



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Minerale grupy wezuwianu ze skał achтарыndytowych (rzeka Wiluj, Jakucja) : szereg wiluit - wezuwian - Si-deficytowy wezuwian ("hydrowezuwian") : geneza rodingitoidów achтарыndytowych

Author: Evgeny Galuskin

Citation style: Galuskin Evgeny. (2005). Minerale grupy wezuwianu ze skał achтарыndytowych (rzeka Wiluj, Jakucja) : szereg wiluit - wezuwian - Si-deficytowy wezuwian ("hydrowezuwian") : geneza rodingitoidów achтарыndytowych. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

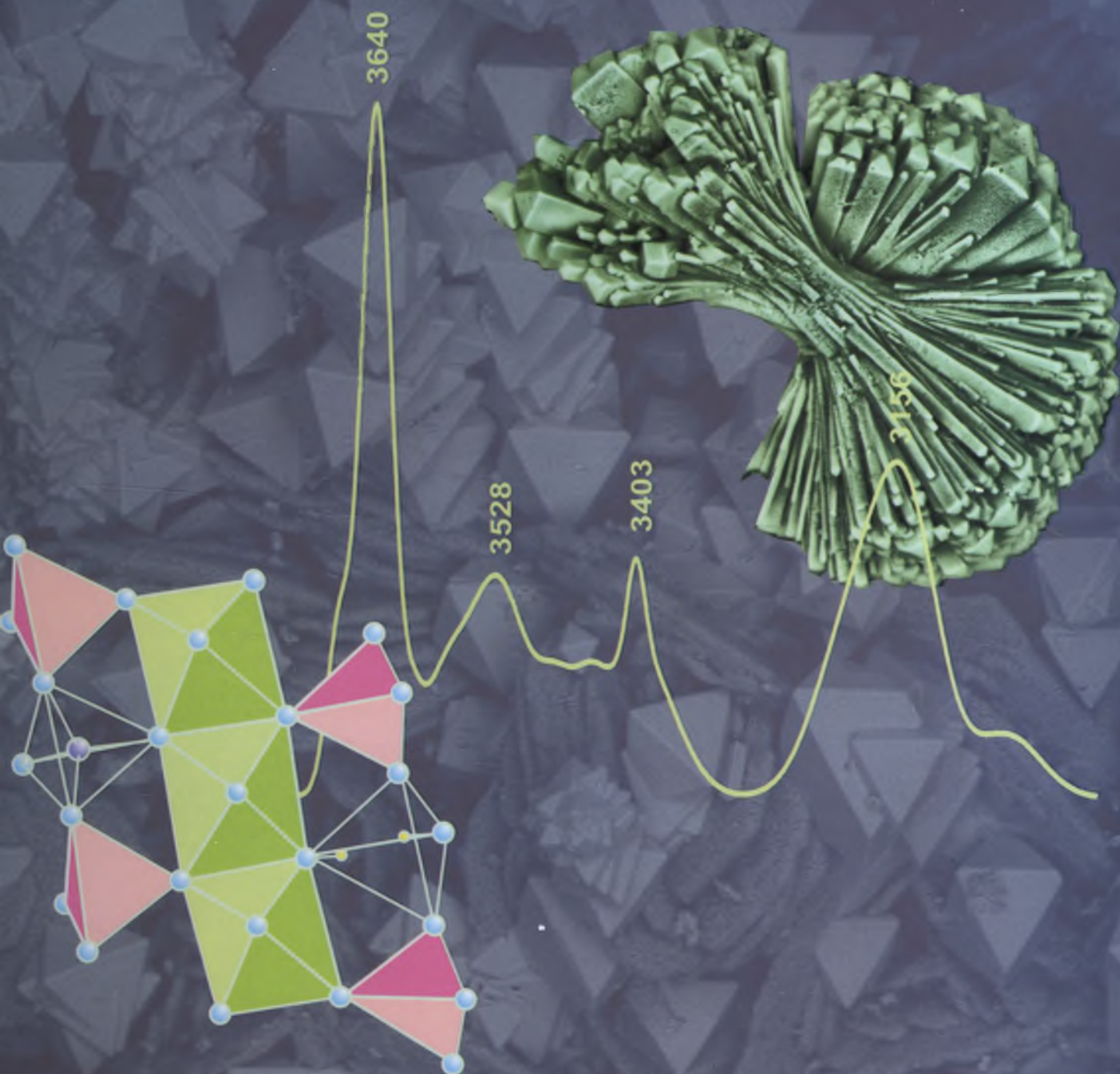


Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Evgeny Galuskin



Minerały grupy wezuwianu
ze skał aichtarandytowych
(rzeka Wiluj, Jakucja)

Minerały grupy wezuwianu
ze skał achtarandytowych
(rzeka Wiluj, Jakucja)

Szereg wiluit – wezuwian – Si-deficytowy wezuwian („hydrowezuwan”)
Geneza rodingitoidów achtarandytowych

PRACE
NAUKOWE



UNIwersytetu
Śląskiego
w Katowicach

NR 2293

Evgeny Galuskin

Minerały grupy wezuwianu ze skał achtarandytowych (rzeka Wiluj, Jakucja)

Szereg wiluit – wezuwian – Si-deficytowy wezuwian („hydrowezuwian”)
Geneza rodingitoidów achtarandytowych



Redaktor serii: Nauki o Ziemi
ANDRZEJ T. JANKOWSKI

Recenzenci
MIROSŁAW HANDKE, WITOLD ŻABIŃSKI

Spis treści

Przedmowa	7
1. Wstęp	9
1.1. Cele i zadania badawcze – krótka historia badań skał achtarandytowych	9
1.2. Zagadnienia systematyki minerałów grupy wezuwianu oraz zasady prezentacji danych analitycznych w pracy	11
1.3. Rodingity i zagadnienia terminologii skał achtarandytowych	13
1.4. Geologia i charakterystyka ogólna odsłoneń skał achtarandytowych	14
2. Metodyka badań	19
3. Mineralogia skał stanowiska Wilujskiego. Minerale grupy wezuwianu	22
3.1. Mineralogia skał achtarandytowych – aktualność problemu	22
3.2. Charakterystyka mineralogiczna odsłoneń	23
3.2.1. Odsłonięcie „Brzeg wilujski”	23
3.2.1.1. Odsłonięcie „Lewy kontakt”	23
3.2.1.2. Odsłonięcie „Dajka”	33
3.2.1.3. Odsłonięcie „Prawy kontakt”	39
3.2.2. Odsłonięcie „Diabaz”	58
3.2.3. Odsłonięcie „Melanz tektoniczny”	63
3.2.4. Odsłonięcie „Ksenolit”	63
3.2.5. Odsłonięcie „Kosa” (rzeczna)	69
3.2.6. Odsłonięcie „Brzeg fassaitowy”	73
3.2.7. Odsłonięcie „Obóz” (harcerski)	80
3.2.8. Odsłonięcie „Jachtklub”	83
3.2.9. Odsłonięcie „Brzeg achtarandytowy”	85
3.2.10. Odsłonięcie „Brzeg grossularowy”	98
3.2.11. Minerale grupy wezuwianu z serpentynitów achtarandytowych (stare zatopione stanowisko)	111
4. Struktura minerałów grupy wezuwianu	119
4.1. Symetria wezuwianu – wprowadzenie w problematykę	119
4.2. Badania monokryształów	123
4.3. Struktura wezuwianów ze stanowiska Wilujskiego	124
4.4. Pozycje protonu w strukturze wezuwianu – wprowadzenie w problematykę	134
4.5. Charakterystyka porównawcza widm w podczerwieni i widm ramanowskich wezuwianów wzorcowych	137
4.6. Spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia ramanowska minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego	142
4.6.1. Zakres podstawowych drgań grup OH	142
4.6.2. Bor w minerałach grupy wezuwianu. Analiza widm w podczerwieni (1700–400 cm ⁻¹) i widm ramanowskich (1300–100 cm ⁻¹)	145

5. Krystalochemia minerałów grupy wezuwianu	149
5.1. Wprowadzenie	149
5.2. Wezuwiany ze skał achtarandytowych	151
5.2.1. Kationy <i>X</i> -typu	151
5.2.2. Kationy <i>Z</i> -typu	151
5.2.3. Kationy <i>T</i> -typu	152
5.2.4. Kationy <i>Y</i> -typu	153
5.2.5. Aniony <i>W</i> -typu	154
6. Zagadnienia genezy skał achtarandytowych	155
6.1. Wprowadzenie	155
6.2. Protolit oraz cechy teksturalno-strukturalne skał achtarandytowych	157
6.3. Fenomenologia wzrostu minerałów skał achtarandytowych	159
6.3.1. Autodeformacyjny mechanizm rozszczepienia kryształów	159
6.3.1.1. Wprowadzenie w problematykę	159
6.3.1.2. Rozszczepienie kryształów Si-deficytowego wezuwianu	159
6.3.2. Powstanie form atolowych	162
6.3.3. Problem achtarandytu	164
6.4. Fazy reliktowe, minerały wskaźnikowe i minerały o strefowości kontrastowej	166
6.4.1. Minerały grupy spineli	166
6.4.2. Minerały tytanu	166
6.4.3. Strefowość i historia wzrostu minerałów grupy wezuwianu	167
6.4.4. Strefowość Ca-granatów	171
6.4.5. Minerały grupy piroksenu	172
6.5. Model genetyczny powstawania skał achtarandytowych	173
7. Konkluzje	177
Literatura	179
Summary	189
Резюме	190

Przedmowa

Wezuwian, idokraz, wiluit – nazwy te pojawiły się ponad 200 lat temu, wszystkie odnoszą się do skałotwórczego minerału o bardzo skomplikowanym składzie chemicznym i strukturze krystalicznej. Dzisiaj wezuwian jest przedmiotem licznych badań z uwagi na wiele nierozwiązanych problemów dotyczących jego struktury, składu oraz genezy. Najważniejsze spośród licznych zagadnień naukowych dotyczących badań wezuwianów to: symetria i procesy uporządkowania wezuwianów tetragonalnych; koordynacja i rozmieszczenie B, izomorfizm B i Si; podstawienia izomorficzne halogenków w pozycjach tlenowych; pozycja grup OH oraz obecność defektów hydrogranatowych; przejścia fazowe powodujące pojawienie się faz jednoskośnych i trójskośnych; rozdzielenie wezuwianów „wysokiego” i „niskiego” z zastosowaniem metod spektroskopowych itp. Mimo że opracowanie systematyki grupy wezuwianu, do której należą wezuwian, wiluit, manganwezuwian, fluorwezuwian, jest w stadium początkowym perspektywy opisanie nowych gatunków mineralnych tej grupy są duże. I tak na swoją kolej „czekają” fazy mineralne odpowiadające „oksywezuwianowi”, „hydroksywezuwianowi”, „tytanwezuwianowi” itp.

Ponad 10 lat poświęciłem badaniom mineralogii stanowiska Wilujskiego, które jest unikatowym, jedynym w świecie miejscem występowa-

nia zagadkowych pseudomorfoz aichtarandytu, pięknych kryształów grossularu i wiluitu, a także różnorodnych zawierających bor minerałów z grupy wezuwianu.

Badanie tak skomplikowanej grupy minerałów nie byłoby możliwe bez pomocy i rad wielu osób, którym jestem bardzo wdzięczny. Na różnych etapach opracowywania niniejszej pracy pomagali mi: dr A. Agachanow, prof. T. Armbruster, dr G. Bzowska, dr hab. M. Czaja, dr A. Deditius, dr hab. E. Dubińska, dr P. Dzierżanowski, prof. dr hab. J. Janeczek, dr hab. Ł. Karwowski, mgr M. Kropka, dr M. Outrequin, dr Ł. Pautow, dr A. Pawłuszyn, prof. N. Percew, mgr M. Pięta, dr M. Sitarz, prof. E. Sklarow, dr hab. K. Stadnicka, mgr E. Szełęg, mgr E. Teper, dr A. Winiarski, dr R. Włodyka, dr R. Wrzalik. Trud recenzowania pracy o tak dużej objętości, zawierającej materiał badawczy z różnych dziedzin wiedzy, podjęli Pan prof. dr hab. Witold Żabiński i Pan prof. dr hab. Mirosław Handke, za co składam im serdeczne podziękowania.

Za wsparcie, pomoc i zrozumienie dziękuję także żonie Irinie, znanej badaczce mineralogii stanowiska Wilujskiego, oraz dzieciom Ksenii i Aleksejowi.

Część badań została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji (grant KBN 3 PO4D 036 22).

1. Wstęp

1.1. Cele i zadania badawcze – krótka historia badań skał achtarandytowych

Początkowo zakres badań naukowych obejmował zagadnienia związane z ogólną mineralogią skał achtarandytowych¹ stanowiska Wilujskiego. Ze względu na obszerność nowego materiału zgromadzonego w trakcie badań autor skupił uwagę wyłącznie na badaniach mineralogicznych nietypowych rodingitopodobnych skał aposkaronowych oraz minerałów grupy wezuwianu.

Wezuwian to minerał skałotwórczy występujący w skarnach, rodingitach, regionalnie zmetamorfizowanych skałach ilasto-węglanowych; rzadziej spotykany jest w zmienionych sjenitach (Arem, 1973). Jego skomplikowana struktura, zmienny skład chemiczny i przynależność do minerałów wskaźnikowych procesów geologicznych mają znaczący wpływ na wzrost zainteresowania nim ze strony mineralogów (Allen, Burnham, 1992; Fitzgerald *et al.*, 1992; Dyrek *et al.*, 1992; Groat *et al.*, 1992a, b, 1993, 1994a, b, 1995a, b, 1996, 1998; Ohkawa, 1994; Żabiński, Paluszkiewicz, 1994; Platonov *et al.*, 1995; Paluszkiewicz, Żabiński, 1995, 1999; Olejniczak, Żabiński, 1996; Pavese *et al.*, 1998; Lager *et al.*, 1999; Антонова, Гойло, 1999; Armbruster, Gnos, 2000a–c; Armbruster *et al.*, 2002; Tanaka *et al.*, 2002; Galuskin *et al.*, 2003a, b; Britvin *et al.*, 2003). Grupa wezuwianu nie została zatwierdzona oficjalnie przez CNMMN IMA, niemniej jednak opisanie w ostatnim czasie trzech nowych minerałów – wiluitu (Groat *et al.*, 1998), manganwezuwianu (Armbruster *et al.*, 2002), fluorwezuwianu (Britvin *et al.*, 2003), stało się przyczynkiem do częstego stosowania terminu „grupa wezuwianu” we współczesnej literaturze naukowej. Obecność w składzie minerałów grupy wezuwianu pierwiastków lekkich (H, B, F) komplikuje badania ich składu oraz struktury i wymaga zastosowania specjalnych metod.

Celem niniejszej pracy było:

- zbadanie morfologii, krystalochemii, struktury oraz historii wzrostu minerałów grupy wezuwianu należących do nowych szeregów izomorficznych „hydrowezuwian” – wezuwian i „hydrowezuwian” – wiluit;
- aktualizacja zaproponowanego wcześniej modelu genetycznego tworzenia się achtarandytowych skał rodingitopodobnych (Галускина *и др.*, 2000a; Galuskina *et al.*, 2001).

Dużą uwagę poświęcono metodyce wykonywania pomiarów zawartości pierwiastków lekkich (B, F, O) w minerałach z zastosowaniem mikrosondy elektronowej.

Nie mające w świecie analogów skały achtarandytowe², których geneza związana jest z formacją trapów syberyjskich, odsłaniają się w brzegach rzeki Wiluj (stanowisko Wilujskie), kilka kilometrów poniżej dopływu Achtarandy (k. miasta Czernyszewskij, Jakucja).

W 1790 r. rosyjski akademik Erik Laksman w brzegach syberyjskiej rzeki Wiluj odkrył „własnokształtne” kamienie – „żółtozielone wennisy” (grossulary) oraz „czarne hiacynty” (wiluity) (Севергин, 1798; Раскин, Шафрановский, 1971), co zapoczątkowało historię stanowiska Wilujskiego. Kryształy te występowały w szarozielonkawej skale serpentynowej razem z jasnoszarymi tetraedrycznymi pseudomorfozami achtarandytu.

Zdaniem wielu (Жабин, Ляхович, 1994), historia unikatowego stanowiska Wilujskiego zakończyła się wraz z jego zatopieniem w 1966 r., w związku z budową wilujskiej elektrowni wodnej. Przeprowadzone w sezonach letnich 1990–1992 oraz 1999–2001 prace terenowe pokazały, że stanowisko nie zostało utracone bezpowrotnie – w brzegach Wilujskiego Zbiornika Wodnego powstały nowe odsłonięcia skał achtarandytowych. Do dzisiaj można tam znaleźć unikatowe okazy wiluitu, grossularu i achtarandytu. Nowe odsłonięcia znacznie różnią się od starych, zatopionych odsłonień mniejszym rozpowszechnie-

¹ Achtarandyt to pseudomorfoza po mayenitopodobnym mineralu – wadaliście (Galuskina *et al.*, 1998a).

² Pojedyncze kryształy achtarandytu zostały znalezione w rejonie złoża Tałnach (Плетнев *и др.*, 2001).

niem skał serpentynowych i szerokim rozwojem niezwyklej apokarnowych skał rodingitopodobnych.

Licząca ponad 200 lat historia badań stanowiska Wilujskiego jest tak bogata, że może być przedmiotem odrębnej pracy. Niezbędne informacje historyczne na ten temat czytelnik może znaleźć w artykułach W.W. Lachowicza (Ляхович, 1954, 1955a), N.S. Raskina i I.I. Szafrańskiego (Раскин, Шафрановский, 1971), A.G. Żabina i W.W. Lachowicza (Жабин, Ляхович, 1994), E.W. Gałuskina i współautorów (Galuskin *et al.*, 1995; Galuskin, Gałuskina, 2000), B.W. Olejnikowa i A.D. Pawluszina (Олейников, Павлушин, 2000).

W ciągu trzech wieków w polu zainteresowań badaczy stanowiska Wilujskiego stale obecne były dwa podstawowe problemy: achtarandyt oraz geneza skał achtarandytowych.

W historii badań skał achtarandytowych warunkowo można wyróżnić następujące etapy:

I etap: 1790–1916. W 1793 r. P.S. Pallas (1793) poinformował, że prof. E. Laksman w 1790 r. zwiedził okolice rzeki Achtarandy (Achtaragdy). P.S. Pallas (1793) i W.M. Sewergin (Севергин, 1798) jako pierwsi opisali „żółtozielone wenissy” (grossulary) i „czarne hiacenty” (wiluity) przywiezione przez E. Laksmana. W 1794 r. stanowisko achtarandytu odwiedziła drużyna kozacka sierżanta Stiepana Popowa (Саврасов, 1999). Ciekawostką jest, że w 1802 r. W.M. Sewergin (Олейников, Павлушин, 2000) opisał grossular pod nazwą wiluit, tymczasem dopiero w 1808 r. żółtozielone wilujskie granaty, podobne do owoców agrestu, A.G. Werner nazwał grossularem (Семенов *и др.*, 1981). W 1827 r. N. Szczegłow opisał pseudomorfozę po tetraedrycznym minerale i nazwał ją achtarandytem (Щеглов, 1828; Раскин, Шафрановский, 1971). Następna ekspedycja odwiedziła stanowisko dopiero w 1854 r. Jej organizatorem był R. Maak, który jako pierwszy opisał odsłonięcia tych skał (Маак, 1886; Ляхович, 1954). W 1884 r. P. Jannasch wykonał pierwszą pełną analizę chemiczną wiluitu; stwierdził w nim 2,84% wag. B_2O_3 (Jannasch, 1884). R. Prendel w 1887 r. opublikował pracę doktorską na temat właściwości fizycznych i optycznych wiluitu (Прендель, 1887). Niewykluczone, że minerały z rzeki Wiluj przywożone były przez ludność miejscową do większych jakuckich osad, skąd kupcy wywozili je do Europy. W starych księgach kolekcji mineralogicznej Muzeum Akademii Górniczej w Sankt Petersburgu znaleziono zapisy A.E. Kupferra w katalogu, w którym opisane są wilujskie okazy z

mineralogicznej kolekcji carycy Katarzyny II. Przekazanie okazów do kolekcji datowano latami 1825, 1836, 1844 i 1895.

Informację o skałach zawierających achtarandyt, wiluit i grossular można znaleźć w pracach: W.M. Sewergina (Севергин, 1798) – skałę nazwał białoszara, stwardniałą gliną lub tufem; A. Breithaupt (1853) – skałę określili terminem serpentynitopodobna; R. Hermana (1867) – tufopodobnej, zwartej skałe o nierównym matowym przełamie nadał nazwę granatyn; R. Prendela (Прендель, 1887) – według niego skała to silnie zmieniony tuf, w którym rozsiane są kryształy wiluitu, grossularu i achtarandytu; P.W. Eremewa (Еремеев, 1869) – jego zdaniem, skała serpentynowa powstała kosztem skał krystalicznych. Podsumowując rezultaty badań skał skarnopodobnych (skarnoidów) z achtarandytem, naukowcy XVIII i XIX w. byli zgodni, że powstały one w trakcie przeobrażenia trapów i ich tufów.

II etap: 1916–1945. Drugi etap badań rejonu achtarandyńskiego zapoczątkowała ekspedycja W.N. Zwerewa, A.G. Rzasnickiego i P.L. Drawerta (Зверев, 1917; Драверт, 1922, 1923; Ржонсницкий, 1924), którzy w 1916 r. podjęli się zbadania rzeki Wiluj i jej dopływów. Badacze ci nie zgadzali się z wcześniej zaproponowaną hipotezą tworzenia się skarnoidów achtarandytowych po tufach wulkanicznych i bazaltach. Warstwowanie w obrębie skał achtarandytowych stało się podstawą wniosku, że skały te powstały w wyniku oddziaływania trapów na skały osadowe kambru i syluru (Зверев, 1917; Драверт, 1922; Ляхович, 1954). W rezultacie ich badań wiodąca stała się hipoteza wskazująca na kontaktowo-pneumatolityczną genezę skał skarnowych odsłaniających się w brzegach rzeki Wiluj, naprzeciwko ujścia strumienia Eringa (Ляхович, 1954).

III etap: 1945–1990. Trzeci etap jest związany z pracami W.W. Lachowicza (Ляхович, 1952, 1954, 1955a, b), N.A. Bobkowa i Ju.W. Kazicyna (Бобков, Казицын, 1955), P.F. Offmana i A.S. Nowikowej (Оффман, Новикова, 1955), W. Klebera i J. Pascala (1960), a także geologów terenowych Ekspedycji Amakinskiej (oddział czernyszewskij) G.M. Muzyki i A.W. Wyrikowa (Выриков, 1963). Na początku lat pięćdziesiątych zostały odkryte złoża jakuckich diamentów, co zainicjowało aktywny rozwój rejonu (Бобриевич *и др.*, 1959). W bezpośredniej bliskości stanowiska achtarandytów rozpoczęto budowę wilujskiej elektrowni wodnej. Elektrownia „Wilujska” odegrała podwójną rolę w historii stanowiska Wilujskiego:

z jednej strony, dzięki wybudowanym w syberyjskiej tajdze drogom, bez problemu można było trafić na stanowisko, a z drugiej strony, pojawiło się zagrożenie zatopienia stanowiska podczas budowy elektrowni. Gdy na początku lat pięćdziesiątych zaistniała możliwość zwiedzenia stanowiska, stało się ono (a głównie achtarandyt) obiektem badań mineralogów z Moskwy i Leningradu. Bezpośrednio przed zatopieniem na stanowisku Wilujskim pracowała grupa tematyczna pod kierunkiem G.M. Muzyki (Выриков, 1963). Po zatopieniu stanowiska w 1966 r. ukazało się kilka artykułów, podstawę napisania których stanowił zebrany przed tym zdarzeniem materiał (Кузнецова, Шафрановский, 1966; Горохов *и др.*, 1971; Перцев, 1972). W artykułach z tego okresu podejmowano również próby rozwiązania problemu achtarandytu, jednak nie przytoczono nowych danych o genezie skał achtarandytowych. Wyjątek stanowi artykuł P.F. Offmana i A.S. Nowikowej (Оффман, Новикова, 1955), w którym wysunięto oryginalną hipotezę formowania się skał achtarandytowych wewnątrz wulkanicznego komina wybuchowego.

IV etap: Od połowy lat dziewięćdziesiątych do dnia dzisiejszego. Czwarty etap rozpoczął się w połowie lat dziewięćdziesiątych XX w. Długa przerwa w publikacjach była związana z zatopieniem stanowiska i powszechnym poglądem, że stanowisko skał achtarandytowych zostało utracone dla nauki (Жабин, Ляхович, 1994). Publikacja artykułu A.G. Żabina i W.W. Lachowicza (Жабин, Ляхович, 1994) oraz wystąpienie na Kongresie IMA w Pizie (Galuskin *et al.*, 1994) rozpoczęły trzecie stulecie badań minerałów ze stanowiska Wilujskiego. Kolejne prace (Galuskin *et al.*, 1994, 1998a, b; Galuskin *et al.*, 1995; Galuskin, Galuskin, 1996, 1998; Galuskin, Galuskin, 1998; Галускина, 1998) bazowały na materiałach zebranych w latach 1990–1992 na nowych odsłonięciach powstałych w brzegach Wilujskiego Zbiornika Wodnego. Dotyczyły one badań reliktowych metakryształów i pseudomorfoz, głównie grossularu i achtarandytu. Okazy zbierano w niewysokich odsłonięciach brzegowych (do 1 m), co nie dawało pełnego obrazu geologicznego, a genezę tych skał wiązano ze standardowym schematem powstawania skarnoidów po skałach osadowych. Niemniej jednak zdołano wyróżnić trzy etapy tworzenia się skał achtarandytowych: skarnowy, serpentynitowy i późny hydrotermalny (Galuskin *et al.*, 1998). W 1998 r. I. Galuskin obroniła pracę doktorską zatytułowaną *Krystalomorfologia i krystalochemia minerałów skał*

achtarandytowych – odzwierciedlenie wieloetapowości powstania skał stanowiska Wilujskiego (Галускина, 1998), w której zamieściła wyniki badań dwóch typów achtarandytów oraz dużych kryształów grossularu. Ustalone zostały ogólne mechanizmy tworzenia się pseudomorfoz achtarandytu, natomiast mayenitopodobny minerał wadalit zaproponowano jako możliwy protominerał achtarandytu (Galuskin *et al.*, 1998a).

Znaczącym osiągnięciem w historii stanowiska było nadanie nowego statusu wiluitowi jako gatunkowi mineralnemu (Groat *et al.*, 1998). Należy także odnotować nieudaną próbę rozwiązania problemu achtarandytu przez A. Pawluzina, który korzystał ze starych teorii V.G. Kuznecowej i I.I. Szafranowskiego o szkieletowej naturze achtarandytu (Кузнецова, Шафрановский, 1966; Павлушин, 2000). Później ten sam autor uznał to podejście za nieprawidłowe (Павлушин, 2002).

Prace terenowe przeprowadzone w latach 1999–2001 przyniosły nowe odkrycia – w pakietach warstwowych skał achtarandytowych znaleziono nowy typ aposkarnowych skał rodingitopodobnych. Zaproponowano nową hipotezę tworzenia się części skał achtarandytowych kosztem tuffitów (Галускин *и др.*, 2000a). Do opisanych wcześniej odmian borowych melilitu i hibschytu oraz wysokoglinowego diopsydu (Galuskin, Galuskin, 1996; Galuskin *et al.*, 1998a) dołączyły stwierdzone w nowych próbach kimzeyit i Si-deficytowy borowy wezuwian (Galuskin *et al.*, 2002; Galuskin *et al.*, 2002, 2003a).

Tradycyjnie uważano, że minerały grupy wezuwianu na stanowisku Wilujskim w skałach achtarandytowych reprezentowane są wyłącznie przez wiluit (Ляхович, 1954; Groat *et al.*, 1998). Badania prowadzone w ostatnich latach wykazały, że minerały grupy wezuwianu, będąc minerałami skałotwórczymi skał achtarandytowych, krystalizowały na wszystkich etapach powstawania skał stanowiska Wilujskiego.

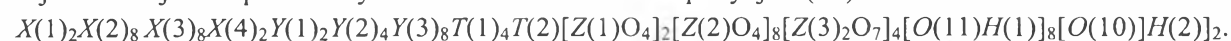
1.2. Zagadnienia systematyki minerałów grupy wezuwianu oraz zasady prezentacji danych analitycznych

Historia badań wezuwianu jest bardzo bogata (Arem, 1973). Znaleziony na Wezuwiuszu minerał niemal jednocześnie został nazwany przez A.G. Wernera wezuwianem (Werner, 1795), a przez R.J. Haüya – idokrazem (Haüy, 1797).

Strukturę wezuwianu po raz pierwszy zbadali B.E. Warren i D.I. Modell (Warren, Modell, 1931). W 1932 r. F. Machatschki zaproponował podobny do współczesnego wzór krystalochemiczny wezuwianu (Machatschki, 1932). Historię rozwoju poglądów na strukturę i krystalochemię wezuwianów niejednokrotnie opisywali różni autorzy (Allen, Burnham, 1992; Groat *et al.*, 1992a; Ohkawa, 1994).

Grupa wezuwianu obecnie liczy cztery gatunki mineralne: manganwezuwian (Armbruster *et al.*, 2002), fluorwezuwian (Britvin *et al.*, 2003), wiluit (Groat *et al.*, 1998) i wezuwian (Werner, 1795). Do wezuwianów tradycyjnie zaliczane są wszystkie pozostałe fazy tej grupy, które często mają nietypowy skład. Jako przykład można wskazać Si-deficytowy wezuwian z pseudomorfoz achtarandytu znajdujących się w rodingitopodobnych skałach stanowiska Wilujskiego, w strukturze którego stwierdzono hydrogranatowy typ podstawień $H_4O_4^{4-} \rightarrow SiO_4^{4-}$ (Galuskin *et al.*, 2002, 2003a). W strukturze Si-deficytowego wezuwianu ok. 25% izolowanych Si-tetraedrów ma wakancje, a ładunek jest skompensowany przez cztery dodatkowe H^+ . Zgodnie z zasadą 50% przyjętą przez CNMMN IMA, faza ta nie może być uznana za nowy minerał (Nickel, 1992, 1995; Nickel, Grice, 1998), mimo iż należy do nowego szeregu izomorficznego wezuwian (wiluit) – „hydrowezuwan” („hydrowiluit”).

Ogólny wzór krystalochemiczny minerałów grupy wezuwianu można przedstawić następująco: $X_{19}Y_{13}T_5Z_{18}O_{68}W_{10}$ (Groat *et al.*, 1992a). Wyróżnienie rozlicznych pozycji strukturalnych daje bardziej skomplikowany wzór:



Poliedryczne 8-, 9-koordynowane pozycje obsadzone są przez Ca, w nieznacznym ilościach pojawiają się w nich Na, Ce, La, K... Pozycja $X(4)$, która znajduje się w kanałach na 4-krotnej osi symetrii, obsadzona jest w połowie (Allen, Burnham, 1992; Groat *et al.*, 1992a; Armbruster, Gnos, 2000a–c; Galuskin *et al.*, 2003b). Dla pozycji typu Y istnieje wyraźniejsza „specjalizacja”. Pozycja $Y(2)$ w ogromnej większości wezuwianów jest w pełni obsadzona przez Al (Groat *et al.*, 1992a; Armbruster *et al.*, 2000a, b). W pozycjach $Y(1)$ i $Y(3)$ mogą się znajdować Al, $Fe^{2+,3+}$, Mg, Ti^{4+} , $Mn^{2+,3+}$, Cr^{3+} , Cu^{2+} ... (Groat *et al.*, 1992a; Fitzgierald *et al.*, 1992). Do pozycji $Y(1)$, która, tak samo jak $X(4)$, $T(1)$, $H(2)$ i $O(10)$, znajduje się w kanale na osi 4-krotnej i ma połówkowe obsadzenie, w pierwszej kolejności wchodzi Fe, Mn, Ti (Groat *et al.*, 1992a, 1995a). W manganwezuwianie

pozycja $Y(1)$ jest obsadzona przez Mn^{3+} , z czym wiąże się jego niezwykła czerwonoróżowa barwa i nietypowy pleochroizm (Armbruster *et al.*, 2002). Pozycje $T(1)$ i $T(2)$ mogą być reprezentowane przez wakancje lub obsadzone przez B, Al, Fe^{3+} . Pozycje te konkurują z pozycjami $H(1)$ i $H(2)$, które mogą być zajęte przez H (pozycja $H(2)$ tylko w połowie). Na przykład jeżeli pozycja $T(2)$ w wiluitach jest w całości obsadzona przez B, to w pozycji $H(2)$ nie ma wodoru, który zwykle asymetrycznie rozmieszcza się pomiędzy tlenami $O(10)$, tworząc wiązanie wodorowe $O-H\cdots O$ (Lager *et al.*, 1999). W pozycjach $O(10)$ i $O(11)$ może znajdować się F, natomiast większy Cl wchodzi do pozycji kanałowej $O(10)$. Halogeny podstawiają OH według znanego schematu $F, Cl \rightarrow OH$ (Groat *et al.*, 1992b; Ohkawa *et al.*, 1992; Ohkawa, 1994; Galuskin *et al.*, 2003b). Uwzględniając przytoczone uwagi, tylko w 9 pozycjach na 10, tzn. w jednej pozycji $O(10)$ i w ośmiu $O(11)$, obserwuje się izomorficzne podstawienia anionów. W wiluitach odnotowano pojawienie się dodatkowego tlenu, który określa trójkątną koordynację B w pozycji $T(2)$ według schematu: $H(2) + 2O(10) = T(2) + O(10) + 2O(12)$ (Ohkawa, 1994; Groat *et al.*, 1994b, 1996; Armbruster *et al.*, w przygotowaniu).

Podsumowując, ogólny wzór krystalochemiczny minerałów grupy wezuwianu można przedstawić w postaci $X_{18}X'Y_{12}T_{0-5}[ZO_4]_{10}[Z_2O_7]_4O_{1-2}W_9$. Apostrofem wyróżniono pozycje kationowe o połówkowym obsadzeniu, znajdujące się w kanałach wzdłuż 4-krotnych osi symetrii. Otwarta pozostaje kwestia podstawień izomorficznych w pozycji $O(12)$ w wiluitach.

Duża liczba danych analitycznych dotyczących minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego wymaga prostych zasad ich klasyfikacji. Przeanalizujemy wyróżnione gatunki mineralne, stosując ogólny wzór krystalochemiczny minerałów grupy wezuwianu: 1) w przypadku manganwezuwianu podstawą wyróżnienia gatunku mineralnego jest przewaga Mn^{3+} w pozycji $Y'(1)$ (Armbruster *et al.*, 2002); 2) wiluit wyróżnia się wtedy, gdy zawartość boru w ogólnej pozycji T będzie większa niż 2,5 *apfu* (atom per formula unit) (Groat *et al.*, 1998); 3) fluorwezuwian odpowiada zawartościom fluoru w pozycji $W > 4,5$ *apfu* (Britvin *et al.*, 2003). Niemniej jednak wyróżnienie każdego z wymienionych gatunków mineralnych w praktyce napotyka określone trudności.

Jednoznaczne rozpoznanie manganwezuwianu polega na udoładnieniu jego struktury, chociaż

fazy, które potencjalnie mogą należeć do manganwezuwianu, w porównaniu z wezuwianem wykazują różowoczerwoną barwę kryształów i anomalną barwę interferencyjną w szlifie (Armbruster *et al.*, 2002).

W wiluitach, jak pokazały nasze badania (Armbruster *et al.*, w przygotowaniu), część boru może wchodzić do pozycji $Z(1,2)$, dlatego jego wyodrębnienie na podstawie zasady 50% dla pozycji T -typu nie zawsze jest prawidłowe. Wiluity mają dodatni znak optyczny, co może pomóc w ich rozpoznawaniu, jednak istnieją wysokomagnezowe wezuwiany o niskiej zawartości boru, które również wykazują dodatni znak optyczny (Чухров *и др.*, 1972).

W wyróżnianiu fluorwezuwianu (Britvin *et al.*, 2003) zasada 50% także nie znajduje zastosowania. Jeżeli zawartość Cl w wezuwianach jest nieznaczna i zwykle nie jest uwzględniana, to również w takim przypadku w pozycji W mogą występować trzy typy anionów: OH, F i O, tzn. należałoby zastosować zasadę 33,3% (Nickel, 1992).

Problem wyróżnienia nowych gatunków mineralnych w grupie wezuwianu w przypadku faz o wysokich zawartościach Cl także nie został rozwiązany. Jeżeli przy wyróżnieniu wiluitu [$B > 2,5 \text{ apfu}$ w $T(1)$ i $T(2)$] oraz potencjalnego „hydroksylwezuwianu” [$H > 4,5 \text{ apfu}$ w $H(1)$ + $H(2)$] dla ułatwienia łączone są dwie pozycje znacznie różniące się położeniem w strukturze wezuwianu, to Cl przeważnie będzie wchodzić do większej pozycji kanałowej zamiast jednego $O(10)$ [wg rozważań geometrycznych (Ohkawa, 1994)], co automatycznie wyklucza pojawienie się boru w $T(2)$ i odpowiednio wodoru w $H(2)$, związanego z $O(10)$. W ten sposób nowy gatunek mineralny w grupie wezuwianu – „chlorwezuwian” – powinien być wyróżniony przy $Cl > 0,5 \text{ apfu}$ w $O(10)$ (Ohkawa, 1994; Galuskin *et al.*, 2003b).

Klasyfikacja minerałów grupy wezuwianu jest wciąż w fazie opracowań, co komplikuje wyróżnienie nowych gatunków mineralnych. Niemniej jednak w tej grupie istnieje możliwość wyróżnienia wielu nowych minerałów. Na przykład zawierające B wezuwiany, w których w pozycji W przeważa O, mogą być wyróżnione jako „oksywezuwiany”. Wezuwiany o wysokich koncentracjach Fe i Ti, które przeważają w pozycji $Y'(1)$, mogą być uznane za odrębne gatunki mineralne, analogicznie do manganwezuwianu. Problem polega na tym, że do ustalenia wypełnienia pozycji Y potrzebne są specjalne badania strukturalne i spektroskopowe (Armbruster, Gnos, 2000a–c; Armbruster *et al.*, 2002).

Do systematyki minerałów grupy wezuwianu niezbędne są proste diagramy klasyfikacyjne, które pozwoliłyby wyróżnić gatunki mineralne na podstawie podstawowych badań struktury i składu chemicznego. Wcześniej podjęto nieudane próby klasyfikacji minerałów grupy wezuwianu na podstawie wyodrębnienia w ich strukturze bloków „wezuwianowych” i „granatowych” (Конов *и др.*, 1998; Куражковская *и др.*, 2003). Zasadnicze podstawienia izomorficzne kationów zachodzą w pozycjach $Y'(1)$ i $Y(3)$, ale trudności w ustaleniu rozłożenia kationów między tymi pozycjami zmuszają do zsumowania obydwu pozycji podczas obliczeń diagramów; pozycja $Y(2)$ w większości wezuwianów jest obsadzona tylko przez Al (Groat *et al.*, 1992a; Fitzgerald *et al.*, 1992; Lager *et al.*, 1999; Galuskin *et al.*, 2003b).

Proponuję sklasyfikować minerały grupy wezuwianu według sumy kationów w pozycjach $Y'(1)$ i $Y(3)$ na diagramie trójkątnym AFM -typu, który ma także znaczenie genetyczne. W systemie $A(Al)$ - $F(Fe + Mn + Ti)$ - $M(Mg)$ wyróżniają się pola: Fe-wezuwianu, Mg-wezuwianu, Al-wezuwianu. Właśnie takie podejście znalazło zastosowanie w systematyzacji danych analitycznych otrzymanych w trakcie badań mikrosondowych minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego.

Do systematyzacji wezuwianów według sumy anionów w pozycji W zastosowano zasadę 33,3%, ale z diagramów klasyfikacyjnych OH(„hydroksylwezuwian”)-O(„oksywezuwian”)-F(+Cl)(fluorwezuwian) nie korzystano z powodu trudności podziału grup OH znajdujących się w standardowych pozycjach oraz w Si-tetraedrach. Brak w skałach achtarandytowych wysokofluorowych wezuwianów i wiluitów jest powodem „trafiania” wiluitów i wezuwianów o dużej zawartości B ($\sim 2 \text{ apfu}$) w pole „oksywezuwianu”, a pozostałych minerałów tej grupy – w pole „hydroksylwezuwianu”.

Przy wyróżnieniu wiluitów korzystano z prawa 50% dla pozycji $T(1,2)$.

1.3. Rodingity i zagadnienia terminologii skał achtarandytowych

Termin rodingity zwykle stosuje się do zasobnych w Ca i niedosyconych w Si skał metasomatycznych złożonych z Ca-Mg i Ca-Al krzemianów, tworzących się w wyniku Ca-metasomatozy różnorodnych skał krzemianowych, nierozzerwalnie związanych z procesami serpentynizacji skał ultrasadonowych (Coleman, 1977; Majero-

wicz, 1984; Schandl *et al.*, 1990; Mittwe-de, Schandl, 1992; Gunia, 1996; Спиридонов *и др.*, 1996; O'Hanley *et al.*, 1992; Schandl, Mittwe-de, 2001; Dubińska, 1995, 1997; Dubińska, Wiewióra, 1999; Dubińska *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2003, 2004). Rodingity zwykle tworzą się po dajkach skał zasadowych znajdujących się w obrębie kompleksów ofiolitowych. Opisano również możliwość tworzenia się rodingitów po ksenolitach skał osadowych znajdujących się w przedziałach masywów serpentynitowych, a także po fragmentach przykontaktowych masywów granitowych, żyłach plagiogranitów, kumulatach ultrazasadowych, skałach wulkanicznych (Wares, Martin, 1980; Dubińska *et al.*, 2004; Pallandri, Reed, 2004). Głównymi minerałami tworzącymi ciała rodingitów są granaty szeregu ugrandytowego, diopsyd, wezuwian, prehnit, epidot lub zoisyt-klinozoisyt. Charakterystycznym składnikiem tych skał są hydrogranaty. Niektóre rodingity reprezentowane są przez skały monomineralne, często jadopodobne, zbudowane z grossularu, wezuwianu lub klinozoisytu. Cechą charakterystyczną rodingitów jest ich przynależność do stref aktywnych tektonicznie, dlatego ciała rodingitów często są rozdrobnione i mają formę budin. Procesy metamorfizmu niskich stopni, odpowiadające za tworzenie się rodingitów, zachodzą w warunkach ogólnego pograżenia terytorium, w obecności fluidu i często podwyższonego strumienia ciepłego (Файф *и др.*, 1981; Спиридонов *и др.*, 2000). Skład mineralny rodingitów często jest podobny do składu mineralnego skarnów, ale w tych ostatnich nie występują hydrogranaty. Proces tworzenia się rodingitów jest procesem wieloetapowym. Wczesne rodingity są wielokrotnie przekrystalizowywane i ługowane, a tworzone pustki są wypełniane przez późnorodigitową asocjację z formowaniem agregatów druzowych (Спиридонов *и др.*, 1996; Dubińska, 1995, 1997).

Podjęmowano próby określenia „pola rodingitów” na diagramach AFM, ale składy chemiczne monomineralnych rodingitów, zbudowanych z grossularu lub zoisytu, nie trafiają w pole wyznaczone przez R.G. Colemana (Coleman, 1977; Wares, Martin, 1980; Dubińska, 1997). Tym samym termin rodingit ma znaczenie wyłącznie genetyczne, bez ścisłych granic określanych przez skład chemiczny i mineralny (Dubińska, 1997). Skały te mogą być identyfikowane jako rodingity tylko na podstawie badań terenowych oraz po przeprowadzeniu paragenezy analizy minerałów (Dubińska, 1989).

Minerałami skałotwórczymi skał achtarandy-

towych ze stanowiska Wilujskiego są minerały grup: granatu, wezuwianu, piroksenu, serpentynu, chlorytu. Szeroko rozpowszechnione są hydrogranaty.

Istotne jest pytanie, czy słusznie granatowo-wezuwianowe skały ze stanowiska Wilujskiego nazywane są skałami rodingitopodobnymi. Użycie tego terminu uzasadniam następująco:

1) skład mineralny części skał achtarandytowych odpowiada rodingitom;

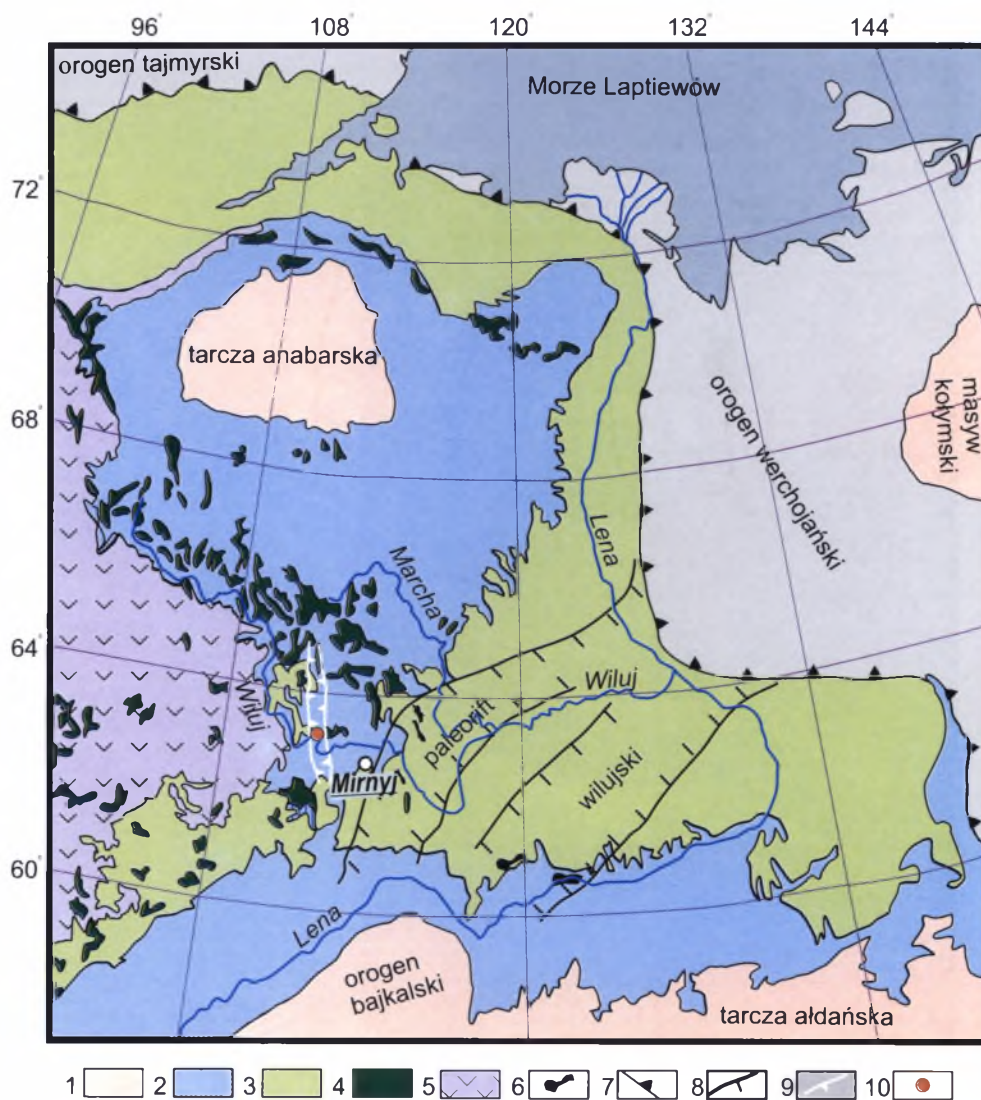
2) przeobrażenie skał protolitu zachodziło w warunkach od facji prehnit-pumpellyitowej do zeolitowej, co jest charakterystyczne dla rodingitów;

3) skały ściśle związane są z serpentynitami, często bowiem tworzą skały serpentynowo-grossularowo-wezuwianowe – swoiste „serpentynity-rodingity”.

Nie są to jednak typowe rodingity, na co wskazuje obecność w nich minerałów reliktowych, charakterystycznych pseudomorfoz oraz relikтового warstwowania. Wymienione cechy dowodzą, że protolitem tych skał były metasomatyycznie przeobrażone skały osadowe – skarnoidy. Skały te znajdują się w obrębie gabroidowych skał formacji trapów, co odróżnia je od rodingitów znajdujących się w obrębie skał ultrazasadowych. Tak więc część skał achtarandytowych pod względem facji metamorficznych oraz składu mineralnego odpowiada rodingitom. Z tego też względu do opisywania wezuwianowo-(hydro)grossularowych skał achtarandytowych będzie używany termin „skała rodingitopodobna” lub „rodingitoid”.

1.4. Geologia i charakterystyka ogólna odsłoneń skał achtarandytowych

Odsłonecia bardzo urozmaiconych petrograficznie skał achtarandytowych znajdują się na obszarze występowania skał formacji trapów syberyjskich nad rzeką Wiluj, w odległości stu kilometrów od centrum wydobywania diamentów – miasta Mirnyj, oraz w odległości 6–7 km od miasta energetyków Czernyszewskij (rys. 1, 2). Większość dostępnych odsłoneń skał achtarandytowych jest reprezentowana przez metasomatycznie zmienione skały osadowe, przeważnie wieku ordowickiego. Skały te znajdują się na kontakcie z dużą gabro-dolerytową zdyferencjowaną intruzją Erbejekskaia wieku dolnotriasowego (~ 260 Ma, Олейников, 1979). Ma ona lopolitopodobną formę i jest związana z achtarandyjską strefą rozłamów głębinowych (rys. 1, 3).



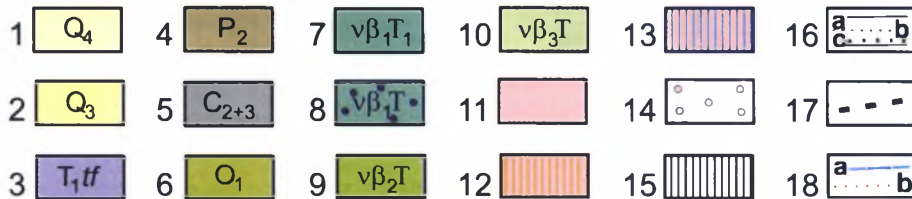
Rys. 1. Schematyczna mapa geologiczna północno-wschodniej części platformy syberyjskiej (na podstawie mapy geologicznej ZSSR, 1980):

1 – prekambry; 2 – paleozoik, skały osadowe; 3 – mezozoik, skały osadowe; 4 – górna kreda – dolny trias, sille bazaltowe; 5 – górny dewon – dolny karbon, lawy i tufy bazaltowe; 6 – górny dewon – dolny karbon, trapy; 7 – granica platformy syberyjskiej; 8 – wilujaska strefa paleoryftowa; 9 – granica achtarandyjskiej tektonicznej strefy rozłamów głębinowych (wg Олейников, 1979); 10 – rejon badań

Rys. 2. Schematyczny plan rozmieszczenia odsłoneń skał achtarandytowych w brzegach Wilujskiego Zbiornika Wodnego (na podstawie zdjęcia kosmicznego *Fotoschemat okolic Czernyszewskiego*, Jakut-AGI, 1:144000, Mirninskoje centrum geodezyjne):

1 – odsłonięcie „Brzeg wiluitowy”, 2 – „Diabaz” i „Ksenolit”, 3 – „Melanz tektoniczny”, 4 – „Kosa” (rzeczna), 5 – „Brzeg fassaitowy”, 6 – „Obóz” (harcerski), 7 – „Jachtklub”, 8 – „Brzeg achtarandytowy”, 9 – „Brzeg grossularowy”





Rys. 3. Schematyczna mapa geologiczna rejonu prac przed zatopieniem (В ы р и к о в, 1963) z zaznaczonym konturem brzegów rzeki Wiluj, stan na 2000 r. (wg danych ze zdjęć lotniczych):

I-V – lokalizacja odśnieżeń: I – „Brzeg wiluitowy”, II – „Brzeg fassaitowy”, III – „Brzeg grossularowy”, IV – „Brzeg achtarandytowy”, V – „Obóz”

1 – czwartorzęd, dział współczesny; glina aluwialna, piasek ilasty, piasek i żwir; 2 – czwartorzęd, holocen; piasek aluwialny, żwir; 3 – dolny trias; tufy, tufobrekcje; 4 – górny perm; piaskowce, łupki ilaste, piaski; 5 – nierozdzielony środkowy i górny karbon; piaski, piaskowce, aleurolity, aleuropolity, łupki węgliste; 6 – dolny ordowik; wapień dolomityczne i margliste; 7 – intruzje trapów o słabym stopniu dyferencjacji; 8 – dyferencjonowane intruzje trapów; 9 – mikrodoleryty porfirowe, drobno- i średnioziarniste doleryty, intensywnie skarnowane; 10 – doleryty porfirowe, drobno- i średnioziarniste doleryty; 11 – skały serpentynowe; 12 – skały grossularowo-serpentynowe; 13 – skałopolity; 14 – obszary skarnowania; 15 – nagromadzenia osypowe trapów; 16 – granice geologiczne: a – ustalone, b – przypuszczalne, c – niezgodne; 17 – rozłamy; 18 – rzeki i strumyki: a – stan na koniec 1962 r.; b – kontur Wiluja, stan na 2000 r.

Strefa achtarandyńska znajduje się we wschodniej części tunguskiej wulkaniczno-tektonicznej megastruktury platformy syberyjskiej, na zachód od wilujskiego paleoryftu (rys. 1, Олейников, 1979; Коробков, 1989; Кравчинский *et al.*, 2002). Cechuje ją skomplikowana grabensynklinowa budowa i jest ona zorientowana południkowo. Obszar badań znajduje się w części

platformy syberyjskiej, która charakteryzowała się intensywnym magmatyzmem trapowym w przedziale od górnego dewonu po górny trias oraz bardzo bliskim czasowo magmatyzmem kimberlitowym, co może wskazywać na obecność pióropusza (plumu) na poziomie płaszcza w ciągu długiego okresu (100–150! Ma) (Кравчинский *et al.*, 2002).

Rozmieszczenie zbadanych odsłoneń skał achtarandytowych, w których zebrano ponad 1000 okazów skał oraz ponad 15 000 kryształów, schematycznie pokazano na rys. 2. W celu uproszczenia prezentacji materiału faktycznego każdemu odsłonięciu przypisano własną nazwę odzwierciedlającą jego mineralogiczno-petrograficzną specyfikę lub położenie w terenie (rys. 2). Odsłonecia skał achtarandytowych są dostępne do badań w okresie letnim, wyłącznie przy niskim stanie wody. Jasne skały achtarandytowe są bardzo dobrze widoczne na tle ciemnobrązowych trapów (rys. 4). Wysokość odsłoneń brzegowych nie przekracza 2–4 m (rys. 5). Najdłuższymi odsłoneciami skał achtarandytowych są „Brzeg wiluitowy” (długości ok. 200 m, rys. 4, 5) oraz „Brzeg fassaitowy” (150 m). Pozostałe odsłonecia skał z achtarandytem liczą od kilku do kilkudziesięciu metrów. Odsłonecia skał achtarandytowych w lewym brzegu rzeki Wiluj: „Brzeg wiluitowy”, „Diabaz”, „Ksenolit”, „Melanż tektoniczny”, „Kosa”, „Brzeg fassaitowy”, są prawdopodobnie fragmentami górnych części starego, zatopionego stanowiska, które odsłoniły się w wyniku działalności erozyjnej wód Wilujskiego Zbiornika Wodnego (rys. 2, 3).

Skały achtarandytowe charakteryzują się skomplikowaną tektoniką blokową. Bloki utworzone przez skały o wyraźnym warstwowaniu (rys. 6) są zorientowane w różnych kierunkach. Często w skałach warstwowych występują sille i dajki diabazów (dolerytów), rzadko bazaltów o miąższości do 20 m, których intruzja miała miejsce przed głównymi ruchami tektonicznymi, a które doprowadziły do współczesnej orientacji bloków. Oprócz tego odnotowano kilka generacji późnych dajek serii trapów, mających niezgodne kontakty ze skałami achtarandytowymi (rys. 3).

Rzadko obserwuje się niezgodne z warstwowaniem skał achtarandytowych żyły analcymitów i skapolitytów o miąższości kilku metrów.

Skały achtarandytowe występują w postaci osobnych bloków skarnowanych warstwowych skał osadowych, prawdopodobnie wieku ordowickiego (rys. 3), które znajdują się na obszarze występowania trapów, w aktywnej tektonicznie strefie (rys. 1) istniejącej przez dłuższy czas i charakteryzującej się wielokrotnym intrudowaniem



Rys. 4. Charakter odsłoneń skał achtarandytowych (jasne) i trapów (ciemne, na pierwszym planie) w brzegach Wilujskiego Zbiornika Wodnego. Część zachodnia odsłonecia „Brzeg wiluitowy”

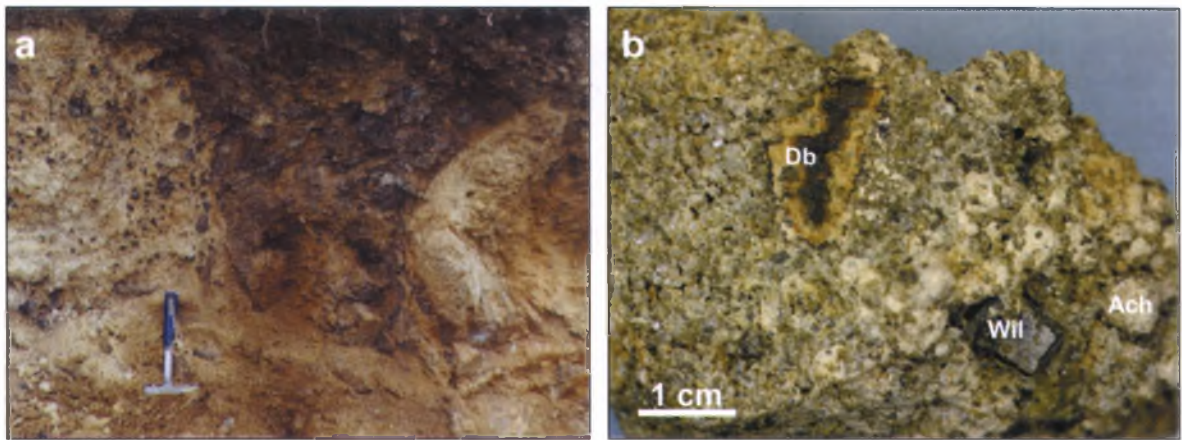


Rys. 5. Odsłonecie „Brzeg wiluitowy”, część wschodnia



Rys. 6. Rodingitopodobne skały grossularowo-wezuwianowe (1) tworzące pakiety skał warstwowych razem z serpentynitami (2), skałami diopsydowo-chlorytowymi (3) i grossularowo-chlorytowymi (4)

Cienkie warstewki skał często się wyklinowują. Wszystkie odmiany skał zawierają duże, wielkości do 3 cm, kryształy wiluitu. Szybik, lewe skrzydło odsłonecia „Brzeg wiluitowy”. Azymut biegu – 0–10°, upad – 65–70°E



Rys. 7. Skały z melanżu tektonicznego trapów:

a – strefa tektoniczna trasowana przez żyłę bazaltów, której odłamki znajdują się w skale granatowej. **b** – porowata skała granatowa scementowana chlorytem, zawierająca ksenolity granatyzowanego diabazu (**Db**), kryształy wiluitu (**Wil**) i chlorytowe pseudomorfozy achtarandytu (**Ach**)

magmy trapowej w postaci dużych, często zdyferencjowanych masywów, a także sillów i dajek. Jak wskazują A.G. Żabin i W.W. Lachowicz (Жабин, Ляхович, 1994), bloki skał osadowych w otoczeniu skał bazytowych często znajdowały się w niejako naturalnym autoklawie, którego ściany tworzyły dajki i sille trapów. Pozycja bloków skał metaosadowych pozwala rozpatrywać je jako gigantyczne ksenolity w trapach oraz zakładać możliwość tworzenia się w nich minerałów skarnowych facji sanidynitowej, krystalizujących przy wysokiej temperaturze i niskim ciśnieniu (Fyfe *et al.*, 1958).

Petrografia skał achtarandytowych jest nadzwyczaj różnorodna, co odzwierciedla ogromne zróżnicowanie skał protolitu (Галускин и др., 2000a). Niemniej jednak można wskazać wspólne cechy różniących się pod względem składu skał achtarandytowych, takie jak: obecność dużych metakryształów grossularu, wiluitu, diopsydu („fassaitu”), tetraedrycznych pseudomorfoz achtarandytu i płytkowych pseudomorfoz po melilicie. W masie podstawowej skały przeważają minerały grupy serpentynu, wezuwianu, granatu, diopsydu, chlorytu. Jedną z charakterystycznych cech mineralogicznych skał achtarandytowych jest ich skomplikowana strefowość wskazująca na wieloetapowość oraz poligeniczność procesów tworzenia się tych skał (Галускина, 1998).

Podobnie jak ksenolity skał osadowych, wczesne generacje skał formacji trapów i ich tufy uległy procesom skarnowania. Dla stref melanżu tektonicznego trapów charakterystyczne jest pojawienie się porowatych skał granatowo-chlorytowych, w których obecne są relikty achtarandytu, duże kryształy wiluitu oraz fragmenty granatyzowanego gabra (rys. 7).

W przypadku trapów o kulistej oddzielności, która morfologicznie jest podobna do oddzielności

ci w lawach poduszkowych, ale genetycznie była związana z charakterem wietrzenia fizycznego, późna granatyzacja występuje tylko w brzegowych częściach form skorupowatych, wówczas gdy części centralne prezentowane są przez agregaty chlorytowo-serpentynitowe (rys. 8). W granatyzowanych diabazach bardzo rzadko spotyka się kryształy wiluitu wielkości do 1 cm. Szczotki wiluitu z granatem i chlorytowymi pseudomorfozami achtarandytu występują na powierzchni szczelin zarówno w całkowicie granatyzowanych bazaltach i dolerytach, jak i w słabo zmienionych diabazach.



Rys. 8. Diabazy skarnowane o budowie skorupowej
Jasne – skała grossularowo-chlorytowa z rzadkimi wtrąceniami wiluitu,
ciemne – skała serpentynowo-chlorytowa

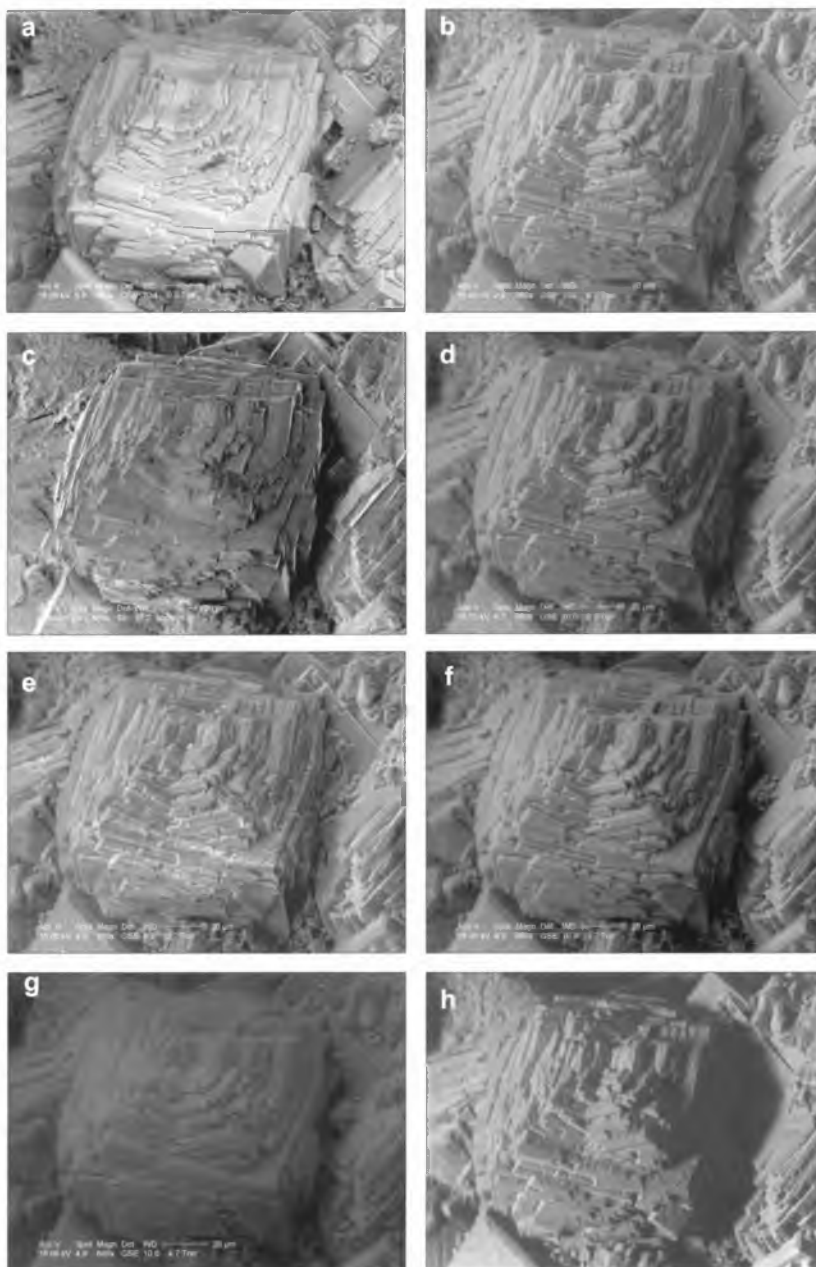
Niestety nie udało się zbadać skarnowanych skał z achtarandytem i wiluitem w dolinie rzeki Eringa (rys. 3), które powstały w wyniku oddziaływania trapów na formację tufogeniczną triasu dolnego. Odsłonięcia, o których pisali P.F. Ofman i A.S. Nowikowa (Оффман, Новикова, 1955) i wspominał G.M. Muzyka (Музыка, 1963), znajdują się obecnie w całości pod powierzchnią wody Wilujskiego Zbiornika Wodnego (rys. 3).

2. Metodyka badań

Podczas badań terenowych na stanowisku Wilujskim przeprowadzono kartowanie mineralogiczne i zebrano próbki w odsłonięciach brzegowych oraz w niedużych wyrobiskach (szybikach, rowach). Szczególną uwagę zwracano na strefy kontaktowe. Oprócz tego kryształy i pojedyncze okazy zbierano w namulach, na kosach rzecznych. W systematyzacji zebranego materiału stosowano podejście topomineralogiczne, oparte na analizie porównawczej skał i asocjacji mineralnych z różnych odsłoneń. Prace terenowe prowadzono wspólnie z grupami terenowymi Instytutu Metali Szlachetnych i Diamentów RAN (Rosyjska Akademia Nauk, Jakuck) oraz pracownikami Muzeum Mineralogicznego im. Fersmana RAN (Moskwa). Dzięki zastosowaniu wszystkich dostępnych map geologicznych oraz materiałów archiwalnych znaleziono i udokumentowano kilka nowych odsłoneń skał achtarandytowych (rys. 2).

Mineralogiczne badania laboratoryjne miały charakter wielopoziomowy, korzystano w nich zarówno z tradycyjnych technik, jak i nowoczesnej aparatury. Dobre wyniki dostarczyło kompleksowe petrograficzne badanie skał z wykorzystaniem mikroskopów optycznego i analitycznego elektronowego.

Morfologię i skład minerałów skał achtarandytowych zbadano za pomocą aparatury mikrosondowej. W badaniach posługiwano się współczesnym środowiskowym mikroskopem analitycznym ESEM XL30 Philips/FEI, który pozwala na pracę w trzech reżymach: wysokiej próżni (*HV*), niskiej próżni (*LV*), reżymie środowiskowym (*E*). Nienapylone i niestabilne w wysokiej próżni próbki można



Rys. 9. SEM-obrazy tego samego obiektu (rozszczerpiony Si-deficytowy wezuwian) wykonane w różnych warunkach:

a – detektor *BSE(D)* (*back scattered electrons detector*), 15 kV, spot (średnica wiązki) – 5,0 ($\approx 3 \mu\text{m}$), *WD* (*work distance*) – 10,1 mm, *LV* (*low vacuum*) – 0,3 Torr; b – *GSE(D)* (*gaseous secondary electrons detector*), 15 kV, spot – 2,9, *WD* – 10,1 mm, *LV* – 0,7 Torr; c – *SE(D)* (*secondary electrons detector*), 2 kV, spot – 2,9, *WD* – 10,3 mm, *HV*; d – *GSE*, 15 kV, spot – 4,9, *WD* – 10 mm, *LV* – 0,9 Torr; e – *GSE*, 15 kV, spot – 4,9, *WD* – 9,9 mm, *LV* – 0,7 Torr; f – *GSE*, 15 kV, spot – 4,9, *WD* – 10 mm, *E* (*environmental regime*) – 1,7 Torr; g – *GSD*, 15 kV, spot – 4,9, *WD* – 10 mm, *E* – 4,7 Torr; h – *SE*, 15 kV, spot – 5, *WD* – 10 mm, *LV* – 0,3 Torr

badac z zastosowaniem detektorów *GSE* (gazowy detektor elektronów odbitych), *BSE* (detektor

wtórnie rozproszonych elektronów) oraz analitycznej przystawki EDS (energodypersyjny spektrometr)/EDAX w reżymach LV (do 1 Torr) i E (do 20 Torr). Do każdego typu próbki można dopasować indywidualny reżym badań, pozwalający na uzyskanie maksimum informacji o jej morfologii i składzie (rys. 9). Badania składu chemicznego minerałów oraz określanie charakteru rozkładu pierwiastków (mappingi) prowadzono na napylnych węglem szlifach przezroczysto-polerowanych oraz na preparatach polerowanych w warunkach HV . Skład dużych kryształów wiluitu badano wzdłuż profili na preparatach orientowanych z uwzględnieniem kierunków kryystalograficznych.

Tabela 1. Standardowe warunki pomiaru wybranych pierwiastków w minerałach skał achtarandytowych na mikrosondzie Cameca SX100

Pierwiastek	Linia	Kryształ	Spektrometr	Standard	Granica wykrywalności [% wag.]
B	$K\alpha$	PC2 (Ni/C-LSM)	Sp3	danburyt	0,07–0,13
F	$K\alpha$	PC1(W/Si-LSM)	Sp1	flogopit, fluoryt	0,03–0,05
F	$K\alpha$	TAP	Sp3	flogopit	0,11–0,18
O	$K\alpha$	PC1	Sp1	hematyt	0,10–0,12
Na	$K\alpha$	TAP	Sp3	albit	0,012–0,015
Mg	$K\alpha$	TAP	Sp3	diopsyd	0,015–0,022
Al	$K\alpha$	TAP	Sp3	ortoklaz	0,013–0,017
Si	$K\alpha$	TAP	Sp3	diopsyd	0,012–0,017
S	$K\alpha$	PET	Sp1	baryt	0,025–0,033
Cl	$K\alpha$	PET	Sp1	tugtupit	0,028–0,032
Ca	$K\alpha$	PET	Sp1	diopsyd	0,026–0,030
Ti	$K\alpha$	PET	Sp1	rutyl	0,025–0,028
Cr	$K\alpha$	PET	Sp1	Cr_2O_3	0,035–0,040
Mn	$K\alpha$	LIF	Sp2	rodonit	0,055–0,062
Fe	$K\alpha$	LIF	Sp2	hematyt	0,054–0,062
Sr	$L\alpha$	TAP	Sp3	$SrSO_4$	0,06
Y	$L\alpha$	TAP	Sp3	$Y_3Al_5O_{12}$	0,12
Zr	$L\alpha$	TAP	Sp3	ZrO_2 , cyrkon	0,06–0,10
Nb	$L\alpha$	PET	Sp1	$BaNbO_3$	0,14
La	$L\alpha$	PET	Sp1	LaP_3O_{14}	0,07–0,29
Ce	$L\alpha$	PET	Sp1	CeP_3O_{14}	0,05–0,33
Nd	$L\beta$	LIF	Sp2	NdP_3O_{14}	0,3–0,4

Współczesny pakiet oprogramowania EDAX dla detektora Sapphire (EDS) umożliwił przeprowadzenie pomiarów składu chemicznego z zastosowaniem dwóch metod z wykorzystaniem wzorców: 1) według jednego wzorca o składzie bliskim składowi badanej fazy, 2) z użyciem deklaracji sporządzonej na podstawie kalibracji kilku wzorców. Korzystano ze wzorców naturalnych firmy SPI, a także ze wzorców udostępnionych przez pracowników laboratorium analitycznego Muzeum Mineralogicznego im. Fersmana RAN (Moskwa). W niewielkim zakresie prace analityczne wykonane zostały na mikroskopie Jeol JSM-35C z WDS.

Mikroskopem XL30 posługiwano się podczas selekcji kryształów o rozmiarach kilkudziesięciu mikronów do strukturalnych badań monokryształów. W pierwszym etapie, pod mikroskopem

elektronowym, ustalano lokalizację grupy kryształów, następnie stosując lupę binokularną, przy największych powiększeniach, dokonano separacji kryształów ze skały, z jednoczesnym naklejeniem ich na krążek węglowy. W kolejnym etapie, za pomocą mikroskopu elektronowego XL30, sprawdzano skład wybranych kryształów oraz oceniano ich jednorodność.

Przeprowadzenie rutynowej diagnostyki minerałów oraz wstępne analizy ich składu chemicznego (XL30) pozwoliły na skonkretyzowanie prac analitycznych na mikrosondzie elektronowej Cameca SX100. Brak detektora pomiaru prądu w wiązce na mikroskopie XL30 uniemożliwił otrzymanie dobrej jakości analiz minerałów zawierających

pierwiastki lekkie. Z tej przyczyny większość mikroanaliz minerałów została wykonana na mikrosondzie Cameca SX100, na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Oprócz standardowych kryształów analitycznych (TAP, LIF, PET), które stosowano podczas analizy większości pierwiastków, dodatkowo przy pomiarach boru i fluoru wykorzystywano kryształy PC1 i PC2 (odpowiednio: Ni/C i W/Si – LMS-kryształy) (tab. 1). Wspólnie z Doktorem P. Dzierżanowskim opracowałem metodykę pomiaru boru w krzemianach zawierających mniej niż 1,5% wag. Cl, która pozwoliła wykluczyć wpływ Cl (L_n – linia pierwszego rzędu) na zawartość boru (McGee, Anovitz, 1996;

Galuskin *et al.*, 2003b). Pierwiastki podstawowe mierzono w warunkach standardowych – 15 kV, 20 nA, 20 s – w punkcie analitycznym. Pomiar boru prowadzono przy 100 nA i 5 kV, 50–100 s w punkcie, tło – 25–50 s w punkcie. Dokładność pomiaru B w krzemianach ze stanowiska Wilujskiego wahała się w przedziale 3–5% względnych, odchylenie standardowe dla wiluitu ($\approx 4,5\%$ wag. B_2O_3) wynosiło 0,24% wag. B_2O_3 (na podstawie 14 analiz). Pomiar ziem rzadkich w minerałach tytanowych prowadzono przy podwyższonych wartościach prądu na próbce (do 100 nA) i podwyższonym do 50 s czasie pomiaru w punkcie. Tlen w wezuwianie i nowym mineralu (tytanianie manganu) mierzono przy 15 kV i 20 nA, używając jako wzorca hematytu.

W celu otrzymania mappingów w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim ko-

rzystano zarówno z mikrosondy Cameca SX100, jak i mikroskopu ESEM XL30/EDAX. Czas skanowania jednego obiektu na XL30 (12 pierwiastków jednocześnie) zwykle wynosił 15–20 godz. W laboratorium Uniwersytetu Warszawskiego skanowanie (włączając pierwiastki lekkie) przeprowadzano w cyklach 3–6-godzinnych z zastosowaniem wszystkich kryształów analitycznych: pierwiastki podstawowe – w warunkach standardowych; pierwiastki lekkie – 7 kV, 200 nA, rozdzielczość obrazu – 200 ms/pixel.

Mapping B, F, Cl i Mg w rozszczepionych kryształach wezuwianu wykonano w laboratorium metodycznym Cameca (Courbevoie Cedex, Francja) z wykorzystaniem kryształów analitycznych szerokiego pola (LF – *large field*): LPC3 (2d = 200 Å) dla B; LPC0 (2d = 45 Å) dla F; LPET dla Cl; LTAP dla Mg. Warunki skanowania: 8 kV, 500 nA, 100 ms/pixel (ok. 8 godz.), bez korekcji tła.

Sukcesywne stosowanie dwóch reżimów analitycznych podczas pomiaru składu minerału w punkcie na mikrosondzie Cameca SX100 oraz odpowiednie oprogramowanie pozwoliły na uproszczenie procedury korekcji ZAF (PAP) (Pouchou, Pichoir, 1985), a przede wszystkim na przeprowadzenie, z dobrą powtarzalnością, pomiarów F i B. W celu kontroli prac analitycznych oraz ustalenia dokładnej lokalizacji kraterów wypalonych podczas analizy na mikrosondzie Cameca SX100, szlif powtórnie przeglądano w mikroskopie XL30 z zastosowaniem detektora SE. Interpretując wyniki analiz, uwzględniano wzajemne położenie i rozmiar kraterów odpowiadający dwóm reżymom pomiarów w jednym cyklu (rys. 10).

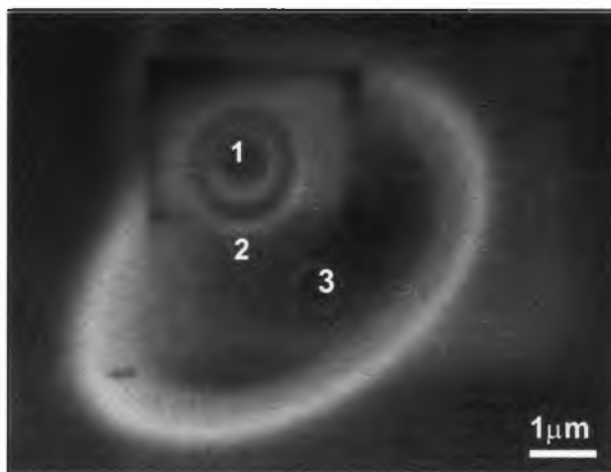
Wzory krystalochemiczne wezuwianów obliczano na ładunek 156 – (F + Cl), co równa się 78(O + F + Cl), natomiast wiluitów – na 158 – (F + Cl) = 79(O + F + Cl), a następnie normowano na 19(Ca + Ce + Na).

Badania w podczerwieni na spektrometrze FTIR Digilab 60V (BioRad) w zakresie 400–4000 cm^{-1} przeprowadzano zgodnie ze standardową metodyką, w pastylkach z KBr, w temperaturze pokojowej, z rozdzielczością 4 cm^{-1} (AGH, Kraków).

Widma ramanowskie próbek otrzymano na LabRam System spectrometer (Jobin-Yvone-Horiba, Wydział Fizyki, Uniwersytet Śląski). System został zbudowany na bazie konfokalnego mikroskopu Olympus BX100 oraz wyposażony w monochromator i CCD-detektor (z chłodzeniem). Podczas pomiarów stosowano laser argonowy o

długości fali 514,5 nm. Moc lasera z użyciem obiektywów $\times 50$ i $\times 100$ wahała się w granicach 20–40 mW. Widma polaryzowane zapisywano przy 0° geometrii przyrządu, w zakresie 50–4000 Δcm^{-1} i o rozdzielczości 3,5 cm^{-1} . Czas zbierania widma – 60 s, akumulacja – 10 skanów. Do kalibracji monochromatora wykorzystano linię 520,7 cm^{-1} Si. Podczas fitowania widm ramanowskich oraz IR stosowano program GRAMS.

Badania strukturalne prowadzono, korzystając z dyfraktometru proszkowego Philips PW3710 (Uniwersytet Śląski, Sosnowiec; Uniwersytet Jagielloński, Kraków). Pomiary, które posłużyły do obliczeń parametrów komórki elementarnej, wykonano ze standardem wewnętrznym lub zewnętrznym (Si, Ge) w następujących warunkach: 40 kV, 30 mA, krok – $0,02^\circ$, 35 s w punkcie. W przypadku próbek o małej objętości pomiary zostały wykonane w kapilarze. Parametry komórki elementarnej obliczono za pomocą programu X'Pert Plus. Do badań monokryształów wykorzystano dyfraktometry Enraf-Nonius CAD4 oraz Bruker PLATFORM CCD (Uniwersytet w Bernie, Szwajcaria), a także Nonius Kappa CCD (Uniwersytet Jagielloński, Kraków) z promieniowaniem monochromatycznym $\text{MoK}\alpha$. Udokładniając struktury wezuwianów, stosowano programy rodziny Shelex 97 (Sheldrick, 1997).



Rys. 10. Charakter kraterów wypalonych podczas analizy na mikrosondzie Cameca SX100 przy dwóch reżymach pomiarów:

1 – krater przy 15 kV, 20 nA, 20 s w punkcie, 10 s – pomiar tła;
2 – duży owal – 5 kV, 100 nA, 50 s w punkcie i 25 s – pomiar tła;
3 – położenie wiązki przed justowaniem

Dla pięciu próbek rodingitów wykonano analizy chemiczne składników głównych i śladowych (chemia mokra, analiza spektralna oraz ISP-MS, Laboratorium Instytutu Skorupy Ziemskiej RAN, Irkuck, Rosja).

3. Mineralogia skał stanowiska Wilujskiego Minerały grupy wezuwianu

3.1. Mineralogia skał achtarandytowych – stan aktualny

Pierwszy pełny opis mineralogii skał achtarandytowych można znaleźć w pracach W.W. Lachowicza (Ляхович, 1954, 1955a), który zbadał wiluit, grossular i achtarandyt, korzystając z dostępnej w latach pięćdziesiątych XX w. aparatury. Współczesnym pełniejszym opracowaniem na ten temat jest praca doktorska I. Gałuskin (Галускина, 1998, niepublikowana), której autorka opisała szereg minerałów i pseudomorfoz: „wernerowski” grossular – klasyczne żółtozielone kryształy {211}+{110}; szare – hibschy-

towo-chlorytowo-serpentynowe, oraz białe – hibschtowe pseudomorfozy achtarandytu; hydrogranaty atolowe; strefowe kryształy grossular-andradyt-schorlomit. W pracy tej wysunięto hipotezę dotyczącą tworzenia się achtarandytu po wadalicie oraz skał achtarandytowych po skarnach melilitowych. Częściowo dane te zostały opublikowane w kilku artykułach dotyczących mineralogii achtarandytu i mechanizmów tworzenia się jego pseudomorfoz, w których przytoczono informacje na temat minerałów szeregu hydrogrossularu i „hydroandradytu” (Galuskin *et al.*, 1994, 1998a, 2001; Galuskin *et al.* 1995, 1996; Galuskin, Galuskin, 2003). W krótkich notatkach i abstraktach zaprezentowano wstępną informację o znalezieniu nowych dla

Tabela 2. Minerały rozpoznane w skałach achtarandytowych stanowiska Wilujskiego

Pierwiastki rodzime	manganit	hibscht („hydrogrossular”)	Hb
Cu*	asbolan	„hydroandradyt”	Adr
Ag*	peryklaz	„hydroschorlomit”	Shr
Siarczki	Fosforany	klinozoisyt (zoisyt)	
pirotyn	fluorapatyt	Ap	Wil
piryt	monocyt-(Ce)	Mnc	„Si-deficytowy wezuwian”
chalkopiryt*	Węglany		B-wezuwian
argentyt*	kalcyt	Cal	akermanit*
Halogenki	aragonit		melilit (gehlenit)
halit*	dolomit*		„hydromelility”
syłwin*	magnezyt*		merwinit
Tlenki i wodorotlenki	Siarczany		wollastonit
chromit	Chr	celestyn*	augit
magnesiochromit	Chr	baryt*	„fassait”
spinel	Sp	gips*	diopsyd
magnetyt	Mgt	Wanadany	hedenbergit
hematyt	Hm	descloizyt-mottramit*	lizardyt
piroluzyt		Krzemiany	amesyt (?)
kwarc	Q	cyrkon*	antygoryt
perowskit	Per	thoryt (?)*	klinochryzotyl
ilmenit	Ilm	tytanit	Tnt
Mn-kassit*	Mks	monticellit	kaolinit
kassit (kafetyt)?*	Ks	forsteryt	klinochlor-szamozyt
anatazyt	An	larnit(?)	smektyty(?)
baddeleyit	Bd	grossular	mejonit-marialit
getyt (goethyt)		andradyt	Grs
lepidokrokit		kimzeyit	Adr
brucyt		schorlomit	Kmz
korandyt-hollandyt		almandyn*	Sch
portlandyt (?)*			albit*
			anortyt*

Ag* – pojedyncze ziarna; wadalit – minerały, na obecność których we wczesnych stadiach rozwoju skał wskazuje charakter pseudomorfoz; „fassait” – odmiany minerałów należące do szeregu izomorficznych z niezatwierdzonym jednym skrajnym członem; gips* – minerały stwierdzone wyłącznie w gazowo-ciekłych inkluzjach dekrepitowanych w wyniku procesów naturalnych; ? – minerały wstępnie rozpoznane; * warunkowa nazwa nowego minerału $MnTi_2O_4(OH)_2 \cdot xH_2O$, nad którym badania znajdują się w stadium poznawania struktury.

stanowiska Wilujskiego minerałów, jak: Si-deficytowy wezuwian (Galuskin *et al.*, 2002, 2003a), kimzeyit (Galuskin *et al.*, 2002), B-melilit i B-hibscht (Galuskin *et al.*, 1995; Galuskin *et al.*, 1998a; Galuskin, Galuskin, 1996, 2002), Al-diopsyd (Galuskin *et al.*, 1998b), „hydroschorlomit” (Galuskin, Galuskin, 2003).

W 1997 r. wiluit, uważany do tej pory za odmianę borową wezuwianu, otrzymał status nowego gatunku mineralnego (Groat *et al.*, 1998). Dane strukturalne wiluitu zostały opublikowane wcześniej (Groat *et al.*, 1994b, 1996). Błędy powstałe podczas opisywania wiluitu oraz związana z tym dyskusja pokazały, że minerał ten wymaga dalszych badań (Groat *et al.*, 1998; Galuskin, Galuskin, 2000; Groat *et al.*, 2000).

Opisanie i zbadanie wszystkich rozpoznanych minerałów stanowiska Wilujskiego (tab. 2)

wykracza daleko poza ramy niniejszej pracy, dlatego przede wszystkim zwrócono uwagę na minerały istotne dla rekonstrukcji genezy skał achtarandytowych.

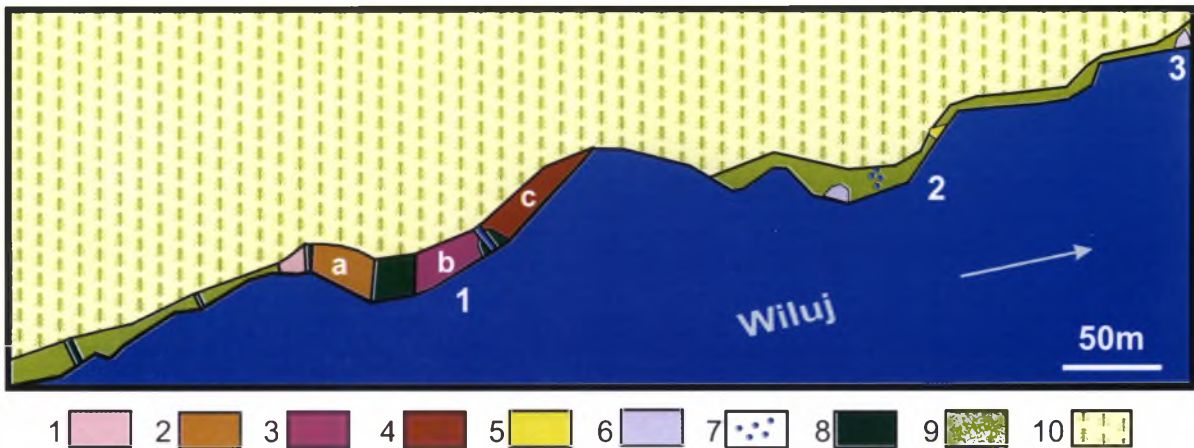
Minerałami skałotwórczymi skał achtarandytowych są minerały należące do następujących grup: serpentynu, granatu, wezuwianu, chlorytu i piroksenu. Mniejsze rozpowszechnienie charakteryzuje kalcyt, kwarc, minerały ilaste (kaolinit, smektyty?) oraz tlenki-wodorotlenki żelaza i manganu. Analcym, natrolit, skapolit i klinozoisyt pojawiają się tylko w obrębie skapolitytów i analcymitów, które mają granice niezgodne ze skałami achtarandytowymi (rys. 3). Minerały akcesoryczne reprezentowane są przez perowskit, anataz, tytanit, fluorapatyt, ilmenit oraz nowy minerał $MnTi_2O_4(OH)_2 \times H_2O$. Odnotowano pojedyncze ziarna monacytu-Ce, kassitu (kafetytu?), cyrkonu, baddeleyitu, argentytu, brucytu, desclou-

przez różne gatunki mineralne należące do grupy wezuwianu. Z tego względu podczas opisywania minerałów grupy wezuwianu stosowano podejście topogenetyczne: odsłonecie – skała – minerał, którym tradycyjnie posługiwano się w badaniach skomplikowanych systemów mineralnych (Юшकिन, 1977, 1982).

3.2. Charakterystyka mineralogiczna odsłoneń

3.2.1. Odsłonecie „Brzeg wiluitowy”

Najdłuższe odsłonecie w lewym brzegu Wiluja (rys. 2–5), odpowiadające górnym partiom lewego skrzydła zatopionego stanowiska, warunkowo podzielono na trzy części: „Lewy kontakt”, „Dajka”, „Prawy kontakt” (rys. 11).



Rys. 11. Schemat rozmieszczenia odsłoneń w lewym brzegu rzeki Wiluj:

1 – „Brzeg wiluitowy” (części: a – „Lewy kontakt”, b – „Dajka”, c – „Prawy kontakt”), 2 – „Ksenolit” oraz „Diabaz”, 3 – „Melanż tektoniczny”

1 – skarnoidy granatowe, 2 – skały rodingitopodobne i serpentynity, 3 – skały chlorytowe, hematytowe (magnetytowe), 4 – przewarstwienie rodingitoidów, serpentynitów, skał fassaitowych i granatowych, 5 – rodingitoidy, 6 – skały granatowo-chlorytowe, 7 – kryształy wiluitu w szczelinach traw, 8 – dajki i sille diabazów i dolerytów, 9 – Erbejskaja intruzja traw, 10 – tajga

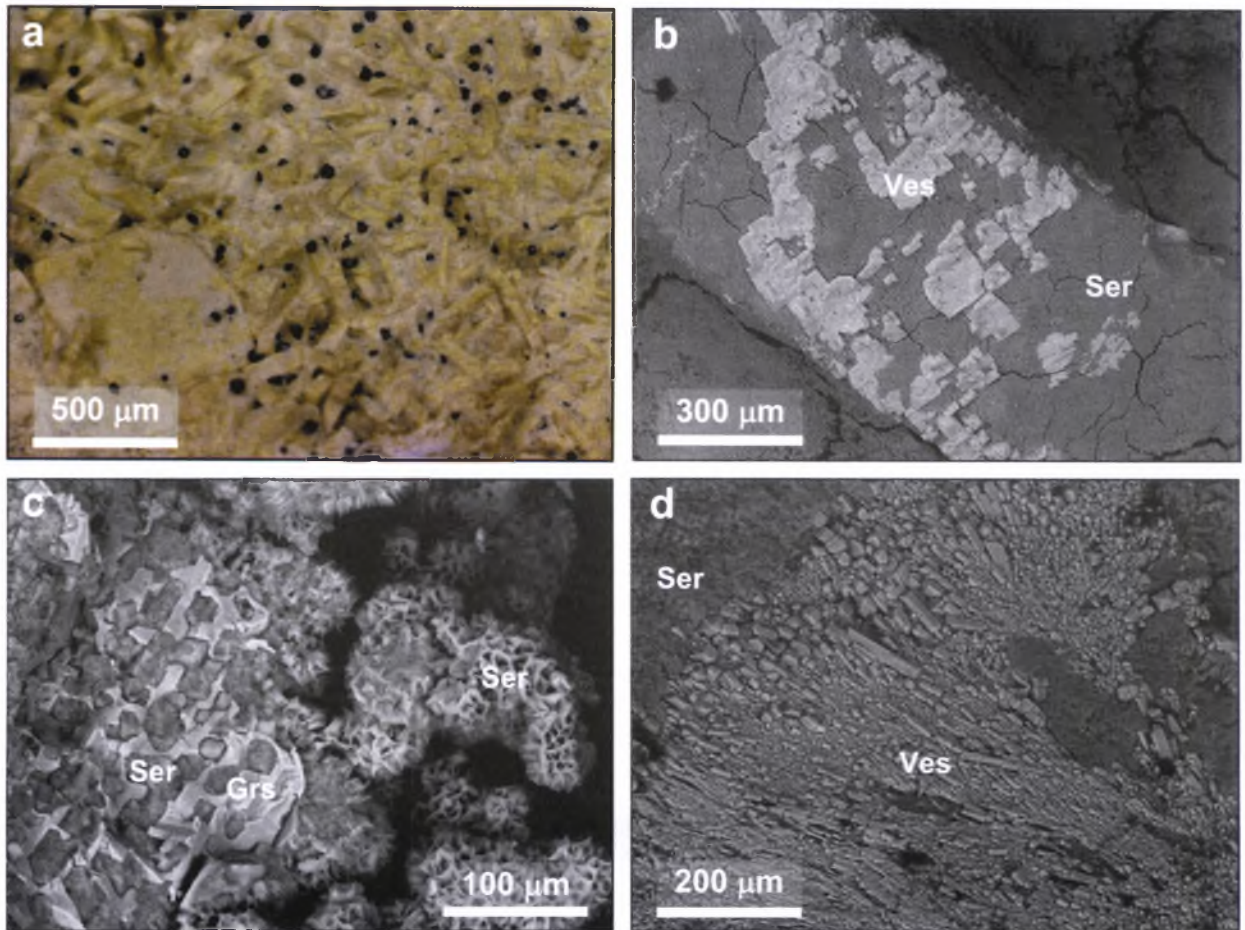
zytu-mottramitu itp. Jako inkluzje stałe w dużych metakryształach grossularu i wiluitu stwierdzono melilit, pirotyt, piryty, spinel, magnesiochromit, magnetyt.

Zbadane skały obfitują w pseudomorfozy, z których najbardziej spektakularne są teraedryczne achtarandyty (o rozmiarze do 15 cm!) i płytkowe pseudomorfozy granatowo-wezuwianowe po tetragonalnym mineralu z grupy melilitu (o rozmiarach do 5 cm).

Nieudane okazały się próby przedstawienia w pracy materiału faktycznego w formie najbardziej skondensowanej, wyróżniając typy morfologiczne i gatunki mineralne. Było to spowodowane tym, iż większość obiektów badań reprezentowały złożone indywidua mineralne, utworzone nie tylko przez różne typy morfologiczne, ale i

3.2.1.1. Odsłonecie „Lewy kontakt”

W tym odsłoneciu znajdują się skały złożone z (hydro)grossularowo-wezuwianowych pseudomorfoz płytkowych po mineralu z grupy melilitu. Przestrzeń między „płytkami” wypełniona jest serpentynem i chlorytem (rys. 12–14). Te swoiste rodingitoidy-serpentynity przewarstwiają się z serpentynitami, których poszczególne warstwy wzbogacone są w drobne kryształy Al-diopsydu („fassaitu”) i grossularu (rys. 6). Stosunkowo rzadkie są ciemnożółte zwarte warstewki skały rodingitopodobnej (o miąższości do 5 cm), w których przeważają symplektytopodobne formy granatowo-wezuwianowo-serpentynowe (rys. 13b). Częściej w skałach „Lewego kontaktu” przeważają minerały grupy serpentynu (rys. 13a, 14, 15a).



Rys. 12. Skały rodingitopodobne z odsłonięcia „Lewy kontakt”:

a – skała złożona z płytkowych pseudomorfoz grossularu (białe) i wezuwianu (żółte) po melilicie, przestrzeń między którymi wypełnia serpentyn; b – pseudomorfoza wezuwianowo-grossularowa z epitaxją kryształów wezuwianu na powierzchni; c – symplektyt granatowy z serpentynem dwóch typów: masywnym, wypełniającym pory w symplektycie, i membranowym, zastępującym chloryt; d – denrytoidy wezuwianu w serpentynie; b–d – BSE, LV, 0,3 Torr

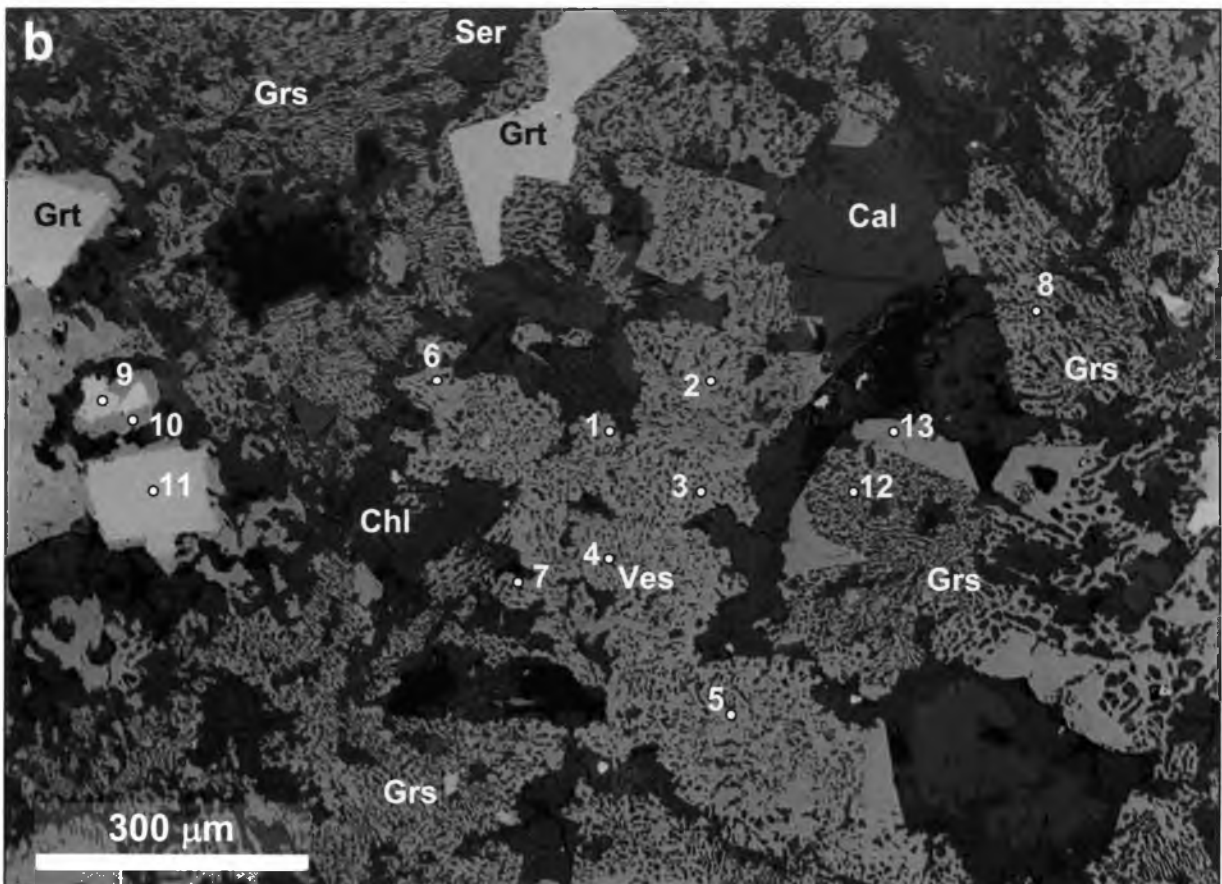
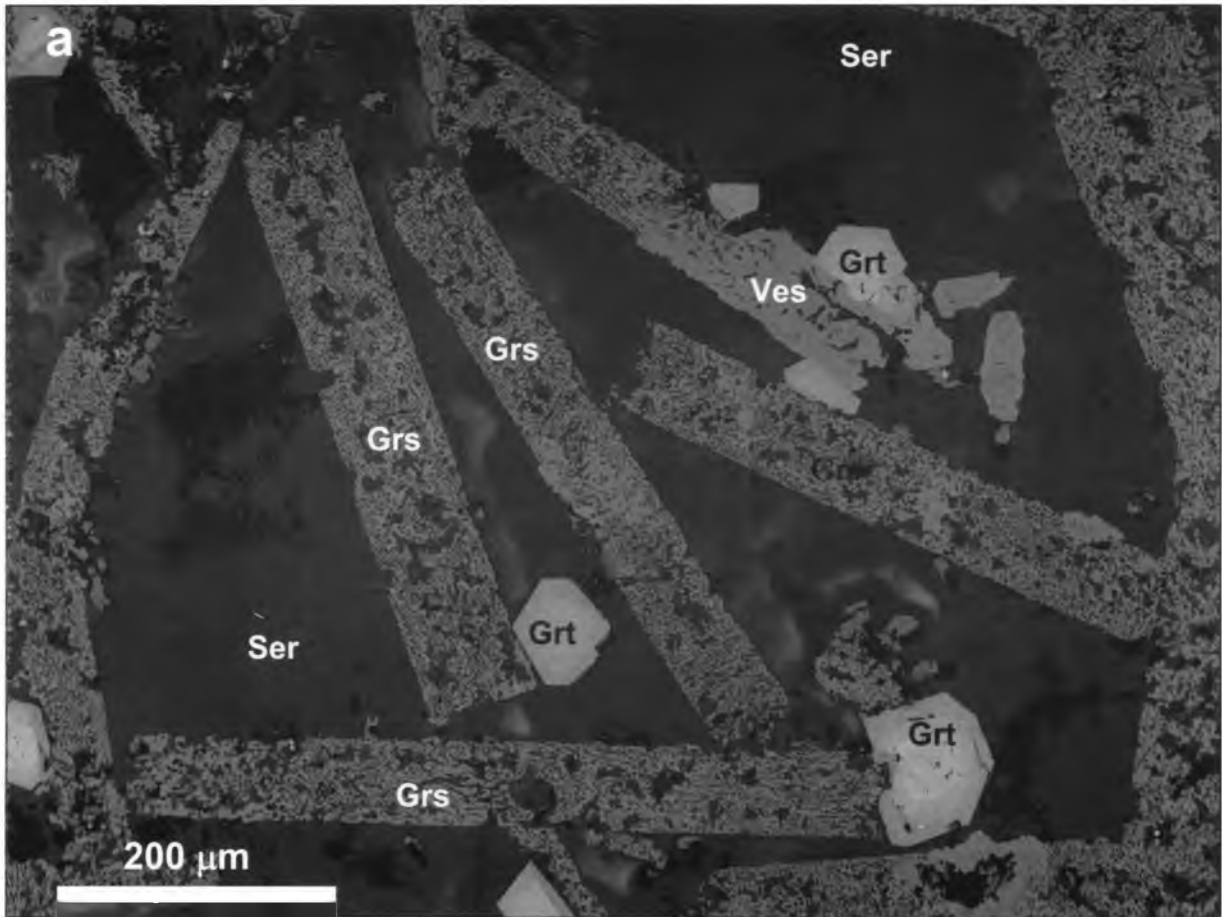
Pseudomorfozy płytkowe mają strukturę symplektytopodobną; drobniejsza struktura jest charakterystyczna dla części granatowych, grubsza zaś – dla wezuwianowych (rys. 14b). Powierzchnia symplektytów pokryta jest epitaksjalnymi narostami wezuwianu lub granatu (rys. 12b). Pory w pseudomorfozach symplektytowych wypełnia zwarty serpentyn typu ofitu, natomiast między pseudomorfozami znajduje się membranowy, porowaty serpentyn (rys. 12c). Na płytkowe pseudomorfozy narastają strefowe granaty z schorłomitowymi jądrami i hydrogrossularowymi obwódkami (rys. 13a, b, tab. 3).

Wewnątrz płytkowych agregatów często występują wrostki perowskitu i piroksenu fassaiteowego (rys. 14b). W serpentynie lub chlorycie między płytkowymi pseudomorfozami pojawiają się dendrytoidowe, sferolitowe agregaty wezuwianu (rys. 12d). W warstwach serpentynowych obecne są pseudomorfozy chlorytu po fassaicie (rys. 15a) oraz duże symplektytopodobne pseudomorfozy po melilicie (?), reprezentowane przez grossular z cienkimi, późnymi strefami andradytu (rys. 15b).

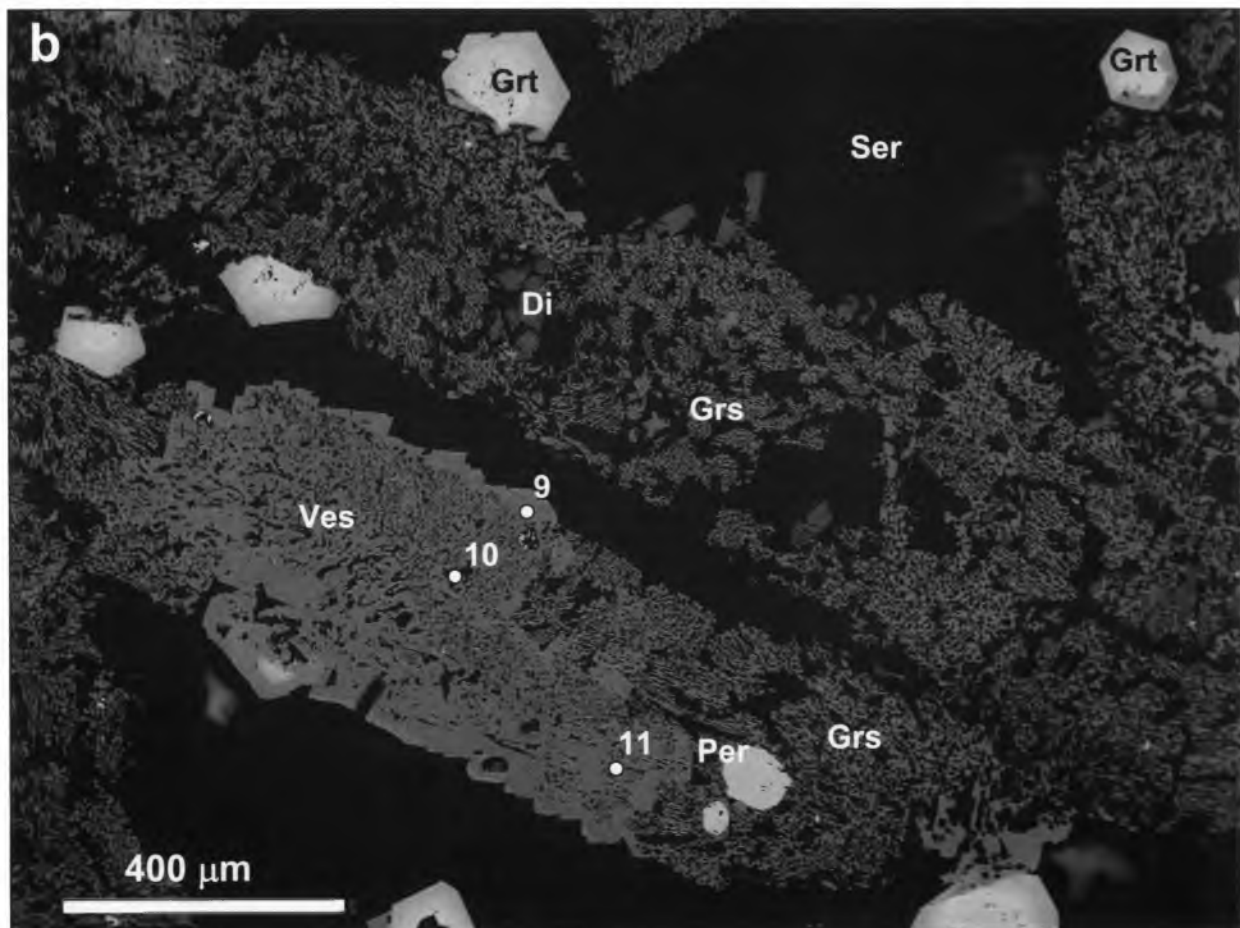
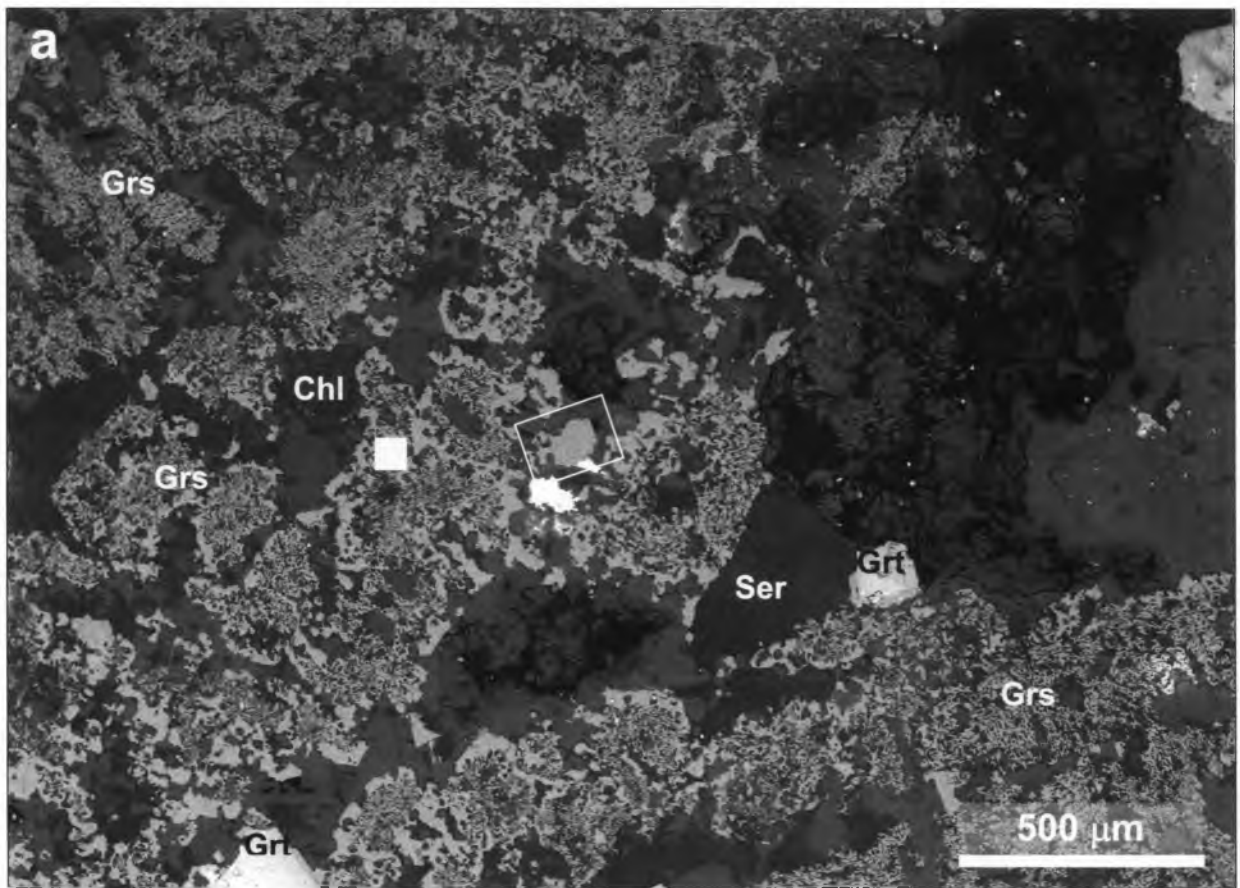
Wiluit reprezentowany jest przez metakryształy $\{100\} + \{001\} + \{101\} \pm \{110\}$ o rozmiarach do 3 cm. Wiluity z rodingitoidów i serpentynitów cechuje podobna morfologia, anatomia oraz skład, a na diagramie AFM znajdują się w polu Mg-wezuwianu (rys. 16, 17, tab. 4).

Nie stwierdzono znacznych różnic w składzie sektorów różnych postaci prostych wiluitu: obserwuje się nieznaczne podwyższenie zawartości Fe i S w sektorach $\langle 001 \rangle$ (rys. 17, tab. 4). Wiluity charakteryzuje nadmiar kationów Y-typu (rys. 17).

Zbadano skład i rozmieszczenie pierwiastków w niejednorodnych symplektytopodobnych pseudomorfozach wezuwianu po melilicie z epitaksjalnymi narostami kryształów wezuwianu (rys. 18, 19). Pseudomorfozę tworzy optycznie dodatni wezuwian, na który narasta optycznie ujemny wezuwian wzbogacony w Ti (rys. 18, 19). Część analiz symplektytu odpowiada wiluitowi, który tworzy plamki wewnątrz pseudomorfozy oraz strefy w podstawie drobnych kryształów słupkowych narastających na symplektyt (rys. 17–19, tab. 5).

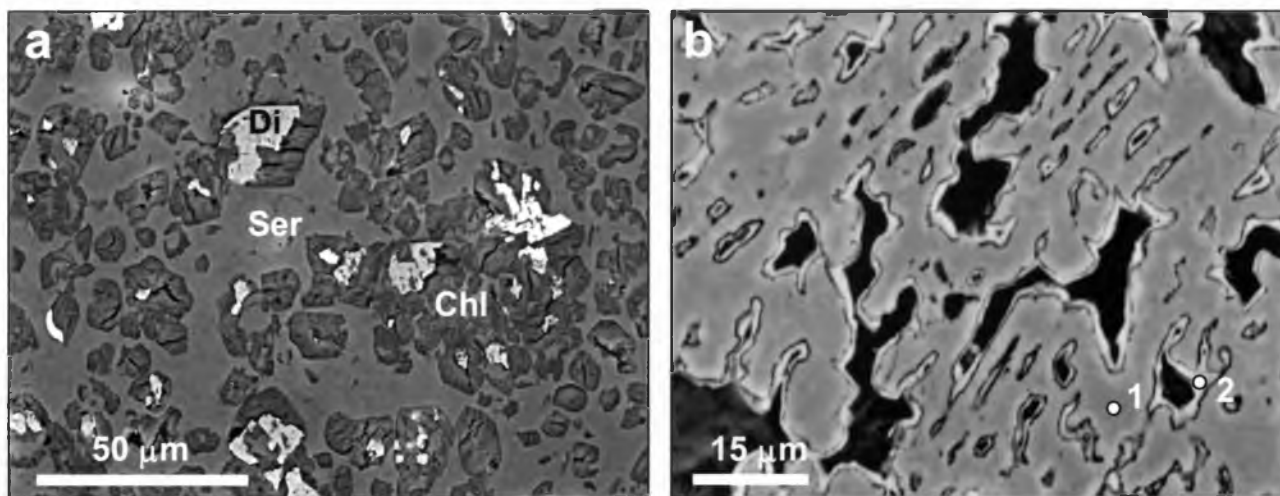


Rys. 13. Skały rodingitopodobne z grossularowymi i wezuwianowymi symplektytami, pomiędzy którymi przestrzeń jest wypełniona serpentynem, chlorytem i kalcytem, *BSE, HV*:
 a – widok ogólny rodingitoidu-serpentytynu; b – zwarty grossularowo-wezuwianowy rodingitoid; zaznaczono punkty analiz mikrosondowych



Rys. 14. Charakter form symplektytowych w skałach „Lewego kontaktu”:

a – silnie porowaty serpentynit z rzadkimi rozszczerzonymi kryształami Si-deficytowego wezuwianu (ramka); biały kwadrat oznacza miejsce analiz mikrosondowych wezuwianowych symplektytów; **b** – różnice w strukturze grossularowych i wezuwianowych symplektytopodobnych pseudomorfoz po melilicie; zaznaczono punkty analiz mikrosondowych. *BSE, HV*



Rys. 15. Serpentyt, w którym wyróżniają się strefy:

a – z pseudomorfozami chlorytu po diopsydzie; b – z symplektytopodobnymi pseudomorfozami grossularu (1) $(Ca_{2,94}Fe^{2+}_{0,04}Mg_{0,01})_{\Sigma 3} \times (Al_{1,9}Fe^{3+}_{0,1})_{\Sigma 2}Si_3O_{12}$ po melilicie z wąskimi obwódkami andradytu (2) $(Ca_{2,95}Mg_{0,05})_{\Sigma 3}(Fe^{3+}_{1,35}Al_{0,65})_{\Sigma 2}Si_3O_{12}$. W obydwu granatach odnotowano ślady OH

Tabela 3. Wyniki badań mikrosondowych składu chemicznego wezuwianów i granatów z żółtych rodingitoidów wezuwianowych [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	36,69	36,37	36,16	36,33	36,31	36,14	35,95	38,22	27,76	37,76	32,58	39,16	38,31
TiO ₂	0,05	0,28	2,03	1,58	0,19	0,43	1,62	0,09	11,62	0,11	7,58	n.d.	n.d.
B ₂ O ₃	n.d.	0,66	0,35	n.d.	0,35	0,70	0,94	n.d.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Al ₂ O ₃	16,36	16,50	14,46	14,64	15,25	16,33	15,26	20,13	4,91	16,34	7,16	19,98	20,05
Cr ₂ O ₃	0,01	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,07	0,04	0,12	0,13	0,27	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	2,80	2,10	2,28	3,43	2,27	1,88	2,16	2,49	15,78	5,91	16,12	2,08	1,92
FeO*									1,13		0,58		
MnO	0,04	0,02	0,05	n.d.	n.d.	0,02	0,05	0,02	n.d.	0,14	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	3,65	3,85	4,30	3,82	4,57	3,83	3,95	0,53	1,27	0,65	0,98	1,17	0,39
CaO	36,17	36,50	36,06	36,13	36,57	36,36	36,31	37,01	33,29	36,69	34,15	37,16	37,50
F	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,03	0,05	0,05	0,08	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,55	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
H ₂ O*	2,80	2,78	2,72	2,90	3,44	2,83	2,54	0,84		1,32		0,45	1,72
-O=F+Cl			0,01		0,01	0,02	0,03	0,16					
Total	98,58	99,06	98,43	98,88	98,97	98,55	98,91	99,84	100*	100*	100*	100*	100*
	Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca						Obliczono na 8 kationów lub na 12O						
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	3	3,01	3	2,99	3	3
Ti ⁴⁺	0,02	0,10	0,75	0,58	0,07	0,16	0,60	0,01	0,74	0,04	0,47		
Al	9,45	9,45	8,38	8,47	8,72	9,39	8,79	1,79	0,49	1,47	0,69	1,78	1,76
Cr	0,01			0,02			0,03		0,01	0,01	0,02		
Mg	2,67	2,79	3,15	2,79	3,30	2,78	2,88	0,06	0,16	0,07	0,12	0,13	0,04
Mn ²⁺	0,02	0,01	0,02			0,01	0,02			0,01			
Fe ³⁺	1,03	0,77	0,84	1,27	0,83	0,69	0,79	0,14	0,51	0,34	0,65	0,12	0,11
Fe ²⁺									0,08		0,04		
Y	13,20	13,12	13,14	13,13	12,92	13,03	13,11	2,00	1,99	1,94	1,99	2,03	1,91
Si	17,98	17,67	17,78	17,83	17,61	17,63	17,56	2,89	2,34	2,88	2,66	2,95	2,86
Fe ³⁺									0,66		0,34		
Z	17,98	17,67	17,78	17,83	17,61	17,63	17,56	2,89	3,00	2,88	3,00	2,95	2,86
B		0,55	0,30		0,29	0,59	0,79						
OH ⁻	9,16	9,01	8,92	9,49	11,13	9,21	8,28	0,43		0,67		0,23	0,85
F ⁻			0,05		0,05	0,08	0,08	0,02					
Cl ⁻							0,03	0,07					

1–7 – wezuwian, 8–13 – granaty. Punkty analiz mikrosondowych pokazane na rys. 13b; Fe całkowite jako Fe₂O₃, * obliczono na podstawie bilansu ładunku, * normowano na 100%, dane EDS; n.d. – nie stwierdzono (*not detected*), n.m. – nie analizowano (*not measured*).

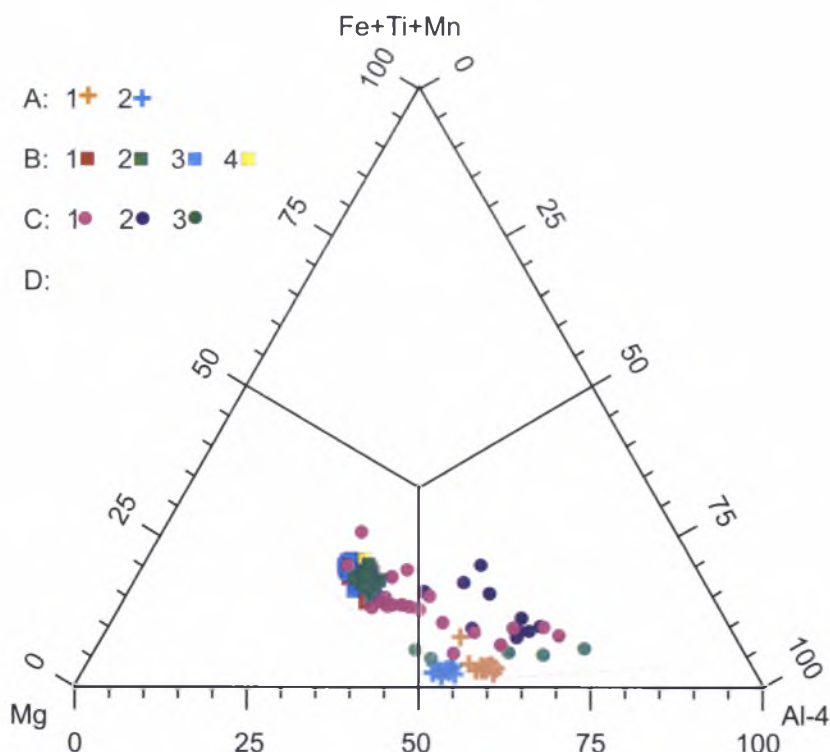
W porównaniu z dużymi kryształami wiluitu, wiluit budujący symplektyty charakteryzuje się obniżoną zawartością B i Fe oraz brakiem nadmiaru kationów Y-typu (rys. 17, tab. 4, 5). Pod względem składu chemicznego większa część

symplektytów wezuwianowo-wiluitowych trafia w pole Mg-wezuwianu, tymczasem wezuwiany symplektytopodobne z żółtych rodingitoidów wezuwianowych (rys. 13b) trafiają w pole Al-wezuwianów (rys. 16, tab. 3).

Tabela 4. Wybrane analizy mikrosondowe strefowo-sektorowego kryształu wiluitu (12 mm × 8 mm) z porowatych rodingitoidów-serpentytów „Lewego kontaktu” [% wag.]

Sektor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	<100>				<101>			<001>				
	brzeg	środek		brzeg	środek		brzeg	środek				
SiO ₂	35,56	35,35	35,13	35,03	35,8	35,23	35,31	35,33	35,15	35,39	35,65	35,81
SO ₂	0,05	n.d.	0,06	n.d.	0,21	0,18	0,06	0,07	0,11	n.d.	0,12	0,15
TiO ₂	0,32	0,77	0,95	1,01	0,40	1,30	1,20	0,76	1,26	0,83	0,30	0,11
B ₂ O ₃	4,82	5,05	4,24	4,45	4,32	4,34	4,31	4,91	4,27	4,59	4,81	4,36
Al ₂ O ₃	12,62	11,95	12,41	12,24	12,06	11,43	11,91	11,88	11,80	12,46	12,17	12,51
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,04	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,12	0,22	0,28	0,22	0,26	0,35	0,21	0,19	0,29	0,16	0,08	0,11
Fe ₂ O ₃	3,72	3,82	3,47	3,61	4,20	3,83	3,67	3,93	3,63	3,57	3,86	3,53
MgO	6,20	6,34	6,18	6,05	6,51	6,38	6,32	6,28	6,34	6,18	6,35	6,45
CaO	34,90	35,03	34,46	34,97	35,04	35,16	34,89	35,13	35,04	35,17	35,21	35,60
MnO	0,06	0,04	0,08	0,09	n.d.	n.d.	0,04	0,09	0,03	0,10	0,09	0,02
CuO	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na ₂ O	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O				0,10		0,27			0,14			0,32
F	0,21	0,18	1,66	0,18	0,20	0,21	0,18	0,19	0,20	0,19	0,24	0,24
Cl	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,02	0,05	0,02	0,02	0,03	n.d.	n.d.	n.d.
-O=F+Cl	0,09	0,08	0,71	0,08	0,05	0,10	0,08	0,09	0,09	0,08	0,10	0,10
Total	98,50	98,78	98,22	97,87	99,02	98,63	98,08	98,71	98,24	98,60	98,77	99,11
Obliczono na 79(O+F+Cl)												
Ca	18,72	18,78	18,50	18,96	18,82	18,94	18,91	18,87	18,95	18,92	18,86	18,98
Na	0,02				0,02			0,02				
Ce ⁺³	0,02	0,04	0,05	0,04	0,05	0,06	0,04	0,03	0,05	0,03	0,01	0,02
X	18,76	18,82	18,55	19,00*	18,89	19,00*	18,95	18,92	19,00*	18,95	18,87	19,00*
Ti ⁺⁴	0,12	0,29	0,36	0,39	0,15	0,49	0,46	0,29	0,48	0,31	0,11	0,04
Al	7,45	7,05	7,33	7,30	7,12	6,77	7,10	7,02	7,02	7,37	7,17	7,34
Cr					0,01				0,01	0,01		
Mg	4,63	4,73	4,61	4,57	4,87	4,78	4,76	4,69	4,77	4,63	4,73	4,79
Mn ⁺²	0,02	0,02	0,04	0,04			0,02	0,04	0,01	0,04	0,04	0,01
Fe ⁺³	1,40	1,44	1,31	1,37	1,58	1,45	1,40	1,48	1,38	1,35	1,45	1,32
Cu ⁺²		0,04					0,02					
Y	13,62	13,56	13,65	13,67	13,73	13,49	13,76	13,52	13,68	13,72	13,51	13,50
Si/Z	17,80	17,69	17,60	17,72	17,94	17,71	17,86	17,71	17,75	17,76	17,83	17,82
S ⁺⁴	0,02		0,03		0,10	0,08	0,03	0,03	0,05		0,05	0,07
B	4,17	4,36	3,66	3,88	3,74	3,77	3,76	4,25	3,72	3,97	4,15	3,74
F	0,34	0,28	2,63	0,29	0,32	0,33	0,29	0,31	0,31	0,30	0,39	0,37
Cl			0,02		0,02	0,04	0,02	0,02	0,03			
OH				0,34		0,91			0,47			1,06

Fe całkowite jako Fe₂O₃, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, * normowano na 19(Ca+Na+Ce).



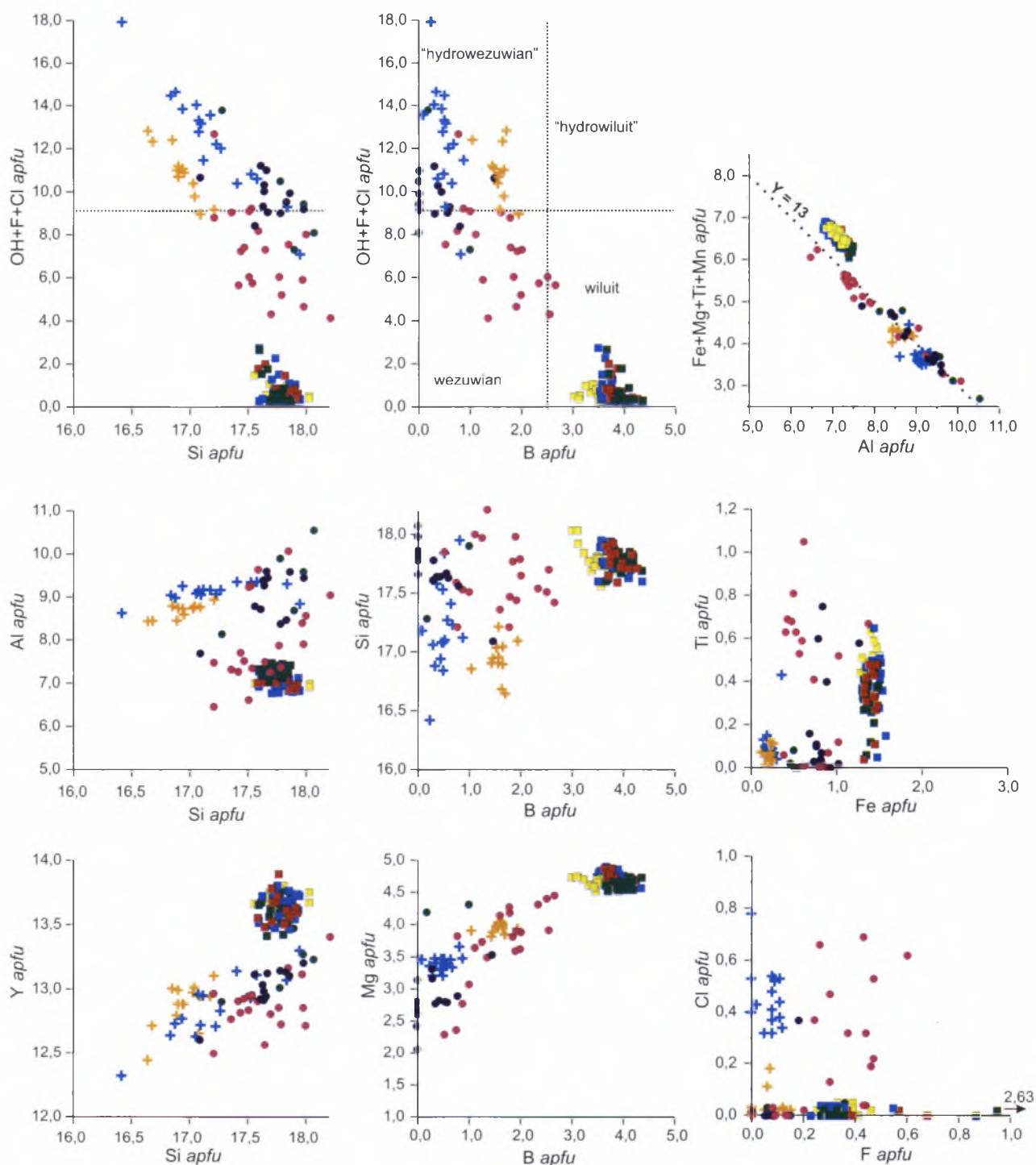
Rys. 16. Punkty analiz wezuwianów i wiluitów ze skał „Lewego kontaktu” na diagramie AFM:

A – rozszczepiony strefowo-sektorowy kryształ Si-deficytowego wezuwianu: 1 – sektor <100>, 2 – <001>;

B – strefowo-sektorowe wiluity: 1–3 – z porowatego rodingitoidu-serpentytynu: 1 – <101>, 2 – <100>, 3 – <001>, 4 – z serpentytynu;

C – symplektyty: 1 – wezuwianowo-wiluitowe z rodingitoidu-serpentytynu, 2 – wezuwianowe z żółtego rodingitoidu, 3 – z serpentytynu z rozszczepionymi kryształami Si-deficytowego wezuwianu;

D – pole składów minerałów grupy wezuwianu ze skał stanowiska Wilujskiego



Rys. 17. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu ze skał „Lewego kontaktu” na wybranych wykresach
Oznaczenia jak na rys. 16

Najmniej żelazowe i borowe są koronkowe symplektyty – pseudomorfozy cieniowe po melilicie z serpentynitu (rys. 14a, 16, 17, tab. 6). Część analiz symplektytów trafia w pole Si-deficytowego wezuwianu, ale zawartości Si nie są mniejsze niż 17,3 *apfu* (rys. 16).

W serpentynitach spotykane są rozszczepione kryształy niskożelazowego Si-deficytowego wezuwianu, narastające na symplektyty wezuwiano-granatowe (rys. 14a). Sektorowe, rozszcze-

pione kryształy mają optycznie dodatnie sektory wzrostu $\langle 100 \rangle$ wzbogacone w B, Mg, charakteryzujące się anomalnymi niebieskimi barwami interferencyjnymi. Optycznie ujemne sektory wzrostu $\langle 001 \rangle$ wzbogacone są w Al, Cl oraz nieznacznie w Fe i Ti (rys. 20, tab. 6). Budowę rozszczepionych kryształów z serpentynitów „Lewego kontaktu” dokładnie rozpatrzemy, omawiając mechanizm rozszczepienia kryształów Si-deficytowych wezuwianów ze stanowiska Wilujskiego.

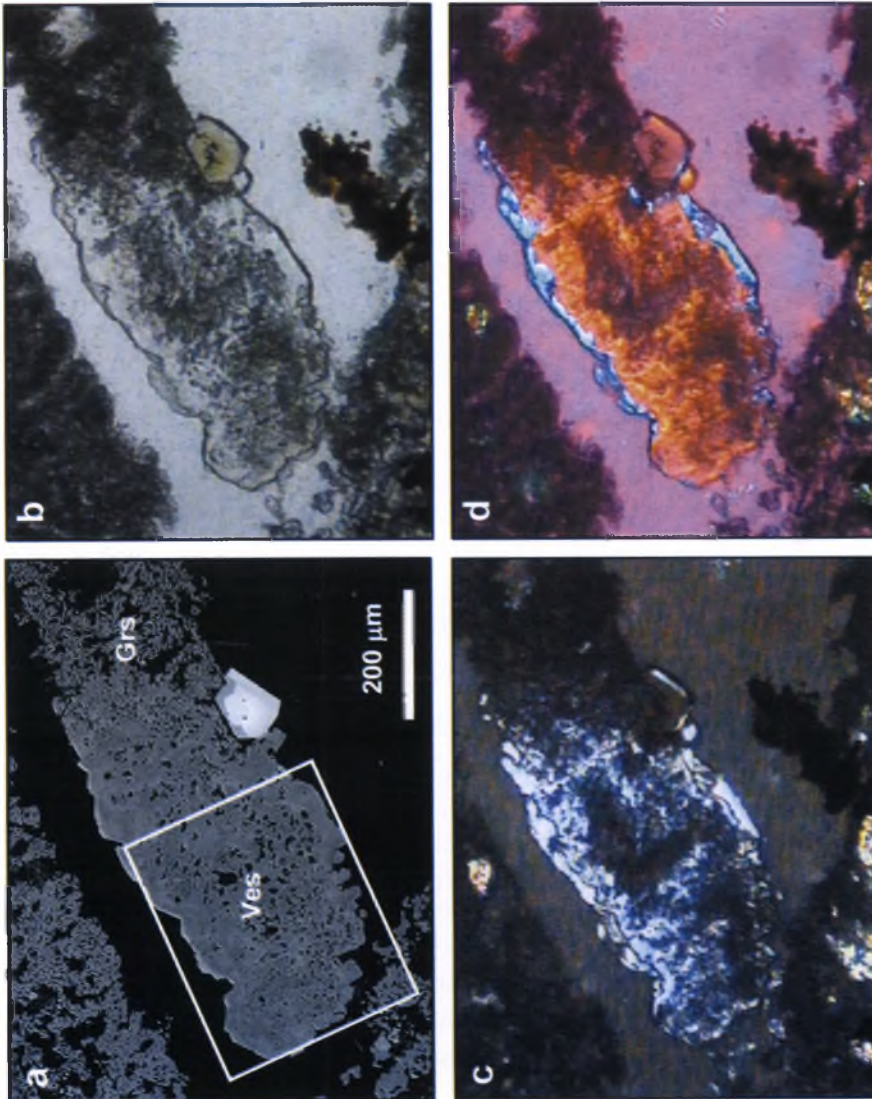
Tabela 5. Skład chemiczny symplektytów wezuwianowo-wiluitowych z porowatego rodingitoidu-serpentytynu na podstawie analiz mikrosondowych [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	36,82	36,12	36,22	36,24	36,45	36,59	35,79	35,97	35,56	36,60	36,67
SO ₂	0,18	0,16	0,05	0,08	0,08	0,06	n.d.	0,05	0,05	0,47	0,02
TiO ₂	n.d.	1,42	0,02	0,02	2,87	1,72	1,46	1,62	0,92	0,18	2,19
B ₂ O ₃	0,62	3,00	1,03	1,18	2,35	2,19	3,16	2,76	2,94	1,47	2,23
Al ₂ O ₃	17,61	12,57	16,23	16,20	12,81	13,75	12,65	12,77	11,39	14,50	13,67
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,06	0,14	n.d.	0,03	0,07	0,03	0,03	0,07	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	n.d.	0,10	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	2,19	2,77	2,27	2,44	1,67	1,11	1,52	1,61	3,60	2,43	1,33
MgO	3,18	5,36	3,85	3,30	4,99	5,28	6,14	5,94	6,01	5,12	4,93
CaO	36,56	36,19	36,59	36,70	36,33	36,50	36,39	36,37	35,97	36,08	36,17
MnO	0,03	0,17	0,03	0,04	0,13	0,24	0,25	0,27	0,26	0,07	0,14
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
H ₂ O	2,30	1,13	2,78	2,75	1,31	1,55	1,59	1,63	1,80	1,76	1,08
F	0,06	0,16	0,15	0,13	0,17	0,31	0,28	0,20	0,05	0,08	0,28
Cl	n.d.	n.d.	0,44	n.d.	0,02	0,79	0,64	0,05	0,16	0,03	n.d.
-O=F+Cl	0,03	0,16	0,06	0,06	0,25	0,27	0,13	0,12	0,03	0,04	0,30
Total	99,56	99,38	99,32	99,28	99,74	99,74	99,27	99,26	98,72	98,74	99,22

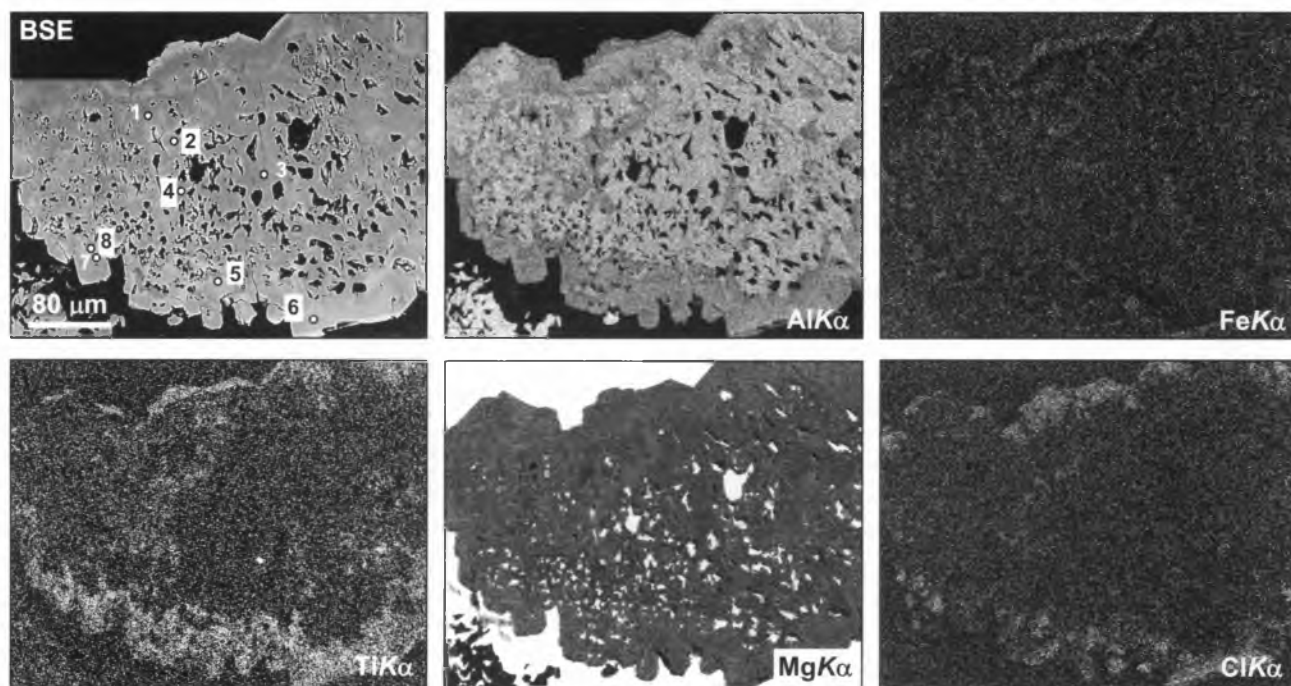
Obliczono na 78(O+Cl+F) i normowano na 19Ca.

	18,99	19,00	18,98	19,00	19,00	19,00	18,98	19,00	18,98	18,98	19,00
Ca	18,99	19,00	18,98	19,00	19,00	19,00	18,98	19,00	18,98	18,98	19,00
Ce ³⁺	0,01						0,02		0,02		
Na											
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Tl ⁴⁺	0,52	0,01	0,01	1,05	0,63	0,53	0,59	0,34	0,07	0,81	
Al	10,06	7,26	9,26	9,23	7,37	7,87	7,26	7,34	6,61	8,39	7,90
Cr	0,02	0,02	0,05	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03		
Mg	2,30	3,92	2,78	3,08	3,63	3,82	4,46	4,32	4,41	3,74	3,60
Mn ²⁺	0,01	0,07	0,01	0,02	0,05	0,10	0,10	0,11	0,11	0,03	0,06
Fe ³⁺	0,80	1,02	0,83	0,62	0,61	0,40	0,56	0,59	1,33	0,90	0,49
Y	13,17	12,81	12,94	12,95	12,73	12,86	12,91	12,96	12,84	13,12	12,86
Si/Z	17,85	17,70	17,53	17,79	17,77	17,42	17,54	17,51	17,97	17,97	17,98
B	0,51	2,54	0,86	0,99	1,98	1,84	2,65	2,33	2,50	1,24	1,89
S ⁺	0,08	0,07	0,02	0,03	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,22	0,01
OH	7,44	3,69	8,98	8,86	4,27	5,02	5,16	5,30	5,91	5,76	3,53
F	0,09	0,24	0,23	0,20	0,26	0,47	0,44	0,30	0,08	0,13	0,43
Cl		0,37		0,02	0,66	0,53	0,04	0,13	0,03	0,03	0,69

1-8 – punkty analiz na rys. 19; 1, 3-6, 8 – wezuwian, 2, 7 – wiluit; 9-11 – punkty analiz na rys. 14b; 9 – wiluit, 10, 11 – wezuwian.



Rys. 18. Fragment symplektytopodobnej pseudomorfozy wezuwianu i grossularu po melilitcie; a – BSE, HV, dobrze widoczna jest niejednorodność wezuwianu; wskazano obszar skanowania w rentgenowskim promieniowaniu charakterystycznym (rys. 19); b-d – światło przechodzące: b – przy jednym nikolu, c – nikole skrzyżowane, d – z gipsówką, barwa niebieska – optycznie ujemny wezuwian, barwa czerwona – optycznie dodatni wezuwian

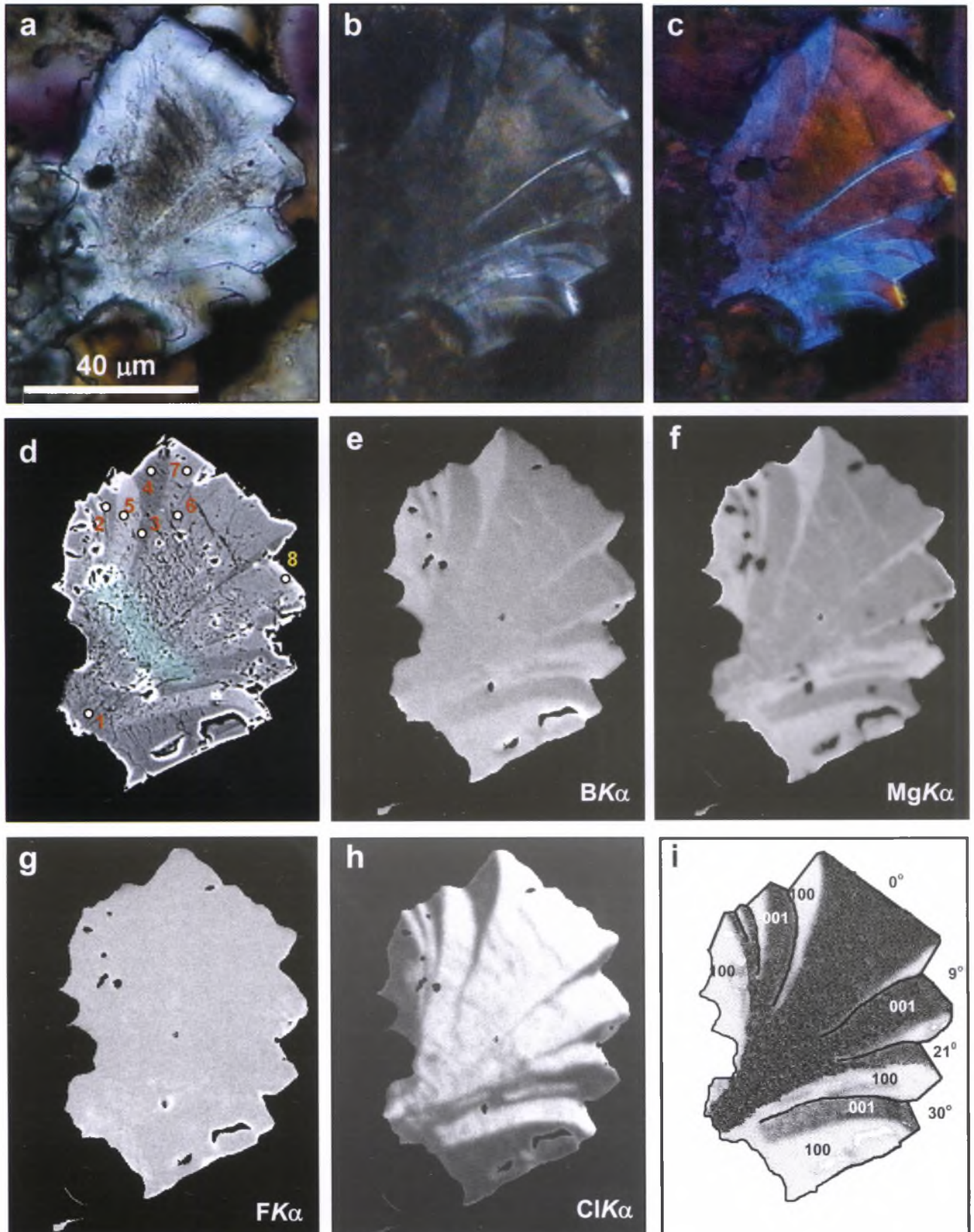


Rys. 19. Fragment pseudomorfozy z rys. 18, obraz BSE, HV, oznaczono punkty analiz mikrosondowych oraz mapy rozkładu wybranych pierwiastków w rentgenowskim promieniowaniu charakterystycznym

Tabela 6. Dane badań mikrosondowych rozszczepionego strefowo-sektorowego kryształu Si-deficytowego wezuwianu i symplektytów wezuwianu z serpentynitu [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sektor	<100>?	<100>			<001>				symplektyty				
SiO ₂	34,77	35,28	35,12	35,50	35,72	35,61	36,57	36,60	35,21	35,57	35,81	36,21	36,07
TiO ₂	0,34	0,09	0,12	0,07	0,24	0,18	0,12	1,17	0,22	0,06	n.d.	0,03	n.d.
B ₂ O ₃	1,70	1,87	2,31	1,90	0,70	0,64	0,61	0,97	0,21	1,15	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	15,24	15,32	15,25	15,25	16,07	15,99	16,18	15,30	14,06	14,64	16,90	17,92	16,30
Fe ₂ O ₃	0,57	0,61	0,58	0,66	0,70	0,57	0,69	0,98	1,34	1,21	1,36	1,63	1,49
MgO	5,25	5,51	5,42	5,67	4,71	4,75	4,77	5,01	5,73	5,75	3,53	2,77	4,22
CaO	36,49	36,72	36,45	37,14	36,69	36,94	36,36	36,17	36,13	35,23	35,72	35,52	35,58
MnO	0,03	0,07	0,01	0,00	0,03	0,01	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	0,05	n.d.	0,10	0,08	0,07	0,08	0,06	n.d.	0,05	0,23	0,10	0,04	0,04
Cl	0,22	0,03	0,03	0,03	0,54	0,41	0,63	0,94	0,02	0,06	n.d.	0,03	0,01
H ₂ O	3,37	3,18	2,69	3,38	3,55	3,98	2,68	1,92	4,18	2,05	3,12	2,40	2,81
-O=F+Cl	0,07	0,01	0,05	0,00	0,15	0,12	0,16	0,21	0,02	0,11	0,04	0,02	0,02
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca													
Total	97,95	98,67	98,02	99,64	98,67	99,03	98,51	98,86	97,13	95,83	96,49	96,53	96,50
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,12	0,03	0,04	0,03	0,09	0,07	0,05	0,43	0,08	0,02		0,01	
Al	8,73	8,72	8,75	8,58	9,16	9,05	9,30	8,84	8,13	8,68	9,89	10,54	9,58
Fe ³⁺	0,21	0,22	0,21	0,24	0,18	0,21	0,25	0,36	0,50	0,46	0,51	0,61	0,56
Mg	3,81	3,97	3,93	4,04	3,39	3,40	3,47	3,66	4,19	4,31	2,61	2,06	3,14
Mn ²⁺	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	-	0,01					
Y	12,88	12,97	12,94	12,89	12,83	12,72	13,07	13,30	12,90	13,47	13,01	13,23	13,27
Si/Z	16,90	17,03	17,09	16,95	17,27	17,10	17,84	17,95	17,28	17,90	17,78	18,07	17,98
B	1,43	1,56	1,94	1,57	0,58	0,53	0,52	0,82	0,18	1,00			
OH	10,93	10,24	8,73	10,76	11,45	12,75	8,72	6,28	13,68	6,88	10,33	7,99	9,34
F	0,07		0,15	0,12	0,11	0,12	0,09		0,07	0,36	0,15	0,06	0,06
Cl	0,18	0,02	0,02	0,02	0,44	0,34	0,52	0,78	0,02	0,05		0,03	0,01

1-8 – punkty analiz na rys. 20; 9-13 – obszar szlifu, w którym wykonano analizy, zaznaczono na rys. 14a.



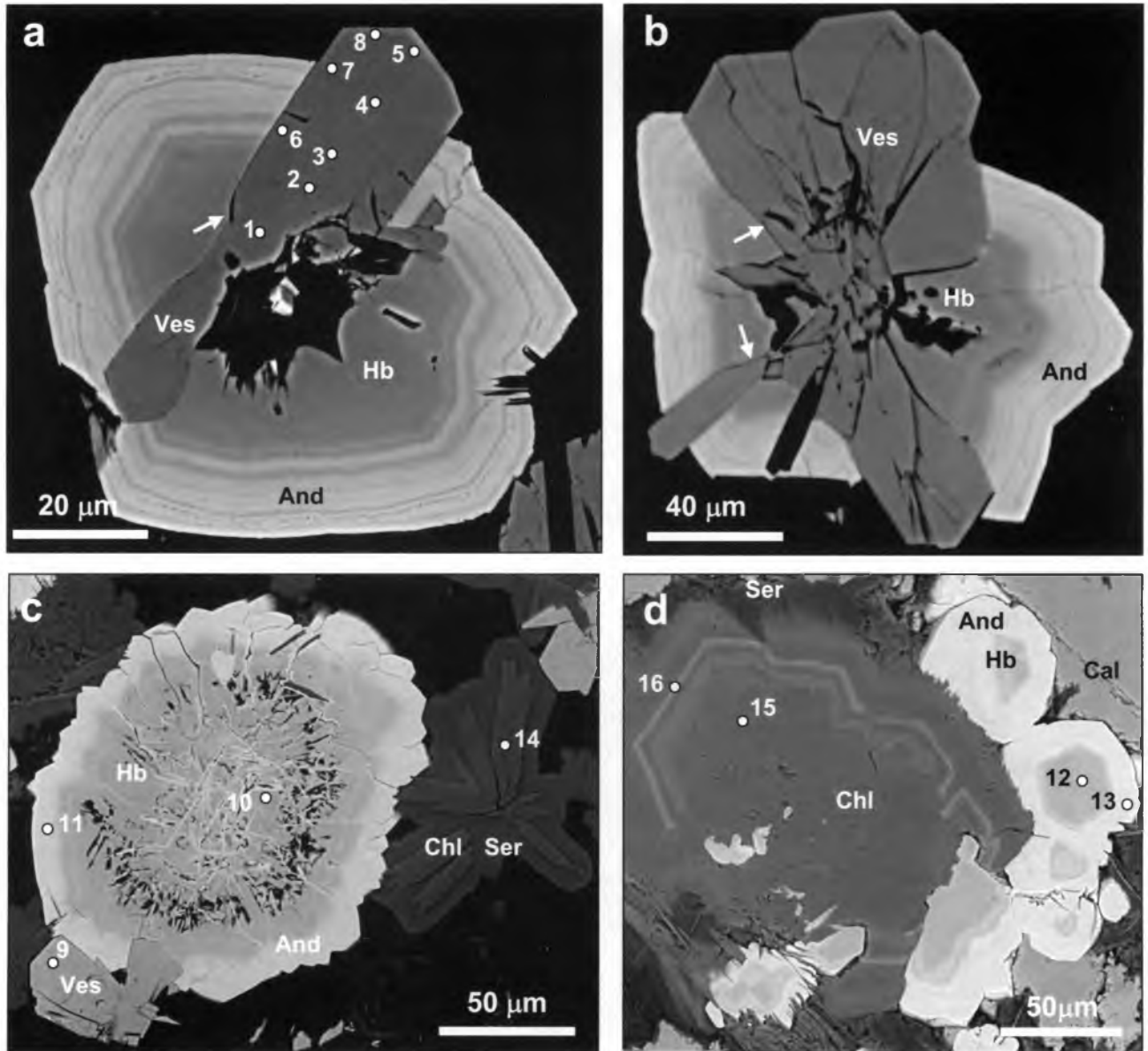
Rys. 20. Rozszczepiony sektorowy kryształ wezuwianu z serpentynitu (rys. 14a):

a-c – mikroskop optyczny, światło przechodzące, nikole równoległe (a), skrzyżowane (b), z gipsówką (c); d – BSE, HV, e-h – rozkład pierwiastków w rentgenowskim promieniowaniu charakterystycznym; i – schemat sektorowo rozszczepionego wezuwianu, w którym sektory: $\langle 001 \rangle$ są optycznie ujemne, $\langle 100 \rangle$ – dodatnie; pokazany jest kąt odchylenia subindywiduów od kryształu centralnego

3.2.1.2. Odsłonięcie „Dajka”

Porowate skały chlorytowe, które odsłaniają się w centralnej części odsłonięcia „Brzeg wiluittowy”, znajdują się w prawym kontakcie dajki (silla?) dolerytów (rys. 11). Skały te składają się ze strefowego chlorytu szeregu klinochlor – szamozyt, serpentynu, hydrogranatu, kalcytu oraz diopsydu (rys. 21, tab. 7).

grubość na ścianach słupa $\{110\}$ osiąga 100–200 μm (rys. 23). Późna strefa Si-deficytowego wezuwianu jest swoistą strefą regeneracji (transformacji) formy od $\{110\}$ do $\{100\}$, utworzoną ze spłaszczonych według $[001]$ subindywiduów orientowanych subprostpadłe do powierzchni ściany (110) (rys. 23a, b). Proces zmiany formy kryształu wiluitu znajduje odzwierciedlenie w mikroreliefie ścian $\{100\}$ kryształu. Pasma na



Rys. 21. Minerale ze skał chlorytowych odsłonięcia „Dajka”; oznaczono punkty analiz mikrosondowych, BSE, HV:

a, b – zrosty wezuwianu i strefowego hydrogranatu, strzałki wskazują na powierzchnie wspólnego wzrostu hibschytu i wezuwianu; c – agregat sferolityczny hibschytu z narastającym „hydroandradytym”, który również inkrustuje szczeliny w hibschycie; chloryt częściowo zastąpiony serpentynem; d – zrost strefowych kryształów chlorytu i hydrogranatu

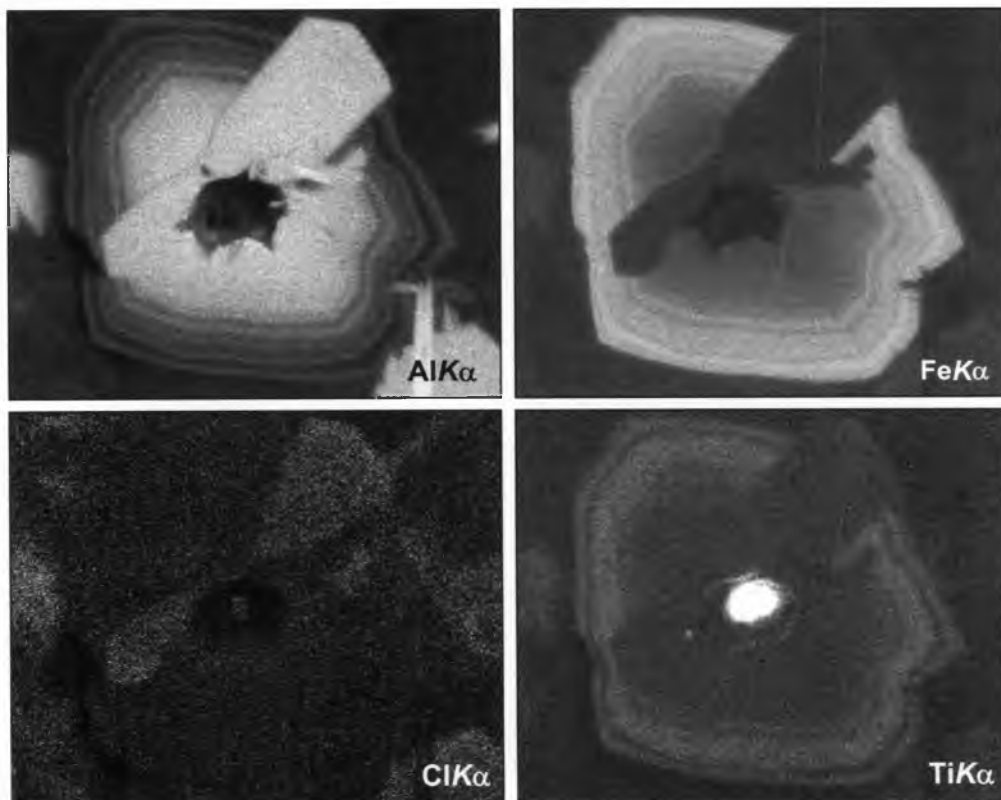
Minerale grupy wezuwianu są reprezentowane przez nieduże słupowe kryształy wiluitu (do 1 cm) z postaciami prostymi $\{100\}$, $\{110\}$, $\{101\}$ i $\{001\}$, a także sferolitami i pojedynczymi kryształami Si-deficytowego wezuwianu $\{100\} + \{101\}$ (rys. 21–23). Kryształy wiluitu są pokryte późną strefą Si-deficytowego wezuwianu, której

ścianie (100), nad sektorem regeneracji $\langle 110 \rangle$, jest gładkie wówczas, gdy pozostała część ściany pokryta jest parkietowym mikroreliefem związanym z jej rozszczepieniem (rys. 22d). Ściana (110) ma system pęknięć wzdłuż granic subindywiduów regeneracji subprostpadłych do Z (rys. 22b, d).

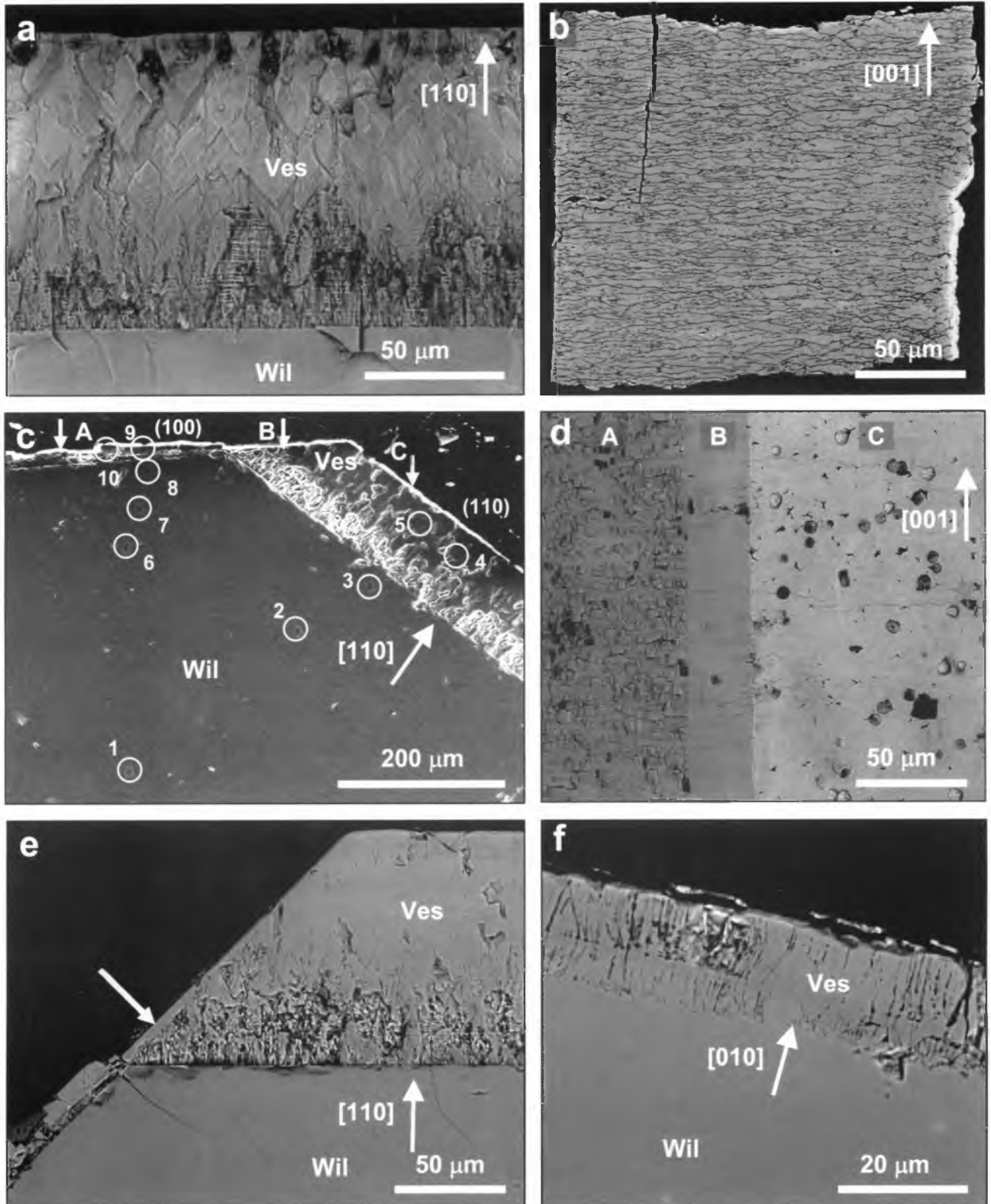
Tabela 7. Skład chemiczny drobnych, rozszczepionych kryształów i sferolitów Si-deficytowego wezuwianu, strefowego hydrogranatu oraz chlorytu na podstawie badań mikrosondowych [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	32,83	33,30	33,08	34,04	34,35	32,76	33,92	33,65	34,19	31,08	34,46	36,15	33,39	27,36	29,92	28,85
TiO ₂	0,49	0,55	0,49	0,72	0,80	0,47	0,57	0,47	0,85	0,47	1,95	n.d.	2,37	n.d.	n.d.	0,05
ZrO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	0,08	0,08	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.m.	n.m.
B ₂ O ₃	1,95	2,07	2,53	1,68	1,73	2,56	2,26	2,28	1,88	n.d.	n.d.	n.m.	n.m.	n.d.	n.m.	n.m.
Al ₂ O ₃	14,56	14,70	15,25	13,83	13,43	14,45	13,57	14,25	13,88	15,89	5,16	21,96	8,39	23,93	22,06	20,47
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,02	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	0,04	0,02	0,10	n.d.	0,02	n.d.
MgO	3,91	3,90	3,73	4,19	4,21	3,87	4,18	4,14	3,97	1,02	0,81	0,28	0,60	31,03	31,27	25,74
CaO	36,56	36,65	36,75	36,62	36,14	36,01	36,27	36,36	36,11	38,02	35,06	38,15	35,77	0,03	0,09	n.d.
MnO	0,68	0,43	0,70	0,40	0,41	0,57	0,49	0,49	0,43	0,16	0,05	0,28	0,03	0,56	0,40	0,44
Fe ₂ O ₃	4,15	3,98	3,65	4,59	4,79	4,28	4,73	4,37	4,43	7,62	21,13	2,19	17,14			
FeO														2,40	3,09	11,55
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	n.d.	n.d.
F	0,37	0,29	0,34	0,25	0,23	0,36	0,24	0,28	0,33	0,23	n.d.	n.m.	n.m.	n.d.	n.m.	n.m.
Cl	0,01	0,32	0,20	0,37	0,43	0,05	0,03	0,16	0,36	0,09	n.d.	n.m.	n.m.	0,02	n.m.	n.m.
H ₂ O	3,82	3,53	3,24	3,40	2,80	2,88	2,93	2,98	2,67	6,10	1,90	2,56	2,78	12,70	12,8	12,60
-O=F+Cl	0,16	0,19	0,19	0,19	0,19	0,16	0,11	0,15	0,22	0,12						
Total	99,18	99,53	99,79	99,90	99,15	98,17	99,07	99,30	98,98	100,69	100,59	101,59	100,57	98,16	99,65	99,71
	Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano 19Ca										Obliczono na 3Ca na 10 kationów					
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	18,98	19	3	3	3	3			0,01
Na								0,02								0,03
Ti ⁴⁺	0,18	0,20	0,18	0,26	0,29	0,17	0,21	0,17	0,32	0,03	0,12		0,14			
Zr						0,01		0,02								
Al	8,33	8,38	8,68	7,90	7,77	8,39	7,82	8,18	8,03	1,38	0,49	1,83	0,77	2,7	2,46	2,38
Cr					0,01	0,01							0,01			
Mg	2,83	2,81	2,69	3,03	3,08	2,84	3,04	3,00	2,90	0,11	0,10	0,03	0,07	4,42	4,42	3,78
Mn ²⁺	0,28	0,18	0,29	0,16	0,17	0,24	0,20	0,20	0,18	0,01		0,02		0,05	0,03	0,04
Fe ³⁺	1,52	1,45	1,33	1,67	1,77	1,58	1,74	1,60	1,64	0,42	1,27	0,12	1,01			
Fe ²⁺														0,19	0,24	0,95
Y	13,13	13,02	13,16	13,02	13,09	13,25	13,01	13,16	13,09	1,95	1,98	2	2			
Si/Z	15,93	16,11	15,97	16,49	16,86	16,14	16,58	16,39	16,79	2,29	2,76	2,65	2,62	2,62	2,83	2,84
Al												0,07				
B	1,64	1,73	2,10	1,40	1,47	2,18	1,9	1,92	1,60							
H	12,36	11,39	10,43	10,99	9,17	9,46	9,55	9,68	8,75	3,00	1,01	1,25	1,45	8,10	8,10	8,08
F	0,56	0,44	0,52	0,39	0,36	0,56	0,37	0,43	0,52	0,05						
Cl	0,01	0,26	0,17	0,30	0,35	0,04	0,03	0,13	0,30	0,01						

Punkty analiz na rys. 20: 1–9 – Si-deficytowy wezuwian, 10–13 – hydrogranaty; 14–16 – chloryt. Fe całkowite jako Fe₂O₃ lub FeO (chloryt), H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.



Rys. 22. Rozkład pierwiastków w zonalnym hydrogranacie i bipiramidalnym wezuwianie pokazanym na rys. 21a w rentgenowskim promieniowaniu charakterystycznym



Rys. 23. Morfologia późnej strefy wezuwianowej na kryształach wiluitu:

a – powierzchnia przełamu kryształu subrównoległa do (001), dobrze widoczna tyczkowata, mikroblokowa budowa strefy wezuwianu ze spłaszczonymi blokami pokrytymi powierzchniami indukcyjnymi, *BSE, LV, 0,3 Torr*; b – w przekroju (110) dobrze widać, że bloki strefy wezuwianowej są spłaszczone według [001], *BSE, HV*; c – różna grubość późnej strefy wezuwianu regenerującej ściany (100) i (110) wiluitu; kółkami zaznaczono kraterki wypalone podczas analizy mikrosondowej, obok kółek numeru analizy, litery i strzałki wskazują zaś na fragmenty kryształu różniące się mikroreliefem, *SE, HV*; d – mikrorelief różnych ścian i ich fragmentów: A – ściana (100), parkietowy relief z elementami rozszczępienia ściany, B – ściana (100), skrajna pionowa strefa będąca boczną ścianą strefy regeneracyjnej na (110), C – równa powierzchnia ściany (110) z drobnymi wrostkami kryształów {211} Fe-grossularu, *BSE, LV, 0,3 Torr*; e – cienka zwarta strefa regeneracji ściany (110) (strzałka), powiększony fragment rys. 23c, *BSE, HV*; f – tyczkowy charakter późnej strefy (100), *BSE, HV*

Przeanalizowano składy chemiczne sektorów wzrostu $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ i $\langle 110 \rangle$ w krótkosłupowych kryształach wiluitu o pinakoidalnym habitusie z przeważającą formą $\{001\}$, które okazały się stosunkowo jednorodne (tab. 8). W tych samych kryształach przeanalizowane zostały późne strefy wezuwianu na ścianach (110) (tab. 8).

którego analizy na AFM-diagramie znajdują się w polu Al-wezuwianu (rys. 24). Składy późnej Si-deficytowej strefy wezuwianu bipiramidalnego zmieniają się od Al-wezuwianu do Mg-wezuwianu z anomalnie wysokimi zawartościami Fe (rys. 24, tab. 9, 10).

Kryształy wiluitu typu bipiramidalnego cha-

Tabela 8. Dane badań mikrosondowych pinakoidalnego wiluitu z późną strefą Si-deficytowego wezuwianu (110) [% wag.]

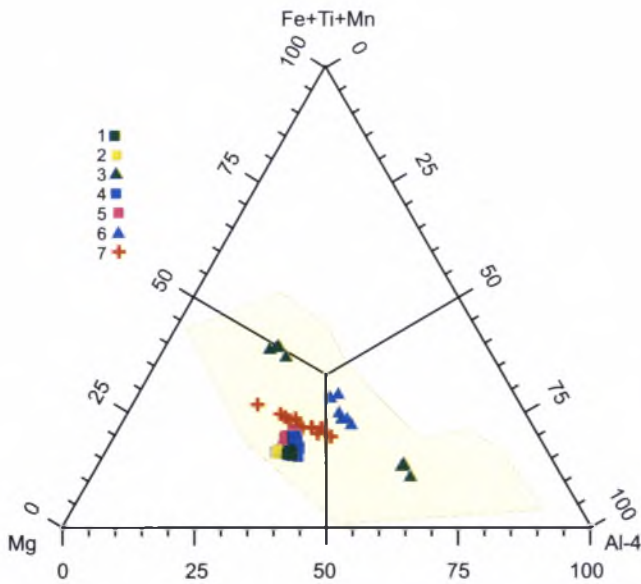
	100($\Sigma 8$)* (s.d.)	001($\Sigma 6$)* (s.d.)	110B($\Sigma 6$)** (s.d.)
SiO ₂	35,33 (0,15)	35,44 (0,20)	34,21 (0,68)
SO ₃	n.d.	0,17 (0,02)	0,03 (0,03)
TiO ₂	0,23 (0,03)	0,29 (0,02)	0,10 (0,10)
B ₂ O ₃	4,91 (0,24)	4,70 (0,24)	1,61 (0,12)
Al ₂ O ₃	12,62 (0,08)	12,17 (0,04)	13,28 (0,42)
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,01
Fe ₂ O ₃	3,20 (0,12)	3,16 (0,07)	5,82 (0,57)
FeO	0,68	0,67	
MgO	6,36 (0,08)	6,65 (0,03)	4,25 (0,09)
CaO	35,34 (0,16)	35,22 (0,14)	35,99 (0,19)
MnO	0,04 (0,04)	0,04 (0,02)	0,35 (0,08)
Na ₂ O	0,01 (0,01)	0,01 (0,015)	n.d.
La ₂ O ₃	0,04 (0,04)	0,19 (0,06)	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,13 (0,04)	0,32 (0,05)	n.d.
F	0,22 (0,04)	0,19 (0,07)	0,35 (0,11)
Cl	0,01	0,01	0,36 (0,22)
H ₂ O			2,81 (0,41)
-O=F+Cl	0,09	0,08	0,23
Total	99,03	99,15	98,94
Obliczono na 79* lub 78**(O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Ce+Na)			
Ca ⁺²	18,93	18,90	19,00
La ⁺³	0,01	0,03	
Ce ⁺³	0,02	0,06	
Na ⁺¹	0,01	0,01	
X	18,97	19,00	19,00
Ti ⁺⁴	0,09	0,11	0,04
Al	7,43	7,18	7,71
Fe ³⁺	1,20	1,19	2,16
Fe ²⁺	0,29	0,28	
Mg	4,74	4,97	3,12
Mn ²⁺	0,02	0,02	0,15
Y	13,77	13,75	13,18
Si ⁺⁴ /Z	17,66	17,75	16,86
S ⁶⁺		0,08	0,01
B	4,24	4,06	1,37
F	0,35	0,30	0,54
Cl	0,01	0,01	0,30
OH			9,25

Cr, Sr, Th, U, K, Cu, Zr, P, Zn – poniżej limitu wykrywalności na mikrosondzie, * stosunek Fe²⁺/Fe³⁺ obliczono na podstawie badań mössbauerowskich, ** Fe całkowite jako Fe₂O₃, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, s.d. – odchylenie standardowe.

Zbadano także skład dwóch długosłupowych kryształów wiluitu z rozwiniętymi ścianami $\{101\}$ (typ bipiramidalny) w przekrojach równoległych i prostopadłych do Z (tab. 9, 10). Wszystkie składy wiluitów trafiają w pole Mg-wezuwianu (rys. 24).

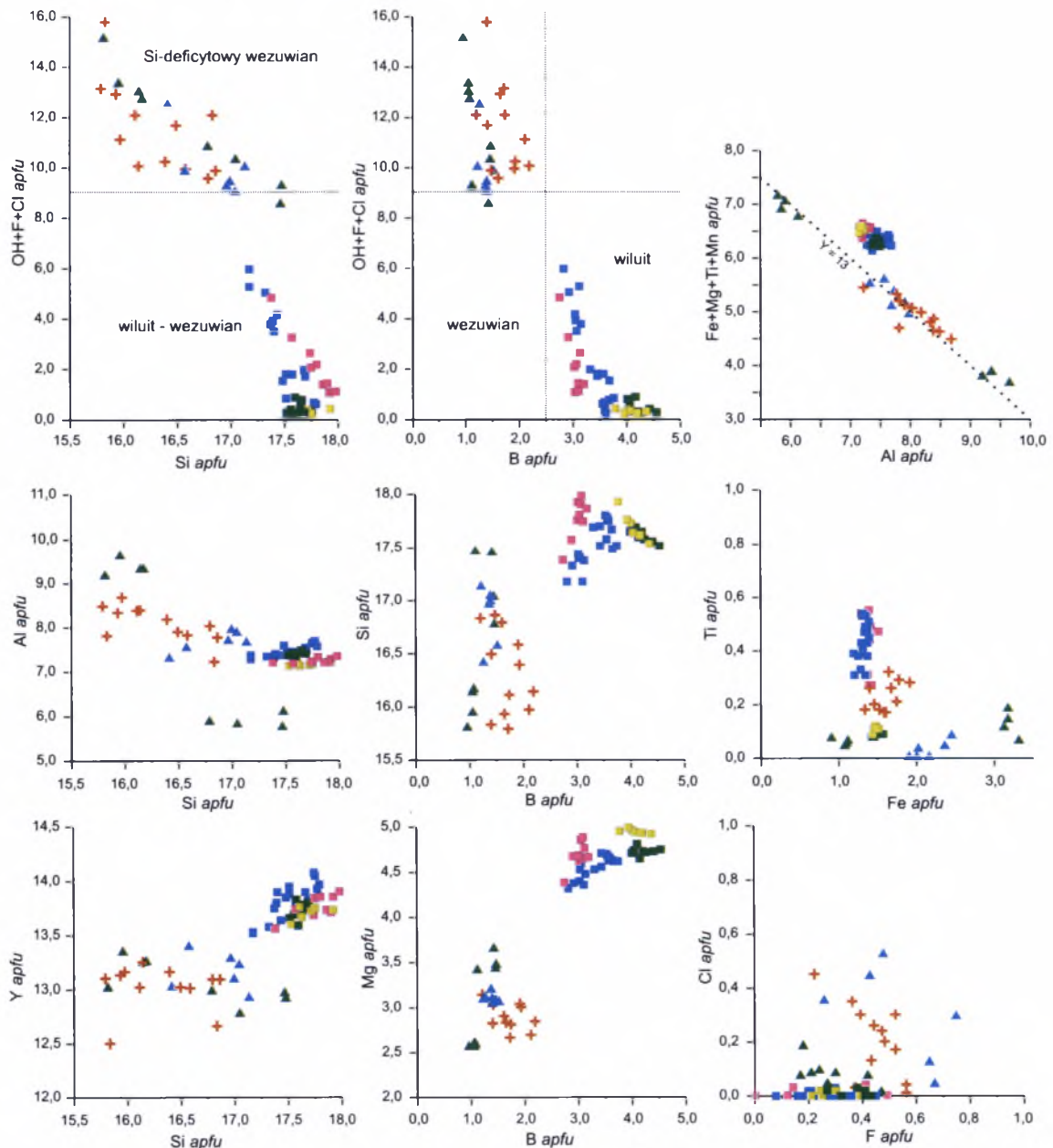
Na pinakoidalnym wiluicie późna strefa prezentowana jest przez Si-deficytowy wezuwian,

rakteryzują się znacznymi wahaniami zawartości Si, OH i Ti (tab. 9, 10, rys. 24, 25). W przypadku wiluitów typu pinakoidalnego o bardziej stabilnym składzie w obydwu zbadanych sektorach nie ma korelacji pomiędzy Mg i B, ale obserwuje się wyraźną negatywną korelację pomiędzy Si i B, co może wskazywać na wchodzenie B, zamiast Si, w Z-tetraedry (rys. 25).



Rys. 24. Punkty analiz wezuwianów i wiluitów ze skał chlorytowych centralnej części odsłonięcia „Brzeg wiluisty” („Dajka”) na AFM-diagramie:

1-3 – kryształ pinakoidalny: 1 – wiluit, sektor <001>, 2 – wiluit, sektor <100>, 3 – Si-deficytowy wezuwian, strefa (110); 4-6 – bipiramidalny kryształ: 4 – wiluit, sektor <001>, 5 – wiluit, sektor <100>, 6 – Si-deficytowy wezuwian, sektory <100> i <110>; 7 – sferolity i pojedyncze kryształy bipiramidalnego Si-deficytowego wezuwianu



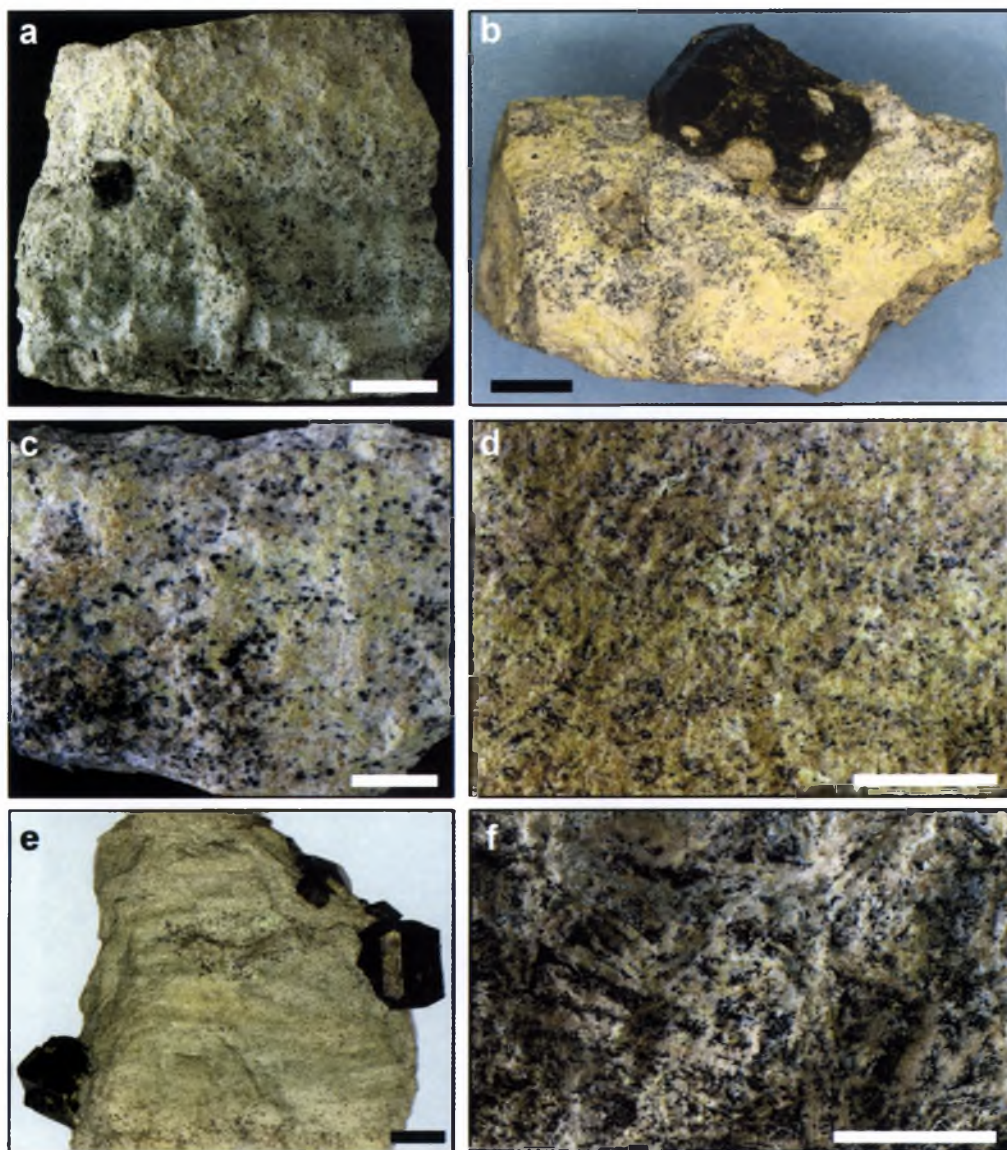
Rys. 25. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu ze skał chlorytowych odsłonięcia „Dajka” na wybranych wykresach
Oznaczenia jak na rys. 24

Drobne kryształy Si-deficytowego wezuwianu zrastają się z kryształami i sferolitami hydrogranatu. Z charakteru granic między granatem i wezuwianem oraz granatem i chlorytem można wnioskować, że hibschyt, chloryt i Si-deficytowy wezuwian krystalizowały jednocześnie (rys. 21a, b, d.). Si-deficytowy wezuwian ma wyraźną budowę sektorową, którą podkreśla rozmieszczenie Cl (rys. 22, tab. 7).

Wszystkie późne wezuwiany odsłonięcia „Dajka” zaliczane są do Si-deficytowych wezuwianów (~16 *apfu*) o wysokiej zawartości Mg i Fe, co określa ich miejsce na AFM-diagramie w polu Mg-wezuwianów (rys. 24, 25, tab. 7).

3.2.1.3. Odsłonięcie „Prawy kontakt”

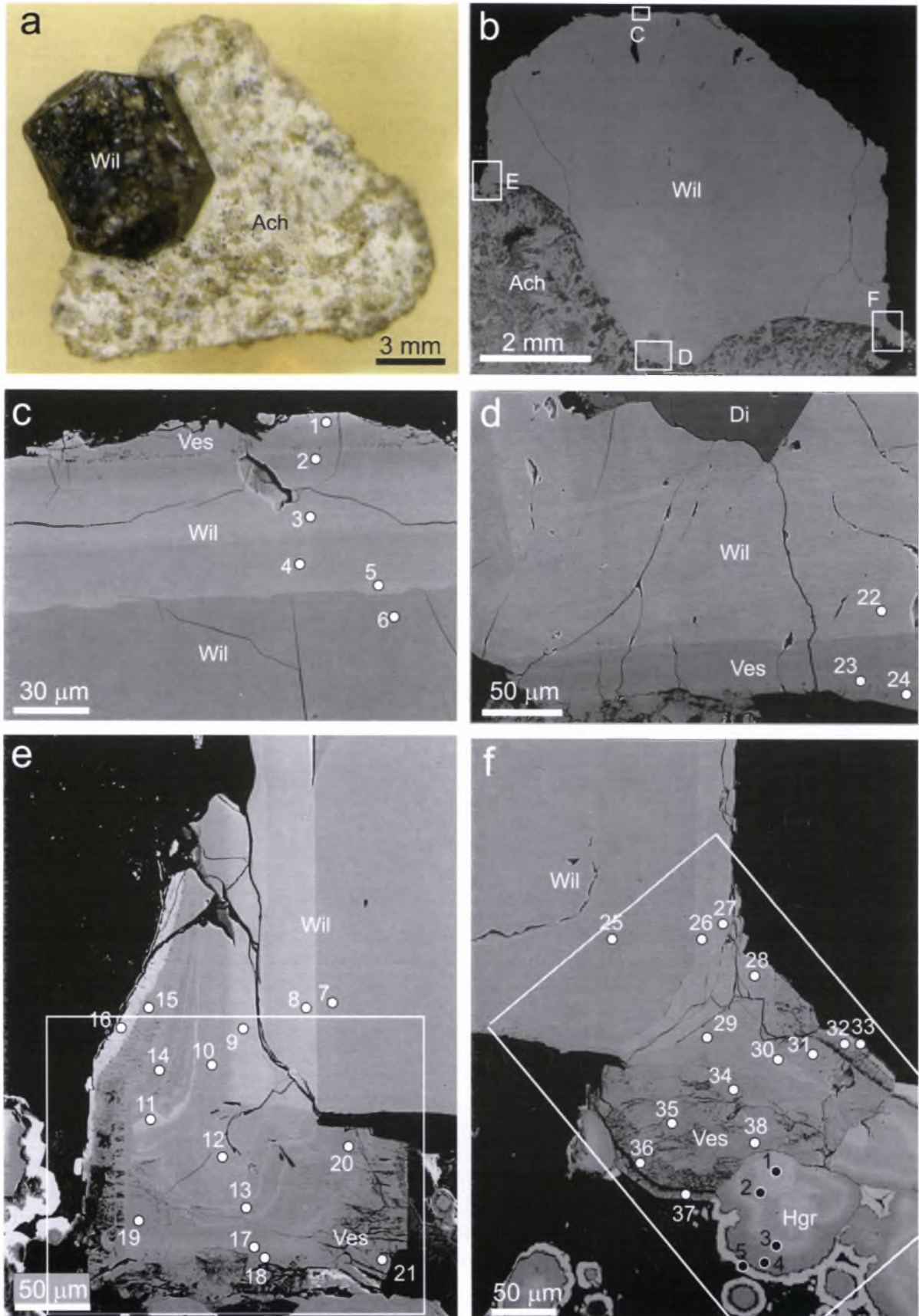
Skały z prawej części odsłonięcia „Brzeg wiluitowy” (rys. 11) charakteryzuje duża różnorodność składu petrograficznego. Tworzą one strefową serię różnobarwnych warstw serpentynitów, rodingitoidów, skał chlorytowych, granatowych i diopsydowych (fassaitowych) o miąższości od kilku do kilkudziesięciu centymetrów (rys. 26). We wszystkich typach skał minerały grupy serpentynu, granatu i wezuwianu stanowią masę podstawową skały, nierzadko tworząc odmiany pośrednie – serpentynity-rodingitoidy (rys. 26b–d). W warstwach, przeważnie serpentynito-



Rys. 26. Rodingitopodobne skały i serpentynity prawego kontaktu odsłonięcia „Brzeg wiluitowy”:

a – przekrój oddzielnej masywnej warstwy skały utworzonej przez kolejne strefy niebieskawego i zielonkawoszarego serpentynitu oraz żółtawego rodingitoidu; na granicy serpentynitu i rodingitoidu widoczny jest kryształ wiluitu; b – żółtoróżowy rodingitoid wezuwianowy z wiluitem; c – różowożółty serpentynit-rodingitoid z metakryształami czarnego Ti-granatu; d – rodingitoid z różowym serpentynem i cieniowymi pseudomorfozami wezuwianu po melilicie (żółte ksenomorficzne skupienia) i achtarandytu po wadalicie (jasnożółte matowe plamki); e – jasny, bardzo porowaty strefowy serpentynit z kryształami wiluitu; f – różowy serpentynit-rodingitoid z hydrogrossularowymi płytkowymi pseudomorfozami po minerale z grupy melilitu; między płytkami obserwuje się niebieskawy serpentyn, czarne skupienia – tlenki-wodorotlenki Mn i Fe. Skala – 1 cm

wych, minerały serpentynu zabarwione są na zielono, szaro i niebieskawo, tymczasem w serpentynitach-rodingitoidach i rodingitoidach przeważają serpentyny w odcieniach różowych (rys. 26). We wszystkich typach skał obserwuje się chlorytowo-hydrogrossularowe pseudomorfozy achtarandytu i kryształy wiluitu (rys. 26a, b, e, 27). W oddzielnym płytowym fragmencie warstwy skały zmiany facjalne wyrażone są przez pojawienie się drobnych soczewek wzbogaconych w grossular {110}. W kierunku prostopadłym do warstwowania obserwuje się stopniowe przejście od serpentynitu do rodingitoidu (rys. 26a). Zarówno w serpentynitach, jak i w rodingitoidach notuje się pseudomorfozy płytkowe (często cieniowe) po melilicie (rys. 26d, f).

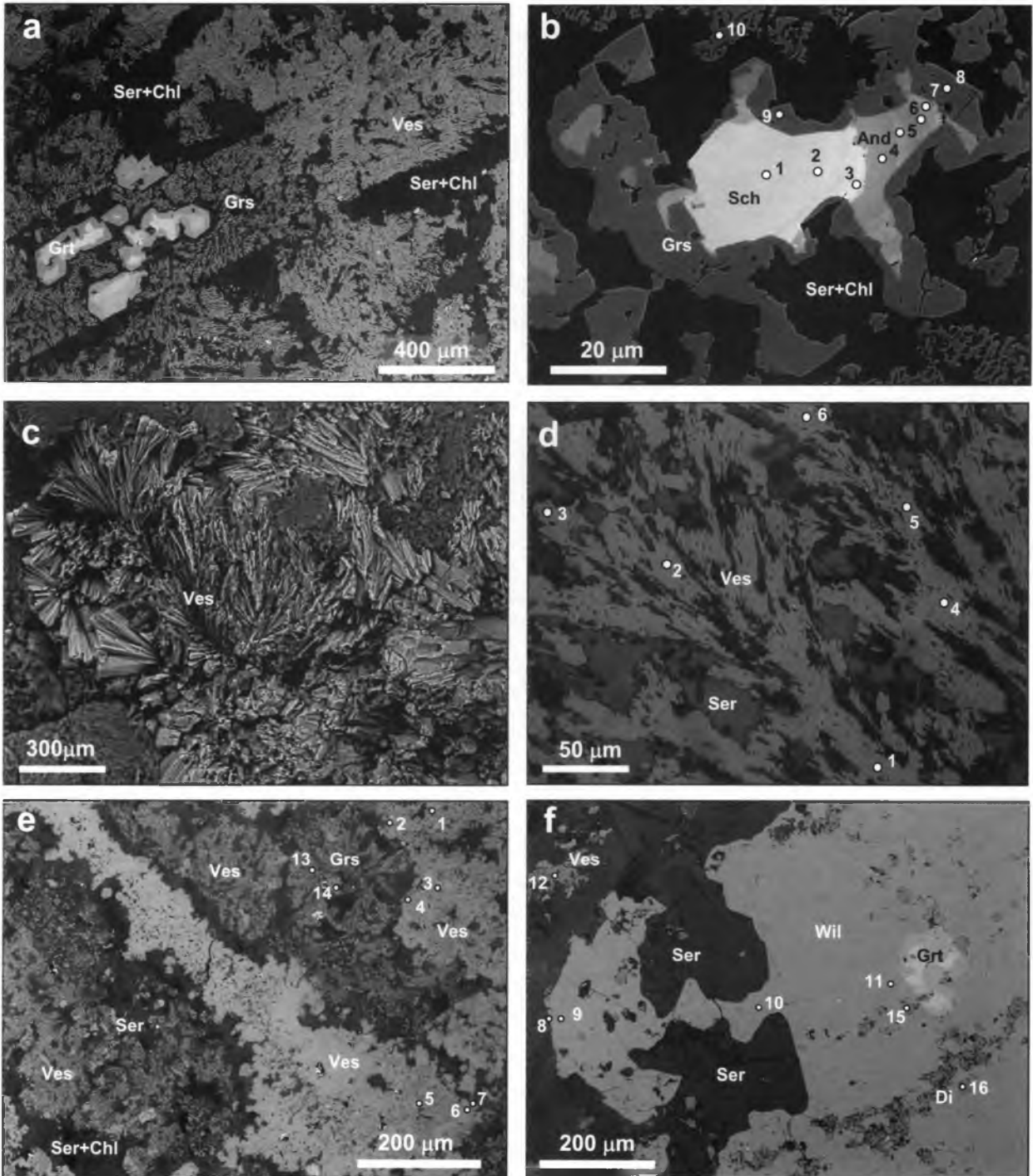


Rys. 27. Zrosty wiluitu i achtarandytu pochodzące z serpentynitu wzbogaconego w diopsyd fassaitowy, chloryt i granat:

a – widok ogólny zrostu wiluitu $\{100\} + \{110\} + \{001\} + \{101\}$ i achtarandytu $\{112\} + \{11\bar{2}\}$; b – przekrój kryształu wiluitu subrównoległy do Z; ramkami zaznaczono fragmenty powiększone na rys. 27c–f, GSE, E, 1,2 Torr; c – sektor $\langle 001 \rangle$, idiomorficzny brzeg kryształu; d – sektor $\langle 001 \rangle$, indukcyjna granica z achtarandytem; e, f – wyrostki szkieletowe na krawędzi $(100):(001)$; ramki wyznaczają fragmenty obszarów skanowania w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim. BSE, HV; punkty analiz: białe – wezuwian i wiluit, czarne – granat

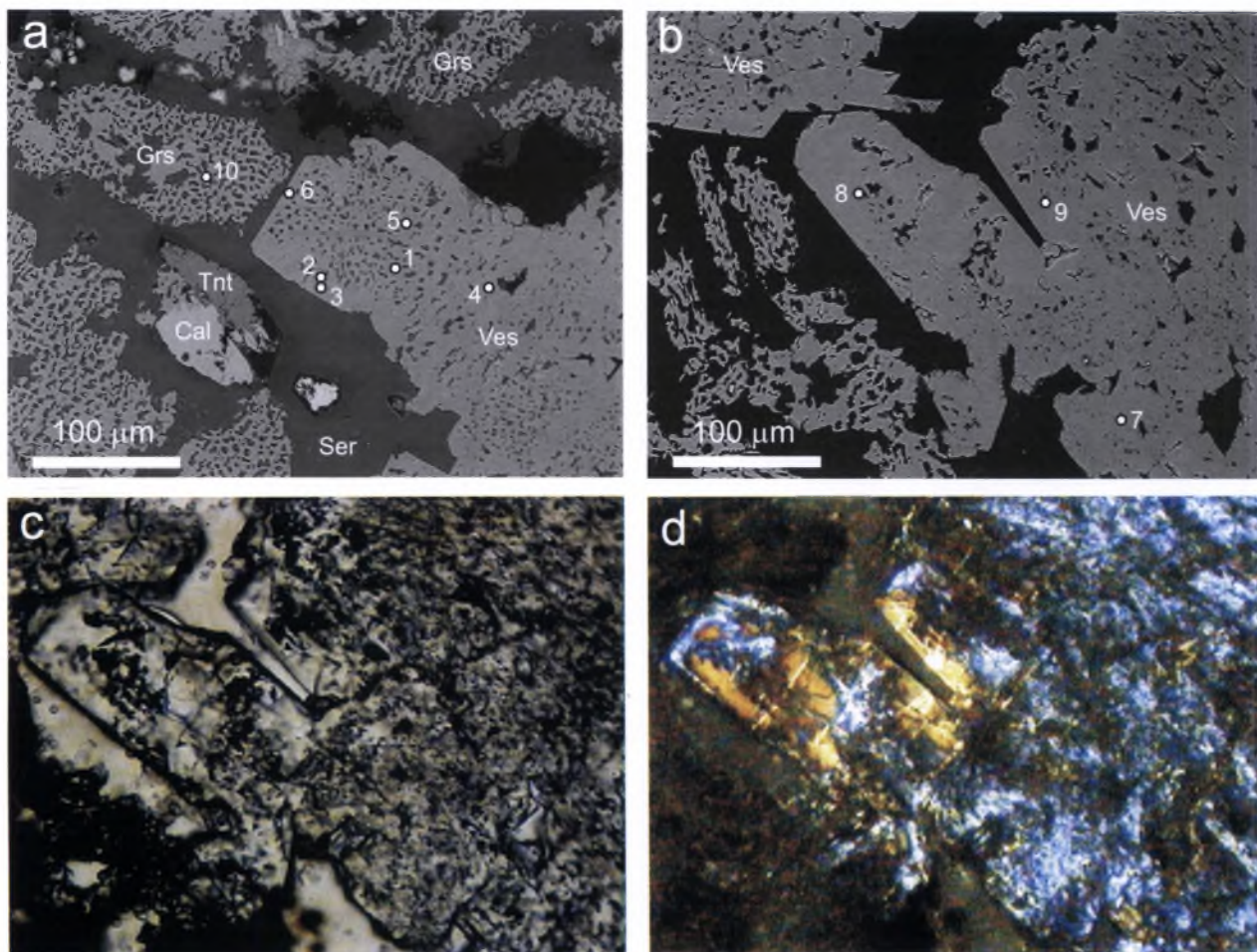
Podobnie jak w rodingitopodobnych skałach „Lewego kontaktu”, w zwartych rodingitoidach i serpentynitach-rodingitoidach „Prawego kontaktu” pseudomorfozy płytkowe utworzone są przez symplektytopodobne agregaty grossularu, wezuwianu i serpentynu (rys. 28a). Przestrzeń między pseudomorfozami płytkowymi wypełniają minerały grupy serpentynu i chlorytu, rzadziej poja-

wiają się dendrytoidowe oraz niesymplektytowe agregaty wezuwianu z elementami budowy sferolitycznej (rys. 26f). Symplektyty wezuwianu są bardziej masywne w porównaniu z symplektytami granatu (rys. 28a, 29a). W różowych serpentynitach-rodingitoidach grossular-hydrogrossular jest minerałem głównym tworzącym pseudomorfozy płytkowe (rys. 26f).



Rys. 28. Minerale grupy wezuwianu i granatu w skałach „Prawego kontaktu”:

a – płytkowe symplektytopodobne pseudomorfozy grossularu i wezuwianu po melilicie z wrostkami strefowego granatu w rodingitoidzie, często jądra granatów reprezentowane są przez Zr-schorlomit (b), zaznaczono punkty analiz mikrosondowych, BSE, HV; c, d – dendrytoidy wezuwianu znajdujące się w serpentynie pomiędzy pseudomorfozami płytkowymi granatu i wezuwianu po melilicie: c – dendrytoid na przełamie, BSE, LV, 0,3 Torr, d – światło odbite, zaznaczono punkty analiz mikrosondowych; e, f – rodingitoid wezuwianowy, pokazano punkty analiz mikrosondowych, BSE, HV; e – masa podstawowa skały składająca się z symplektytów wezuwianowych, między którymi przestrzeń wypełnia serpentyn i chloryt, w ilościach podrzędnych występują symplektyty hydrogranatowe oraz wezuwian niesymplektytowy; f – kryształy wiluitu z wrostkami szkieletowymi z cienką późną strefą wezuwianu, wewnątrz wiluitu obecne są wrostki Al-diopsydu i niejednorodnego Ti-Zr-granatu



Rys. 29. Symplektyty wezuwianu i grossularu w rodingitoidzie-serpentyńczie:

a, b – zaznaczono punkty analiz mikrosondowych, BSE, HV; c, d – światło przechodzące, I nikol (c) i nikole skrzyżowane (d), anomalne barwy interferencyjne charakterystyczne są dla stref wzbogaconych w Fe

We wszystkich typach skał występują strefowe granaty, często obecne jako wzrostki w wiluicie i achtarandycie. Granaty należą do szeregów izomorficznych hydrogrossular–grossular–andradyt oraz kimzeyit–schorlomit–morimotoit. W wezuwianowo-grossularowych rodingitoidach granaty są niejednorodne, tworzą ziarna z jądrami Zr-schorlomit i późnymi obwódkami utworzonymi przez hydrogrossular (rys. 28b, tab. 11). W serpentynitach wzbogaconych w Al-diopsyd, kalcyt i chloryt stwierdzono strefowe granaty z jądrami kimzeyitu i strefami brzeżnymi reprezentowanymi przez hydroandradyt (rys. 30a, tab. 12).

Diopsyd nierównomiernie rozmieszczony w skałach achtarandytowych reprezentowany jest przez strefowe niejednorodne kryształy, które zastępuje chloryt (rys. 30c–h). W jądram kryształów obserwuje się relikty diopsydu fassaitowego o anomalnie wysokich zawartościach Al (tab. 13). Wysokoglinowy piroksen spotykany jest również jako wzrostki w wiluicie i achtarandycie (rys. 28, tab. 14).

Minerałami akcesorycznymi są minerały Ti, takie jak: perowskit, anatyz, tytanit, kassit (rys. 31a, tab. 15), a także apatyt. W pojedynczych

ziarnach spotyka się monacyt, argentyt, piryt. Szeroko rozpowszechnione są tlenki-wodorotlenki Mn i Fe. Szarzielone serpentynity z „Prawego kontaktu” różnią się od serpentynitów klasycznych z zatopionego złoza większą porowatością. Pustki tworzą się w wyniku rozpuszczania i zastępowania kryształów diopsydu fassaitowego ażurowymi agregatami chlorytu i serpentynu, które zwykle są inkrustowane drobnymi kryształami nowego trygonalnego (?) minerału o niewyjaśnionej strukturze i składzie zbliżonym do wzoru $MnTi_2O_4(OH)_2 \cdot H_2O$ (rys. 32, tab. 15). Najprawdopodobniej jest to manganowy analog kassitu lub kafetytu (Krivovichev *et al.*, 2003; Grey *et al.*, 2003). Dalej minerał ten będziemy określać roboczą nazwą „Mn-kassit”.

Minerały grupy wezuwianu są reprezentowane przez metakryształy wiluitu, wchodzą także w skład pseudomorfoz o budowie symplektytowej oraz tworzą agregaty dendrytoidowe i sferolityczne w serpentynie (rys. 26–28). Rzadziej wezuwian obserwuje się w żółtych teraedrycznych hibschtowo-wezuwianowych pseudomorfozach achtarandytu z rodingitoidów wezuwianowych (Галускин, Галускина, 2001b, rys. 33).

Tabela 11. Wyniki badań mikrosondowych składu strefowego kryształu Zr-Ti-Fe-Al-granatu z granatowo-wezuwianowych rodingitoidów, EDS [% wag.]

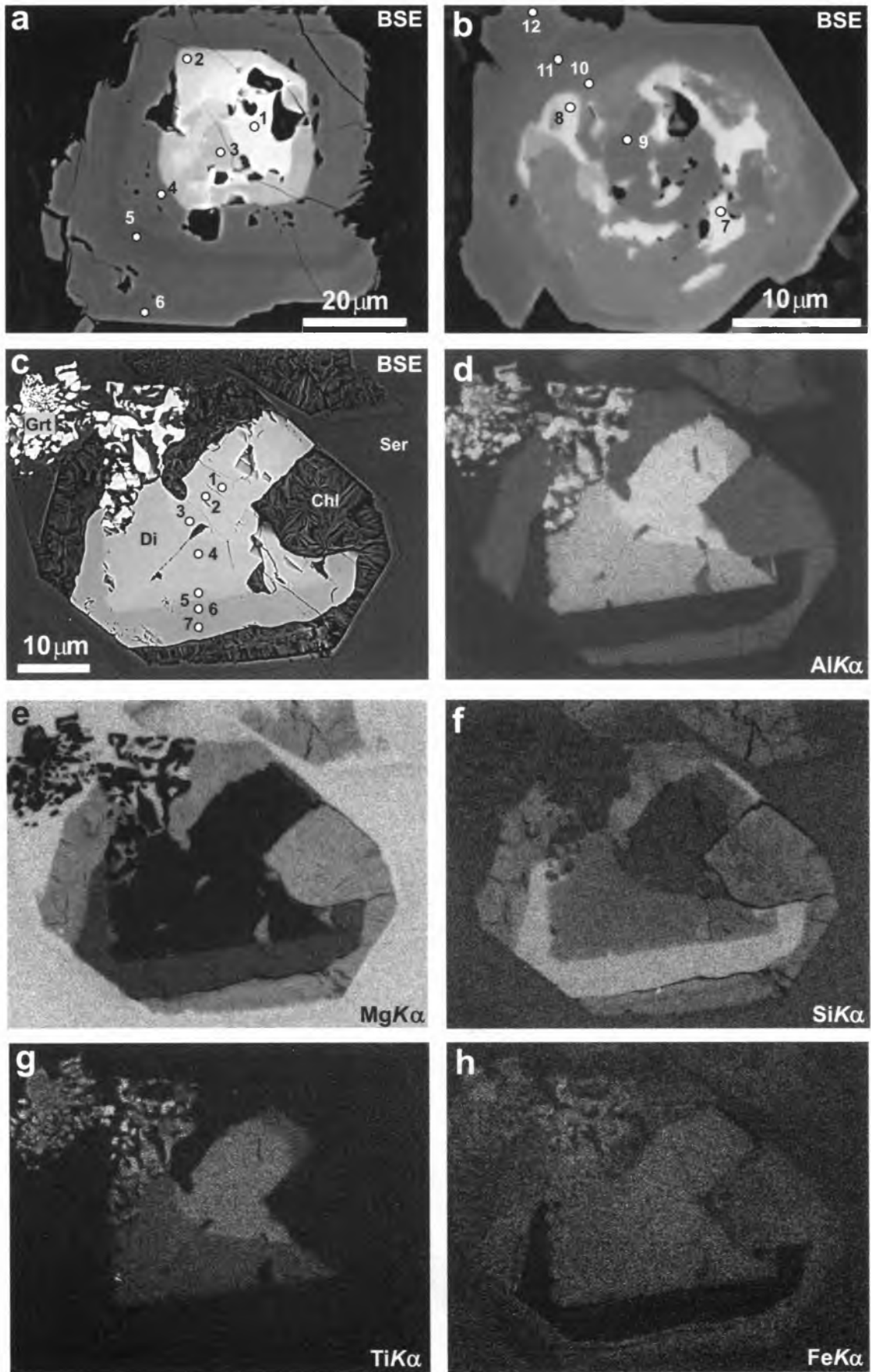
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO ₂	10,57	10,07	10,36	8,19	8,49	6,81	7,72	n.d.	n.d.	n.d.
SiO ₂	23,09	21,69	19,5	29,74	28,92	31,26	30,58	39,39	39,12	39,94
ZrO ₂	10,84	13,99	14,98	3,22	3,65	1,18	3,09	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	3,54	3,59	3,99	4,21	4,51	6,12	5,09	19,53	19,36	21,57
Cr ₂ O ₃	1,99	1,94	1,64	3,67	4,24	4,64	4,22	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	15,80	14,41	17,14	16,02	15,92	15,82	14,12	3,46	3,41	0,63
FeO	2,03	3,24	1,18	1,28	0,28	0,14	0,71			
MgO	0,50	0,49	0,35	0,73	0,88	0,83	0,89	0,73	0,50	0,11
CaO	31,64	30,59	30,86	32,95	33,12	33,21	33,59	36,84	37,02	37,35
H ₂ O								0,05	0,60	0,40
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Obliczono na 8 kationów i 12O										
Ca	3	2,95	3	2,98	3	2,94	3,01	3	3	3
Mg		0,05		0,02		0,06				
X	3	3	3	3	3	3	3,01			
Mg	0,07	0,02	0,05	0,07	0,11	0,04	0,11	0,08	0,06	0,01
Al						0,19	0,05	1,75	1,73	1,90
Zr	0,47	0,61	0,66	0,13	0,15	0,05	0,13			
Ti ⁴⁺	0,70	0,68	0,71	0,52	0,54	0,42	0,48			
Cr	0,14	0,14	0,12	0,24	0,28	0,30	0,28			
Fe ²⁺	0,15	0,24	0,09	0,09	0,02	0,01	0,05			
Fe ³⁺	0,47	0,31	0,37	0,95	0,90	0,99	0,89	0,20	0,19	0,04
Y	2	2	2	2	2	2	1,99	2,03	1,98	1,95
Si	2,05	1,95	1,77	2,51	2,44	2,59	2,55	2,99	2,96	2,99
Al	0,37	0,38	0,43	0,42	0,45	0,41	0,45			
Fe ³⁺	0,58	0,67	0,80	0,07	0,11					
Z	3	3	3	3	3	3	3	2,99	2,96	2,99
OH								0,03	0,30	0,20

Punkty analiz na rys. 28b; FeO, Fe₂O₃ i H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 12. Wyniki analiz mikrosondowych granatu strefowego z relikami kimzeyitu [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TiO ₂	8,81	10,69	10,31	0,07	1,25	0,04	8,32	8,74	0,53	7,34	0,83	2,04
SiO ₂	10,81	14,50	17,28	35,54	36,12	35,94	10,96	14,95	36,27	30,27	36,34	32,93
ZrO ₂	29,62	20,92	18,64	0,07	n.d.	n.d.	28,64	22,59	n.d.	4,90	0,05	0,97
HfO ₂	0,72	0,62	0,57	n.d.	n.d.	n.d.	0,81	0,63	n.d.	0,33	n.d.	n.d.
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,02	0,10	n.d.	n.d.	0,01	0,02	n.d.	n.d.	0,14	0,03	0,04
Al ₂ O ₃	6,89	5,98	5,48	2,17	5,93	4,22	7,05	6,43	4,18	5,28	3,63	5,34
Fe ₂ O ₃ *	13,60	15,53	14,49	26,56	20,53	24,19	14,08	15,34	24,60	15,77	24,83	21,79
FeO*	1,64	0,58	1,10				0,78	0,71		0,50		
MgO	0,16	0,41	0,76	1,13	0,86	0,70	0,16	0,29	0,60	1,61	0,71	0,90
CaO	28,40	29,70	30,04	33,17	34,28	33,90	28,50	29,53	33,78	33,09	33,83	33,47
MnO	0,04	n.d.	0,05	0,17	0,14	0,09	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	0,08	n.d.
H ₂ O*				0,22	0,53	0,30			0,15		0,15	2,47
Total	100,71	98,95	98,82	99,09	99,63	99,38	99,32	99,28	100,11	99,24	100,47	99,95
Obliczono na 8 kationów i 12O												
Ca	2,95	3,00	2,99	2,97	2,98	2,99	2,99	2,99	2,97	2,99	2,97	2,90
Mg	0,02		0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,10
Fe ²⁺	0,03											
X	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ti ⁴⁺	0,58	0,76	0,72		0,08		0,60	0,62	0,03	0,47	0,05	0,13
Zr	1,40	0,96	0,85				1,37	1,04		0,20		0,04
Hf	0,02	0,02	0,02				0,02	0,02		0,01		
Al		0,15	0,21	0,22	0,56	0,41		0,23	0,41	0,53	0,35	0,50
Fe ³⁺				1,67	1,26	1,50			1,52	0,54	1,53	1,32
Fe ²⁺		0,05	0,09					0,06		0,05		
Cr			0,01							0,01		
Mg		0,06	0,10	0,10	0,09	0,08	0,01	0,03	0,04	0,19	0,06	0,01
Mn ²⁺				0,01	0,01	0,01					0,01	
Y	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Si	1,05	1,37	1,60	2,97	2,93	2,96	1,07	1,41	2,98	2,56	2,98	2,66
Al	0,79	0,52	0,39				0,81	0,50				
Fe ³⁺	0,99	1,11	1,01				1,05	1,09		0,44		
Fe ²⁺	0,11						0,06					
Ti ⁴⁺	0,06						0,01					
Z	3	3	3	2,97	2,93	2,96	3,00	3,00	2,98	3,00	2,98	2,66
OH				0,12	0,28	0,16			0,08		0,08	1,36

* Obliczono na podstawie bilansu ładunku.



Rys. 30. Strefowe granaty i diopsydy ze skał achtarandytowych „Lewego kontaktu”:

a, b – strefowe granaty z relikami kimzeyitu ze skał „fassaitowych”, pokazano punkty analiz mikrosondowych; c–h – diopsyd fassaitowy, z późną strefą diopsydu częściowo zastąpionego przez chloryt, w serpentynie, pokazano punkty analiz mikrosondowych; d–h – mapy rozkładu pierwiastków w diopsydie w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim

Tabela 13. Wyniki badań mikrosondowych strefowego diopsydu fassaitowego regenerowanego późnym diopsydem [% wag.]

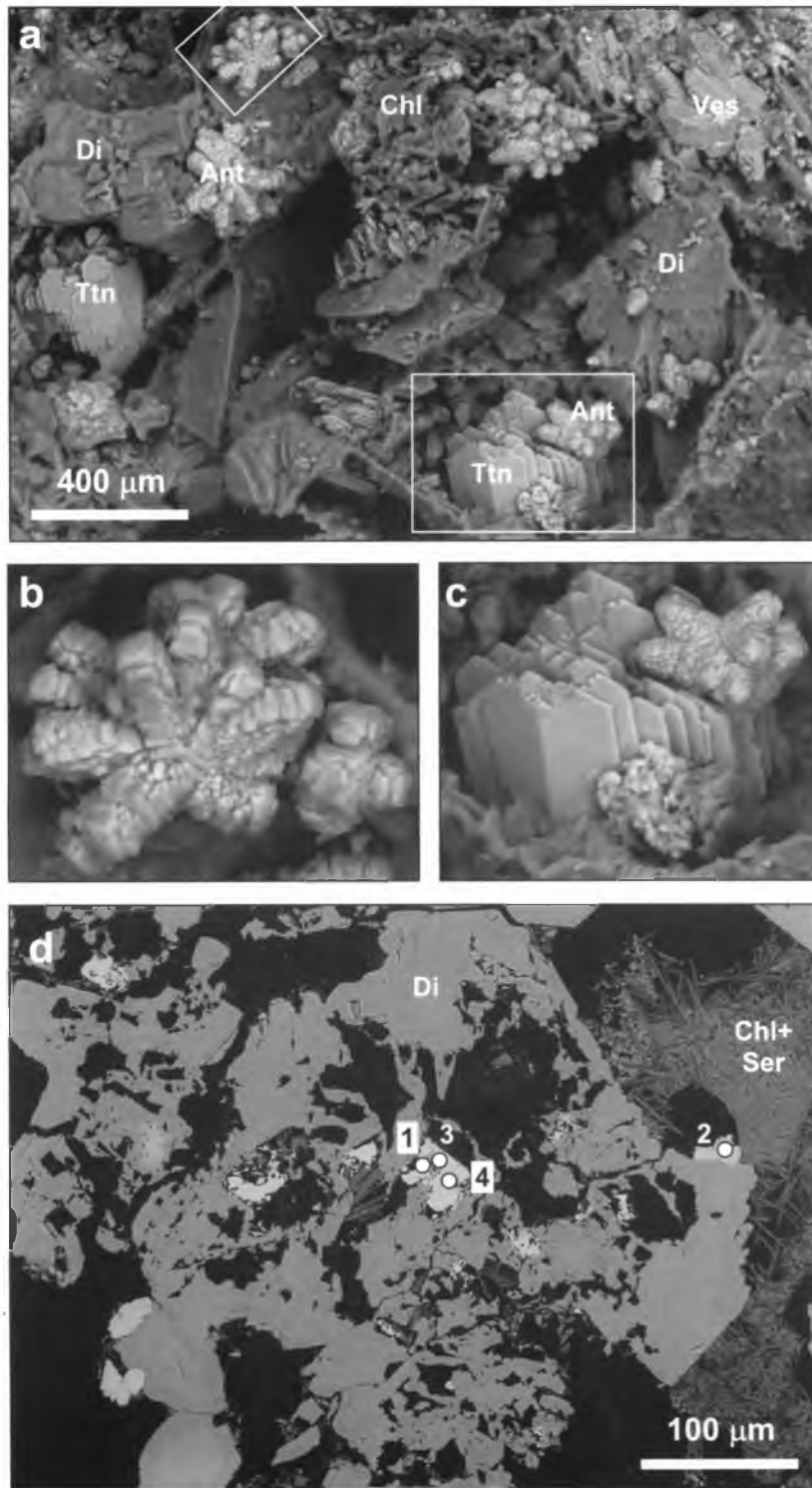
	1	2	3	4	5	6	7
TiO ₂	4,84	4,91	4,97	3,44	2,04	0,02	0,06
SiO ₂	38,30	38,51	37,92	43,13	44,04	54,21	53,85
Cr ₂ O ₃	0,06	0,04	n.d.	0,04	0,02	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	16,30	16,10	16,40	12,38	10,97	0,41	0,60
Fe ₂ O ₃	5,17	5,01	5,25	4,39	4,48	0,87	0,57
MnO	0,02	n.d.	0,05	0,04	0,06	0,37	0,27
MgO	10,33	10,38	10,07	12,17	12,50	17,49	17,39
CaO	25,24	25,27	25,04	25,38	25,51	25,90	26,04
Na ₂ O	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	n.d.	0,02
Total	100,28	100,22	99,70	100,98	99,63	99,29	98,8
Obliczono na 4 kationy							
Ca/X	1,01	1,00	1	1	1,01	1,01	1,02
Mg	0,57	0,58	0,56	0,67	0,69	0,96	0,95
Al	0,13	0,14	0,14	0,12	0,12		
Ti ⁴⁺	0,14	0,14	0,14	0,09	0,06		
Fe ³⁺	0,15	0,14	0,16	0,12	0,12	0,02	0,02
Mn ²⁺						0,01	0,01
Y	0,99	1	1	1	0,99	0,99	0,98
Si	1,42	1,43	1,42	1,58	1,64	1,98	1,97
Al	0,58	0,57	0,58	0,42	0,36	0,02	0,03
Z	2	2	2	2	2	2	2

Fe całkowite jako Fe₂O₃.

Tabela 14. Wyniki badań mikrosondowych minerałów grupy wezuwianu, hydrogrossularu i Al-diopsydu z rodinitoidów „Prawego kontaktu” [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8**	9***	10***	11***	12***	13*	14*	15**	16**
SiO ₂	37,38	37,34	37,32	37,16	36,72	37,34	37,17	37,70	35,71	35,6	35,53	37,10	39,13	38,84	41,39	37,49
SO ₃	0,09	0,22	0,42	0,28	0,06	0,54	0,31	0,19	0,04	n.d.	n.d.	0,29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TiO ₂	n.d.	n.d.	0,02	0,08	1,01	0,05	0,26	0,13	0,71	0,70	0,75	0,04	n.d.	0,16	3,10	4,88
B ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,16	0,47	3,92	3,94	3,94	0,22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	17,59	17,66	17,54	17,74	15,96	18,24	16,31	17,42	12,45	12,73	12,19	17,42	21,22	19,65	14,12	16,97
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,02	0,02	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,06
Fe ₂ O ₃	1,28	1,99	1,85	1,83	2,39	1,32	2,51	1,79	4,45	3,83	4,28	1,41	1,75	2,88	4,51	5,21
MgO	3,78	3,30	3,43	3,30	3,86	3,25	3,83	3,89	6,31	6,24	6,44	3,72	0,40	1,01	11,11	9,86
CaO	36,87	36,54	36,78	36,94	36,91	37,20	36,46	36,46	35,82	35,74	35,63	36,74	37,50	37,25	25,56	25,18
MnO	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,10	n.d.	0,11	0,04	0,03	0,06	0,07	0,08
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,01	0,04	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,04
H ₂ O	2,98	2,78	2,77	2,88	3,30	2,83	2,85	2,50	0,40	0,65	0,57	2,63	0,62	0,70		
F	0,06	0,06	0,10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	0,39	0,26	0,19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,03	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
-O=F+Cl	0,03	0,02	0,04				0,01	0,03	0,17	0,11	0,09					
Total	100,01	99,87	100,25	100,24	100,23	100,82	99,89	100,61	100,17	99,66	99,58	99,59	100,64	100,54	99,91	99,76
Ca	18,94	18,84	18,89	18,98	19	18,97	18,83	18,65	18,99	18,96	18,98	19	3	3	1,01	1,01
Na						0,03			0,01	0,04	0,02					
X	18,94	18,84	18,89	18,98	19,00	18,99	18,83	18,65	19,00	19	19	19	3	3	1,01	1,01
Ti ⁴⁺			0,01	0,03	0,37	0,02	0,10	0,05	0,26	0,26	0,28	0,01			0,09	0,14
Al	9,94	10,02	9,91	10,03	9,04	10,23	9,26	9,80	7,26	7,43	7,14	9,91	1,87	1,74	0,16	0,15
Fe ³⁺	0,46	0,72	0,67	0,66	0,86	0,47	0,91	0,64	1,66	1,43	1,60	0,51	0,10	0,16	0,13	0,15
Cr			0,01	0,01	0,01				0,01	0,01						
Mg	2,70	2,37	2,45	2,36	2,76	2,31	2,75	2,77	4,65	4,61	4,77	2,68	0,04	0,11	0,61	0,55
Mn ²⁺			0,02			0,01			0,04		0,05	0,02				
Y	13,11	13,11	13,07	13,08	13,04	13,04	13,02	13,26	13,89	13,74	13,84	13,13	2,01	2,01	0,99	0,99
Si	17,92	17,97	17,89	17,82	17,64	17,77	17,91	18,00	17,67	17,63	17,67	17,91	2,92	2,92	1,54	1,40
Al															0,46	0,60
Z	17,92	17,97	17,89	17,82	17,64	17,77	17,91	18,00	17,67	17,63	17,67	17,91	2,92	2,92	2,00	2,00
S ⁶⁺	0,03	0,08	0,15	0,10	0,02	0,19	0,11	0,07	0,02			0,10				
B							0,14	0,39	3,35	3,37	3,39	0,18				
OH	9,53	8,92	8,86	9,21	10,58	8,98	9,16	7,96	1,32	2,15	1,89	8,47	0,31	0,35		
F	0,1	0,09	0,15					0,09	0,61	0,41	0,31					
Cl							0,02	0,03			0,01					

Punkty analiz pokazane na rys. 27e, f: 1–4, 12 – symplektyty wezuwianowe; 5–7 – niesymplektytowy wezuwian (dendrytoidowy i sferolityczny); 8 – wezuwian – późna strefa na wiluicie; 9–11 – wiluit; 13, 14 – symplektyty hydrogrossularowe; 15, 16 – wzrostki Al-diopsydu w wiluicie; * obliczono na 50 kationów, ** obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 18Si, *** obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca, † obliczono na 12O i normowano na 3Ca, †† obliczono na 4 kationy; Fe całkowite jako Fe₂O₃, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.



Rys. 31. Minerale tytanu w skałach „Prawego kontaktu”:

a – widok ogólny porowatej strefy wzbogaconej w piroksen fassaitowy, w której obserwuje się zrosty gwiaździste anatazu (b) i równoległe zrosty kryształów tytanitu (c); ramką zaznaczono powiększone fragmenty; d – porowaty piroksen fassaitowy z wrostkami perowskitu (1), tytanitu (2) i kassitu (3, 4), pokazano punkty analizy mikrosondowych, BSE, a–c – LV, 0,3 Torr, d – HV

Na powierzchni żółtych pseudomorfoz znajdują się płaskie sferolityczne i szkieletowe agregaty wezuwianu oraz granatu (rys. 33b, d). W przekrojach tetraedrycznych pseudomorfoz wyróżnia się żółty futerał, mający budowę tyczkowatą, o subprostopadłej orientacji wydłużonych indywidualów wezuwianu do powierzchni (rys. 33a, c).

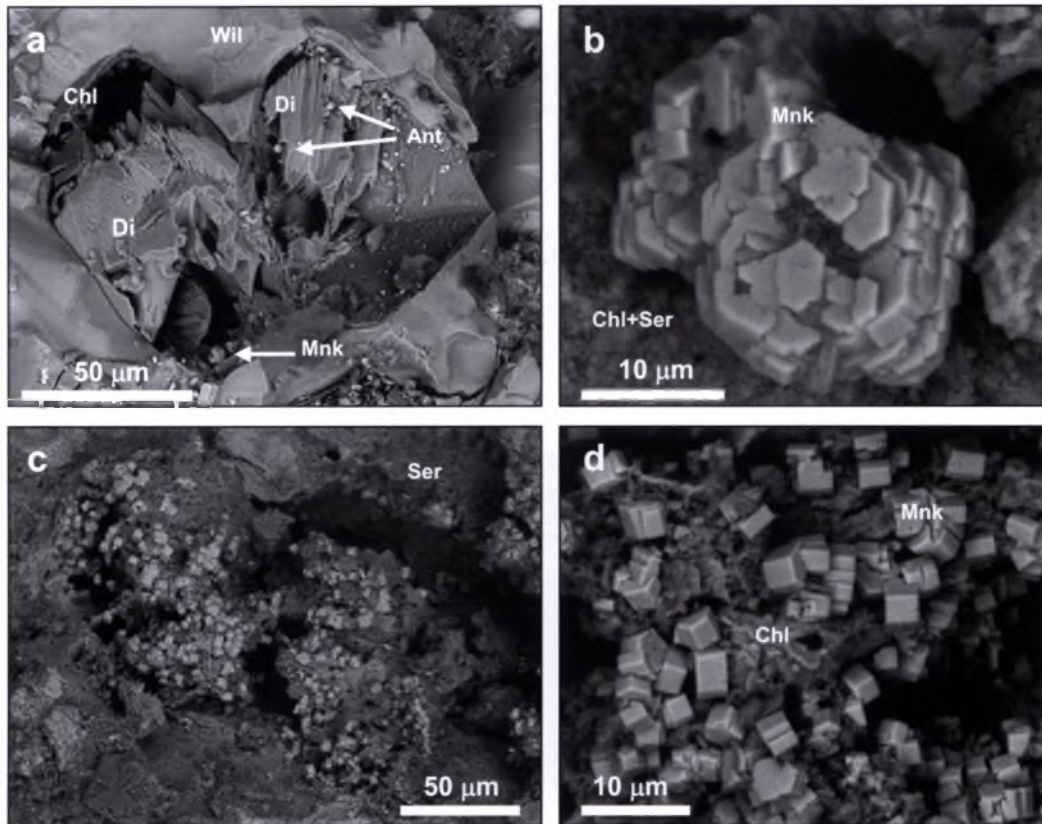
Tabela 15. Wyniki badań mikrosondowych składu minerałów tytanu znajdujących się wewnątrz korodowanego „fassaitu” [% wag.]

	1*	2**	3**	4**	5**
SiO ₂	0,25	30,23	0,28	0,18	0,50
TiO ₂	56,04	36,68	63,33	64,25	55,54
ZrO ₂	0,46	0,29	0,34	0,24	0,10
HfO ₂	0,06	0,03	0,06	0,65	n.d.
Al ₂ O ₃	n.d.	0,13	n.d.	n.d.	0,58
Cr ₂ O ₃	0,06	n.d.	0,08	0,05	n.d.
Y ₂ O ₃	0,06	n.d.	0,07	0,05	n.m.
La ₂ O ₃	0,20	n.d.	0,03	0,11	n.m.
Ce ₂ O ₃	0,07	0,20	0,30	0,23	n.m.
Fe ₂ O ₃	1,72	2,74	1,37	1,26	3,72
FeO ^X	0,51				
MgO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,35
MnO	0,03	n.d.	1,08	0,61	24,13
MnO ₂					1,96
CaO	39,14	27,19	21,74	22,14	n.d.
Na ₂ O	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.
F	0,03	0,05	0,05	0,45	n.m.
H ₂ O ^X	n.d.	0,22	10,91	10,60	13,68
-O=F	0,01	0,02	0,02	0,19	
Total	98,62	97,77	99,60	100,63	100,57
Ca	0,97	0,98	0,95	0,96	
Mn ⁺²			0,04	0,02	0,90
Fe ⁺²	0,01				
Mg					0,02
Fe ⁺³	0,02	0,02	0,01	0,02	0,08
X	1	1	1	1	1
Fe ⁺³	0,01	0,05	0,03	0,02	0,04
Ti ⁺⁴	0,97	0,92	1,95	1,96	1,85
Mn ⁺⁴					0,06
Zr	0,01	0,01	0,01		
Hf				0,01	
Si	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Al		0,01			0,03
Y	1	1	2	2	2
Si/Z		1			
F		0,01	0,01	0,06	
OH		0,06	2,99	2,87	4

Punkty analiz 1–4 pokazano na rys. 31d: 1 – perowskit, 2 – tytanit, 3, 4 – kassit; 5 – Mn-kassit; obliczono na: * 2 kationy, ** 3 kationy; ^X obliczono na podstawie bilansu ładunku.

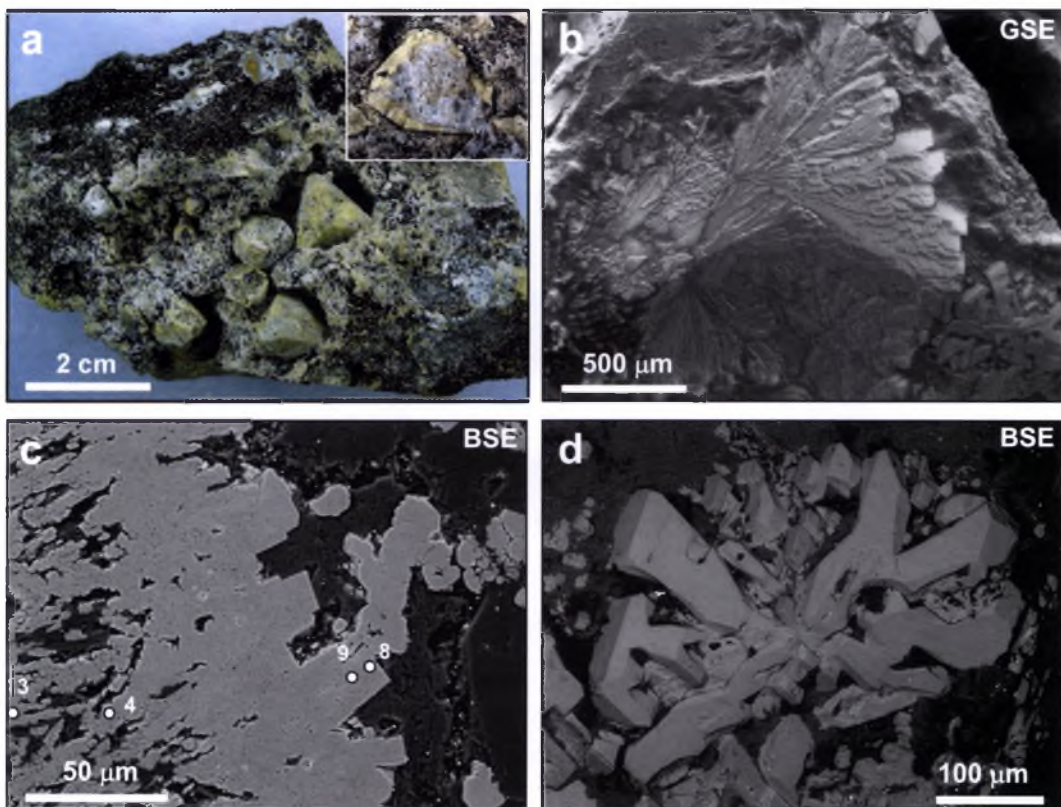
Zarówno futerał pseudomorfozy, jak i symplektyty wezuwianu z pseudomorfoz płytkowych z masy podstawowej są zbudowane z wezuwianu borowego, natomiast narosty na część wewnętrzną futerału są reprezentowane przez Si-deficytowy wezuwian borowy wzbogacony w Cl (tab. 16). Wszystkie analizy wezuwianów z żółtych pseudomorfoz

achtarandytu trafiają w pole Al-wezuwianu (rys. 34). Uwagę zwraca fakt, że większość analiz znajduje się w polu Si-deficytowych wezuwianów, jednak w tym wypadku podwyższenie zawartości grup OH jest związane nie tylko z deficytem Si, lecz także z deficytem sumy kationów Y-typu (rys. 35).



Rys. 32. Mn-kassit w serpentynitach „Prawego kontaktu”:

a – fragment kryształu wezuwianu z wrostkami częściowo rozpuszczonego wczesnego piroksenu fassaitowego regenerowanego późnym diopsydem; w pustkach znajdują się drobne zrosty Mn-kassitu i kryształy anatazu; b – morfologia rozszczepionych kryształów Mn-kassitu z pustek w wiluicie; c – pustka w miejscu wylugowanego „fassaitu” z kryształami Mn-kassitu; d – fragment rys. 32c, kryształy Mn-kassitu, *BSE, LV, 0,2–0,4 Torr*



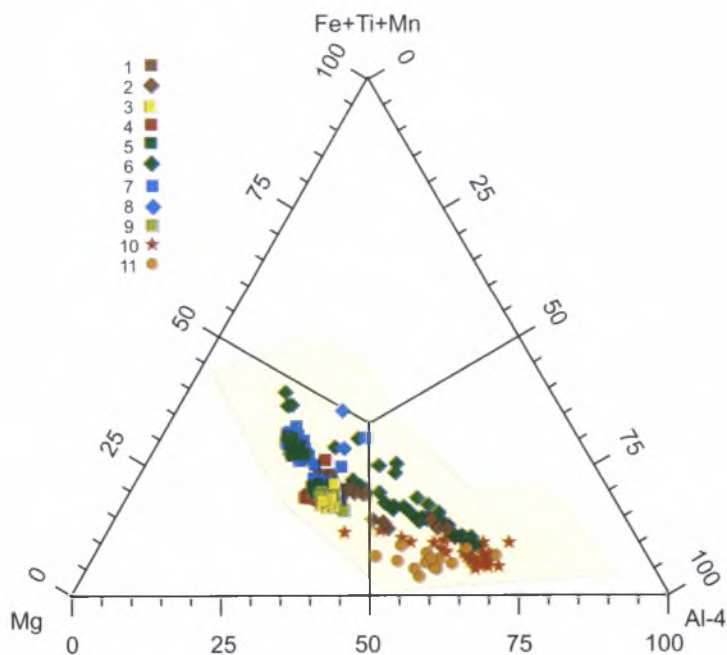
Rys. 33. Żółte pseudomorfozy achtarandytu:

a – grupa „kryształów” achtarandytu z żółtym futerałem wezuwianowym; na wcięciu, w prawym górnym rogu, przekrój pseudomorfozy z futerałem wezuwianowym i wypełnieniem hibszytowym; b – płaski sferolit wezuwianu na powierzchni achtarandytu; c – fragment wewnętrznej części wezuwianowego futerału z punktami analiz mikrosondowych; d – narastanie epitaksjalne żelazistego grossularu na powierzchnię achtarandytu

Tabela 16. Wybrane analizy mikrosondowe wezuwianu i hibschytu z żółtych pseudomorfoz achtarandytu [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11*
SiO ₂	36,63	36,45	36,37	36,69	35,97	35,94	35,46	35,15	35,81	36,64	37,43
TiO ₂	0,14	0,18	0,17	0,27	0,13	0,32	0,69	0,23	0,14	n.d.	0,83
B ₂ O ₃	0,15	0,44	0,93	0,74	0,40	0,95	1,34	1,06	1,50	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	16,37	15,62	16,43	16,14	16,18	15,99	14,89	15,82	15,80	17,67	20,34
Fe ₂ O ₃	1,24	0,89	1,03	1,21	1,05	1,17	1,48	1,27	0,57	1,84	1,39
Cr ₂ O ₃	0,06	0,04	0,05	n.d.	n.d.	0,39	0,04	0,01	0,01	n.d.	0,02
MgO	3,99	4,90	4,57	4,78	4,51	4,45	4,87	4,39	4,86	3,12	0,56
CaO	36,69	37,06	36,79	36,75	37,02	36,28	36,99	37,50	37,10	36,96	37,75
MnO	0,01	0,06	0,00	0,05	0,05	0,02	0,06	0,16	0,09	0,02	n.d.
F	0,04	0,05	0,10	0,07	0,03	0,06	0,09	0,03	0,10	0,02	0,04
Cl	0,13	0,12	0,19	0,08	0,10	0,12	0,23	0,24	0,44	0,01	n.d.
H ₂ O	3,49	3,84	2,88	2,79	3,98	2,70	3,60	4,50	3,37	3,50	2,00
-O=F+Cl	0,05	0,05	0,08	0,05	0,03	0,05	0,09	0,07	0,14	0,01	
Total	98,92	99,60	99,42	99,52	99,40	98,33	99,65	100,29	99,65	99,77	100,36
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca											
Ca ²⁺ /X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	3
Ti ⁴	0,05	0,07	0,06	0,10	0,05	0,12	0,25	0,08	0,05	0,05	0,05
Al ³	9,32	8,81	9,33	9,18	9,13	9,21	8,41	8,82	8,90	9,99	1,78
Cr ³	0,02	0,02	0,02			0,15	0,01	0,00	0,00		
Mg ²⁺	2,88	3,49	3,28	3,44	3,22	3,25	3,48	3,09	3,46	2,23	0,06
Mn ²⁺	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,06	0,04	0,01	
Fe ³⁺	0,45	0,32	0,37	0,44	0,38	0,43	0,54	0,45	0,21	0,66	0,08
Y	12,74	12,73	13,07	13,18	12,80	13,16	12,71	12,50	12,66	12,89	1,97
Si ⁴ /Z	17,71	17,44	17,53	17,71	17,23	17,57	16,99	16,62	17,12	17,58	2,78
B ³⁺	0,13	0,36	0,77	0,62	0,33	0,80	1,11	0,87	1,24		
OH ⁻	11,25	12,25	9,26	8,98	12,72	8,80	11,51	14,20	10,75	11,20	0,99
F ⁻	0,06	0,07	0,15	0,10	0,05	0,09	0,14	0,05	0,16	0,03	0,01
Cl ⁻	0,11	0,09	0,16	0,07	0,08	0,10	0,19	0,19	0,35	0,01	

1–6 – futerał pseudomorfozy, 7–9 – narosty na wewnętrznej części futerału, 10 – symplekty (pseudomorfoza po melilicie) z masy podstawowej skały, 11 – hibschyt; punkty analiz 3, 4, 8, 9 pokazano na rys. 33; * obliczono na 12(O+F) i normowano na 3Ca, Fe całkowite jako Fe₂O₃, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

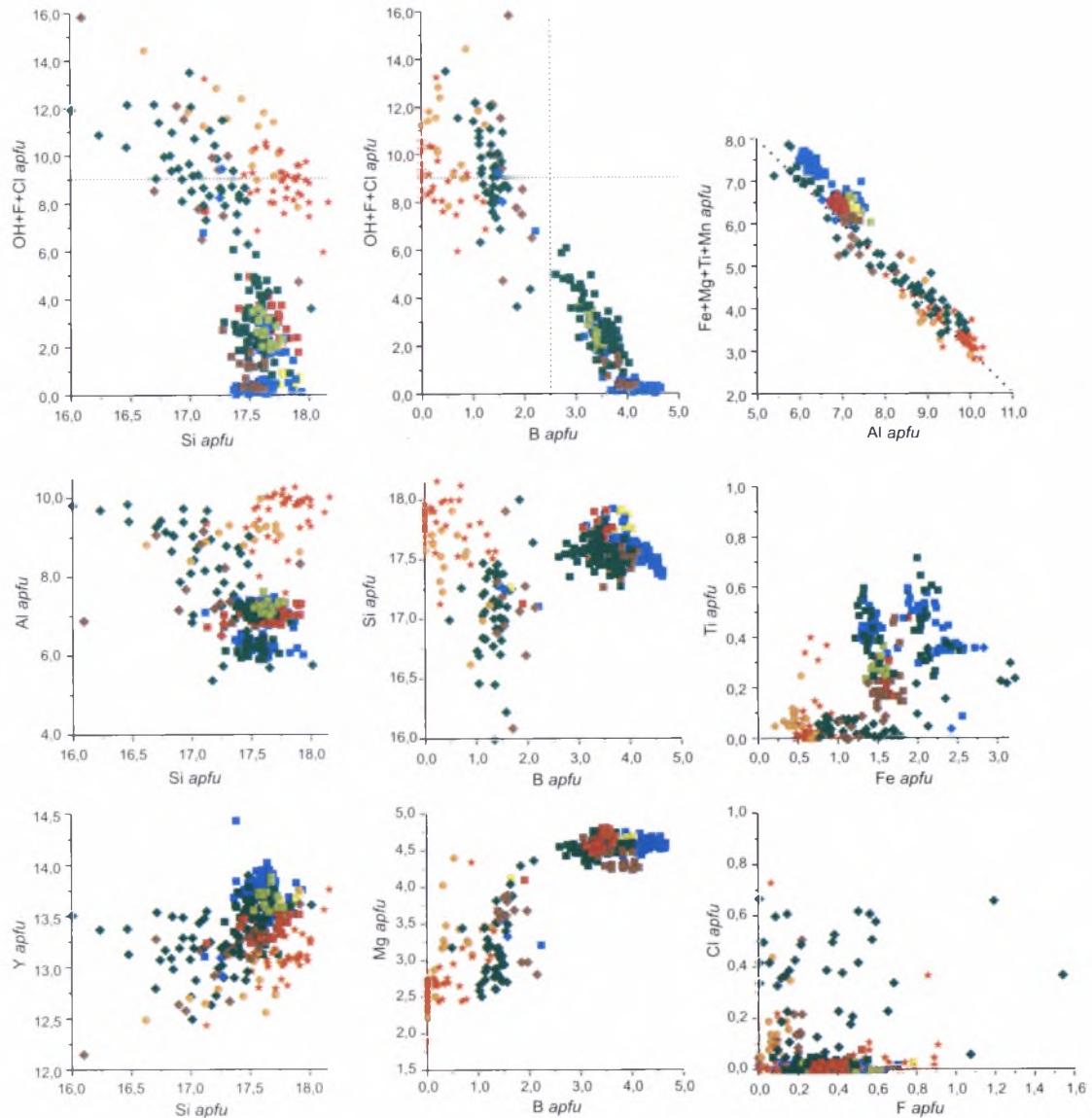


Zbadano kryształy wiluitu z rodingitoidów, serpentynitów i kalcytowych serpentynowo-chlorytowych skał wzbogaconych w piroksen fassaitowy. W skałach kalcytowych wiluit często tworzy zrosty z achtarandytem (rys. 27a). Charakter granic tych zrostów wskazuje na synchroniczną krystalizację wiluitu i achtarandytu (rys. 27b). Kryształy wiluitu z różnych typów skał wykazują strefowość według następującego schematu:

Rys. 34. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu ze skał „Prawego kontaktu” na AFM-diagramie:

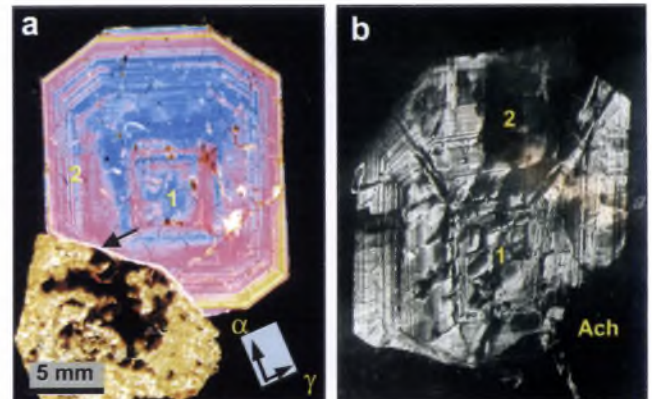
1–4 – kryształy wiluitu z serpentynitów: 1, 2 – wiluit (1) z późnymi strefami wezuwianu (2); 3, 4 – kryształ sektorowy z wrostkami Mn-kassitu: 3 – sektor <100>, 4 – <001>; 5–8 – wiluit ze skał fassaitowych: 5, 6 – zrost z achtarandytem: 5 – wiluit, 6 – wezuwian; 7, 8 – wiluit z regenerowanym kreskowaniem: 7 – wiluit, 8 – wezuwian; 9 – wiluit z rodingitoidu, 10 – symplektyty i dendrytoidy wezuwianu; 11 – wezuwian z żółtych pseudomorfoz achtarandytu

część centralna {100}+{001} jest stosunkowo jednorodna i tworzyła się wcześniej od achtarandytu, strefę brzeżną {100}+{101}+{001} cechuje strefowość oscylacyjna (rys. 27b, 36). Wąskie, późne strefy, które nie zawsze występują na kryształach wiluitu, mogą być zbudowane zarówno z bardziej żelazistego i tytanowego wiluitu, jak i z borowego wezuwianu o zmiennym składzie.



Rys. 35. Projekcja punktów analiz mineralogicznych grupy wezuwianu ze skał „Prawego kontaktu” na wybranych wykresach.
Objasnienia jak na rys. 34

Wiluity z rodingitoidów i serpentynitów mają wyrostki szkieletowe i zazwyczaj otoczkę ze zwartego serpentynu podbarwionego tlenkami-wodorotlenkami Mn (rys. 26a, b, 28f). Skład wiluitorodinitoidów i serpentynitów jest podobny; zajmują one wąskie pole na AFM-diaqramie (rys. 34). Odnotowano nieznaczne podwyższenie zawartości Al w wiluitorodinitoidach (rys. 35, tab. 14). Pinakoidalne kryształy wiluitorodinitu ze zwartego szarzielonego serpentynitu, zawierające wrostki częściowo wylugowanych kryształów diopsydu fassaitowego i Mn-kassitu, nie wykazują ostrych zmian składu w różnych sektorach narastania (rys. 34, 35, tab. 17). W sektorze $\langle 100 \rangle$ nieznacznie podwyższona jest zawartość B (rys. 35, tab. 17). W cienkich, późnych strefach B-wezuwianu podwyższone są zawartości Ti, Fe, OH, a obniżone zawartości B i Si (rys. 35, tab. 17).



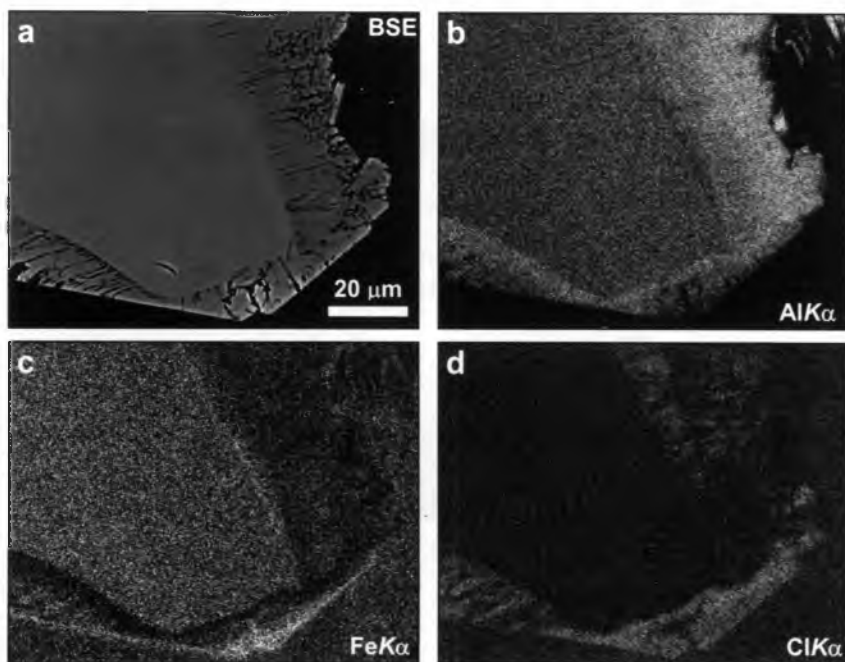
Rys. 36. Wiluit z centralną częścią reprezentowaną przez kombinację $\{100\}+\{001\}$ (1) oraz zewnętrzną częścią – $\{100\}+\{101\}+\{001\}$ ze strefowością oscylacyjną (2):

a – gruby preparat, nikole skrzyżowane; gipsówka pod kątem 30° do osi Z (Galuskina, 1998), widoczna jest nierówna granica (strzałka) między achtarandytem a wiluitem, wskazująca na synchroniczny wzrost; b – obraz, otrzymany metodą Berga-Barreta, refleksyjnej topografii rentgenowskiej, lustrzany w stosunku do obrazu na rys. 34a, refleks (440)?

Tabela 17. Wybrane analizy mikrosondowe kryształów wiluitu z serpentynitu [% wag.]

	1*	2**	3*	4**	5*	6*	7*	8*	9**	10**	11**
SiO ₂	35,74	34,68	35,57	35,51	35,39	35,05	35,13	35,31	35,24	35,56	34,99
TiO ₂	0,44	1,28	0,69	1,19	0,50	1,23	1,27	0,38	0,19	0,02	0,01
B ₂ O ₃	4,14	2,22	4,51	1,97	4,75	4,08	4,19	4,44	1,85	2,32	2,18
Al ₂ O ₃	11,77	11,56	12,11	12,28	12,00	11,63	12,02	12,23	12,75	14,41	15,38
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	0,03	n.d.	0,04	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,17	n.d.	0,15	0,07							
Fe ₂ O ₃ [†]	4,43	5,05	3,89	3,76	4,85	4,55	4,56	3,97	4,23	2,90	3,39
MgO	6,47	5,57	6,29	5,70	5,91	5,84	5,74	6,11	5,22	5,08	4,09
CaO	35,60	35,91	35,39	36,43	35,42	35,98	35,68	35,83	36,25	36,50	36,35
MnO	0,08	0,08	0,06	0,37	n.d.	n.d.	0,10	0,09	0,32	0,28	0,25
Na ₂ O	0,03	n.d.	0,02	n.d.							
H ₂ O ^{††}	0,59	2,16	0,22	2,49		1,32	0,73	0,85	2,80	2,21	2,33
F	0,20	0,33	0,17	0,19	0,26	0,24	0,24	0,24	0,13	0,14	0,06
Cl	n.d.	0,10	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	0,16	0,15
-O=F+Cl	0,08	0,16	0,07	0,09	0,11	0,10	0,10	0,10	0,08	0,09	0,06
Total	99,60	98,88	99,00	99,93	99,05	99,82	99,79	99,35	99,05	99,49	99,13
Obliczono na 79* lub 78** (O+F+Cl) i normowano na 19Ca											
Ca ²⁺	18,94	19,00	18,95	18,99	19	19	19	19	19	19	19
Na	0,03		0,02								
Ce ³⁺	0,03		0,03	0,01							
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,17	0,48	0,26	0,44	0,19	0,46	0,47	0,14	0,07	0,01	0,01
Al	6,89	6,73	7,13	7,04	7,08	6,76	7,04	7,14	7,35	8,25	8,84
Cr		0,03			0,03		0,01		0,02		
Mg	4,79	4,10	4,69	4,13	4,41	4,29	4,25	4,51	3,81	3,68	2,98
Mn ²⁺	0,03	0,03	0,03	0,15			0,04	0,04	0,13	0,12	0,10
Fe ³⁺	1,66	1,88	1,46	1,38	1,83	1,69	1,71	1,48	1,56	1,06	1,25
Y	13,53	13,25	13,56	13,14	13,54	13,20	13,52	13,31	12,93	13,12	13,17
Si/Z	17,75	17,13	17,77	17,27	17,72	17,28	17,46	17,48	17,24	17,28	17,07
B	3,55	1,89	3,89	1,65	4,11	3,47	3,59	3,79	1,56	1,95	1,84
OH ⁻	2,07	7,11	0,73	8,08		4,34	2,42	2,81	9,14	7,16	7,58
F	0,32	0,52	0,27	0,29	0,41	0,37	0,38	0,38	0,20	0,21	0,09
Cl		0,08		0,05					0,09	0,14	0,12

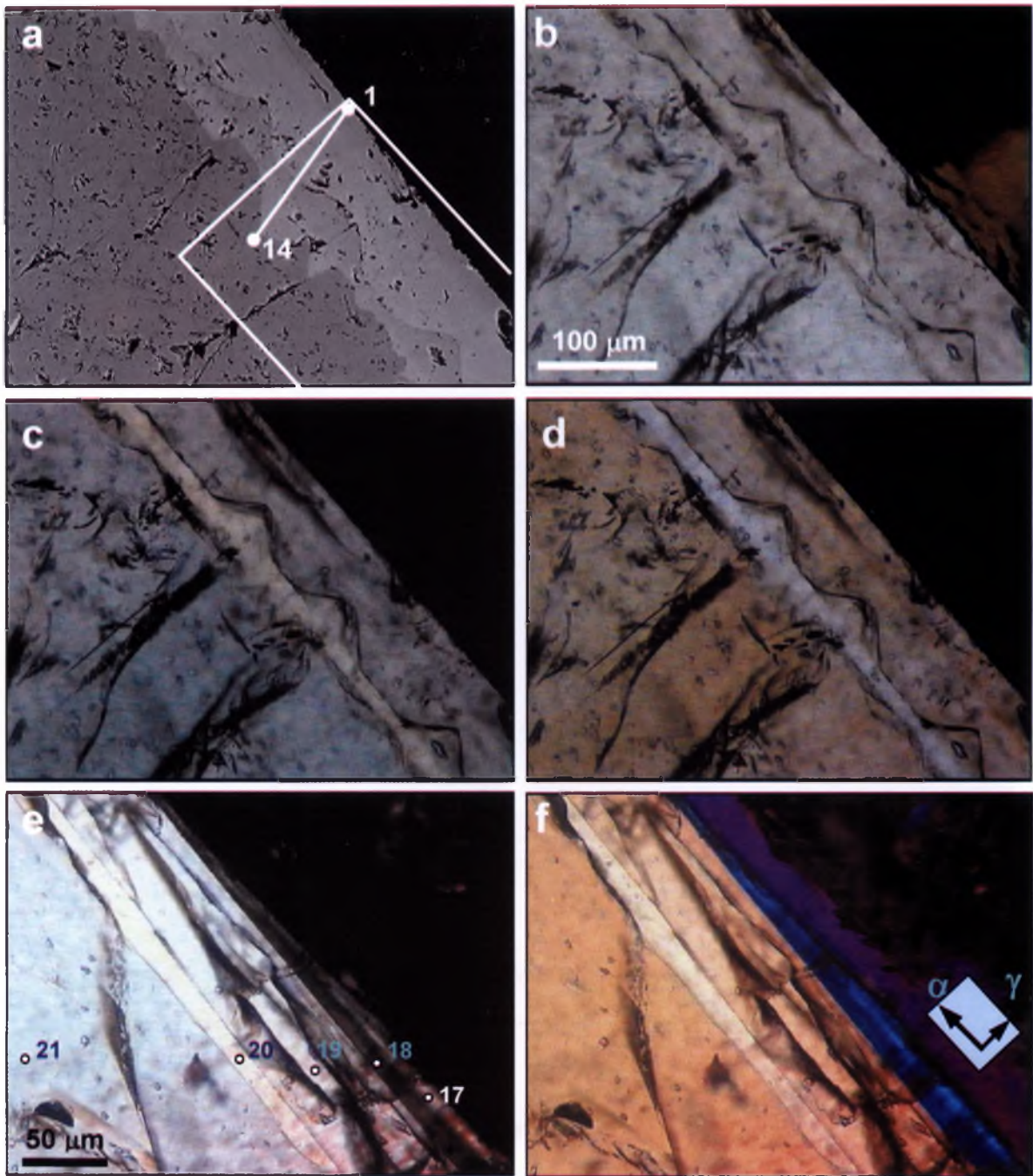
1-4 – wiluit z wrostkami Mn-kassitu: 1 – środek kryształu, sektor <001>; 2 – brzeg, <001>; 3 – środek, <100>; 4 – brzeg <100>; 5-11 – wiluit z wrostkami szkieletowymi i tyczkowatymi strefami regeneracji: 5, 6 – szkieletowe wrostki wiluitowe; 7, 8 – centrum kryształu wiluitu; 9-11 – wezuwianowe tyczkowane strefy regeneracji.



Rys. 37. Fragment wiluitu szkieletowego z późnymi tyczkowatymi strefami wezuwianu (a) oraz rozkłady pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim (b-d)

Na kryształach wiluitu znajdujących się na granicach pomiędzy poszczególnymi warstwami skał dochodziło do regeneracji wrostków szkieletowych przez B-wezuwian, wraz z utworzeniem niejednorodnych stref tyczkowatych (rys. 37, tab. 17), których składy wypadają w polach Mg- i Al-wezuwianów (rys. 34). Część tych analiz trafia w pole Si-deficytowego wezuwianu (rys. 35). W odróżnieniu od wiluitów, w późnych wezuwianach z rodingitoidów i serpentynitów nie obserwuje się nadmiaru kationów Y-tytu, natomiast charakteryzują się one obniżonymi zawartościami Fe, Ti, Mg oraz podwyższonymi zawartościami Al, Cl (rys. 35). Właściwości składu i morfologii późnych stref wezuwianów określa pierwotna orientacja regenerowanych powierzchni wiluitu, na przykład strefy regeneracji na powierzchniach bliskich (001) zawsze wzbogacone są w Cl (rys. 37d).

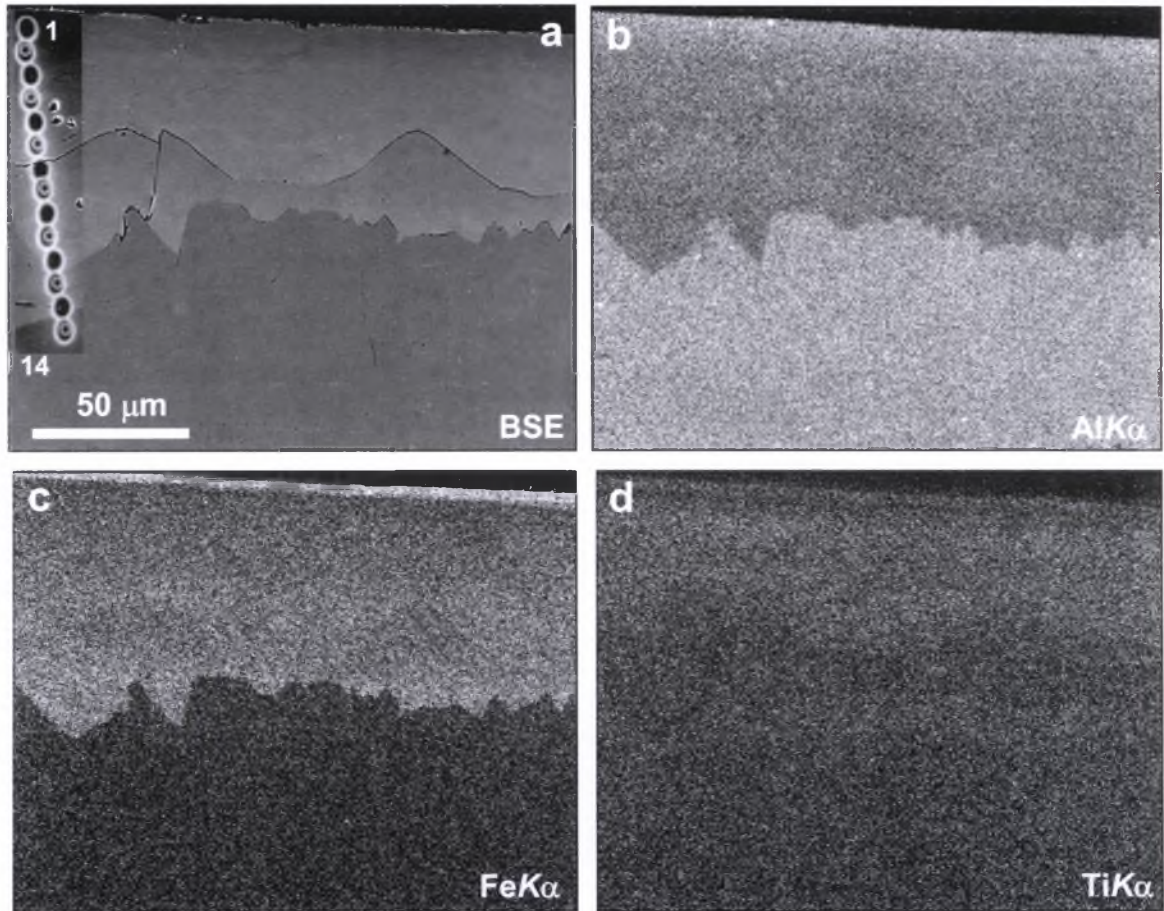
Najbardziej interesujące są kryształy wiluitu ze skał wzbogaconych w piroksen fassaitowy. Szczegółowo zbadano dwa kryształy wiluitu. Pierwszy z nich stanowi indywidualność, w którym wyróżniają się 4 strefy (rys. 38). Na ścianę (100) wczesnego wiluitu narasta strefa wiluitu o charakterystycznym kreskowaniu (rys. 38). W strefie tej kosztem Al wzrasta zawartość Fe (rys. 39, 40, tab. 18). Kreskowanie regenerowane jest przez następną strefę wiluitu, w której nieznacznie spada zawartość Fe, a wzrasta zawartość Ti i Al (rys. 39, 40, tab. 18). Na profilu (rys. 40) brakuje danych dotyczących czwartej strefy – strefy wezuwianu borowego. Z uwagi na jej małą miąższość w miejscu profilowania strefa ta została przeanalizowana w innym miejscu na tejże ścianie (rys. 38e, f, tab. 18).



Rys. 38. Strefy brzeżne dużego kryształu wiluitu ze skały diopsydowo-achtarandytowej:
 a – obraz BSE strefy z „pogrzebanym” kreskowaniem kombinacyjnym, zaznaczono fragment obszaru skanowania i profilowania mikrosondowego; b–d – światło przechodzące: b – 1 nikol, c, d – nikole skrzyżowane, d – z gipsówką; e, f – cienka strefa optycznie ujemnego B-wezuwianu, światło przechodzące: e – nikole skrzyżowane, pokazano punkty analiz mikrosondowych, f – z gipsówką

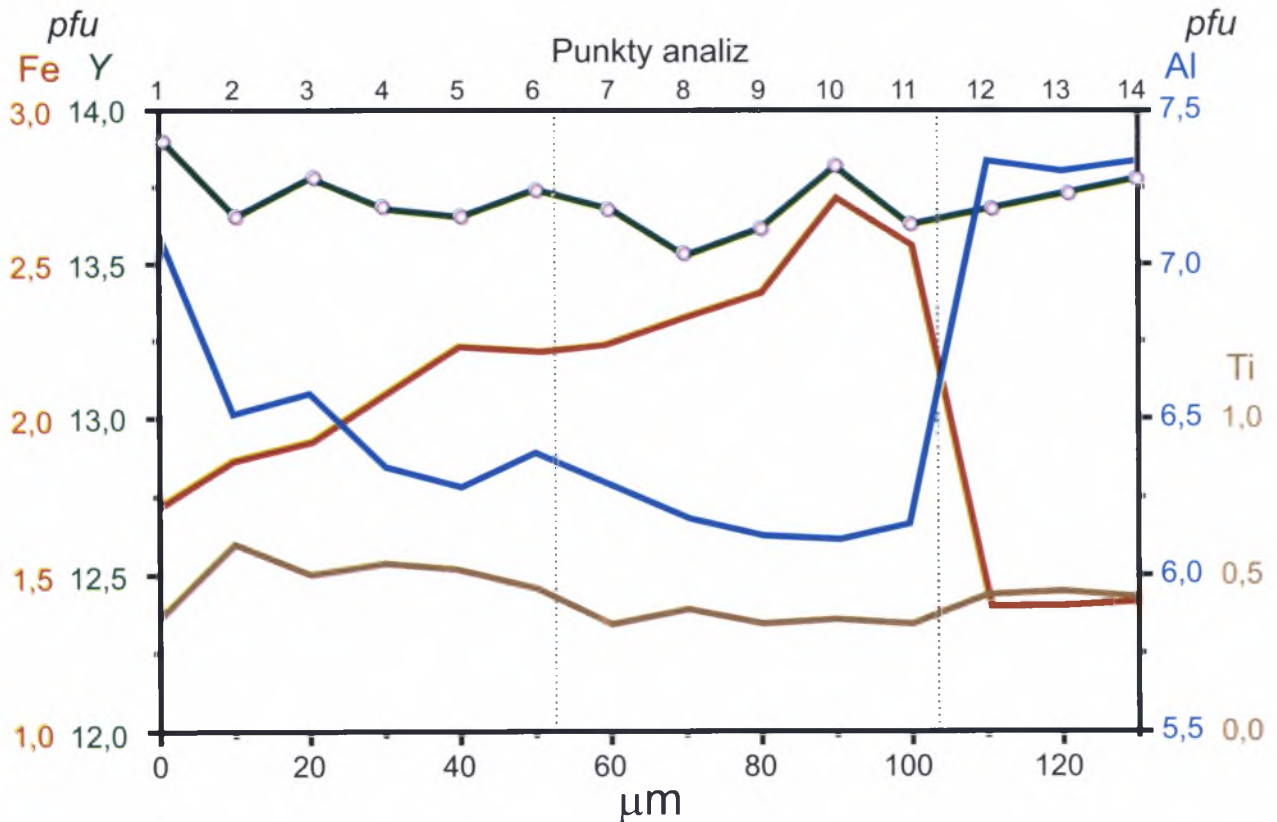
Drugi kryształ wiluitu, zrastający się z achtarandytem, cechuje podobna kolejność 4 stref (rys. 27, tab. 19). Strefowość ta znacznie komplikuje się w wyrostkach szkieletowych na krawędziach kryształów (100):(001) [wąska ściana (101)]; tylko rozkład pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim pozwala prześledzić ewolucję składu i morfologii wezuwianu (rys. 41, 42). Wyrostki szkieletowe wiluitu regenerowane późnym B-wezuwianem, mającym często deficyt Si, są dobrze widoczne na mapach rozkładu Mg (rys. 41, 42). Zawartość Fe jest

podwyższona w najwcześniejszych oraz najpóźniejszych strefach wyrostków szkieletowych, natomiast podwyższone zawartości Ti są charakterystyczne dla kilku stref pośrednich (rys. 41, 42). Na wiluit narasta wzbogacony w Al niejednorodny wezuwian borowy, w którym widoczna jest plamista niejednorodność podkreślona rozkładem Cl. Na rys. 41 widać dokładnie, że Cl „wchodzi” wyłącznie w sektory {001}. Strefowa budowa wezuwianu borowego obserwowana na obrazach BSE jest podkreślona rozmieszczeniem Fe, które izomorficznie podstawia Al (rys. 41, 42).



Rys. 39. Strefa brzeżna (100) na dużym kryształcie wiluitu:

a – obraz BSE, wcięcie SE, na którym pokazane są kraterki po analizach mikrosondowych; elipsy podwójne – punkty analiz, w których B był mierzony jako pierwszy, czarne elipsy – punkty analiz, w których B był analizowany jako drugi; b–d – obrazy rozkładu pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim



Rys. 40. Zmiany składu wiluitu wzdłuż profilu pokazanego na rys. 38a, 39a

Tabela 18. Wyniki badań mikrosondowych kryształu wiluitu z regenerowanym kreskowaniem [% wag.]

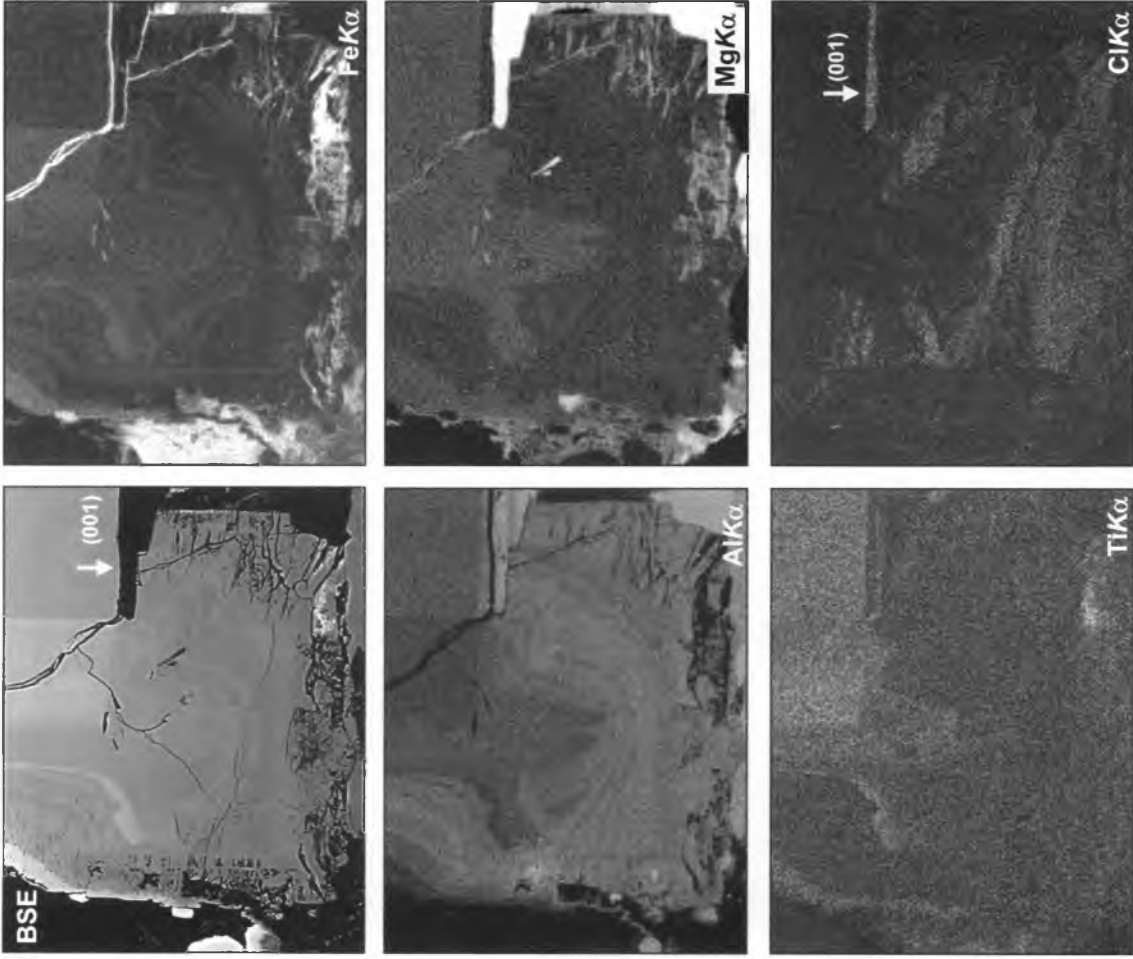
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO ₂	35,86	35,29	35,31	35,03	34,96	34,91	35,04	34,92	34,99	34,6	34,65	35,35	35,2	35,4	35,52	35,13	34,82	34,68	35,27	35,01	35,41
TiO ₂	0,98	1,61	1,35	1,46	1,37	1,22	0,92	1,05	0,93	0,95	0,93	1,18	1,20	1,16	1,15	1,15	0,97	0,25	1,40	0,90	1,10
B ₂ O ₃	5,01	5,35	5,03	5,40	5,10	4,78	4,96	5,26	5,02	5,22	4,94	4,87	4,77	4,75	4,62	4,43	1,83	2,59	4,20	4,02	3,92
Al ₂ O ₃	12,23	11,19	11,20	10,85	10,63	10,77	10,59	10,48	10,33	10,32	10,35	12,55	12,41	12,51	12,5	12,42	11,16	12,26	10,57	10,39	12,20
Cr ₂ O ₃	0,06	0,23	0,27	0,23	0,04	0,20	0,23	0,20	0,08	0,09	0,07	0,25	0,32	0,27	0,23	0,26		0,02	0,06	0,09	0,48
Fe ₂ O ₃	4,72	5,03	5,11	5,56	5,93	5,88	5,93	6,17	6,38	7,16	6,74	3,76	3,72	3,80	3,44	3,62	7,55	6,86	5,30	5,87	3,59
La ₂ O ₃	n.d.	0,19	0,12	0,25	0,25	0,28	0,18	0,22	0,37	0,21	0,20	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Ce ₂ O ₃	0,09	0,24	0,15	0,14	0,15	0,23	0,08	0,19	0,26	0,21	0,18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,16	0,18	n.d.
MgO	6,37	6,22	6,20	6,22	6,16	6,09	6,24	6,14	6,28	6,05	6,01	6,02	6,02	6,04	6,16	6,17	4,53	4,38	6,21	6,09	6,13
CaO	35,24	34,90	34,74	34,77	34,55	35,13	34,81	34,78	34,74	34,66	34,72	35,73	35,26	35,28	35,58	35,29	35,76	35,94	35,24	35,10	35,52
MnO	0,10	0,18	0,26	0,17	0,18	0,22	0,24	0,13	0,18	0,24	0,15	0,05	0,05	0,10	0,03	n.d.	0,14	0,29	0,20	0,21	0,05
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,02
F	0,16	0,23	0,09	0,17	0,20	0,09	0,06	0,17	0,11	0,05	0,18	0,17	0,26	0,20	0,34	0,16	n.d.	0,12	0,11	0,25	0,25
Cl	n.d.	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	n.d.	0,02	n.d.	0,04	0,02	n.d.	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O ^x																0,07	2,43	2,01		0,11	
-O=F+Cl	0,07	0,10	0,05	0,07	0,09	0,04	0,03	0,07	0,05	0,02	0,09	0,08	0,11	0,09	0,15	0,08	0,01	0,06	0,05	0,11	0,11
Total	100,76	100,59	99,80	100,22	99,45	99,78	99,28	99,64	99,64	99,73	99,13*	99,85	99,11	99,45	99,44	98,69	99,26	99,38	98,74*	98,12	98,57
Obliczono na 78(an.1–16) lub 79(O+F+Cl) (an.17–21)																					
Ca	18,55	18,46	18,54	18,49	18,55	18,90	18,76	18,66	18,71	18,66	18,79	18,98	18,85	18,80	18,96	18,98	19	19	18,90	18,97	18,98
La ³⁺		0,03	0,02	0,05	0,05	0,05	0,03	0,04	0,07	0,04	0,04										
Ce ³⁺	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03	0,04	0,01	0,04	0,05	0,04	0,03								0,03	0,03	
Na				0,03												0,02			0,03		
X	18,57	18,53	18,59	18,59	18,63	18,98	18,80	18,74	18,83	18,74	18,86	18,98	18,85	18,80	18,96	19*	19*	19*	18,96	19*	18,98
Ti ⁴⁺	0,36	0,60	0,51	0,54	0,52	0,46	0,35	0,39	0,35	0,36	0,35	0,44	0,45	0,43	0,43	0,43	0,36	0,09	0,53	0,34	0,41
Al	7,08	6,51	6,58	6,35	6,28	6,38	6,28	6,18	6,12	6,11	6,16	7,33	7,30	7,33	7,33	7,35	6,52	7,13	6,24	6,18	7,17
Cr	0,02	0,09	0,11	0,09	0,02	0,08	0,09	0,08	0,03	0,04	0,03	0,10	0,13	0,11	0,09	0,10		0,01	0,02	0,03	0,19
Fe ³⁺	1,74	1,87	1,92	2,08	2,23	2,22	2,24	2,33	2,41	2,71	2,56	1,40	1,40	1,42	1,29	1,37	2,82	2,55	2,00	2,23	1,35
Mg	4,67	4,58	4,61	4,61	4,60	4,56	4,68	4,58	4,70	4,53	4,53	4,45	4,48	4,48	4,56	4,61	3,34	3,22	4,63	4,58	4,56
Mn ²⁺	0,04	0,08	0,11	0,07	0,07	0,09	0,10	0,05	0,08	0,10	0,06	0,02	0,02	0,04	0,01	0	0,06	0,12	0,08	0,09	0,02
Y	13,92	13,72	13,82	13,74	13,72	13,79	13,74	13,62	13,69	13,85	13,70	13,74	13,78	13,82	13,71	13,87	13,12	13,12	13,53	13,48	13,70
Si/Z	17,61	17,42	17,59	17,39	17,52	17,53	17,62	17,48	17,58	17,38	17,50	17,52	17,57	17,61	17,66	17,63	17,25	17,11	17,68	17,66	17,65
S ⁴⁺											0,03								0,02		
B	4,25	4,56	4,32	4,63	4,41	4,15	4,31	4,54	4,36	4,53	4,31	4,16	4,11	4,08	3,96	3,84	1,56	2,20	3,63	3,50	3,37
F	0,25	0,35	0,14	0,26	0,32	0,15	0,10	0,28	0,17	0,07	0,28	0,26	0,41	0,32	0,53	0,26		0,18	0,17	0,39	0,39
Cl		0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03		0,02		0,03	0,02		0,02	0,02	0,04	0,02	0,03			
OH															0,23	8,03	6,62			0,40	

1–14 – wiluit, punkty analiz na rys. 38a, 39a; 15, 16 – centralna część kryształu wiluitu; 17–21 – kryształ strefowy z brzeżną, optycznie negatywną strefą, punkty analiz na rys. 38e; Fe całkowite jako Fe₂O₃; ^xH₂O obliczono wg bilansu ładunku; * w sumie: 11 – 0,05 SO₂, 19 – 0,04 SO₂; [†] normowano na 19(Ca+Na+Ce).

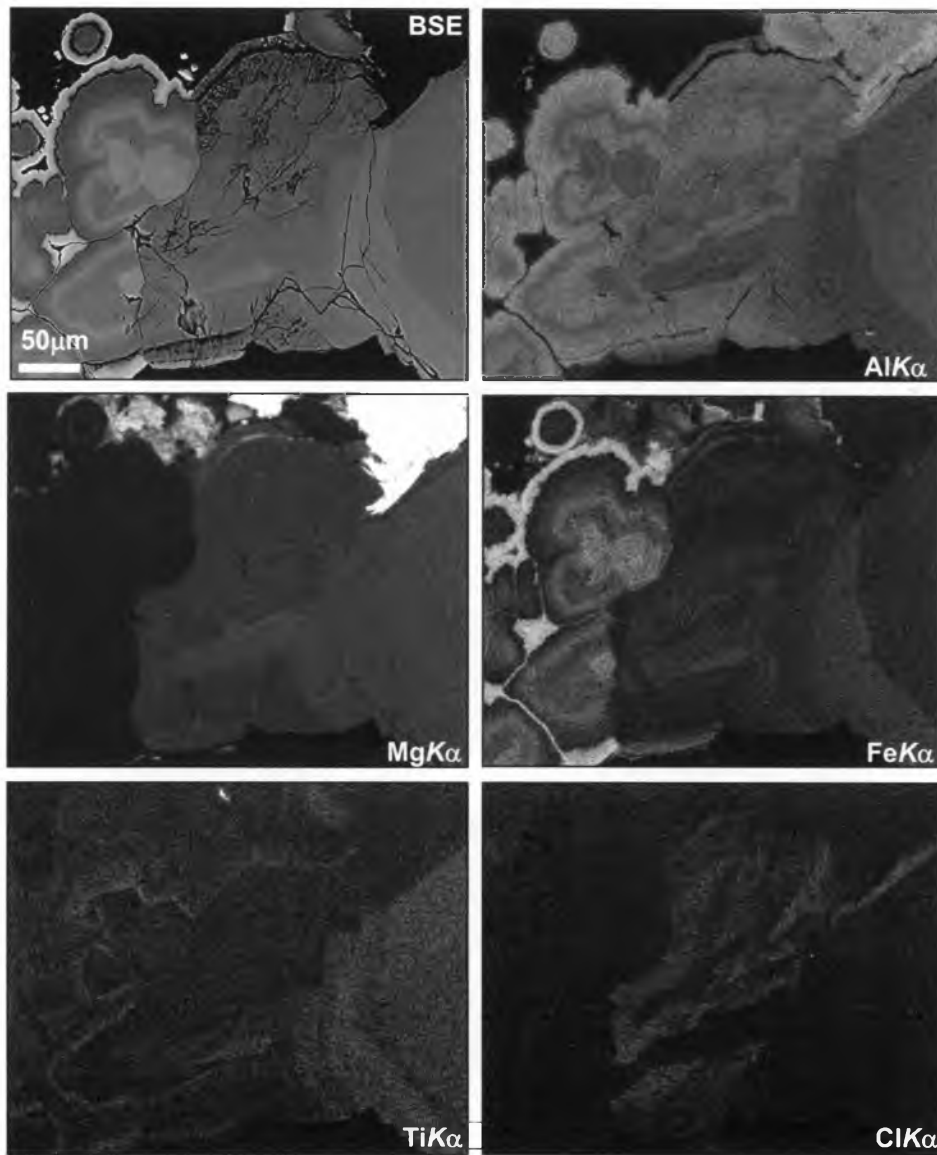
cd. tab. 19

	31**	32**	33**	34**	35**	36**	37**	38**
SiO ₂	34,56	35,19	34,12	35,28	34,97	34,52	35,89	35,51
SO ₃	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	0,07	n.d.	0,08
TiO ₂	0,24	0,11	0,61	0,03	0,05	0,11	0,17	0,09
B ₂ O ₃	1,37	1,62	1,91	1,88	1,63	1,23	0,82	1,61
Al ₂ O ₃	15,84	12,69	9,66	14,33	16,51	16,78	13,90	13,50
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
Ce ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	3,51	4,53	7,96	3,95	2,41	2,49	3,96	4,62
MnO	0,30	0,26	0,25	0,15	0,33	0,20	0,18	0,15
MgO	4,02	4,98	5,18	4,86	3,93	3,77	4,82	4,83
CaO	36,39	35,94	34,92	36,55	36,63	37,16	36,82	36,18
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
H ₂ O	2,80	2,74	2,45	2,35	2,62	3,75	3,44	2,25
F	n.d.	0,19	0,18	0,69	0,26	0,08	0,10	0,32
Cl	0,41	0,16	0,06	0,07	0,28	0,24	0,47	0,50
-O=F+Cl	0,09	0,12	0,09	0,31	0,17	0,05	0,15	0,25
Total	99,44	98,37	97,56	99,82	99,51	100,35	100,47	99,40
Ca	19	19	18,93	19	19	19	18,98	19
Ce ³⁺			0,07					
Na							0,02	
X	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,09	0,04	0,23	0,01	0,02	0,04	0,06	0,03
Al	9,09	7,38	5,76	8,19	9,42	9,44	7,88	7,80
Cr		0,03					0,01	
Mg	2,92	3,67	3,90	3,51	2,84	2,68	3,46	3,53
Mn ²⁺	0,12	0,11	0,11	0,06	0,14	0,08	0,07	0,06
Fe ³⁺	1,29	1,68	3,03	1,44	0,88	0,90	1,43	1,70
Y	13,51	12,91	13,03	13,22	13,30	13,14	12,91	13,13
Si/Z	16,84	17,36	17,26	17,11	16,93	16,47	17,27	17,41
S ⁶⁺	0,03				0,02	0,02	0,03	0,03
B	1,15	1,38	1,66	1,57	1,36	1,02	0,68	1,36
F		0,29	0,29	1,07	0,40	0,11	0,15	0,50
Cl	0,34	0,13	0,05	0,06	0,23	0,19	0,39	0,42
OH	9,10	9,02	8,27	7,60	8,46	11,94	11,04	7,36

Punkty analiz na rys. 27e, f; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczone wg bilansu ładunku.



Rys. 41. Obraz BSE wyrostka szkielestowego na wiluicie pokazanego na rys. 27 oraz mapy rozkładu pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim Wiluit wyróżnia się podwyższonymi zawartościami Mg. Na ściany (001) narasta B-wzuwian wzbogacony w Cl



Rys. 42. Obraz *BSE* wyrostka szkieletowego na wiluicie, tworzącego wraz z hydrogranatami agregaty o strukturze atolowej, fragment kryształu pokazanego na rys. 27f oraz mapy rozkładu pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim

Późne strefy B-wezuwianu są wyraźnie wzbogacone w Fe i nieznacznie w Ti (rys. 41, 42, tab. 19). Na rys. 42 widoczne są fragmenty synchronicznych struktur atolowych w hydrogranatach i wezuwianie. Zwraca uwagę wąska strefa wzbogacona w Ti, która synchronicznie występuje zarówno w wezuwianie, jak i w granacie, tworząc centralny kryształ struktury atolowej (tab. 19, 20). Atol w granacie utworzony jest przez hydroandradyt, a w wezuwianie – przez fazę wzbogaconą w Fe (rys. 42, tab. 19, 20).

Składy wiluików z późnymi strefami wiluowo-wezuwianowymi są rzutowane w polu Mg-wezuwianów, ale w odróżnieniu od innych wiluików składają się z dwóch pól: wiluików „normalnych” i wiluików o wysokiej zawartości Fe (rys. 34, 35). Składy B-wezuwianów trafiają w pole Mg- i Al-wezuwianów i często mają skład Si-deficytowe-

go wezuwianu (rys. 34, 35). Zaciekawia fakt, że w przypadku wiluiku z regenerowanym kreskowaniem (rys. 38) obserwuje się odwrotną korelację pomiędzy B a Si, co mogłoby wskazywać na podstawienia w tetraedrach Si przez B (rys. 35). Jednocześnie nie występuje korelacja między B i Mg (rys. 35). Wiluiki ze skał fassaitowych charakteryzują się wyższymi zawartościami Fe i Ti w porównaniu z wiluikami z rodingitoidów i serpentynitów (rys. 35). Symplektyty i formy dendrytoidowe reprezentowane są przez borowe i bezborowe odmiany wysokoglinowych i niskożelazowych wezuwianów z Si wahającym się o ok. 18 *apfu* oraz sumą kationów Y-typu wynoszącą ok. 13 *apfu* (rys. 28d, e, 29, 34, 35, tab. 14, 16, 21, 22). W tworzeniu symplektytów, oprócz wezuwianu, uczestniczy także hydrogrossular o małej zawartości grup OH (tab. 21).

Tabela 20. Wyniki badań mikrosondowych składu chemicznego hydrogranatów z achtarandytu zrastającego się z wiluitem [% wag.]

	1	2	3	4	5
SiO ₂	35,77	36,45	34,24	33,77	33,90
TiO ₂	0,40	n.d.	1,10	0,52	0,34
Al ₂ O ₃	10,91	17,44	15,16	18,76	7,40
Cr ₂ O ₃	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,05
Fe ₂ O ₃	14,73	7,01	8,25	4,04	20,22
MnO	0,11	0,21	0,12	0,10	n.d.
MgO	0,76	0,44	0,64	0,56	0,56
CaO	35,51	36,88	36,91	37,46	35,42
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
H ₂ O	1,40	1,75	3,40	3,98	2,62
SO ₃	n.d.	n.d.	0,09	0,13	0,09
F	0,24	0,25	n.d.	0,05	n.d.
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
-O=F+Cl	0,10	0,10		0,03	
Total	99,76	100,31	99,92	99,38	100,60
Obliczono na 12(O+F+Cl) i normowano na 19Ca					
Ca/X	3	3	3	3	3
Ti ⁴⁺	0,02		0,06	0,03	0,02
Al	1,01	1,56	1,35	1,65	0,69
Mg	0,09	0,05	0,07	0,06	0,07
Mn ²⁺	0,01	0,01	0,01	0,01	
Fe ³⁺	0,87	0,40	0,47	0,23	1,20
Y	2	2,02	1,96	1,98	1,98
Si/Z	2,82	2,76	2,59	2,52	2,68
S ⁶⁺			0,01	0,01	0,01
F	0,06	0,06		0,01	
OH	0,74	0,89	1,72	1,98	1,38

Punkty analiz na rys. 27f; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 21. Wyniki analizy mikrosondowej symplektytów wezuwianu i granatu z rodingitoidu-serpentytu [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	36,56	36,22	36,79	36,62	36,11	36,42	36,56	36,78	36,54	39,28
TiO ₂	n.d.	1,11	0,94	0,41	0,08	0,35	0,03	0,06	0,04	0,07
B ₂ O ₃	0,81	1,62	1,28	1,43	1,05	1,58	0,76	n.d.	0,91	n.d.
Al ₂ O ₃	16,48	14,02	14,74	15,63	16,24	15,27	17,20	17,72	17,59	20,57
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,04	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	2,02	1,80	1,62	1,95	2,07	2,12	2,00	2,38	1,68	2,64
MnO	0,02	n.d.	0,07	0,01	0,06	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	4,30	5,13	4,77	4,17	4,24	4,76	3,72	2,65	3,43	0,23
CaO	35,79	36,55	36,62	36,67	36,69	36,88	37,00	36,72	36,65	37,73
H ₂ O	1,80	2,55	2,30	2,39	2,91	2,58	2,90	3,17	2,48	0,80
F	n.d.	0,06	0,04	0,06	0,03	0,05	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
Cl	n.d.	0,24	0,89	0,27	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	0,01	n.d.
-O=F+Cl		0,08	0,21	0,09	0,01	0,04			0,01	
Total	97,78	99,27	99,85	99,55	99,49*	100,08	100,24	99,49	99,37	101,32
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca										
Ca/X	19	19	19	19	19**	19	19	19	19	3*
Ti ⁴⁺	0,40	0,34	0,15	0,03	0,13	0,13	0,01	0,02	0,02	
Al	9,63	8,02	8,41	8,91	9,24	8,65	9,72	10,08	10,03	1,80
Cr		0,02		0,01			0,02			
Mg	3,18	3,71	3,44	3,01	3,06	3,41	2,66	1,91	2,48	0,03
Mn ²⁺	0,01		0,03		0,02		0,01			
Fe ³⁺	0,75	0,66	0,59	0,71	0,75	0,77	0,72	0,86	0,61	0,15
Y	13,56	12,80	12,82	12,79	13,11	12,96	13,14	12,88	13,14	1,98
Si/X	18,12	17,57	17,81	17,71	17,44	17,51	17,53	17,76	17,68	2,92
B	0,69	1,36	1,07	1,20	0,88	1,31	0,63		0,76	
OH ⁻	5,95	8,25	7,43	7,71	9,37	8,27	9,27	10,21	8,00	0,40
F ⁻		0,10	0,06	0,09	0,04	0,08			0,04	
Cl ⁻		0,20	0,73	0,22		0,09			0,01	

Punkty analiz na rys. 29; * w sumie 0,02 Na₂O, ** w sumie 0,02 Na₂O, ³ obliczono na 12O i normowano na 3Ca; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 22. Dane badań mikrosondowych składu wezuwianu dendrytoidowego i symplektytowego z rodingitoidu [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	36,33	37,02	36,62	36,89	36,49	36,41	36,29	36,16
TiO ₂	0,03	0,01	0,03	n.d.	0,05	0,04	0,85	0,06
B ₂ O ₃	0,14	0,26	n.d.	n.d.	0,18	0,23	1,03	1,48
Al ₂ O ₃	17,04	17,62	17,66	17,35	17,02	17,20	13,14	15,60
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.		
Fe ₂ O ₃	1,66	1,81	1,50	1,58	1,66	1,69	2,04	2,12
MgO	3,76	3,42	3,47	3,59	3,68	3,76	5,94	4,25
CaO	35,92	36,76	36,81	36,80	36,62	36,74	36,15	36,49
MnO	0,03	n.d.	n.d.	0,03	0,04	n.d.	0,12	n.d.
Na ₂ O	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,03	n.d.		
H ₂ O	2,50	2,67	3,28	3,13	3,16	3,18	2,75	2,12
SO ₂	0,19	0,32	0,09	0,16	0,12	0,10	0,06	0,10
F	0,05	0,05	n.d.	0,07	0,08	0,06		n.d.
Cl	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,04	n.d.
-O=F+Cl	0,03	0,02		0,03	0,04	0,02	0,01	
Total	97,66	99,99	99,48	99,58	99,15	99,47	98,40	99,28
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Ce+Na)								
Ca	19,00	18,97	19,00	19,00	18,98	18,99	19,00	19,00
Ce ⁺³		0,01				0,01		
Na		0,03			0,02			
X	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,01	0,01	0,01		0,02	0,01	0,31	0,02
Al	9,92	9,99	10,03	9,85	9,71	9,78	7,59	9,45
Cr					0,01			
Mg	2,77	2,45	2,50	2,58	2,66	2,70	4,35	3,08
Mn ²⁺	0,01			0,01	0,02		0,05	
Fe ³⁺	0,62	0,65	0,54	0,57	0,60	0,62	0,75	0,78
Y	13,33	13,11	13,08	13,02	13,01	13,11	13,05	13,33
Si/Z	17,94	17,82	17,64	17,77	17,65	17,56	17,79	17,57
B	0,12	0,22			0,15	0,20	0,87	1,24
S ⁴⁺	0,09	0,14	0,04	0,07	0,05	0,05	0,03	0,04
OH ⁻	8,23	8,57	10,54	10,06	10,20	10,23	9,00	6,87
F ⁻	0,08	0,08		0,11	0,13	0,09		
Cl ⁻	0,03				0,02		0,03	

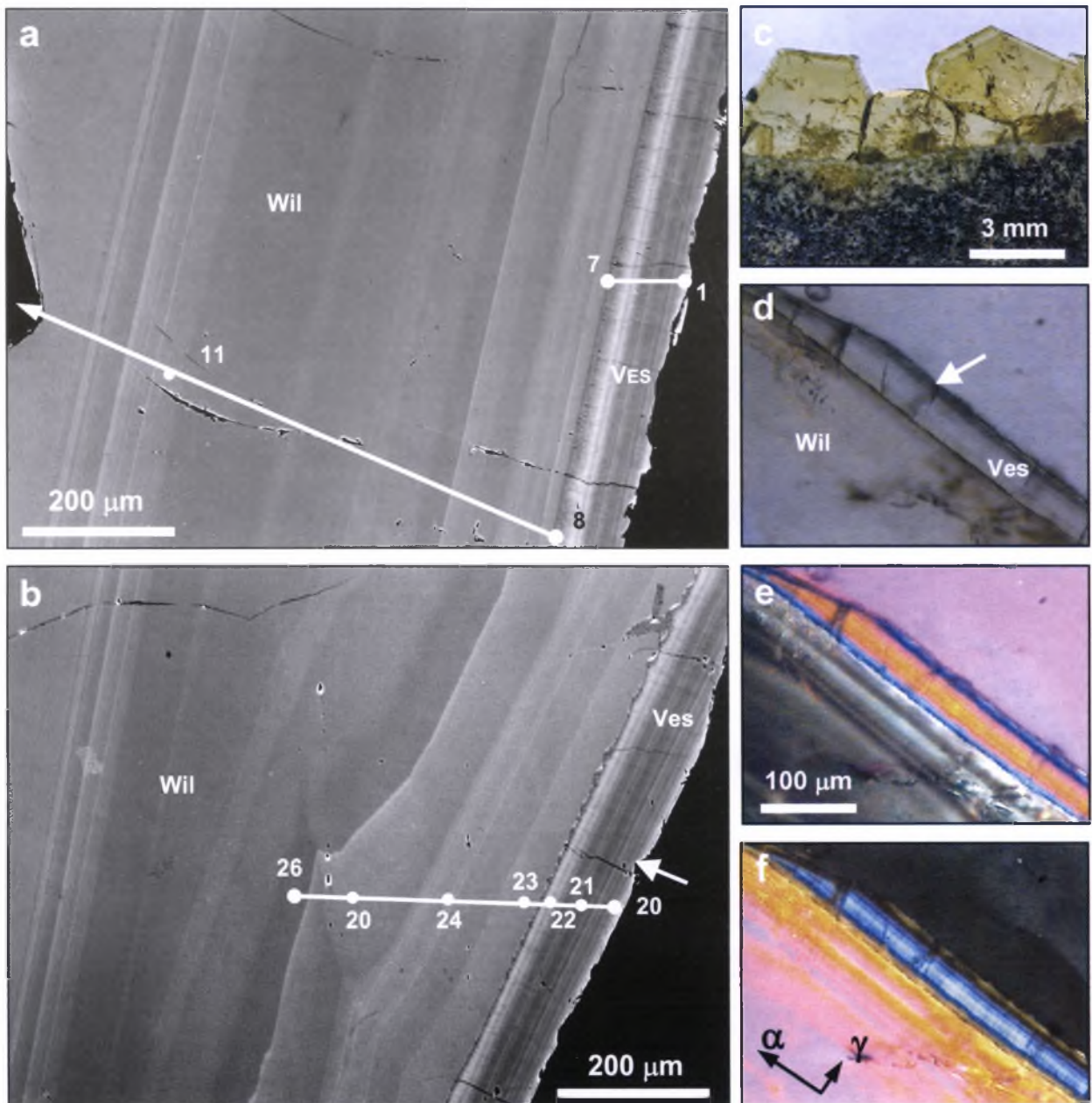
1-6 – dendrytoidy, punkty analiz na rys. 28d; 7, 8 – symplektyty.

3.2.2. Odślonięcie „Diabaz”

Kryształy wiluitu spotyka się na powierzchni szczelin w diabazach (rys. 11). Tworzą szczotki kryształów o postaciach złożonych, z podstawowymi formami $\{100\}$, $\{101\}$ oraz postaciami drugorzędnymi – $\{110\}$ i $\{001\}$ (rys. 43c). Diabaz, stanowiący podstawę szczotek kryształów wiluitu, ulegał przeobrażeniom metasomatycznym na głębokości kilku milimetrów, co wyrażało się zastępowaniem augitu diopsydem oraz plagioklazu Fe-grossularem (rys. 43c). Ten ostatni był też notowany jako wrostki w wiluicie.

Na kryształy wiluitu narastają wąskie strefy późnego, optycznie ujemnego wezuwianu o stre-

fowości oscylacyjnej (rys. 43a, b, d, f). Strefowość oscylacyjna jest charakterystyczna dla strefy brzegowej wiluitu, która wyróżnia się jaśniejszym zabarwieniem w grubych preparatach (rys. 43c) i wzbogaceniem poszczególnych wąskich stref w Fe i Ti (rys. 43–45, tab. 23). Ogólnie rzecz biorąc, strefa brzeźna ze strefowością oscylacyjną oraz część centralna kryształów wiluitu mają podobny skład w różnych sektorach (tab. 23). Notuje się nieznaczne podwyższenie zawartości Mg, B i Ti w strefie brzeźnej wiluitu, niezależnie od sektora wzrostu, oraz podwyższenie zawartości Ti i S w sektorach pinakoidu $\{001\}$ w porównaniu z sektorami innych postaci prostych (rys. 45, tab. 23).



Rys. 43. Anatomia kryształów wiluitu ze szczotek na powierzchni diabazu; na późny wiluit wykazujący strefowość oscylacyjną narasta strefowy Si-deficytowy B-wezuwian:

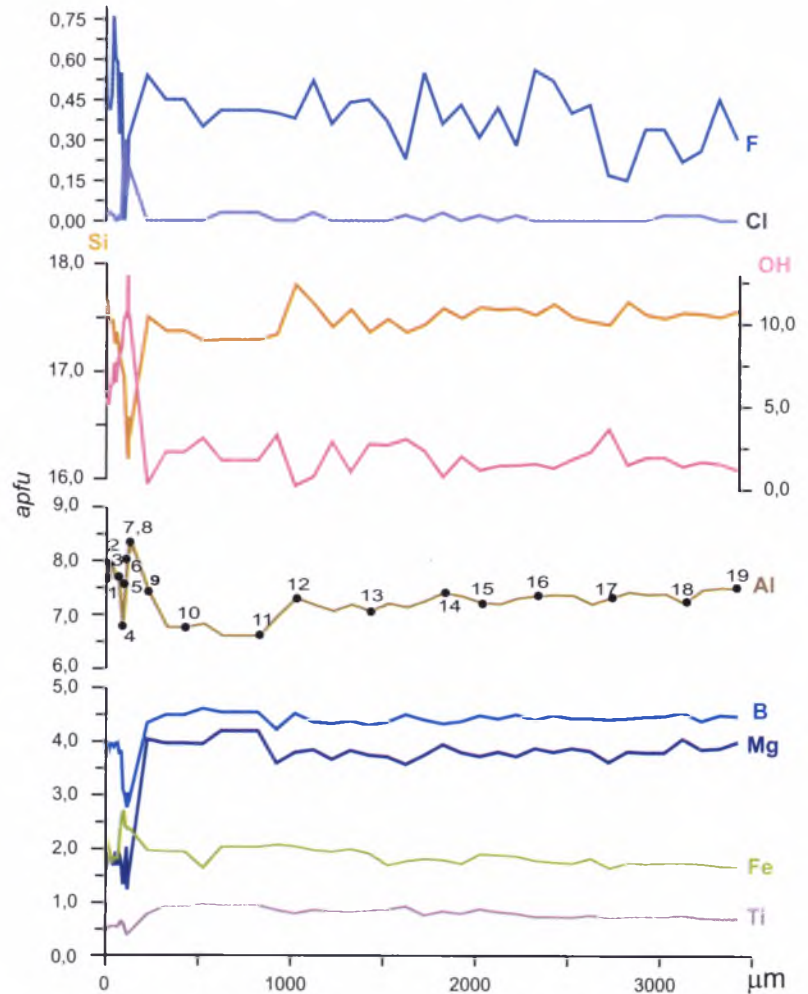
a, b – BSE, HV, zaznaczono profile i punkty analiz mikrosondowych; c – widok ogólny; gruby szlif, dobrze widoczna jest brzegowa jasna strefa wiluitu, która na obrazie BSE wykazuje strefowość oscylacyjną; d–f – światło przechodzące: d – 1 nikol, e – nikole skrzyżowane, f – z gipsówką. Strzałki wskazują na jeden i ten sam element na obrazach BSE i zdjęciach optycznych

Strefa wezuwianu ma ostre granice z wiluitem oraz tyczkową budowę charakterystyczną dla piramid regeneracji (rys. 43b, 45). Charakter regeneracji wczesnego wiluitu dobrze wyraża sposób narastania stref na ściany, które mają wyrostki szkieletowe (rys. 46). Strefa regeneracji ma skomplikowaną strefowość, która jest równoległa do ścian głównych postaci prostych wezuwianu (rys. 46), na przykład sektory wzrostu $\langle 001 \rangle$ dobrze uwidaczniają się na mapach rozkładu pierwiastków z uwagi na podwyższoną zawartość Cl (rys. 46). W wyniku wyklinowania się szybko rosnących ścian $\{110\}$, $\{100\}$ i $\{001\}$ ogólny front wzrostu ściany staje się równoległy do (101) i może ona wzrastać według mechanizmu dwuwymiarowego (rys. 46).

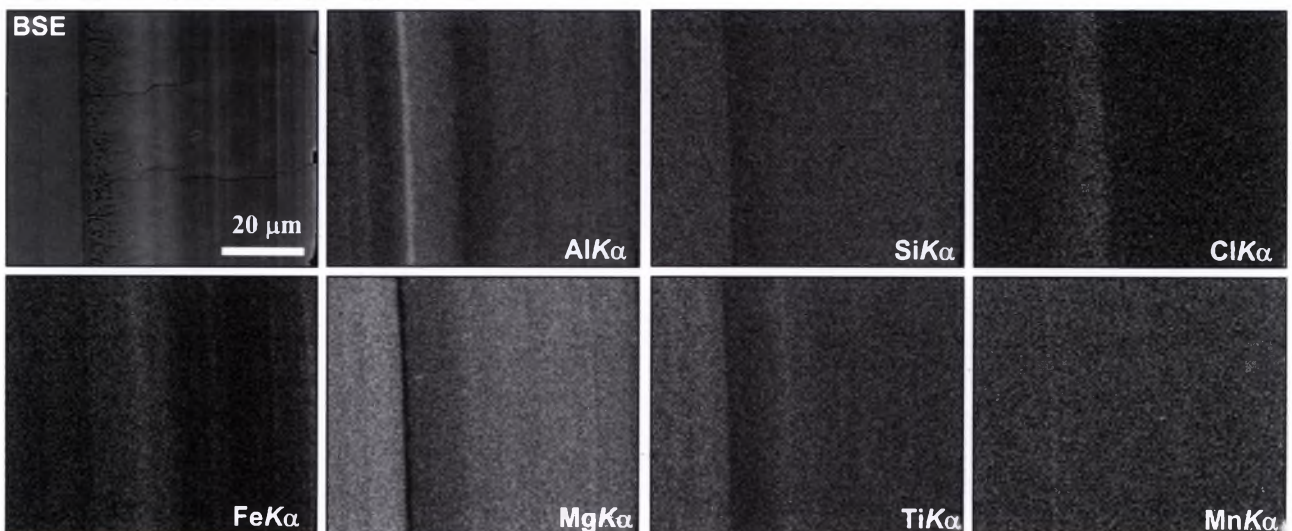
Późna strefa wezuwianowa ma w podstawie cienką strefę Si-deficytowego wezuwianu, w której zawartość Al osiąga 10,6 *apfu*, natomiast zawartość Si, Ti, Fe, Mg wyraźnie spada (rys. 44, tab. 23, an. 27, tab. 24, an. 5). W tworzeniu się późnej strefy obserwuje się dwa cykle z podwyższeniem zawartości Fe ku końcowi każdego cyklu (rys. 43, 45, 46, tab. 23, 24). Generalnie, w kierunku brzegu kryształu, następuje podwyższenie zawartości Si i obniżenie zawartości OH (rys. 44, 45, tab. 23, 24).

Na diagramach klasyfikacyjnych wiluity trafiają w pole Mg-wezuwianów, a późne wezuwiany rozmieszczają się w polu Mg- i Al-wezuwianów. Porównanie danych z tab. 23, 24 poka-

zuje, że Si-deficytowe wezuwiany rozmieszczają się w polu Al-wezuwianów (rys. 47, 48). Si-deficytowe wezuwiany i wiluity charakteryzuje nadwyżka kationów Y-typu, gdy tymczasem późny wezuwian cechują sumy kationów Y-typu wynoszące ok. 13 *apfu* (rys. 48, tab. 23, 24).



Rys. 44. Zmiana składu kryształu wiluitu ze szczotki na diabazie wzdłuż profilu pokazanego na rys. 43

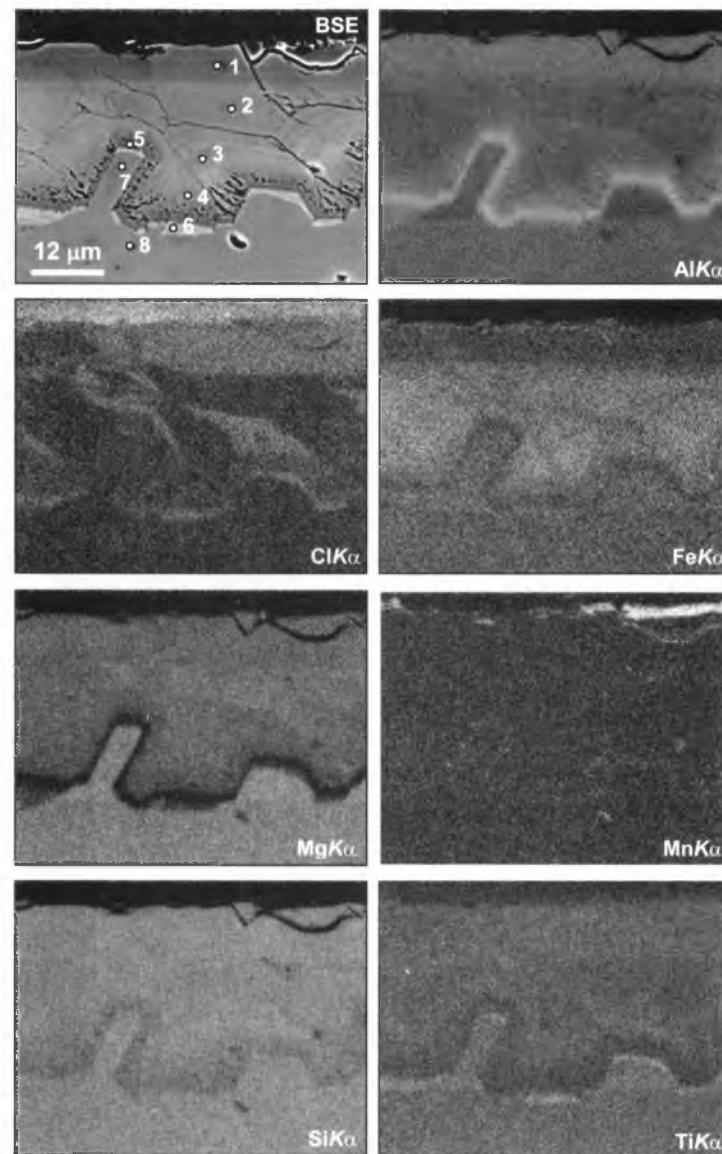


Rys. 45. Brzeźna strefa ściany (100) kryształu wiluitu ze szczeliny w diabazie. Obrazy BSE i rozkład pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim

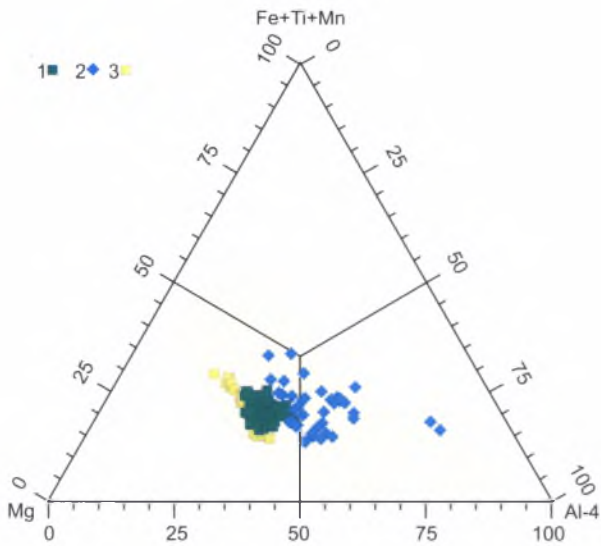
Tabela 24. Dane badań mikrosondowych strefowego kryształu wiluitu z wyrostkami szkieletowymi [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7	8	9	10	11*	12*	13	14	15	16
SiO ₂	36,50	35,44	35,67	33,99	34,33	36,61	36,10	35,68	35,60	35,73	36,50	35,89	35,71	35,53	36,12	35,75
SO ₃	0,06	n.d.	n.d.	0,06	0,09	0,04	n.d.	0,08	0,05	0,06	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,04
TiO ₂	0,73	0,43	0,50	0,03	0,25	2,02	0,94	0,85	1,14	1,34	0,40	0,53	0,83	1,16	1,11	1,05
B ₂ O ₃	1,63	1,00	1,25	1,56	1,39	1,57	3,59	3,62	4,31	4,38	1,77	1,85	4,74	4,67	4,70	4,48
Al ₂ O ₃	15,17	12,22	12,16	15,22	18,12	14,59	12,57	12,99	11,72	12,08	14,49	12,87	13,57	11,89	12,39	12,53
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	0,04	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	n.d.	0,09	0,09	n.d.	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	4,82	5,27	4,98	3,81	2,00	3,27	5,91	5,83	6,19	6,53	5,66	5,09	5,60	6,21	6,44	6,14
CaO	35,82	35,83	35,79	36,21	35,59	35,28	35,78	35,72	35,63	35,99	36,36	36,03	35,53	35,38	35,69	35,68
MnO	0,11	0,13	0,12	0,08	0,49	0,11	0,07	0,06	0,10	0,03	0,15	0,07	0,05	0,16	0,09	0,05
Fe ₂ O ₃	3,00	5,59	6,24	4,47	3,97	4,33	4,39	4,07	4,75	3,31	3,00	5,49	3,97	4,68	2,90	3,88
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O	0,88	2,70	2,22	2,94	1,46	0,60	0,51	0,55	0,20	0,47	1,46	1,75				
F	0,22	0,19	0,18	0,25	0,35	1,33	0,24	0,27	0,13	0,19	0,23	0,12	0,43	0,17	0,34	0,28
Cl	0,67	n.d.	0,06	0,21	0,33	0,61	0,04	0,03	0,03	0,04	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,03
-O=F+Cl	0,24	0,08	0,09	0,15	0,22	0,70	0,11	0,12	0,06	0,09	0,10	0,05	0,19	0,07	0,14	0,12
Total	99,36	98,82	99,17	98,82	98,16	99,77	100,02	99,69	99,82	100,07	99,92	99,83	100,32	99,77	99,62	99,79
Obliczono na 78* lub 79(O+F+Cl) i normowano na 19Ca lub na 18Si																
Ca	18,93	18,98	18,98	19	19	18,59	19	19	19	19	19	18,97	18,72	18,86	18,91	18,97
Ce ³⁺		0,02	0,02									0,03				
Na																
X	18,93	19	19	19	19	18,63	19	19	19	19	19	19	18,72	18,86	18,91	18,97
Ti ⁴⁺	0,27	0,16	0,18	0,01	0,09	0,75	0,35	0,32	0,43	0,50	0,15	0,19	0,31	0,43	0,41	0,39
Al	8,82	7,12	7,10	8,78	10,64	8,45	7,34	7,6	6,87	7,02	8,33	7,45	7,87	6,97	7,22	7,33
Cr				0,06				0,02	0,01			0,01				
Mg	3,54	3,88	3,68	2,78	1,49	2,40	4,37	4,32	4,60	4,79	4,12	3,73	4,11	4,61	4,75	4,54
Mn ²⁺	0,05	0,05	0,05	0,03	0,21	0,05	0,03	0,03	0,04	0,01	0,06	0,03	0,02	0,07	0,04	0,02
Fe ³⁺	1,11	2,08	2,32	1,65	1,49	1,60	1,64	1,52	1,78	1,23	1,10	2,03	1,47	1,75	1,08	1,45
Y	13,79	13,3	13,33	13,31	13,91	13,25	13,73	13,80	13,73	13,55	13,75	13,45	13,77	13,83	13,50	13,74
Si/Z	18,00	17,52	17,66	16,64	17,10	18,00	17,89	17,71	17,72	17,61	17,80	17,64	17,56	17,68	17,87	17,74
S ⁶⁺	0,02			0,02	0,03	0,01		0,03	0,02	0,02			0,01			0,01
B	1,39	0,86	1,07	1,32	1,20	1,33	3,07	3,10	3,71	3,73	1,49	1,57	4,03	4,01	4,01	3,84
OH	2,90	8,90	7,33	9,60	4,85	1,97	1,69	1,82	0,66	1,55	4,75	5,74				
F	0,34	0,30	0,28	0,39	0,55	2,06	0,38	0,43	0,20	0,30	0,36	0,18	0,66	0,26	0,53	0,44
Cl	0,56		0,05	0,17	0,28	0,51	0,03	0,03	0,03	0,03			0,02			0,02

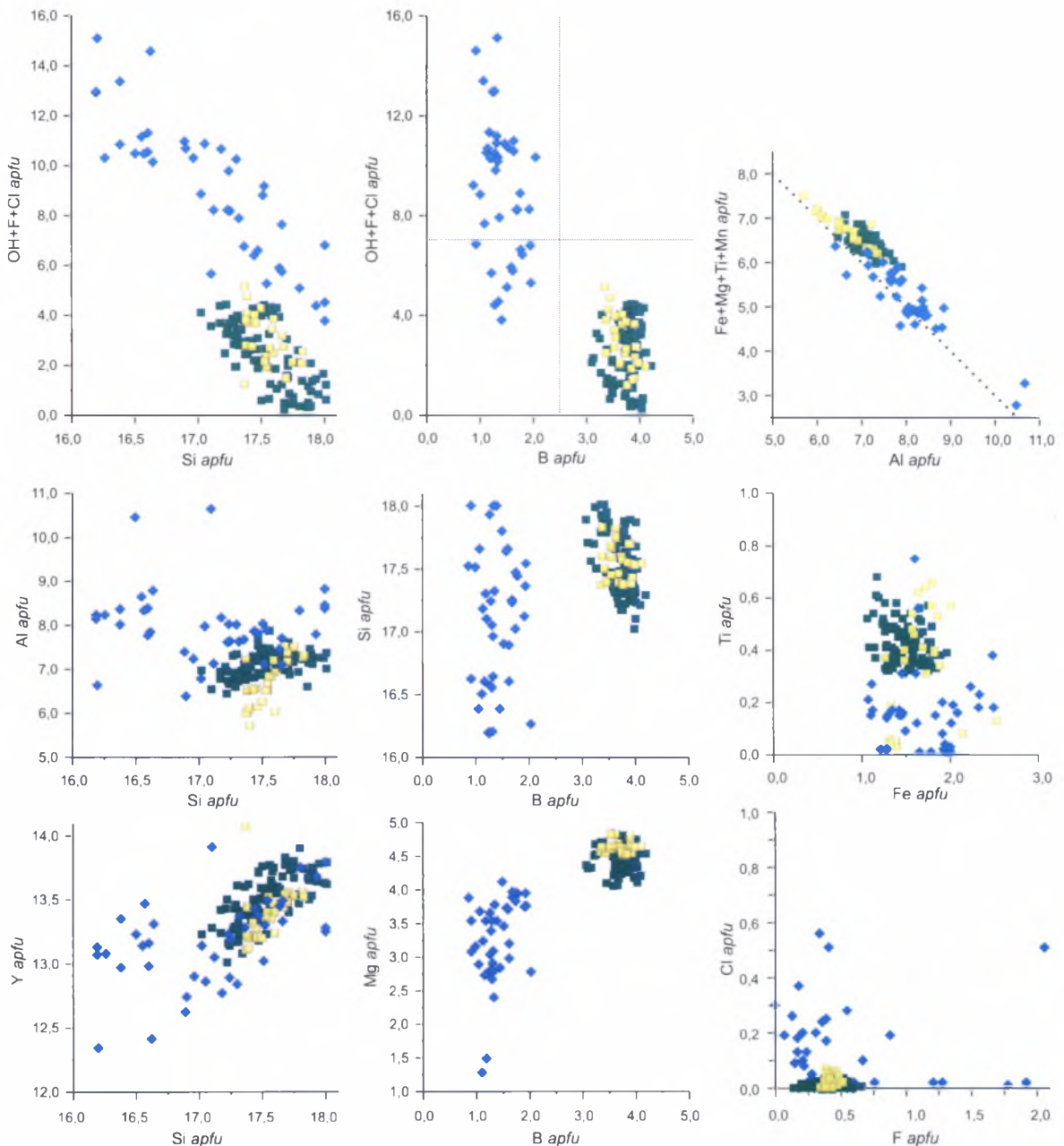
1-10 – sektor ściany <101>, punkty analiz 1-8 pokazane na rys. 46; 9, 10 – wiluit, odpowiednio 100 μm i 150 μm od brzegu kryształu; 11-16 – sektor ściany <100>: 11, 12 – strefa brzegowa wezuwianu, 13-16 – wiluit.



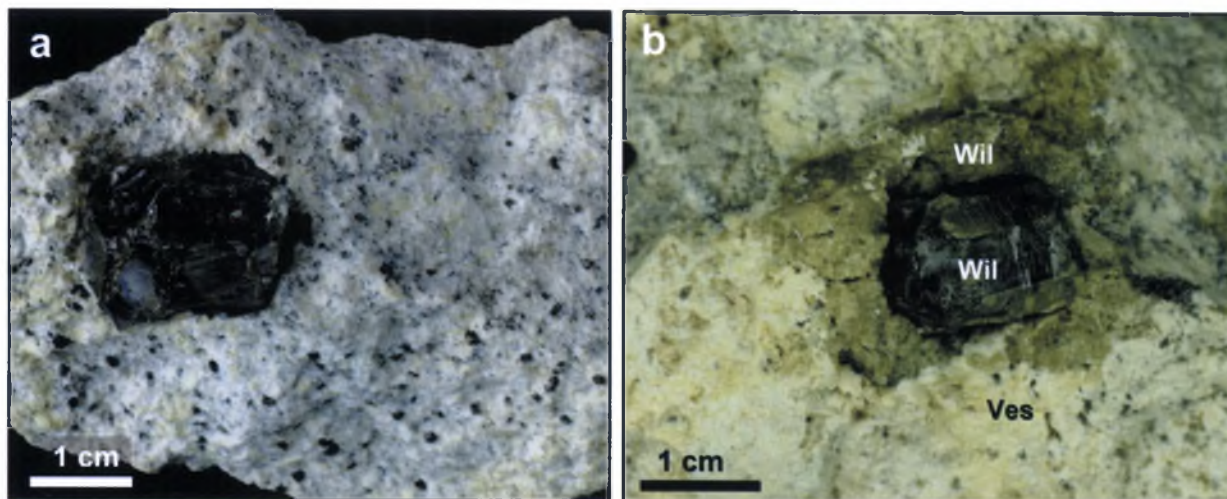
Rys. 46. Charakter strefy brzeżnej wiluitu w sektorze ściany (101) ze szczeliny w diabazie. Obraz BSE oraz rozkład pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim



Rys. 47. Położenie punktów analiz kryształów wiluitu z późnymi strefami wezuwianu z powierzchni diabazu (1 – wiluit, 2 – wezuwian) i melanżu tektonicznego (3)

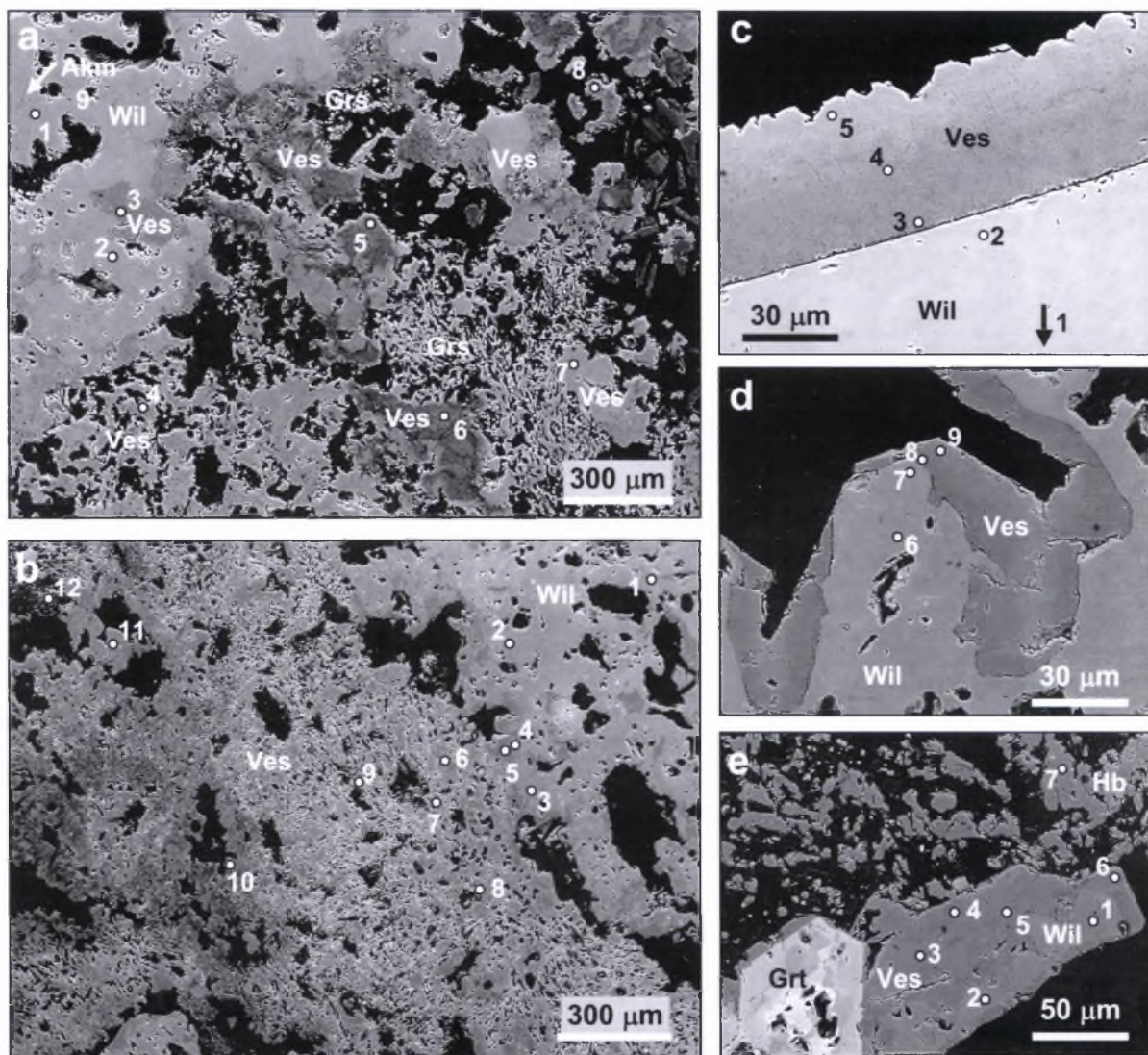


Rys. 48. Punkty analiz mikrosondowych wiluitu z powierzchni diabazu i melanżu tektonicznego na wybranych diagramach



Rys. 49. Rodingitoidy z metakryształami wiluitu z odstonięcia „Ksenolit”:

a – rodingitoid hibszytowy (hydrogrossularowy), jasnoszare – hibszyt, żółte – wezuwian, czarne – granat; b – rodingitoid wezuwianowy ze szkieletowym wiluitem



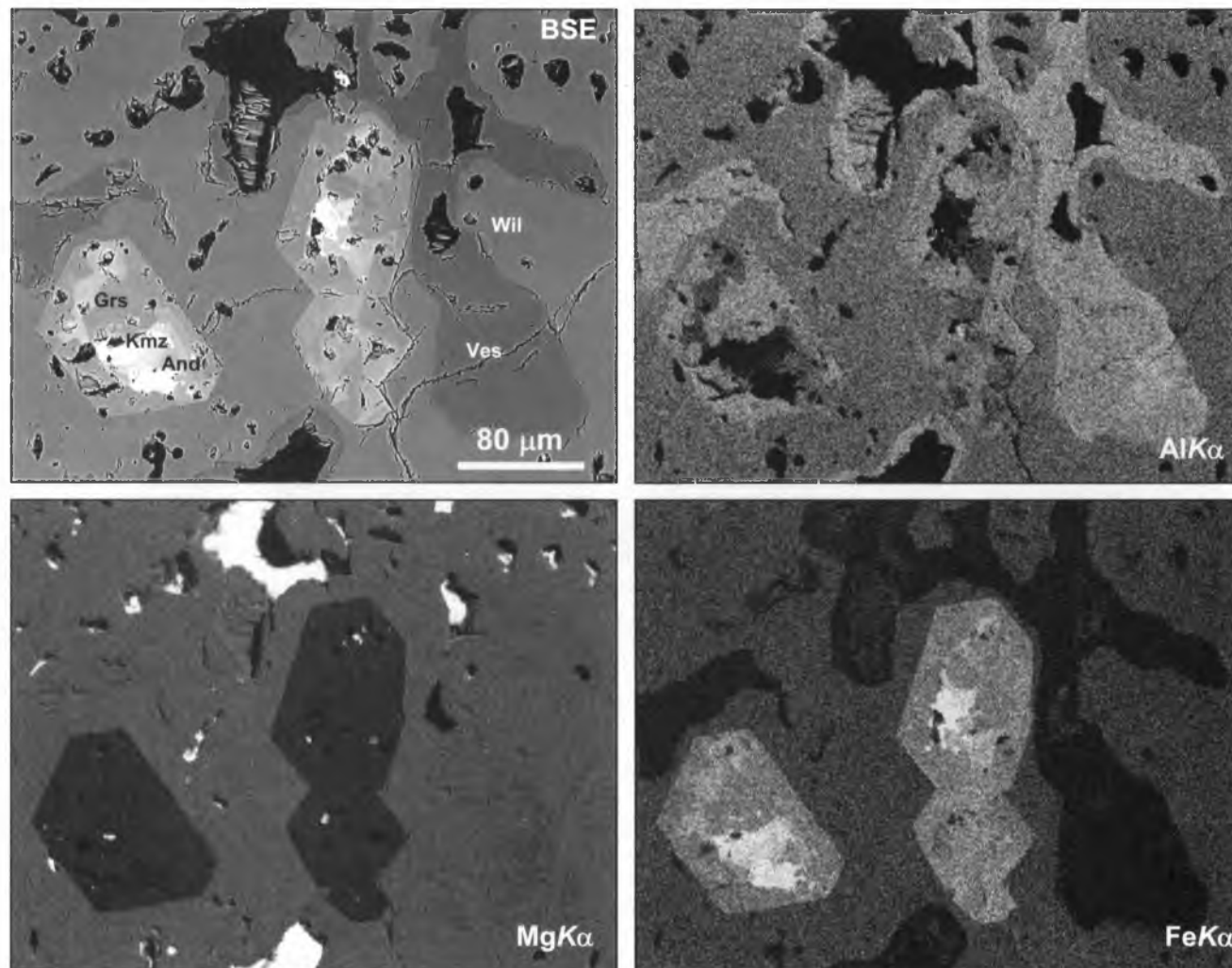
Rys. 50. Agregaty wezuwianowo-wiluitowe z rodingitoidów wezuwianowych odstonięcia „Ksenolit”, BSE, HV, zaznaczono punkty analiz mikrosondowych:

a – symplektyty wiluitowo-wezuwianowe oraz sferolity wezuwianowe (ciemnoszare); hydrogrossular tworzy symplektyty i osobne kryształy; w wiluicie stwierdzono reliktyowy borowy akermanit (strzałka); b – przejście od grubosymplektytowych form wiluitu regenerowanych wezuwianem przez cienie symplektyty wezuwianu do sferolitów; c – późna strefa wezuwianu na idiomorficznej ścianie (110) wiluitu, w której podstawie obserwuje się Si-deficytowy wezuwian; d – regeneracja szkieletu-symplektytu wiluitu przez późny wezuwian; e – brzeg hibszytowej pseudomorfozy achtarandytu utworzonej przez wiluit-wezuwian, w którym znajduje się kryształ niejednorodnego Zr-Ti-granatu

Tabela 26. Rezultaty badań mikrosondowych strefy wiluitowo-wezuwianowej narastającej na achtarandyt [% wag.]

	1*	2*	3	4	5	6	7**
SiO ₂	36,21	35,93	37,06	34,68	36,52	35,23	33,81
SO ₃	0,18	0,40	0,05	0,05	n.d.	0,37	0,42
TiO ₂	0,55	0,52	0,20	n.d.	0,19	0,15	0,27
B ₂ O ₃	3,45	3,44	1,95	1,61	1,64	1,85	n.d.
Al ₂ O ₃	13,44	13,36	15,01	17,64	15,27	16,23	20,66
Cr ₂ O ₃	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,22
Fe ₂ O ₃	2,52	2,49	1,19	1,11	0,89	0,83	1,32
MgO	6,27	6,17	5,96	4,70	5,32	5,23	1,18
CaO	36,01	36,15	36,74	36,73	36,59	36,69	38,37
MnO	0,07	n.d.	0,02	n.d.	0,05	n.d.	0,07
H ₂ O	0,75	1,02	1,71	2,72	2,32	2,35	4,30
F	0,40	0,50	0,12	n.d.	0,12	0,14	n.d.
Cl	0,04	0,04	0,03	0,05	0,32	0,32	0,09
-O=F+Cl	0,18	0,22	0,06	0,01	0,12	0,13	0,02
Total	99,74	99,8	99,98	99,28	99,11	99,26	100,69
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca							
Ca/X	19	19	19	19	19	19	3
Ti ⁴⁺	0,20	0,19	0,07		0,07	0,06	0,01
Al	7,80	7,73	8,54	10,04	8,72	9,24	1,78
Cr	0,01						0,01
Mg	4,60	4,51	4,29	3,38	3,84	3,77	0,13
Mn ²⁺	0,03		0,01		0,02		
Fe ³⁺	0,93	0,92	0,43	0,40	0,33	0,30	0,07
Y	13,58	13,35	13,33	13,82	12,98	13,37	2,00
Si/Z	17,84	17,63	17,89	16,74	17,70	17,03	2,47
S ⁶⁺	0,07	0,15	0,02	0,02		0,14	0,02
B	2,94	2,91	1,62	1,34	1,37	1,54	
OH	2,46	3,34	5,50	8,76	7,50	7,58	2,09
F	0,62	0,77	0,19		0,18	0,21	
Cl	0,04	0,03	0,02	0,04	0,26	0,27	0,01

Punkty analiz na rys. 50e: 1, 2 – wiluit; 3–6 – wezuwian; 7 – hibschyt; Fe całkowite jak Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku; * obliczono na 79(O+F+Cl) i normowano na 19Ca, ** obliczono na 12(O+Cl) i normowano na 3Ca.

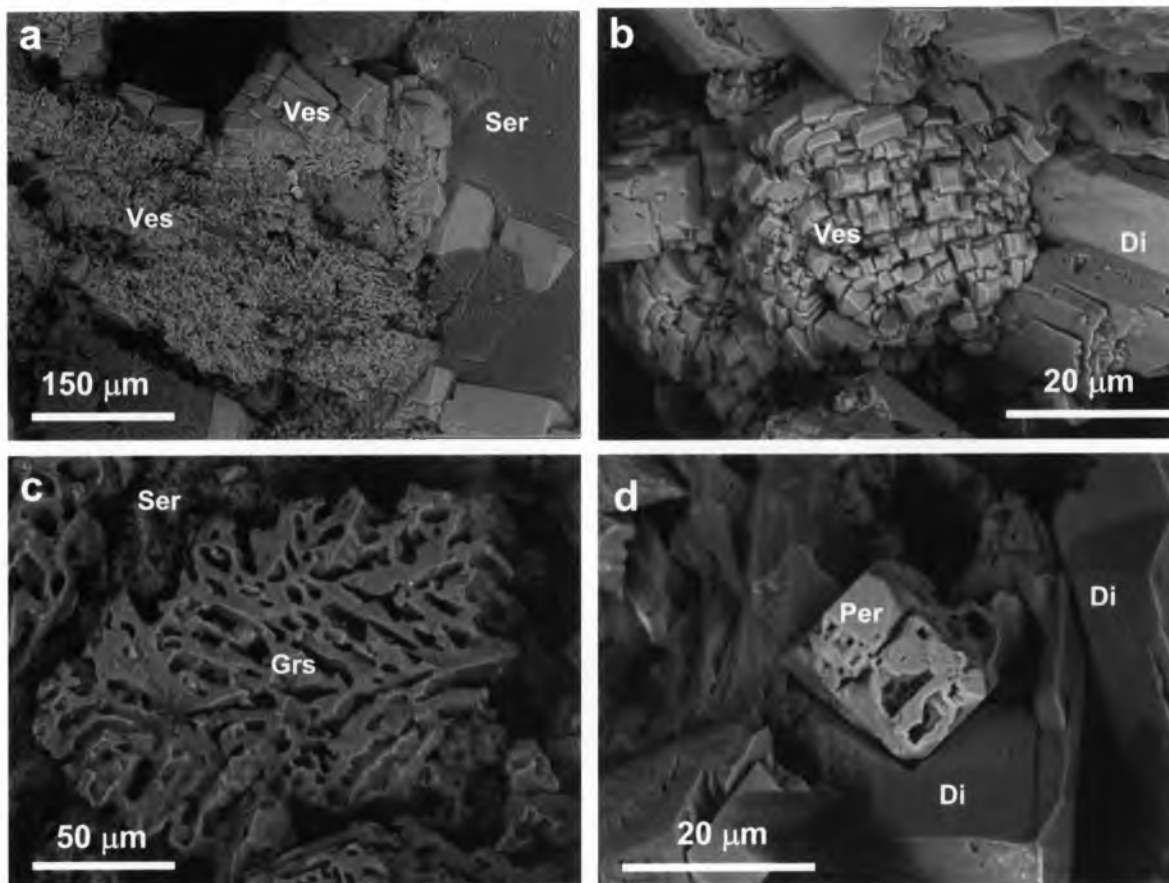


Rys. 51. Symplektytowa, szkieletowa strefa wiluitu regenerowana wezuwianem
W wiluicie znajdują się wrostki granatu strefowego o następującej kolejności stref (od środka): kimzeyit – Zr-schorlomit – Ti-andradyt – Fe-grossular; BSE, HV i rozkłady pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim

Tabela 27. Wyniki badań mikrosondowych symplektytopodobnych i sferolitycznych agregatów wezuwianowo-wiluitowych, hibschtu oraz akermanitu z rodingitoidów wezuwianowych [% wag.]

	1*	2*	3**	4**	5**	6**	7**	8 ^x	9 ^{xx}
SiO ₂	36,24	36,00	36,87	36,96	35,42	34,18	36,76	36,53	42,05
SO ₃	n.d.	0,07	n.d.	0,12	0,08	0,11	n.d.	0,06	n.d.
TiO ₂	0,15	0,27	n.d.	0,14	0,30	0,26	0,38	n.d.	n.d.
B ₂ O ₃	3,83	3,54	1,46	0,79	1,34	1,61	1,39	0,17	1,00
Al ₂ O ₃	13,89	12,84	15,31	16,26	15,04	15,28	15,27	19,93	4,18
Cr ₂ O ₃	0,09	n.d.	n.d.	0,10	0,04	n.d.	0,07	0,03	n.d.
Fe ₂ O ₃	3,93	4,21	1,40	2,22	1,73	1,11	1,09	2,28	
FeO									0,59
MgO	5,58	5,96	5,63	4,53	5,07	5,49	5,52	1,10	11,59
CaO	35,79	35,71	36,76	36,45	35,71	37,03	36,35	37,82	39,15
MnO	n.d.	0,14	0,08	0,04	0,04	0,08	0,23	n.d.	0,08
Na ₂ O	0,01	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,95
H ₂ O	0,06	0,60	2,25	1,90	2,18	3,93	1,78	2,50	
F	0,60	0,33	0,07	0,30	0,13	0,13	0,26	0,09	n.d.
Cl	0,03	0,03	0,05	0,09	0,29	0,25	0,21	0,07	n.d.
-O=F+Cl	0,26	0,15	0,04	0,15	0,12	0,11	0,16	0,05	
Total	99,93	99,56	99,85	99,76	97,25	99,35	99,16	100,54	99,59
Ca	18,99	19	19	18,98	19	19	19	3	1,92
Na	0,01			0,02					0,08
X	19	19	19	19	19	19	19	3	2
Ti ⁴⁺	0,05	0,10		0,05	0,11	0,10	0,14		
Al	8,11	7,52	8,70	9,31	8,80	8,63	8,78	1,74	0,13
Cr	0,03			0,04	0,01		0,03		
Mg	4,12	4,42	4,05	3,28	3,75	3,92	4,02	0,12	0,77
Mn ²⁺		0,06	0,03	0,02	0,02	0,03	0,09		
Fe ³⁺	1,46	1,57	0,51	0,81	0,65	0,40	0,40	0,13	0,02
B									0,08
Y	13,77	13,67	13,30	13,51	13,35	13,07	13,45	1,99	1,00
Si	17,94	17,88	17,79	17,96	17,58	16,37	17,93	2,70	1,91
Al									0,09
Z	17,94	17,88	17,79	17,96	17,58	16,37	17,93	2,70	2
S		0,03		0,04	0,03	0,04			
B	3,28	3,04	1,22	0,66	1,15	1,33	1,17	0,02	
H	0,20	1,99	7,24	6,16	7,22	12,55	5,79	1,23	
F	0,94	0,51	0,11	0,46	0,20	0,20	0,41	0,02	
Cl	0,03	0,03	0,04	0,07	0,25	0,20	0,17	0,01	

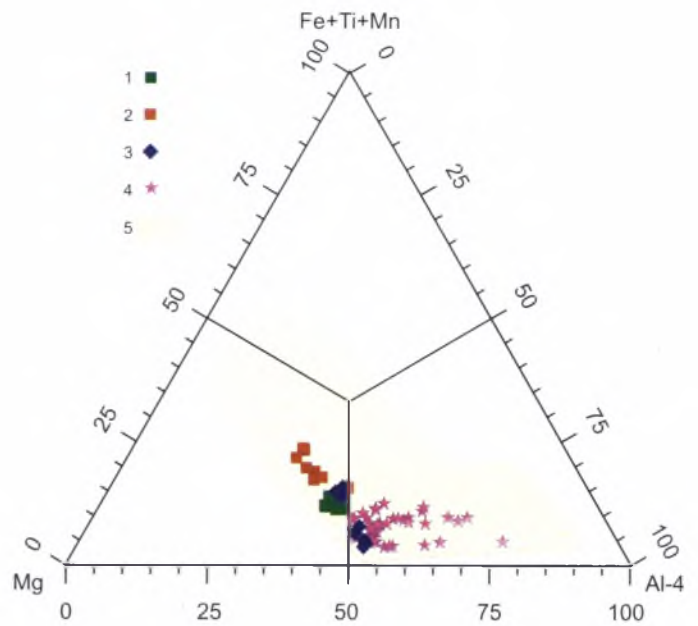
Punkty analiz na rys. 50a: 1, 2 – wiluit; 3 – wezuwian, regeneracja wiluitu; 4 – wezuwian, symplektyt; 5–7 – wezuwian, sferolity; 8 – hibscht; 9 – akermanit; * obliczono na 79(O+F+Cl) i normowano na 19Ca, ** obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca, ^x obliczono na 12(O+F+Cl) i normowano na 3Ca, ^{xx} obliczono na 5 kationów; Fe całkowite jako Fe₂O₃ lub FeO; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.



Rys. 52. Minerale z rodingitoidów odsłonięcia „Ksenolit”:

a – symplektyt wezuwianowy z wypełnieniem serpentynowym, na który narastają sferolity wezuwianu; b – sferolit wezuwianu {100}+{101}+{001} na Al-diopsydzie; c – granatowy porowaty symplektyt, w którym pustki są częściowo wypełnione nitkowatym serpentynem (chryzotyl?); d – kryształ perowskitu w Al-diopsydzie

Składy wiluitów znajdują się w dwóch polach: bardziej magnezowe i żelaziste fazy reprezentowane są przez idiomorficzne kryształy i występujące na nich wyrostki szkieletowe, gdy tymczasem formy symplektytopodobne charakteryzują się wyższymi zawartościami Al (rys. 53, tab. 26–30). Strefy regeneracji na formach szkieletowych oraz późne strefy na ścianach kryształów wiluitu reprezentowane są przez wezuwian borowy i mają w podstawie wąską strefę Si-deficytowego wezuwianu (rys. 50c, 54, tab. 29, 30). Si-deficytowy wezuwian odnotowany został także w skomplikowanych agregatach symplektytopodobnych i sferolitycznych (rys. 50, tab. 27, 28), które reprezentowane są przez Al-wezuwian ze zmieniającymi się zawartościami Fe i podwyższonymi, w porównaniu z wiluitem, zawartościami Cl (rys. 53, 54). Minerale grupy wezuwianu tworzące narosty monokrystaliczne na achtarandycie, o szkielecie hibschytowym i wypełnieniu chlorytowym, reprezentowane są przez wiluit, Si-deficytowy wezuwian i B-wezuwian, przy czym wiluit podkreśla paleopowierzchnię achtarandytu (rys. 50e, tab. 26).



Rys. 53. Punkty analiz wiluitów i wezuwianów na diagramie AFM:

1 – wiluit symplektytowy, 2 – idiomorficzny wiluit z wyrostkami szkieletowymi, 3 – późne strefy wezuwianu na idiomorficznych i szkieletowych kryształach wiluitu, 4 – wezuwian symplektytowy i sferolityczny, 5 – pole składów mineralów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego

Tabela 28. Dane badań mikrosondowych symplektytów wezuwianowo-wiluitowych i hibschytu z rodingitoidów wezuwianowych [% wag.]

	1*	2*	3*	5**	6**	7**	8**	9**	10**	11**	12 [†]
SiO ₂	36,02	35,75	36,15	36,76	36,52	36,94	37,31	37,04	35,84	35,56	32,92
SO ₃	0,25	n.d.	0,03	n.d.	0,08	n.d.	0,07	0,06	0,14	0,09	0,32
TiO ₂	0,07	0,20	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,03	0,17	0,11
B ₂ O ₃	3,59	4,02	3,83	1,70	1,79	1,17	0,25	0,36	1,28	1,31	n.d.
Al ₂ O ₃	13,76	13,61	13,77	15,45	15,91	15,02	17,64	16,53	15,01	14,94	18,52
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,20	0,46
Fe ₂ O ₃	3,41	2,99	2,80	1,05	2,41	1,08	2,56	3,04	1,78	2,43	3,00
MgO	5,86	5,96	6,00	5,67	4,98	5,70	3,68	4,04	5,22	5,04	1,77
CaO	35,98	35,72	36,01	36,53	36,21	36,77	36,22	36,28	36,62	36,47	37,99
MnO	n.d.	n.d.	0,03	0,10	0,02	0,15	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.
H ₂ O	0,66	0,55	0,70	1,92	1,10	2,68	2,22	2,30	2,86	2,74	4,80
F	0,35	0,28	0,40	0,07	0,41	n.d.	0,28	0,07	0,09	0,05	0,12
Cl	0,04	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,05	n.d.	0,58	0,25	0,08
-O=F+Cl	0,16	0,12	0,17	0,04	0,18	n.d.	0,13	0,03	0,17	0,08	0,07
Total	99,82	98,96	99,60	99,25	99,31	99,59	100,14	99,72	99,30	99,20	100,02
Ca/X	19	19	19	19	19	19	18,72	18,89	19	19	3
Ti ²⁺	0,03	0,08	0,02					0,01	0,01	0,06	0,01
Al	7,99	7,96	7,99	8,84	9,18	8,54	10,03	9,47	8,56	8,56	1,61
Cr					0,02	0,03				0,08	0,03
Mg	4,30	4,41	4,41	4,10	3,64	4,10	2,65	2,93	3,77	3,65	0,19
Mn ²⁺			0,01	0,04	0,01	0,06				0,01	
Fe ³⁺	1,27	1,12	1,04	0,38	0,89	0,39	0,93	1,11	0,65	0,89	0,17
Y	13,59	13,57	13,47	13,37	13,73	13,12	13,60	13,52	13,00	13,25	1,99
Si/Z	17,76	17,75	17,81	17,85	17,88	17,82	18,00	18,00	17,35	17,29	2,42
S ⁶⁺	0,09		0,01		0,03		0,03	0,02	0,05	0,03	0,02
B	3,05	3,45	3,26	1,43	1,51	0,97	0,21	0,30	1,07	1,10	
OH	2,17	1,82	2,30	6,22	3,59	8,62	7,14	7,46	9,24	8,89	2,36
F	0,55	0,43	0,63	0,11	0,64		0,42	0,11	0,14	0,08	0,03
Cl	0,03			0,03			0,04		0,48	0,21	0,01

Punkty analiz mikrosondowych na rys. 50b: 1–3 – wiluit, 5–11 – wezuwian, 12 – hibschyt; * obliczono na 79(O+F+Cl) i normowano na 19Ca, ** obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca, [†] obliczono na 12(O+F+Cl) i normowano na 3Ca; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 29. Wyniki badań mikrosondowych składu wiluitu z późnymi strefami wezuwianowymi z rodingitoidów odsłonięcia „Ksenolit” [% wag.]

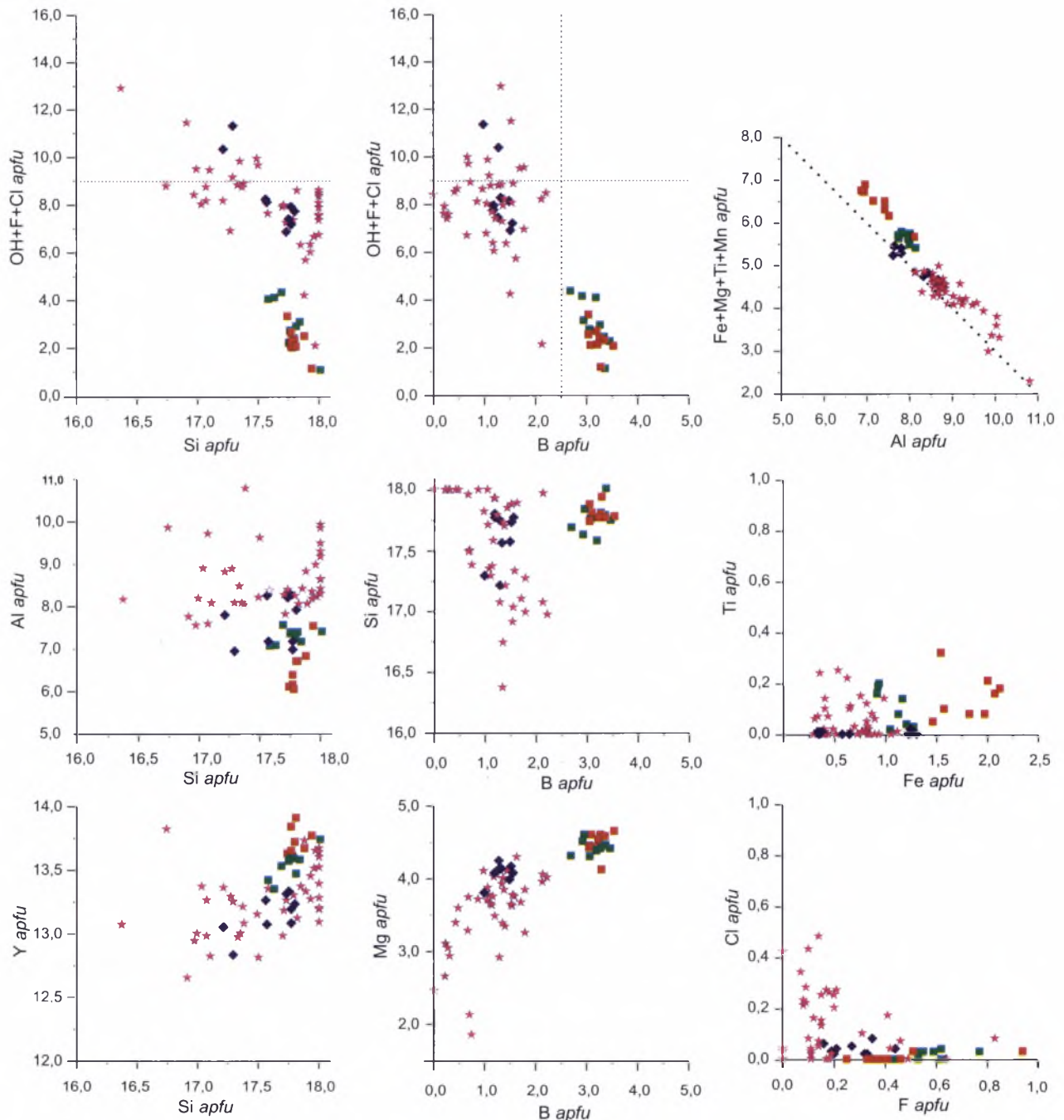
	1*	2*	3	4	5	6*	7*	8	9
SiO ₂	35,57	35,25	35,36	36,63	36,22	35,67	35,30	36,01	36,60
SO ₃	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
TiO ₂	0,85	0,42	n.d.	0,02	0,03	0,22	0,20	n.d.	n.d.
B ₂ O ₃	3,57	3,50	1,53	1,80	1,83	3,89	4,07	1,75	1,40
Al ₂ O ₃	12,58	11,68	14,52	15,17	13,22	12,18	11,58	13,56	14,69
Ce ₂ O ₃	n.d.	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	0,06	n.d.	n.d.
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,03
Fe ₂ O ₃	4,08	5,47	1,54	1,02	3,43	4,86	5,21	3,32	1,76
MnO	0,08	0,05	0,08	0,28	0,23	n.d.	0,11	0,18	0,22
MgO	6,16	5,94	5,69	5,76	5,56	6,16	6,19	5,47	5,61
CaO	35,37	35,22	36,44	36,62	36,15	35,57	35,19	36,35	36,46
Na ₂ O	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O	0,52	0,88	3,12	2,00	2,10	0,55	0,50	2,42	2,24
F	0,22	0,26	0,10	0,23	0,18	0,29	0,23	0,14	0,29
Cl	n.d.	n.d.	0,07	0,09	0,06	n.d.	n.d.	0,05	0,05
-O=F+Cl	0,09	0,11	0,06	0,12	0,09	0,12	0,10	0,07	0,13
Total	98,96	98,65	98,39	99,51	98,89	99,42	98,54	99,18	99,22
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca									
Ca	18,97	18,98	19	19	19	18,99	18,99	19	19
Ce ³⁺		0,02				0,01	0,01		
Na	0,03								
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,32	0,16		0,01	0,01	0,08	0,08		
Al	7,42	6,92	8,32	8,66	7,64	7,15	6,87	7,80	8,42
Mg	4,60	4,45	4,13	4,16	4,07	4,58	4,65	3,98	4,07
Mn ²⁺	0,03	0,02	0,03	0,11	0,09		0,05	0,07	0,09
Cr						0,01			0,01
Fe ³⁺	1,54	2,07	0,57	0,37	1,27	1,82	1,97	1,22	0,64
Y	13,91	13,63	13,05	13,31	13,08	13,65	13,61	13,07	13,23
Si/Z	17,81	17,74	17,21	17,73	17,77	17,77	17,78	17,57	17,80
S ⁶⁺	0,01					0,01			
B	3,08	3,04	1,28	1,51	1,55	3,35	3,53	1,48	1,18
H	1,74	2,95	10,13	6,46	6,87	1,83	1,68	7,88	7,27
F	0,35	0,41	0,16	0,35	0,27	0,46	0,37	0,21	0,44
Cl			0,06	0,08	0,05			0,04	0,04

Punkty analiz mikrosondowych na rys. 50c, d: 1–5 – kryształ idiomorficzny; 1, 2 – wiluit, 3–5 – wezuwian; 6–9 – kryształ szkieletowy; 6, 7 – wiluit, 8, 9 – wezuwian, strefa regeneracji; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, * obliczono na 79(O+F+Cl) i normowano na 19Ca.

Tabela 30. Skład chemiczny symplektytów wezuwianu z monokrystaliczną strefą zewnętrzną i hibschytu z rodingitoidów grossularowych (hydrogrossularowych) odsłonięcia „Ksenolit” według danych badań mikrosondowych [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9*
SiO ₂	34,97	35,07	35,19	36,06	35,39	35,06	36,3	35,87	38,33
TiO ₂	0,06	0,61	n.d.	n.d.	0,06	0,68	n.d.	n.d.	0,05
B ₂ O ₃	1,64	2,53	1,84	0,88	2,14	2,64	0,83	1,88	n.d.
Al ₂ O ₃	15,81	14,22	14,63	19,03	15,29	14,23	17,32	15,61	19,38
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,03	0,04	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	2,24	1,70	2,00	1,18	1,31	1,44	2,27	0,80	3,19
MnO	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	0,06	0,09	n.d.
MgO	4,55	5,45	5,06	2,57	5,36	5,56	2,95	5,21	0,65
CaO	36,03	36,44	36,89	36,81	36,93	36,64	36,79	36,70	37,28
H ₂ O	2,37	2,40	3,52	2,72	2,88	2,55	2,97	2,68	1,34
F	n.d.	0,10	0,06	0,11	0,10	0,09	0,07	0,13	n.d.
Cl	0,50	0,30	0,10	n.d.	0,18	0,09	0,03	0,03	0,03
-O=F+Cl	0,01	0,11	0,05	0,05	0,08	0,06	0,04	0,06	0,01
Total	98,16	98,77	99,27	99,31	99,60	99,02	99,56	98,94	100,28
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca									
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	19	3
Ti ⁴⁺	0,02	0,22			0,02	0,25			
Al	9,17	8,15	8,29	10,81	8,65	8,12	9,84	8,89	1,71
Cr			0,01		0,01	0,02			
Fe ³⁺	0,83	0,62	0,72	0,43	0,48	0,53	0,82	0,29	0,18
Mg	3,34	3,95	3,62	1,85	3,84	4,01	2,12	3,75	0,07
Mn ²⁺		0,02				0,02	0,03	0,04	
Y	13,36	12,98	12,65	13,08	13	12,94	12,81	12,97	1,96
Si/Z	17,21	17,07	16,91	17,38	16,99	16,97	17,50	17,33	2,88
B	1,39	2,12	1,53	0,73	1,78	2,21	0,69	1,57	
OH	7,78	7,79	11,28	8,74	9,22	8,23	9,55	8,64	0,67
F		0,15	0,10	0,17	0,15	0,14	0,11	0,19	
Cl	0,42	0,25	0,08		0,15	0,07	0,02	0,02	

1–3 – symplektyty wezuwianowe, 4–8 – strefa zewnętrzna na symplektytach, 9 – symplektyt grossularowy; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, * obliczono na 12(O+Cl) i normowano na 19Ca.

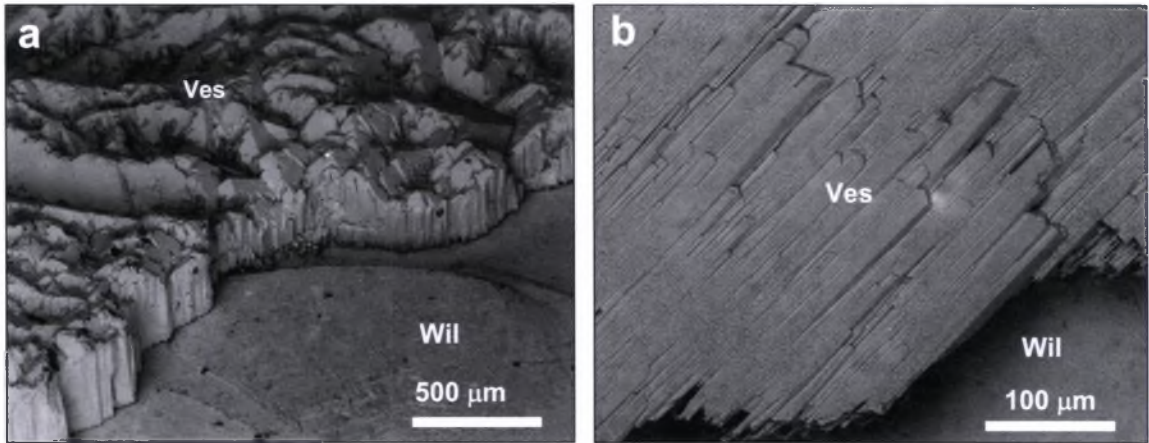


Rys. 54. Punkty analiz mikrosondowych wezuwianów i wiluitów ze skał odsłoneń „Ksenolit” na wybranych diagramach
Objaśnienia jak na rys. 53

3.2.5. Odsłonecie „Kosa” (rzeczna)

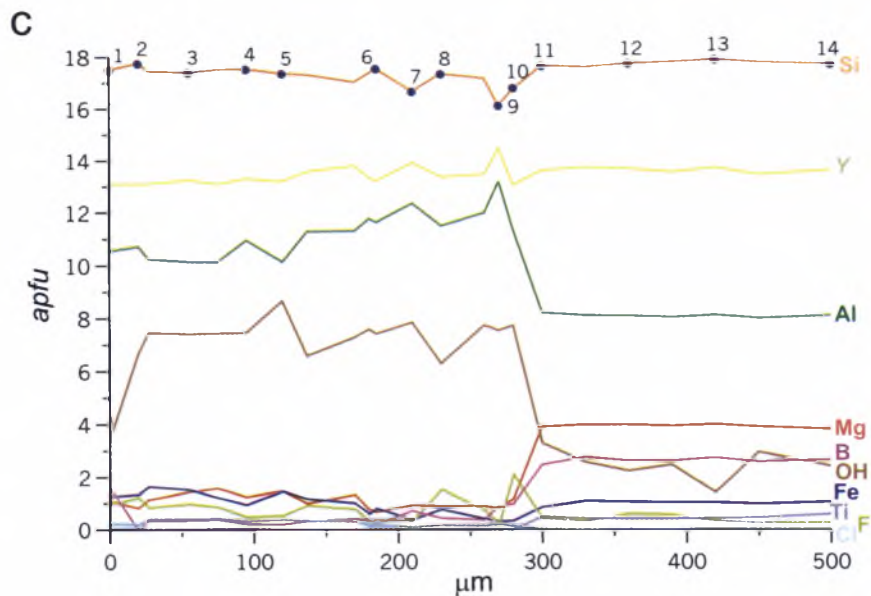
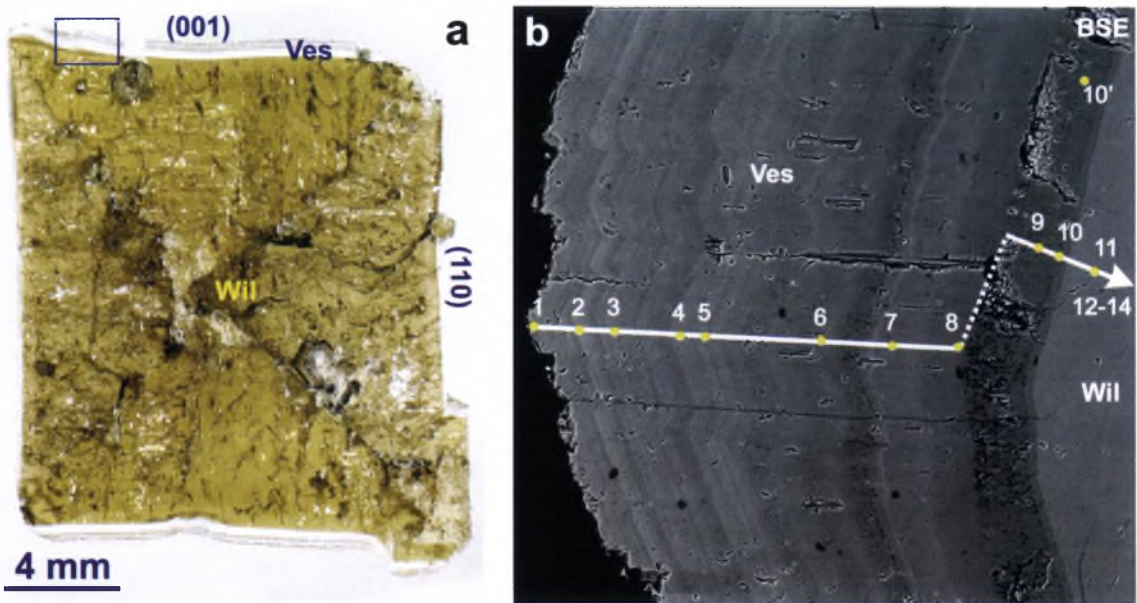
Jeżeli w lewym brzegu Wiluja odsłonecia „Brzeg wiluitowy” i „Brzeg fassaitowy” mogą być uważane za górne partie, odpowiednio lewej i prawej części zatopionego stanowiska, to odsłonecie, które odpowiadałoby jego części centralnej, nie ma (rys. 2). Natomiast notuje się tutaj szereg namulonych ilastych kos, na których w materiale ilastym zostały znalezione kryształy grossularu i wiluitu. Zwracają uwagę kryształy wiluitu pokryte wąską, białą zoną B-wezuwianu

(rys. 55, 56, tab. 31). Miąższość tej zony na ścianach pinakoidu {001} osiąga 0,7 mm, a na słupie {110} – 0,2 mm (rys. 55–57). Na słupie {100} miąższość późnej zony nie przekracza 0,05 mm. Zbadany kryształ wiluitu ma budowę sektorową (rys. 56a). W odróżnieniu od większości wcześniej zbadanych wiluitów, składy wiluitu z „Kosy” projektują się w polu Al-wezuwianów (rys. 58). Późna zona wezuwianowa charakteryzuje się najwyższymi zawartościami Al oraz sumy kationów Y-typu w porównaniu z pozostałymi minerałami grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego (rys. 59).



Rys. 55. Morfologia późnej tyczkowej białej strefy reprezentowanej przez Si-deficytowy wezuwian narastający na wiluit:

a – na pinakoidzie {001}, b – na ślupie {110}



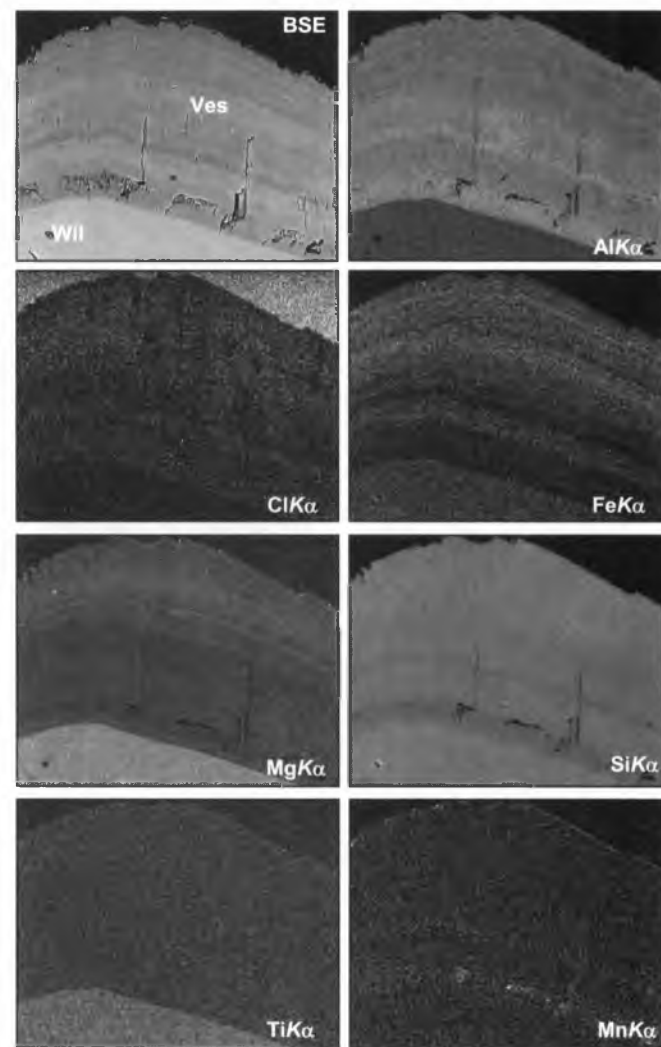
Rys. 56. Krysztal wiluitu z cienką białą strefą zewnętrzną wezuwianu i wrostkami granatu:

a – strefowo-sektorowa budowa kryształu; b – powiększony fragment kryształu oznaczony ramką na rys. 56a, oznaczono punkty analiz mikrosondowych; c – charakter zmiany składu kryształu wiluitu-wezuwianu wzdłuż profilu zaznaczonego na rys. 56b

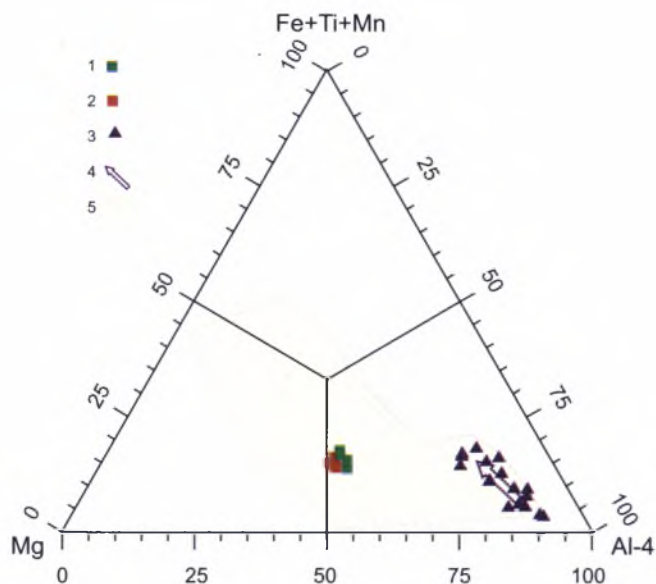
Tabela 31. Wyniki badań mikrosondowych kryształu wilutu z białą obwódką wezuwianu z „Kosy” [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10*	10*	11**	12**	13**	14**	15*	16**	17**	
SiO ₂	35,79	36,38	35,67	36,00	35,67	36,01	34,44	35,83	33,24	34,96	32,67	35,70	35,82	36,15	35,76	35,73	36,19	35,65	
SO ₂	0,09	0,19	0,04	0,03	0,04	n.d.	0,05	n.d.	0,06	0,06	0,06	0,30	0,29	0,25	0,24	n.d.	n.d.	n.d.	
TiO ₂	0,15	0,17	0,09	0,16	0,08	0,05	0,01	0,05	n.d.	0,06	0,05	1,36	1,16	1,23	1,62	0,05	1,40	1,15	
B ₂ O ₃	1,95	n.d.	0,42	0,27	0,25	0,44	0,86	0,54	1,09	1,18	1,50	2,90	3,09	3,22	3,12	0,56	3,52	3,61	
Al ₂ O ₃	18,34	18,67	17,67	19,11	17,71	20,71	21,67	20,17	23,09	20,09	23,45	14,11	13,88	13,97	13,89	20,91	14,84	14,33	
Cr ₂ O ₃	0,07	0,09	n.d.	0,03	n.d.	0,11	n.d.	0,19	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Fe ₂ O ₃	3,50	3,72	4,22	2,63	4,03	1,72	1,10	2,14	0,93	1,01	0,75	2,37	2,89	2,83	2,86	1,34	2,27	3,17	
MnO	0,14	0,13	0,10	0,07	0,10	0,22	0,46	0,15	0,23	0,36	0,26	0,17	0,12	0,12	0,03	0,28	0,05	0,15	
MgO	1,50	1,14	1,98	1,72	2,03	1,06	1,30	1,24	1,12	1,62	1,07	5,30	5,41	5,41	5,16	1,39	5,28	5,23	
CaO	36,13	36,13	36,25	36,35	36,38	36,65	36,56	36,47	36,41	36,89	36,25	35,77	35,65	35,71	35,68	36,30	35,49	35,74	
Na ₂ O	0,05	0,09	0,02	n.d.	n.d.	0,02	0,01	0,04	0,04	0,04	0,03	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,04	0,02	n.d.	
H ₂ O	1,05	2,05	2,28	2,30	2,67	2,36	2,43	1,95	2,33	2,42	1,99	1,00	0,68	0,43	0,73	1,90	n.d.	0,38	
F	0,63	0,79	0,63	0,31	0,34	0,22	0,22	0,99	0,14	1,38	0,24	0,27	0,38	0,21	0,15	0,56	0,25	0,26	
Cl	0,32	0,28	0,53	0,42	0,50	0,23	0,16	0,23	0,27	0,19	0,30	0,06	0,06	0,07	0,05	0,08	0,02	n.d.	
-O=F+Cl	0,34	0,40	0,39	0,22	0,26	0,15	0,13	0,47	0,12	0,63	0,17	0,13	0,17	0,11	0,08	0,26	0,11	0,11	
Total	99,37	99,43	99,53	99,17	99,55	99,64	99,15	99,53	98,83	99,64	98,46	99,19	99,30	99,50	99,22	98,88	99,24	99,56	
Obliczono na 78* lub 79** (O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Na)																			
Ca	18,95	18,91	18,98	19	19	18,98	18,99	18,96	18,97	18,97	18,97	19	18,97	19	19	18,96	18,92	19	
Na	0,05	0,09	0,02			0,02	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03		0,03			0,04	0,02		
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	18,94	19	
Ti ⁴⁺	0,05	0,06	0,03	0,06	0,03	0,02		0,02		0,02	0,02	0,51	0,43	0,46	0,60	0,02	0,52	0,43	
Al	10,58	10,75	10,18	10,99	10,17	11,80	12,38	11,53	13,23	11,37	13,50	8,25	8,13	8,17	8,14	12,01	8,70	8,38	
Cr	0,03	0,03		0,01		0,04		0,07											
Mg	1,10	0,83	1,44	1,25	1,48	0,76	0,94	0,90	0,81	1,16	0,78	3,92	4,00	4,01	3,83	1,01	3,91	3,87	
Mn ²⁺	0,06	0,05	0,04	0,03	0,04	0,09	0,19	0,06	0,10	0,15	0,11	0,07	0,05	0,05	0,01	0,12	0,02	0,06	
Fe ³⁺	1,29	1,37	1,55	0,97	1,48	0,62	0,40	0,78	0,34	0,36	0,28	0,88	1,08	1,06	1,07	0,49	0,85	1,18	
Y	13,10	13,10	13,25	13,31	13,20	13,33	13,92	13,37	14,48	13,06	14,68	13,63	13,70	13,75	13,65	13,65	14,01	13,93	
Si/Z	17,52	17,78	17,43	17,56	17,39	17,40	16,70	17,38	16,16	16,78	15,96	17,70	17,79	17,95	17,78	17,42	18,01	17,69	
S ⁴⁺	0,04	0,09	0,02	0,01	0,02		0,02		0,03	0,03	0,03	0,14	0,13	0,12	0,11				
B	1,65		0,36	0,23	0,21	0,36	0,72	0,45	0,92	0,98	1,27	2,50	2,65	2,76	2,68	0,47	3,03	3,09	
OH	3,43	6,68	7,43	7,48	8,68	7,61	7,86	6,31	7,56	7,75	6,48	3,31	2,25	1,42	2,42	6,18		1,26	
F	0,97	1,22	0,98	0,48	0,53	0,34	0,33	1,52	0,22	2,09	0,36	0,42	0,59	0,33	0,24	0,87	0,40	0,42	
Cl	0,26	0,23	0,44	0,35	0,41	0,19	0,13	0,19	0,23	0,16	0,25	0,05	0,05	0,06	0,04	0,07	0,02		

1-14 – sektor <001>, punkty analiz na rys. 56b: 1-10' – wezuwian, 11-14 – wilut; 15-17 – sektor <110>: 15 – wezuwian, 16, 17 – wilut; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

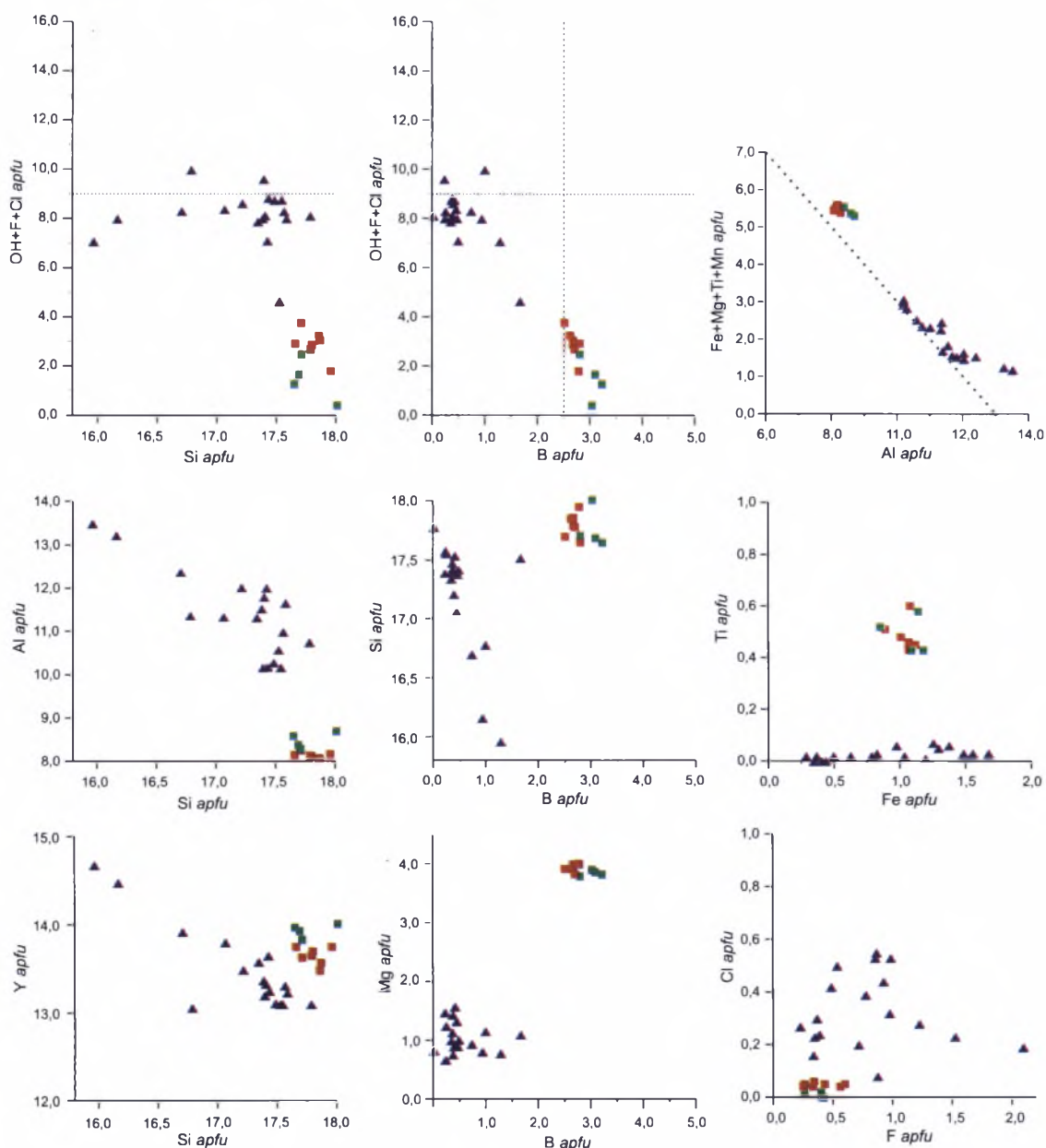


Rys. 57. Obraz BSE, HV i mapy rozkładu pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim dla strefy brzeżnej wezuwianu narastającej na wilut; wybrany fragment zaznaczono na rys. 56a



Rys. 58. Charakterystyczne punkty składu strefowego wiluitu-wezuwanu z odsłonięcia „Kosa” na AFM-diagramie:

1 – sektor $\langle 100 \rangle$; 2 – $\langle 001 \rangle$; 3 – późna strefa utworzona przez postaci $\{101\}$, $\{100\}$, $\{110\}$; 4 – ogólny trend zmiany składu B-wezuwanu; 5 – pole składów minerałów grupy wezuwanu ze stanowiska Wilujskiego



Rys. 59. Charakterystyczne punkty po przeliczeniu danych mikrosondowych badań składu chemicznego kryształów wiluitu-wezuwanu z odsłonięcia „Kosa” na wybranych diagramach
Objaśnienia jak na rys. 58

Białą zonę na pinakoidzie {001} cechuje budowa tyczkowata, której subindywidua są ograniczone ścianami bipiramidy {101}, także słupów {110} i {100}, i zorientowane subprostopadle do ściany pinakoidu (rys. 55a). Na ścianach słupa {110} zona ta ma również budowę tyczkowatą, jednak subindywidua zorientowane są równolegle do ściany (110) (rys. 55b). Biała zona ma budowę strefową (rys. 56). W podstawie tej zony znajduje się mała strefa wzbogacona w Al, F, Cl, OH. Ogólny trend zmiany składu białej zony ku brzegowi kryształu charakteryzuje się nieznaczny podwyższeniem zawartości Fe i Mg oraz obniżeniem zawartości OH (rys. 56c, 57).

Wiluit charakteryzuje się sektorową niejednorodnością chemiczną: sektory pinakoidu {001} są nieznacznie wzbogacone w Fe, Ti i S w porównaniu z sektorami słupów, które odznaczają się podwyższonymi zawartościami B (rys. 58, 59, tab. 31). Większość analiz późnych stref wezuwianu na diagramach Si-(OH+F+Cl) i B-(OH+F+Cl) trafia w pole wezuwianu, kilka zaś znalazło się w polu Si-deficytowego wezuwianu (rys. 59). Wiluity charakteryzują się nadwyżką kationów Y-typu, co świadczy o inkorporacji części Al i Fe³⁺ do pozycji T.

W późnym wezuwianie nadmiar kationów Y-typu osiąga 2 apfu w fazach z obniżonym Si (tab. 31, an. 9, 10'), co może wskazywać na obecność cienkich stref hibschytu zastępujących wezuwian albo na wchodzenie Al nie tylko do pozycji Y, lecz także do pozycji T i Z. Jeżeli zawartości Cl w wiluicie są nieznaczne, to w późnych strefach wezuwianu jego koncentracja wzrasta (rys. 56, 59).

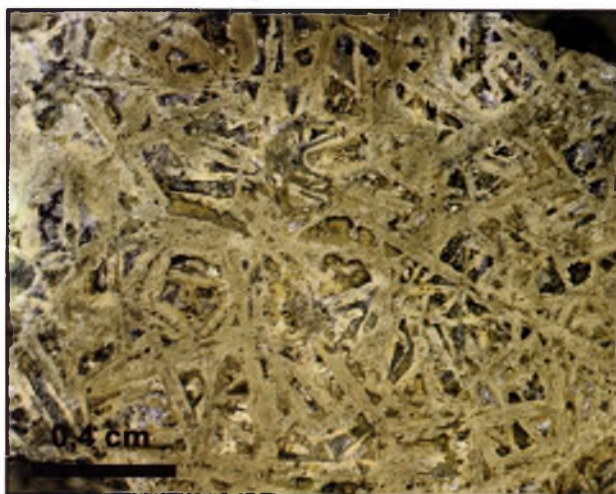
Podwyższone zawartości Al w kryształach wiluitu z białą obwódką powodują, iż znacznie różnią się one składem od podobnych pod względem morfologii kryształów z grupy wezuwianu. Prawdopodobnie ich powstanie było związane ze specyficznymi apogehlenitowymi skarnoidami (?), których odsłoneńcia w tym rejonie nie są znane.

3.2.6. Odsłoneńcie „Brzeg fassaitowy”

Skały odsłoneńcia „Brzeg fassaitowy” (rys. 2, 3) charakteryzuje znaczna różnorodność. Spotyka się tu skapolityty, analcymity, skały rodingitopodobne, skarnoidy fassaitowe i granatowe, serpentynity. W skapolitytach i analcymitach nie obserwuje się warstwowania, a ich kontakty są niezgodne z innymi skałami. Natomiast w pozostałych typach skał występuje warstwowanie podobne do warstwowania w skałach osadowych.

Minerały grupy wezuwianu są stosunkowo

rzadkie; obserwuje się je w silnie zmienionych skałach rodingitopodobnych, które często są wzbogacone w hematyt. Skały te składają się z płytkowych agregatów diopsydowo-grossularowo-chlorytowych, będących pseudomorfozami po minerałach z grupy melilitu. Przestrzeń pomiędzy płytkami wypełniona jest serpentynem, chlorytem, kalcytem, rzadziej minerałami kaolinopodobnymi (rys. 60). Szeroko rozpowszechnione są minerały grupy granatu. Spotyka się duże formy atolowe granatów o strefowości, którą schematycznie można przedstawić następująco: część wewnętrzna jądra – Fe-grossular, część zewnętrzna jądra – Ti-Al-andradyt; atol – strefy wewnętrzne – Fe-Ti-hibschyt, zewnętrzne – Ti-Al-hydroandradyt (rys. 61a, tab. 32). Podobne trendy zmian składu hydrogranatów odnotowuje się w osobnych żółtych kryształach hydrogranatu {211}+{111} na powierzchni płytkowych pseudomorfoz oraz w hydrogranatach tworzących ścianki pseudomorfoz achtarandytowych (rys. 61c, d). W przestrzeni między płytkowymi pseudomorfozami rzadko obserwuje się metakoloidalne agregaty granatu, w których składzie stwierdzono niezwykle Ti-hydrogranat zbliżony do „hydroschorlomit” (rys. 61b, tab. 32). Podobny granat odnotowano w pseudomorfozach po Ti-„fassaitcie” w asocjacji z anatazem, perowskitem, tytanitem (rys. 61e, tab. 32).

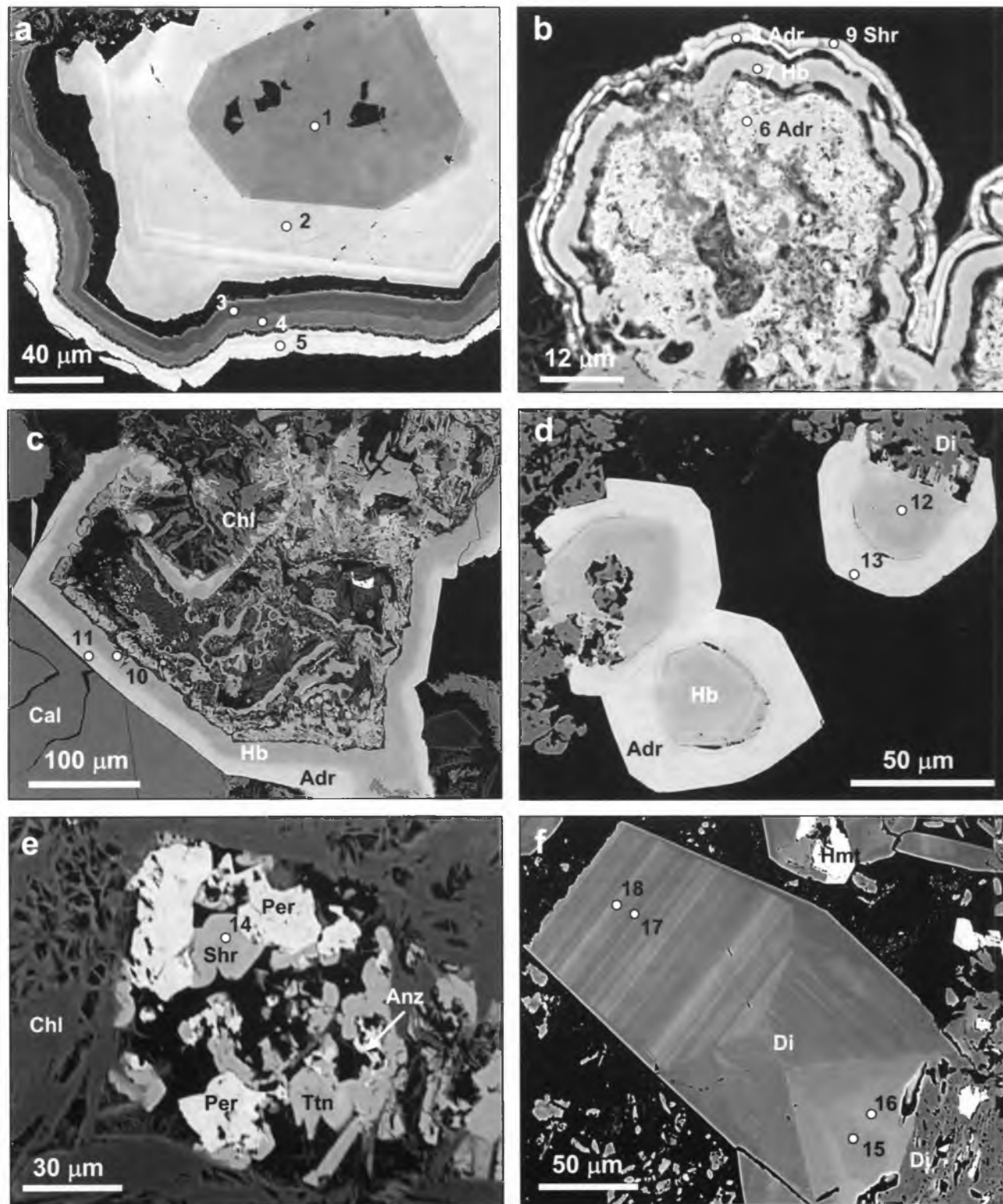


Rys. 60. Skała porowata złożona z płytkowych pseudomorfoz diopsydu, grossularu i chlorytu po melilicie. Skała bardzo zmieniona; pory częściowo wypełnione kalcytem, chlorytem lub serpentynem

Diopsydy są szeroko rozpowszechnione w rodingitopodobnych skałach odsłoneńcia „Brzeg fassaitowy”. Ewolucja ich formy i składu najlepiej uwidacznia się w kryształach słupowych narastających na pseudomorfozy płytkowe po minerałach melilitopodobnym (rys. 61f, tab. 32). Wczesny pseudobipiramidalny wysokoglinowy diopsyd przekształca się w słupowy diopsyd wykazujący

strefowość oscylacyjną (rys. 61f, tab. 32). W skałach tego odsłonięcia znaleziono żyłowe utwory ze szczytkami ciemnozielonych i czarnych „bipiramidalnych” kryształów „fassaitu”, o rozmiarach do 2 cm, charakteryzujące się anomalnie wysokimi zawartościami Al, na które narastają igiełki hedenbergitu (tab. 32).

Oprócz wymienionych minerałów akcesorycznych należy także wymienić ilmenit, który tworzy ziarna ksenomorficzne i zastępowany jest tytanitem oraz Mn-kasitem (rys. 62). Ilmenit ma charakter detrytyczny i jest źródłem Ti minerałów tytanowych skał metasomatycznych.



Rys. 61. Asocjacja mineralna rodingitoidów ze skał „Brzegu fassaitowego”, BSE, HV:

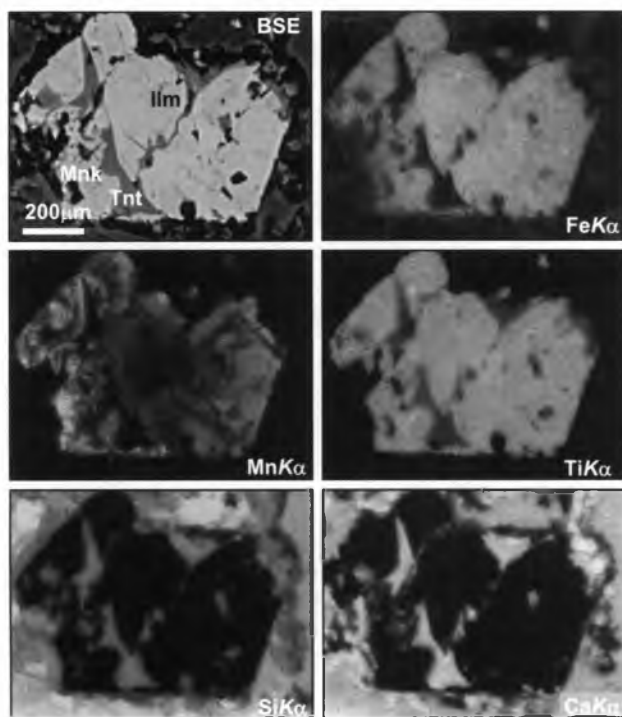
a – strefowe atolowe granaty z późnymi strefami hydrogranatu (opis w tekście); b – metakoloidalne agregaty granatu ze strefowością hydrogrossular–„hydroandradyt”–„hydroschorlomit”; c – hydrogranatowa, futerałowa pseudomorfoza achtarandytu; d – strefowe kryształy żółtego hydrogranatu {211}+{111}; e – minerały Ti w pseudomorfozie po Al-diopsydzie; f – diopsyd strefowy – zmiana habitusu z pseudo-bipiramidalnego (Al-diopsyd) na słupowy (Fe-diopsyd)

Tabela 32. Dane analiz mikrosondowych składu chemicznego granatów i piroksenów ze skał „Brzegu fassaitowego” [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*	10*	11*	12*	13*	14*	15*	16*	17*	18*	19*	20*	21*
SiO ₂	38,61	34,85	33,99	34,34	34,50	35,40	34,18	34,13	26,93	31,82	34,39	31,84	34,67	25,38	44,29	45,27	54,35	53,45	41,44	53,59	49,49
TiO ₂	0,61	6,28	1,20	2,64	2,54	0,67	1,55	3,51	13,51	1,37	0,48	1,11	2,29	14,48	1,32	1,67	0,07	0,05	1,48	0,10	0,07
ZrO ₂	n.d.	0,15	n.d.	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	14,70	6,38	17,14	14,03	1,83	5,58	16,48	2,78	2,10	14,40	4,94	14,32	6,16	0,35	11,35	10,01	0,06	0,05	15,02	1,97	1,03
Cr ₂ O ₃	0,15	0,25	0,07	0,05	n.d.	0,06	0,04	0,03	0,03	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,05
Fe ₂ O ₃ *	10,04	14,80	6,18	8,88	24,68	22,37	6,08	22,58	15,34	9,37	22,95	9,12	19,55	16,60	4,19	2,97			6,25	0,39	3,03
FeO**		0,59													0,68	1,07	2,13	5,49		1,74	18,49
MgO	0,76	1,73	0,62	0,64	0,94	0,24	0,65	1,00	0,19	0,83	0,53	0,89	0,72	0,15	12,17	12,66	16,59	14,57	10,20	16,44	4,21
MnO	0,11	0,08	0,03	0,05	0,05	0,06	0,03	n.d.	0,11	0,05	0,07	0,08	0,01	0,26	n.d.	0,02	0,62	0,75	0,02	n.d.	0,36
CaO	35,34	34,11	37,05	36,21	33,23	33,93	37,05	33,78	34,69	36,81	34,40	37,09	34,78	33,88	24,80	24,89	25,55	24,78	25,49	25,84	22,10
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	1,00
H ₂ O [†]			3,25	2,30	0,45	0,50	3,40	0,88	4,80	4,58	1,55	5,10	1,50	5,08							
Total	100,32	99,22	99,53	99,28	98,23	98,82	99,45	98,83	97,70	99,27	99,31	99,55	99,68	96,20	98,83	98,58	99,37	99,12	99,91	100,07	99,82
Ca	2,94	2,97	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0,99	1	1,01	0,99	1,01	1,01	0,94
Mg	0,06	0,03																			
Na																					0,08
X	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0,99	1	1,01	0,99	1,01		1,02
Al	1,32	0,45	1,51	1,25	0,16	0,54	1,47	0,27	0,20	1,29	0,47	1,27	0,58	0,03	0,15	0,13			0,20	0,03	0,02
Ti ⁴⁺	0,04	0,38	0,07	0,15	0,16	0,04	0,09	0,22	0,82	0,09	0,06	0,06	0,14	0,90	0,04	0,05			0,04		
Zr ⁴⁺		0,01		0,01				0,01													
Cr	0,01	0,02																			
Fe ³⁺	0,59	0,91	0,35	0,52	1,56	1,39	0,35	1,41	0,93	0,54	1,41	0,52	1,18	1,03	0,12	0,08			0,18	0,01	0,09
Fe ²⁺		0,04													0,02	0,03	0,07	0,17		0,05	0,61
Mg	0,03	0,18	0,07	0,07	0,12	0,03	0,07	0,12	0,02	0,08	0,03	0,10	0,09	0,02	0,68	0,70	0,91	0,81	0,57	0,90	0,25
Mn ²⁺	0,01	0,01							0,01		0,01	0,01		0,02			0,02	0,02			0,01
Y	2	2	2	2	2	2	1,98	2	1,98	2	1,98	1,96	1,99	2	1,01	1	1	1,01	0,99	0,99	0,98
Si	2,99	2,84	2,57	2,66	2,91	2,92	2,58	2,83	2,17	2,42	2,80	2,40	2,79	2,09	1,65	1,69	2	2	1,54	1,92	1,97
Al	0,01	0,16	0,02	0,03	0,02	0,01		0,03							0,35	0,31			0,46	0,08	0,03
Z	3	3	2,59	2,69	2,93	2,93	2,58	2,86	2,17	2,42	2,80	2,40	1,99	2,09	2	2	2	2	2	2	2
OH			1,64	1,19	0,25	0,28	1,71	0,49	2,58	2,31	0,84	2,57	0,82	2,9							

1–5 – granat strefowy (rys. 59a); 6–9 – metakoloidalny agregat hydrogranatowy (rys. 59b); 10, 11 – achtarandytowy futerał hydrogranatowy (rys. 59c); 12, 13 – żółty hydrogranat (rys. 59d); 14 – „hydroschorlomit” (rys. 59a); 15–18 – strefowy kryształ diopsydu (rys. 59f); 19–21 – duży pseudobipiramidalny Al-diopsyd: 19 – środek, 20 – brzeg, 21 – narosty igielkowe; * Fe całkowite jako Fe₂O₃, ** Fe całkowite jako FeO, [†] obliczono na 12O i normowano na 19Ca, [•] obliczono na 4 kationy, ^x obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Minerały grupy wezuwianu reprezentowane są przez kryształy wiluitowo-wezuwianowe o skomplikowanej strefowości, często mające kontury ksenomorficzne, budowę szkieletową lub symplektytopodobną (rys. 63, 64).



Rys. 62. Zastępowanie ziarna ilmenitu tytanitem wzdłuż szczelin, a na brzegach – Mn-kassitem, obraz BSE, HV oraz rozkłady pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim

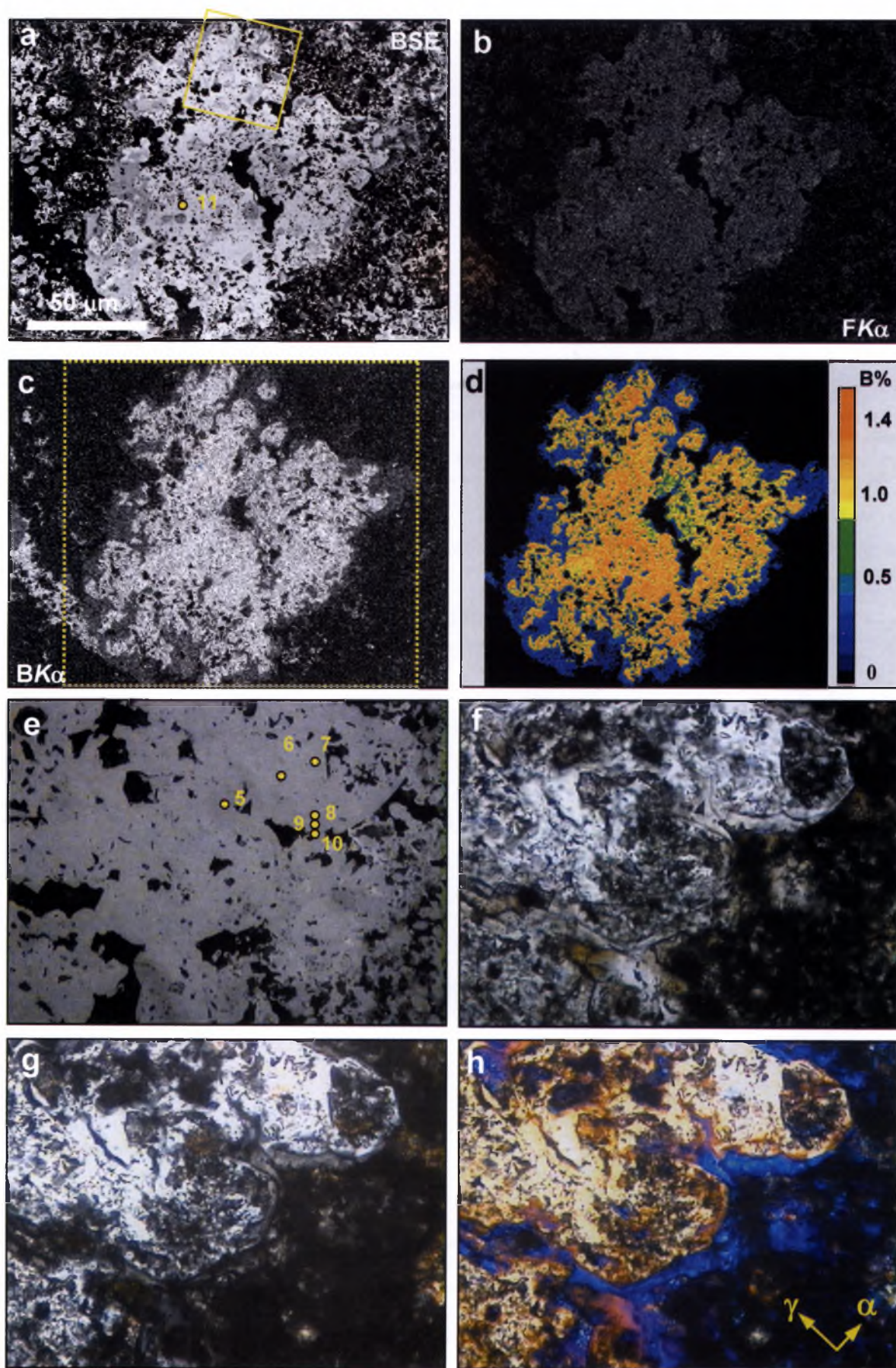
Ksenomorficzne kryształy wiluitu z „płytkowych” rodingitopodobnych skał zwykle pokryte są późną strefą optycznie ujemnego B-wezuwianu (rys. 63, tab. 33). Na idiomorficznych kryształach wiluitu późne strefy są bardzo cienkie, co uniemożliwia badania składu za pomocą mikrosondy (tab. 33). Niejednorodne kryształy wezuwianu-wiluitu rzadko spotyka się na granicach cienkich warstw, w białych skałach chlorytowo-diozydowych. Część symplektytowa kryształu (agregatu) znajdująca się na kontakcie ze zwartą skałą charakteryzuje się przejściem od grubosymplektytowego wiluitu przez cienkosymplektytowy wiluit-wezuwian aż do bardzo niejednorodnego wezuwianu (rys. 64a). Część tego samego kryształu wychodzącego do pustki zwykle jest pokryta kreskowaniem i ma kilka późnych cienkich stref B-wezuwianu, które odseparowane są od wiluitu strefą wezuwianu-wiluitu wzbogaconą w żelazo (rys. 64b, tab. 34).

Składy wiluitów z odsłonięcia „Brzeg fassaitowy” lokują się w polu Mg-wezuwianów i charakteryzują się wysokimi koncentracjami Fe, znacznymi wahaniami pod względem zawartości B i Si (rys. 63c, d, 65, 66, tab. 33, 34). Składy późnych stref wezuwianowych znajdują się w polu Al-wezuwianów (rys. 65). Si-deficytowy wezuwian stwierdzono w regeneracyjnych strukturach na kryształach symplektytopodobnego wiluitu (rys. 64a, tab. 34).

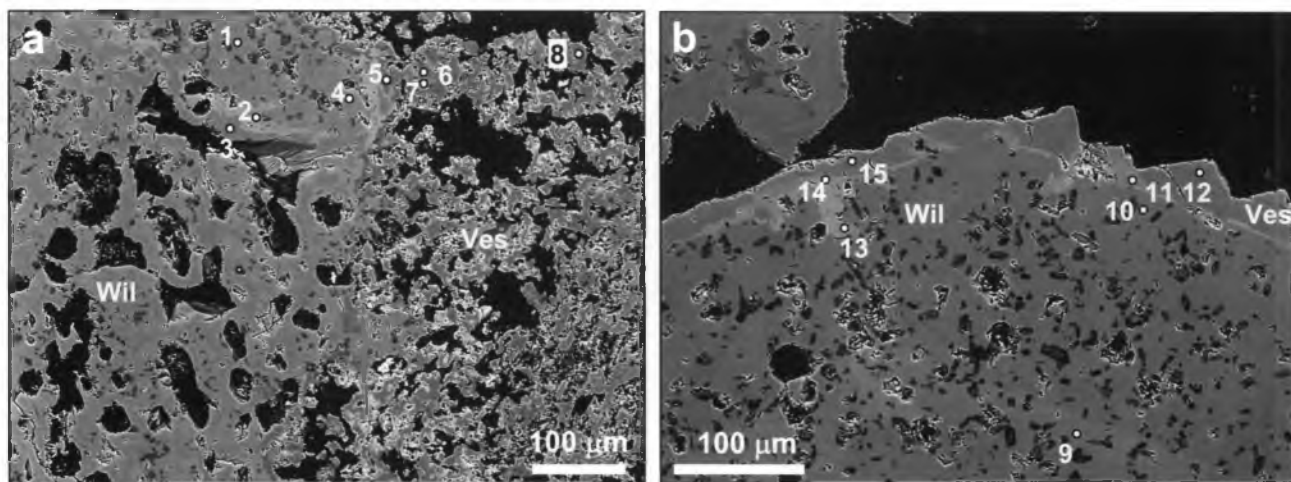
Tabela 33. Wybrane analizy mikrosondowe minerałów z grupy wezuwianu z porowatych skał „Brzegu fassaitowego” [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8**	9**	10**	11*	12**	13**
SiO ₂	35,62	35,17	34,07	34,49	35,62	35,56	35,29	35,35	35,48	36,02	35,75	33,98	36,49
TiO ₂	0,06	0,25	1,81	1,10	0,07	0,02	0,03	n.d.	n.d.	0,22	0,11	0,93	1,27
B ₂ O ₃	5,00	4,83	5,25	5,76	1,02	4,57	4,29	0,83	0,76	0,12	4,05	0,91	0,68
Al ₂ O ₃	11,11	12,08	8,25	9,72	13,31	9,68	9,95	10,52	15,24	13,30	11,14	14,15	13,73
Cr ₂ O ₃	0,03	n.d.	0,09	0,08	0,01	0,03	0,02	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	0,10	n.d.
Fe ₂ O ₃	5,48	4,75	7,60	5,67	4,11	7,12	6,62	7,05	1,90	4,57	5,43	3,85	2,71
MgO	6,06	6,18	6,11	6,48	4,90	6,04	6,20	5,90	4,67	4,48	5,96	4,16	5,18
CaO	35,47	35,29	35,46	35,77	36,67	35,63	35,61	35,77	36,94	35,62	35,00	36,55	36,04
MnO	0,11	0,05	n.d.	0,06	0,29	0,13	0,08	0,09	0,25	0,31	0,16	0,24	0,15
H ₂ O	0,04	n.d.	0,78	0,50	3,52	0,81	1,12	3,12	3,88	2,98	0,20	4,00	2,14
F	0,39	0,18	0,32	0,25	0,27	0,36	0,36	0,22	0,37	n.d.	0,47	0,24	0,24
Cl	0,04	n.d.	0,06	0,02	0,10	n.d.	0,03	n.d.	0,11	0,31	0,04	0,31	0,62
-O=F+Cl	0,17	0,08	0,15	0,11	0,14	0,15	0,16	0,09	0,18	0,07	0,21	0,17	0,24
Total	99,24	98,70	99,64	99,79	99,80	99,80	99,44	98,77	99,50	97,87	98,10	99,26	99,07
Obliczono na 79* lub 78**(O+F+Cl) i normowano na 19Ca													
Ca/X	19	18,99	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,02	0,09	0,68	0,41	0,03	0,01	0,01			0,08	0,04	0,34	0,47
Al	6,55	7,15	4,86	5,68	7,58	5,68	5,84	6,14	8,62	7,81	6,65	8,09	7,96
Cr	0,01		0,03	0,03	0,00	0,01	0,01		0,03			0,04	
Fe ³⁺	2,06	1,79	2,86	2,11	1,50	2,67	2,48	2,63	0,69	1,71	2,07	1,41	1,00
Mg	4,51	4,63	4,56	4,79	3,53	4,48	4,60	4,36	3,34	3,33	4,50	3,01	3,80
Mn ²⁺	0,04	0,02	n.d.	0,02	0,12	0,05	0,03	0,04	0,10	0,13	0,07	0,10	0,06
Y	13,19	13,68	12,99	13,04	12,76	12,90	12,97	13,17	12,78	13,06	13,33	12,99	13,29
Si/Z	17,81	17,67	17,04	17,10	17,23	17,70	17,58	17,52	17,03	17,94	18,11	16,49	17,95
B	4,31	4,19	4,53	4,93	0,85	3,93	3,69	0,71	0,63	0,10	3,54	0,76	0,57
OH	0,13		2,60	1,65	11,35	2,69	3,72	10,32	12,43	9,90	0,68	12,95	7,02
F	0,61	0,29	0,51	0,40	0,41	0,57	0,57	0,35	0,57		0,75	0,37	0,38
Cl	0,03		0,05	0,02	0,08		0,03		0,09	0,26	0,03	0,26	0,52

1–4 – kryształ idiomorficzny; 5–11 – kryształ ksenomorficzny, punkty analiz na rys. 63a, e; 12, 13 – drobny kryształ idiomorficzny; 12 – środek, 13 – brzeg; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.



Rys. 63. Ksenomorficzny wiluit z rodingitopodobnej skały diopsydowej:
 a – obraz BSE, HV, w ramce fragment pokazany na rys. 63e–h; b, c – mapy rozkładu F i B w rentgenowskim promieniowaniu charakterystycznym; d – ilościowa mapa rozkładu B; e–h – fragment ziarna: e – światło odbite, zaznaczono punkty analiz mikrosondowych, f–h – światło przechodzące: f – 1 nicol, g, h – nikiel skrzyżowane, h – z gipsówką



Rys. 64. Fragmenty kryształów wiluitu z porowatej hydrogranatowo-diopsydowej skały rodingitopodobnej, BSE, HV, pokazano punkty analiz mikrosondowych:

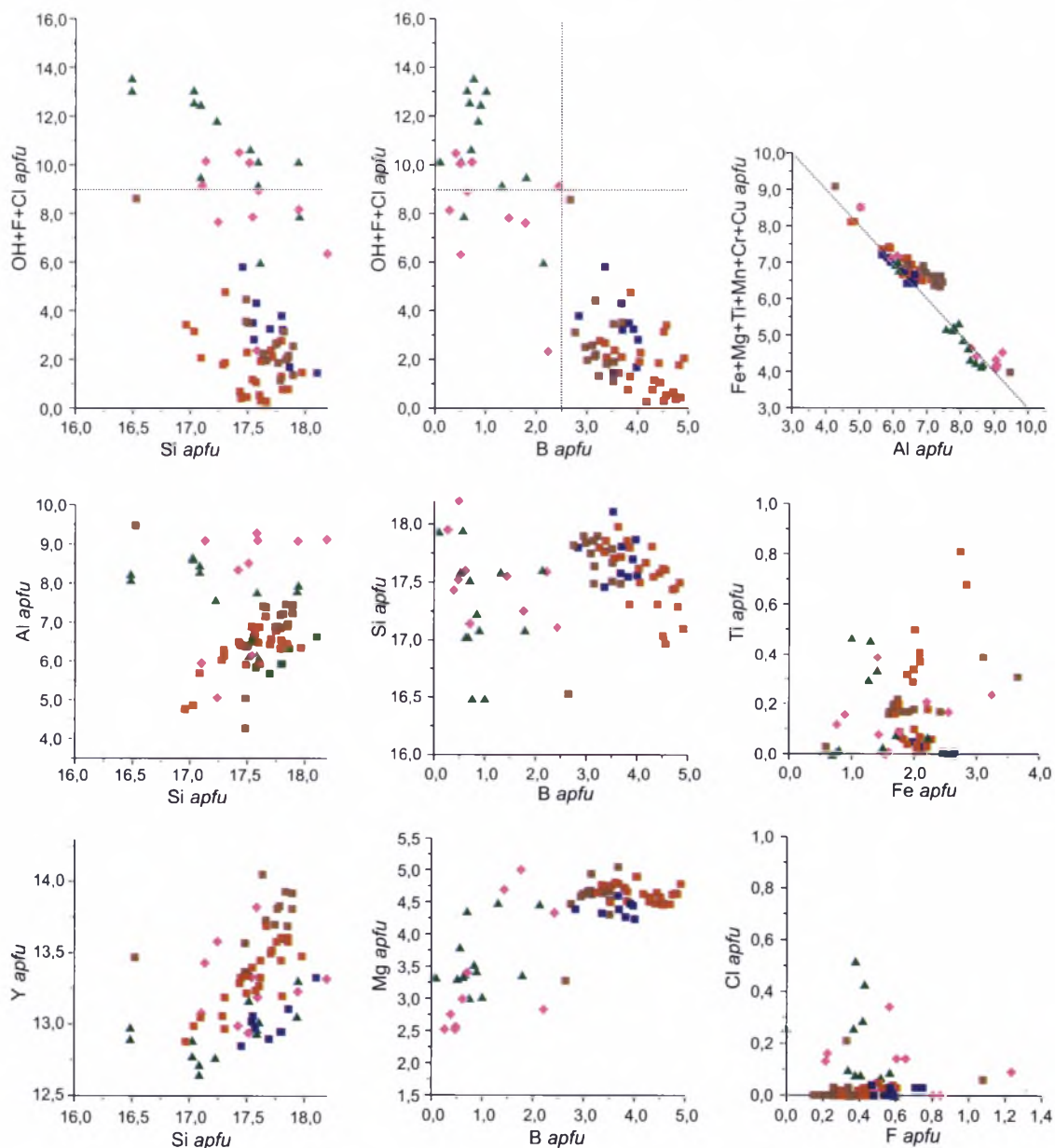
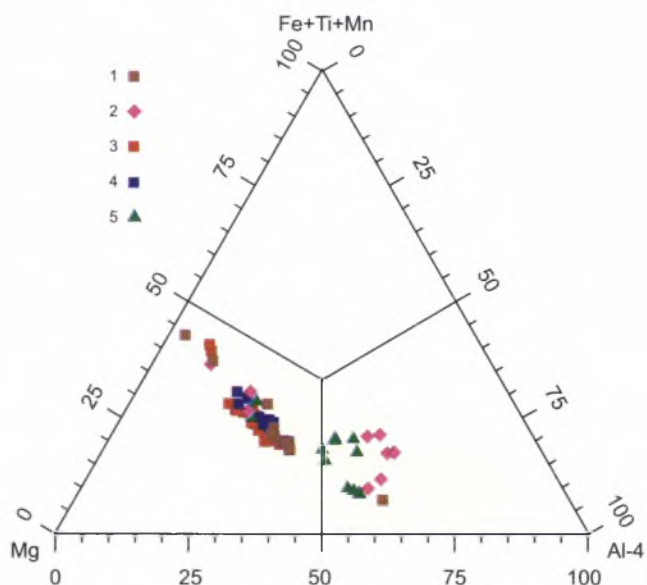
a – gruby symplektyt wiluitu przechodzący w strefę wezuwianu symplektytopodobnego; b – brzeg kryształu wiluitu z późną strefą wezuwianu, w podstawie której znajduje się wąska zona wzbogacona w Fe, ciemne inkluzje – Al-diopsyd

Tabela 34. Dane badań mikrosondowych kryształów wiluitu z porowatą obwódką wezuwianową [% wag.]

	1*	2*	3**	4*	5*	6**	7**	8**	9*	10*	11*	12**	13*	14**	15**
SiO ₂	35,60	34,94	37,02	35,46	34,37	36,10	35,30	35,49	35,27	35,25	34,57	35,77	34,78	34,43	36,61
SO ₃	0,09	n.d.	n.d.	0,04	0,10	n.d.	0,05	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.
TiO ₂	0,50	0,46	n.d.	0,41	0,08	0,44	0,55	0,33	0,48	0,44	1,04	0,24	0,82	0,64	0,22
B ₂ O ₃	4,07	4,07	0,60	3,70	3,21	0,76	1,70	0,88	3,88	3,67	3,62	0,59	4,25	2,07	0,34
Al ₂ O ₃	12,22	10,87	15,73	12,54	16,73	15,82	10,50	15,97	11,62	12,58	8,46	14,74	7,22	8,57	15,71
Cr ₂ O ₃	0,08	n.d.	n.d.	0,02	0,03	0,03	0,05	n.d.	0,05	n.d.	0,05	n.d.	0,03	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,13	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	4,47	6,43	4,21	4,32	1,66	2,49	5,95	2,16	5,30	4,78	8,21	4,79	9,70	8,64	3,94
MgO	6,27	5,77	3,49	6,18	4,57	4,12	6,34	4,72	6,17	6,19	6,55	3,46	6,73	6,70	3,45
CaO	35,49	35,39	36,07	35,10	36,88	36,37	35,65	36,71	35,14	35,43	35,06	36,21	35,26	35,4	36,17
MnO	0,14	0,06	0,21	n.d.	0,17	0,05	0,07	0,09	0,15	0,10	0,12	0,14	0,10	0,04	0,23
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O	0,26	0,71	1,66	0,33	2,52	2,64	2,19	3,03	0,50	0,57	1,26	2,83	1,00	2,14	2,27
F	0,17	0,68	0,37	0,16	0,22	0,14	0,36	0,15	0,12	0,23	0,14	0,55	0,14	0,30	0,39
Cl	0,03	0,07	0,41	n.d.	0,25	0,16	0,04	0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,17
-O=F+Cl	0,08	0,30	0,25	0,07	0,15	0,09	0,16	0,11	0,05	0,10	0,06	0,23	0,06	0,13	0,20
Total	99,31	99,15	99,52	98,26	100,64	99,05	98,61	99,65	98,77	99,15	99,00	99,09	100,02	98,83	99,31
Obliczono na 79* lub 78**(O+F+Cl) i normowano na 19Ca															
Ca	19	19	19	18,99	19	19	18,98	19	18,97	19	19	19	19	19	19
Ce ³⁺				0,01					0,02						
Na							0,02		0,01						
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,19	0,17		0,16	0,03	0,16	0,21	0,12	0,18	0,17	0,39	0,09	0,31	0,24	0,08
Al	7,20	6,42	9,12	7,46	9,48	9,09	6,15	9,09	6,90	7,42	5,05	8,51	4,28	5,06	9,08
Cr	0,03			0,01	0,01	0,01	0,02		0,02		0,02		0,01		
Mg	4,67	4,31	2,56	4,65	3,28	2,99	4,69	3,40	4,64	4,62	4,94	2,52	5,05	5,00	2,52
Mn ²⁺	0,06	0,03	0,09		0,07	0,02	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,06	0,04	0,01	0,10
Fe ³⁺	1,68	2,43	1,56	1,64	0,60	0,91	2,22	0,78	2,01	1,80	3,12	1,77	3,67	3,26	1,45
Y	13,83	13,35	13,32	13,92	13,47	13,19	13,33	13,43	13,81	14,05	13,57	12,94	13,37	13,58	13,23
Si/Z	17,79	17,51	18,20	17,90	16,53	17,60	17,55	17,14	17,77	17,64	17,49	17,52	17,49	17,25	17,95
S ⁶⁺	0,03			0,02	0,04		0,02	0,02					0,02		
B	3,52	3,52	0,51	3,23	2,66	0,64	1,46	0,73	3,38	3,17	3,16	0,50	3,69	1,79	0,29
OH	0,87	2,37	5,44	1,11	8,08	8,59	7,26	9,76	1,68	1,90	4,25	9,24	3,35	7,15	7,42
F	0,26	1,08	0,57	0,26	0,33	0,22	0,57	0,23	0,19	0,36	0,22	0,85	0,22	0,48	0,61
Cl	0,02	0,06	0,34		0,21	0,13	0,03	0,16						0,02	0,14

Punkty analiz na rys. 64: 1, 2, 4, 5, 9–11, 13 – wiluit; 3, 6–8, 12, 14, 15 – wezuwian.

Rys. 65. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu ze skał „Brzegu fassaitowego” na AFM-diagramie: 1, 2 – strefowy wiluit (1) z wezuwianową strefą brzezną (2); 3 – idiomorficzny kryształ wiluitu; 4, 5 – ksenomorficzny wiluit (4) z wezuwianowymi strefami regeneracji (5)

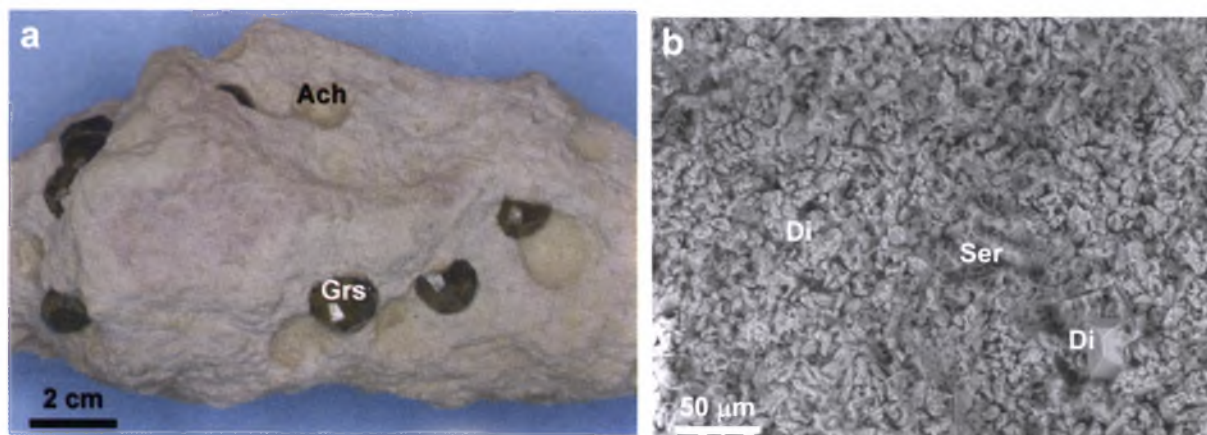


Rys. 66. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu ze skał „Brzeg fassaitowy” na wybranych diagramach
Oznaczenia jak na rys. 65

3.2.7. Odslonięcie „Obóz” (harcerski)

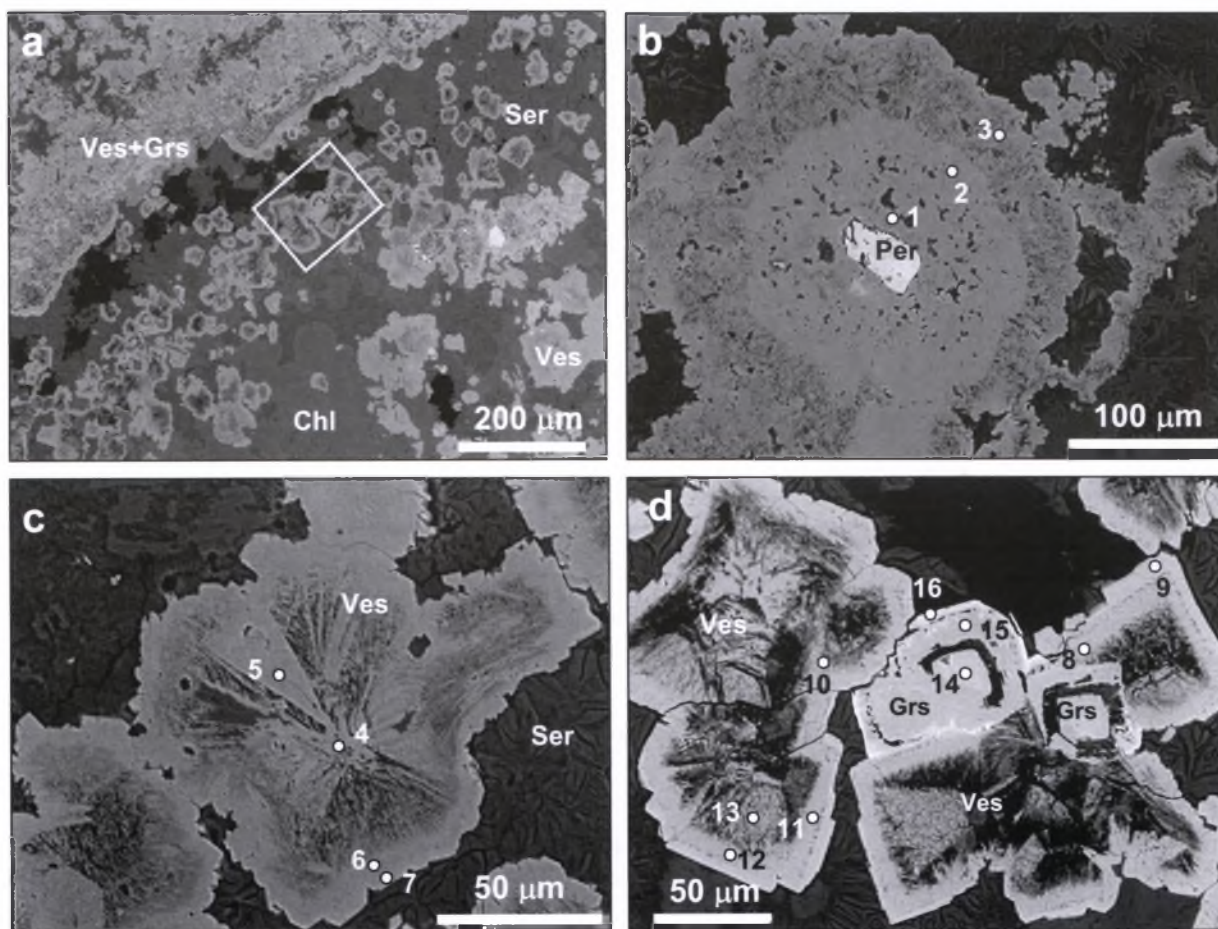
Odslonięcie skał achtarandytowych, znajdujących się w lewym brzegu Wiluja, 7 km w dół rzeki od głównych odsłonięć, jest najbardziej oddalone od zatopionego stanowiska klasycznego (rys. 2). W odsłonięciu występują przewarstwienia skał rodingitopodobnych dwóch podstawowych typów: skał diopsydowych z dużymi meta-

kryształami grossularu w epitaksjalnych „koszulkach” achtarandytowych (rys. 67), skał grossularowo-wezuwianowo-chlorytowych z pseudomorfozami cieniowymi po melilicie oraz obszarami wzbogaconymi w minerały grupy serpentynu, w których znajdują się kryształy i sferolity B-wezuwianu (rys. 68a). Tetraedry achtarandytu na granicach warstw tworzą druzy metasomatyczne.



Rys. 67. Rodingitopodobna skała diopsydowa z metakryształami grossularu:

a – widok ogólny, b – struktura masy podstawowej, BSE, LV, 0,4 Torr



Rys. 68. Rodingitopodobna skała grossularowo-wezuwianowa, BSE, HV:

a – widok ogólny; w lewym górnym rogu „strefa symplektytowa”, utworzona przez płytkowe pseudomorfozy wezuwianu i granatu po melilicie, w środku – strefa chlorytowo-serpentinowa z rozszczerzonymi i atolowymi kryształami wezuwianu i granatu; ramka wyznacza pole powiększone na rys. 68d; b – agregat strefowy; w środku widoczny perowskit, dalej – strefa wezuwianu z elementami budowy symplektytowej, która obrasta wezuwianem sferolitycznym; c – rozszczerzony porowaty wezuwian o budowie tyczkowej; d – futerałowy, porowaty wezuwian z elementami budowy sektorowej, zrastający się z granatem atolowym

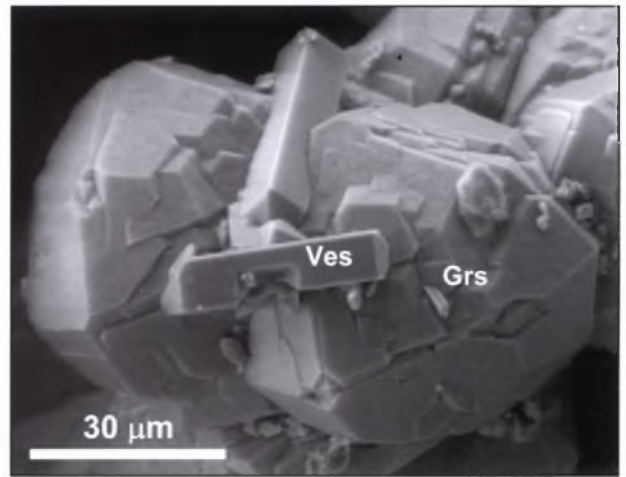
W skałach diopsydowych długosłupowy B-wezuwian $\{100\}+\{101\}$ odnotowano tylko w obrębie pseudomorfoz achtarandytowych, gdzie tworzy zrosty z Fe-grossularzem (rys. 69). Wezuwian ten nie jest fazą Si-deficytową, jak to ma miejsce w przypadku wezuwianów z pustek w achtarandycie ze skał „Brzegu grossularowego”, natomiast cechują go wysokie zawartości Cl oraz F (tab. 35).

W skałach zawierających pseudomorfozy grossularowo-wezuwianowe po melilicie wezuwian występuje w kilku odmianach morfologicznych. Jest składnikiem symplektytopodobnych pseudomorfoz po melilicie, tworzy agregaty sferolityczne oraz osobne kryształy w chlorytowo-serpentynowym matrix (rys. 68b–c). Tu po raz pierwszy zostały opisane niezwykle koncentryczne utwory z jądrem z symplektytopodobnego wezuwianu i obwódką o budowie sferolitycznej (rys. 68b). W centrum takich utworów zawsze znajduje się perowskit. Wezuwiany te charakteryzują podwyższone zawartości Ti w centrum agregatu (tab. 36). Wezuwiany symplektytów,

Tabela 35. Wybrane analizy drobnych kryształów B-wezuwianu z achtarandytu [% wag.]

	1	2
SiO ₂	36,97	36,99
SO ₂	0,03	n.d.
B ₂ O ₃	1,18	0,98
Al ₂ O ₃	14,78	15,05
Ce ₂ O ₃	n.d.	0,06
Fe ₂ O ₃	1,80	1,67
MgO	4,99	4,93
CaO	36,47	36,53
MnO	0,51	0,43
H ₂ O	2,24	2,34
F	0,31	0,30
Cl	0,64	0,66
-O=F+Cl	0,27	0,27
Total	99,64	99,66
Ca	19,00	18,99
Ce ³⁺		0,01
X	19	19
Al	8,47	8,61
Mg	3,62	3,57
Mn ²⁺	0,21	0,18
Fe ³⁺	0,66	0,61
Y	12,96	12,97
B	0,99	0,82
Si/Z	17,98	17,95
S ⁴⁺	0,01	
OH	7,27	7,57
F	0,47	0,46
Cl	0,52	0,54

Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca.



Rys. 69. Długosłupowe kryształy wezuwianu borowego $\{100\}+\{101\}$, wrastające w Fe-grossular $\{211\}$, ze zrostu epitaksjalnego achtarandytu i grossularu ze skał rodingitopodobnych odsłonięcia „Obóz”, BSE, HV

sferolitów i osobne kryształy mają podobny skład chemiczny z tendencją do podwyższenia Fe ku brzegowi kryształu (tab. 36, 37). Tendencja ta charakteryzuje także hydrogranaty atolowe zrastające się z kryształami wezuwianu (rys. 68d, tab. 36). Praktycznie wszystkie analizy wezuwianów z odsłonięcia „Obóz” trafiają w pole Al-wezuwianów (rys. 70). Większość wezuwianów znajduje się w polu Si-deficytowego wezuwianu i charakteryzuje się wysokimi koncentracjami B (rys. 71). W tych wezuwianach nie odnotowano nadmiaru kationów Y-typu, co wskazuje na brak Al(Fe³⁺) w pozycjach T i definiuje wysokie zawartości grup OH (rys. 71). Wezuwiany z tego odsłonięcia mają podwyższone zawartości Cl, który tak jak B jest rozmieszczony w jego kryształach nierównomiernie, co jest związane z efektami wzrostu sektorowego (tab. 36, 37, rys. 71).

Rys. 70. Punkty analiz wezuwianów z odsłonięć „Obóz” (1) i „Jachtklub” (2) na diagramie AFM

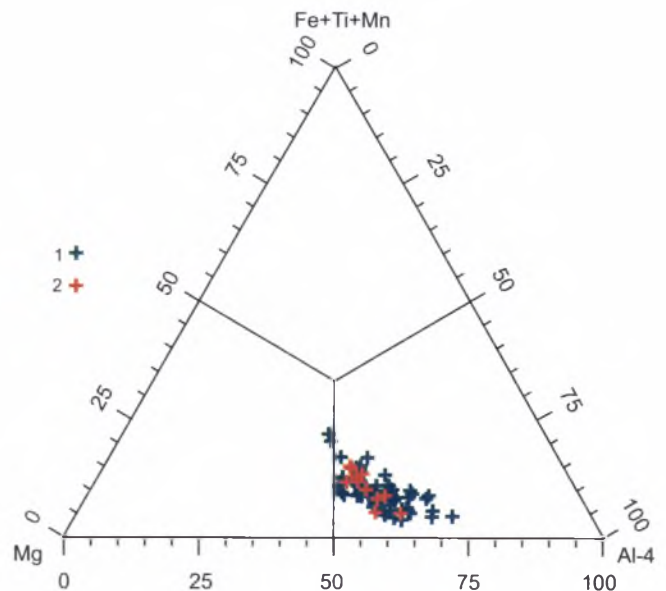


Tabela 36. Skład chemiczny kryształów wezuwianu i hydrogranatu ze skał rodingitopodobnych odsonięcia „Obóz” według danych analizy mikrosondowej [% wag.]

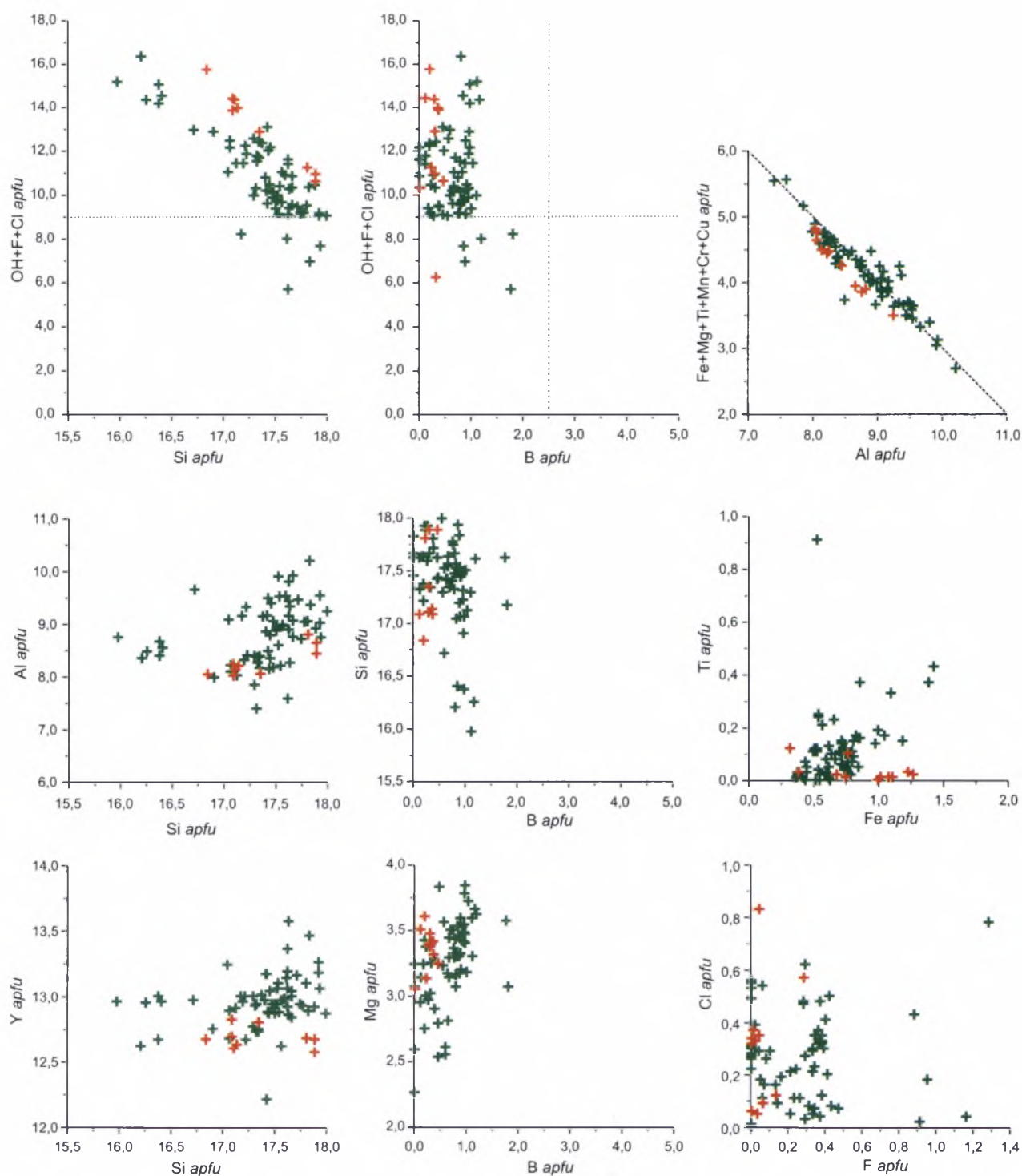
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14**	15**	16**
SiO ₂	35,43	36,51	35,83	35,95	34,96	35,89	35,26	36,09	35,25	35,34	35,43	36,36	35,74	31,18	34,22	33,57
TiO ₂	2,46	0,05	0,42	0,13	0,3	0,12	0,43	0,14	0,98	0,07	0,22	0,07	0,03	0,07	0,04	0,35
ZrO ₂	0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B ₂ O ₃	0,14	0,25	0,97	1,19	1,16	0,88	1,23	0,94	1,38	0,74	0,93	0,63	1,05	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	14,33	16,49	14,90	15,55	14,28	15,50	14,01	15,70	12,88	15,78	15,56	15,84	16,47	18,89	19,34	15,33
Cr ₂ O ₃	0,17	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04
Fe ₂ O ₃ *	1,42	1,60	1,93	2,01	1,42	1,46	2,30	1,66	3,67	2,05	1,58	1,00	0,98	2,43	2,95	11,31
MnO	n.d.	n.d.	0,15	0,15	0,49	0,07	0,44	0,11	0,32	0,13	0,07	n.d.	n.d.	0,13	0,06	0,09
MgO	4,31	4,10	4,85	4,38	5,28	4,84	5,14	4,21	4,86	4,32	4,3	4,38	4,38	1,52	0,79	0,68
CaO	36,24	36,12	36,23	36,43	36,35	36,57	36,53	36,23	35,49	35,94	35,96	35,80	36,16	38,38	37,30	35,37
Na ₂ O	0,02	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	0,02	n.d.	0,02	0,06	n.d.
H ₂ O ^s	3,52	2,70	2,88	2,81	3,56	3,26	3,4	2,7	2,3	2,88	2,92	2,46	2,63	6,70	3,84	1,52
F	n.d.	n.d.	0,10	0,09	0,31	0,03	0,24	0,25	0,18	0,23	0,28	0,18	0,25	0,16	n.d.	n.d.
Cl	0,34	0,36	0,23	0,12	0,09	0,22	0,05	0,40	0,03	0,39	0,09	0,73	0,15	0,06	0,03	0,06
-O=F+Cl	0,08	0,08	0,09	0,06	0,15	0,10	0,11	0,19	0,08	0,18	0,14	0,24	0,14	0,08	0,01	0,01
Total	98,50	98,20*	98,46	98,74	98,03	98,76	98,92	98,25	97,40*	97,71	97,22	97,23	97,69	99,44	98,62	98,31
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Na)																
Ca	18,98	19	18,98	19	19	19	19	19	19	18,98	19	18,98	19	2,99	2,99	3,00
Na	0,02		0,02							0,02		0,02			0,01	
Mn ²⁺														0,01		
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	3	3	3
Ti ⁴⁺	0,91	0,02	0,15	0,05	0,11	0,04	0,16	0,05	0,37	0,03	0,08	0,03	0,01			0,02
Zr	0,05							0,01								
Al	8,26	9,54	8,59	8,92	8,21	8,85	8,02	9,06	7,58	9,16	9,05	9,24	9,52	1,62	1,71	1,43
Cr	0,07		0,01			0,01			0,01							
Mg	3,14	3,00	3,53	3,18	3,84	3,50	3,72	3,07	3,62	3,17	3,16	3,23	3,20	0,16	0,09	0,08
Mn ²⁺			0,06	0,06	0,20	0,03	0,18	0,05	0,14	0,05	0,03				0,01	0,01
Fe ³⁺	0,52	0,59	0,71	0,74	0,52	0,53	0,84	0,61	1,38	0,76	0,59	0,37	0,36	0,13	0,17	0,67
Cu ²⁺		0,03							0,04							
Y	12,94	13,18	13,06	12,94	12,89	12,97	12,91	12,84	13,14	13,17	12,91	12,87	13,10	1,91	1,98	2,21
Si/Z	17,32	17,92	17,52	17,50	17,06	17,40	17,12	17,66	17,61	17,41	17,47	17,99	17,53	2,27	2,56	2,65
B	0,12	0,21	0,82	1,00	0,97	0,74	1,03	0,79	1,19	0,63	0,79	0,54	0,89			
OH	11,48	8,84	9,39	9,13	11,59	10,54	11,01	8,81	7,67	9,47	9,61	8,12	8,61	3,40	2,10	1,48
F			0,16	0,14	0,47	0,05	0,37	0,38	0,29	0,37	0,43	0,29	0,38	0,04		
Cl	0,28	0,30	0,19	0,09	0,07	0,18	0,04	0,33	0,03	0,33	0,08	0,62	0,12	0,01		0,01

Punkty analiz mikrosondowych na rys. 66c, d: 1–13 – wezuwian, kryształy strefowo-sektorowe, 14–16 – hydrogranat atolowy; * Fe całkowite jako Fe³⁺, ^s obliczono na podstawie bilansu ładunku, ** obliczono na 120, * w sumie: 2 – 0,09% CuO, 9 – 0,10% CuO.

Tabela 37. Wyniki badań mikrosondowych wezuwianów z pseudomorfoz płytkowych ze skał rodingitopodobnych z odsonecia „Obóz” [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	36,11	36,18	35,67	35,94	35,86	35,92	35,25	35,43
TiO ₂	0,46	0,04	0,40	0,05	0,31	0,39	n.d.	0,31
ZrO ₂	0,04	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
B ₂ O ₃	0,36	0,70	0,77	n.d.	2,08	0,20	2,14	0,23
Al ₂ O ₃	15,19	17,34	14,16	16,42	15,35	16,13	15,94	16,28
Cr ₂ O ₃	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02
Fe ₂ O ₃ *	2,84	1,14	3,20	1,48	1,96	2,18	1,68	2,17
MnO	n.d.	n.d.	0,10	0,02	0,15	0,14	0,41	0,05
MgO	4,14	3,62	4,49	4,25	4,87	4,43	4,24	3,79
CaO	36,26	36,63	36,08	36,53	36,08	36,14	36,38	36,49
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.
H ₂ O ^s	3,07	2,98	3,05	3,75	1,45	2,50	1,89	3,70
F	n.d.	0,15	0,17	n.d.	0,58	0,75	0,83	n.d.
Cl	0,36	0,13	0,13	n.d.	0,02	0,05	0,95	0,26
-O=F+Cl	0,08	0,09	0,10		0,25	0,33	0,56	0,06
Total	98,76	98,82	98,18	98,44	98,46	98,49	99,17	98,68
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Na)								
Ca	19	19	19	19	19	19	18,98	19
Na							0,02	
Mn ²⁺								
X	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,17	0,01	0,15	0,02	0,12	0,15		0,11
Zr	0,01		0,01					
Al	8,75	9,90	8,20	9,39	8,89	9,33	9,15	9,32
Cr	0,01							0,01
Mg	3,02	2,61	3,29	3,07	3,57	3,24	3,07	2,75
Mn ²⁺			0,04	0,01	0,06	0,06	0,17	0,02
Fe ³⁺	1,04	0,41	1,18	0,54	0,72	0,80	0,62	0,79
Cu ²⁺								
Y	13	12,94	12,88	13,04	13,36	13,57	13	13
Si/Z	17,66	17,52	17,54	17,45	17,62	17,63	17,17	17,21
B	0,3	0,59	0,66		1,76	0,17	1,8	0,19
OH	10,01	9,62	10,00	12,14	4,75	8,18	6,14	11,99
F		0,23	0,26		0,91	1,16	1,28	
Cl	0,30	0,11	0,11		0,02	0,04	0,78	0,22

Punkty analiz na rys. 68b: 1–4 – wezuwian symplektytowy, 5–8 – agregaty sferolitopodobne.

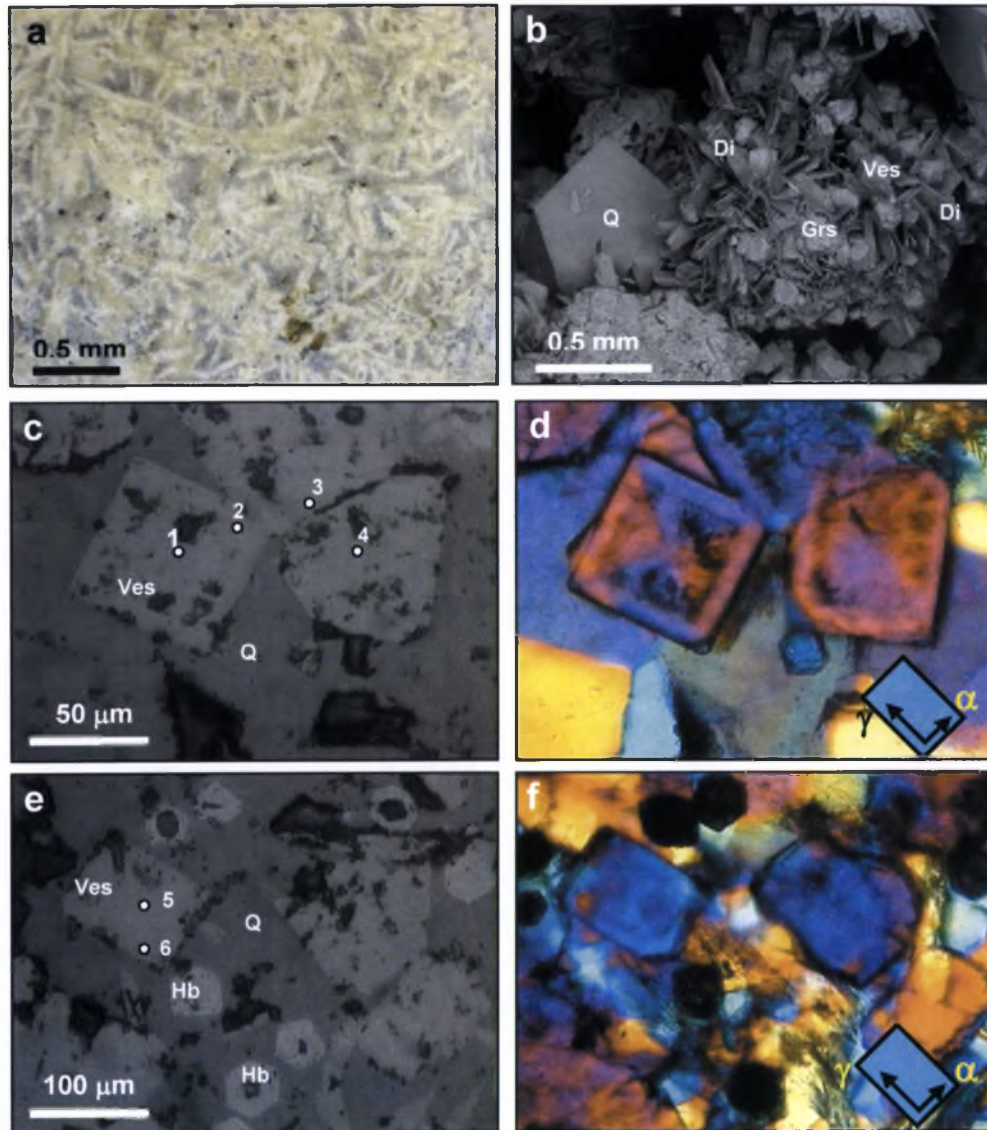


Rys. 71. Punkty analiz wezuwianów z odsłonięć „Obóz” i „Jachtklub” na wybranych diagramach
Oznaczenia jak na rys. 70

3.2.8. Odsłonięcie „Jachtklub”

Nieduże odsłonięcia skał rodingitopodobnych znaleziono wzdłuż brzegu, w odległości 200 m od miejscowego jachtklubu (rys. 2). Skały nie zawierają kryształów wiluitu i pseudomorfoz achtarandytu, a są zbudowane z agregatów pseudomorfoz płytkowych diopsydu po fazach melilitopodobnych, między którymi przestrzeń wypełnia kwarc (rys. 72a). W pustkach rodingitoidu

odnotowano kryształy kwarcu, szczotki spłaszczone lub igiełkowe kryształów diopsydu, kryształy wezuwianu i grossularu (rys. 72b). W skałe spotykane są strefowe grossularowo-andradytowe granaty z jądrami wzbogaconymi w Ti i Zr. Minerale akcesoryczne to: perowskit, anataz i magnetyt. Wezuwian narastający na diopsyd reprezentują fazy o niskiej zawartości boru, cechując go obniżone sumy kationów Y-typu (rys. 70–72, tab. 38).



Rys. 72. Rodingitoid kwarcowy:

a – płytkowe pseudomorfozy grossularowo-diopsydowe po mineralach z grupy melilitu w matrix kwarcowym; b – późne minerały w pustkach rodingitoidów kwarcowych, BSE, 0,3 Torr; c–f – drobne, strefowo-sektorowe kryształy optycznie ujemnego wezuwianu z rodingitoidów kwarcowo-diopsydowych: c–d – przekrój subprostopadły do Z, e, f – subrównoległy do Z: c, e – światło odbite, pokazane punkty analiz mikrosondowych, d, f – światło przechodzące, nikole skrzyżowane, z gipsówką

Tabela 38. Dane badań mikrosondowych drobnych kryształów strefowo-sektorowych wezuwianów z rodingitoidu kwarcowego [% wag.]

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	34,94	35,65	35,41	35,36	35,31	37,30
TiO ₂	n.d.	0,08	0,03	0,02	0,05	0,08
B ₂ O ₃	0,22	0,33	0,42	0,41	0,12	n.d.
Al ₂ O ₃	14,16	14,05	14,48	14,36	14,06	16,08
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02	n.d.
Fe ₂ O ₃	2,74	3,34	3,02	2,76	3,46	1,04
MgO	5,01	4,78	4,60	4,72	4,85	4,20
CaO	36,81	36,46	36,81	36,59	36,66	36,42
MnO	0,03	0,04	0,09	n.d.	0,07	0,04
H ₂ O	4,80	3,92	4,16	4,20	4,44	3,15
F	0,00	0,04	0,00	0,01	0,02	n.d.
Cl	0,40	0,11	0,42	0,45	0,06	0,07
-O=F+Cl	0,09	0,04	0,09	0,10	0,02	0,02
Total	99,06	98,77	99,38	98,80	99,09	98,37
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca						
Ca/X	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴		0,03	0,01	0,01	0,02	0,03
Al	8,04	8,05	8,22	8,20	8,02	9,23
Cr	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	
Fe ³⁺	0,99	1,22	1,10	1,01	1,26	0,38
Mg	3,60	3,47	3,31	3,41	3,50	3,05
Mn ²⁺	0,01	0,02	0,04		0,03	0,02
Y	12,67	12,80	12,68	12,63	12,82	12,71
Si/Z	16,83	17,34	17,06	17,13	17,08	18,16
B	0,18	0,28	0,35	0,34	0,10	
OH	15,42	12,72	13,38	13,58	14,33	10,23
F	0,00	0,06	0,00	0,01	0,03	
Cl	0,32	0,09	0,34	0,37	0,05	0,06

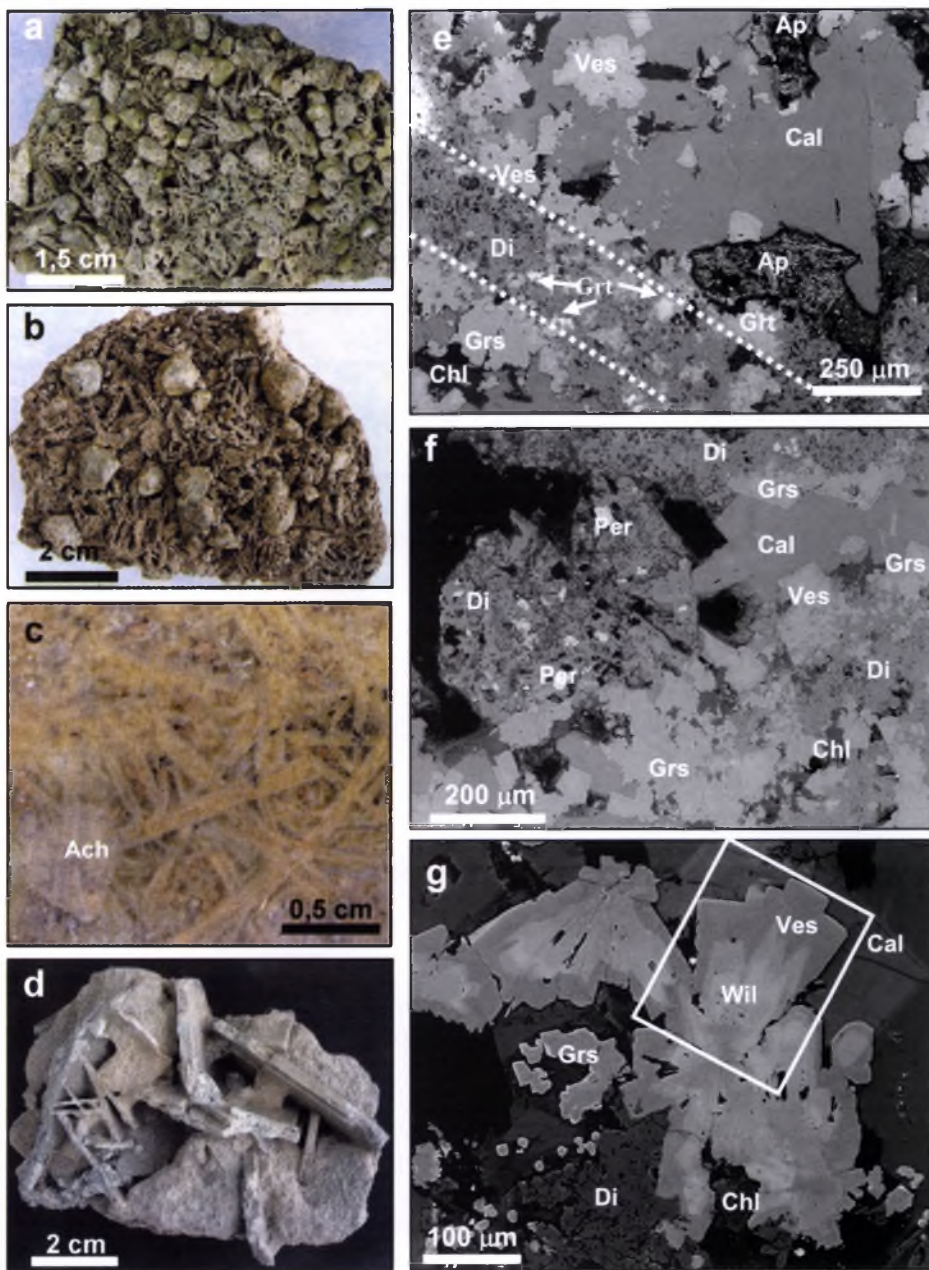
Punkty analiz na rys. 72; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

3.2.9. Odsłonięcie „Brzeg achtarandytowy”

Na kilku namuliskach ilastych oraz w osobnych kilkumetrowych odsłonięciach skał macierzystych, w przybrzeżnym pasie zatoki o długości ok. 800 m, zebrano okazy rodingitopodobnych skał, kryształy wiluitu i grossularu, pseudomorfozy achtarandytowe oraz płytkowe pseudomorfozy grossularowe po melilicie (rys. 2).

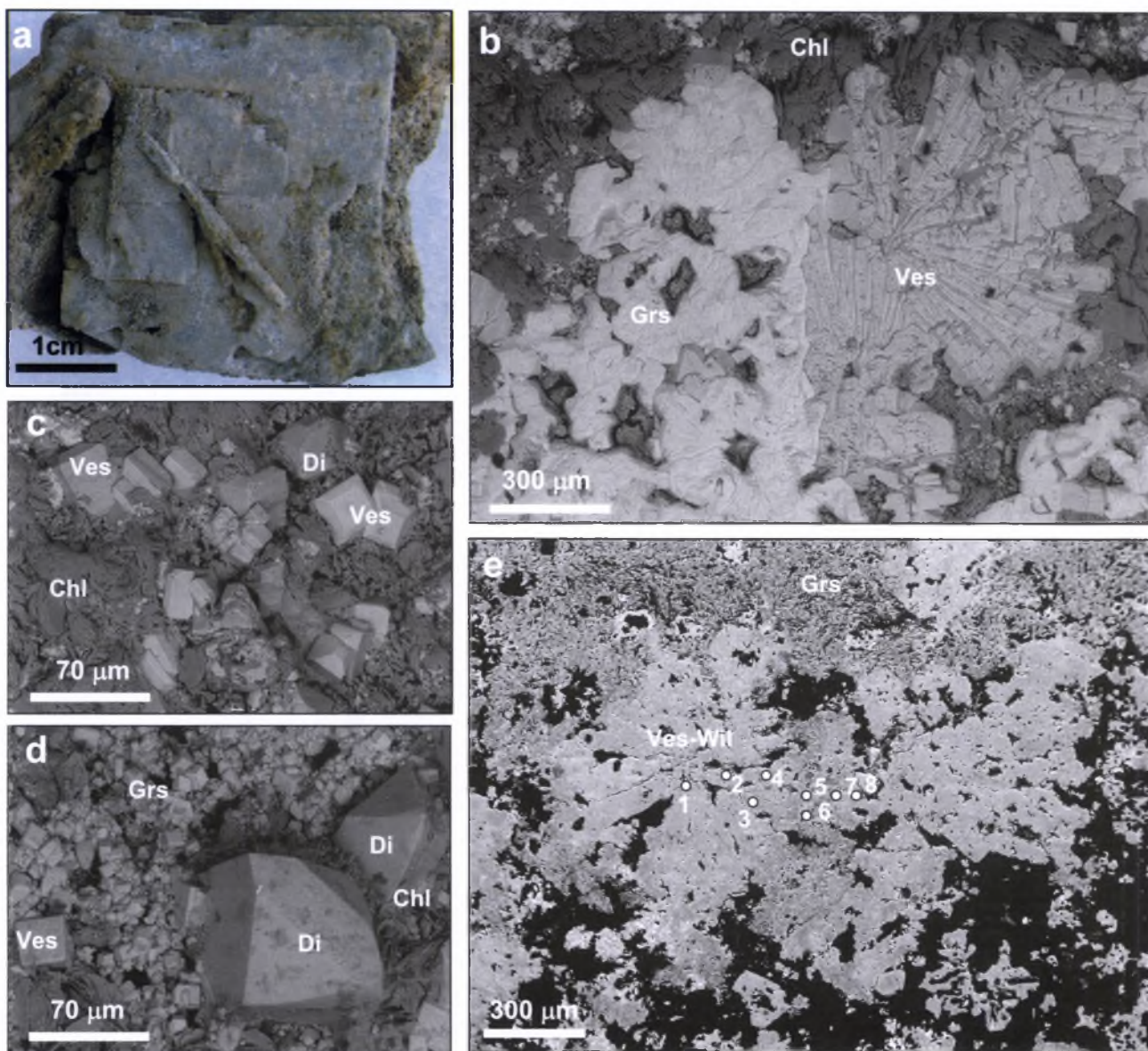
Rodingitoidy są utworzone przez pseudomorfozy płytkowe po minerale z grupy melilitu, między którymi przestrzeń wypełnia kalcyt, rzadziej minerały z grupy serpentynu i chlorytu (rys. 73). Kalcyt często jest wylugowany na głębokość kilku centymetrów; w powstałych pustkach tworzyły się efektowne druzy z błyszczącymi „kryształami” achtarandytu, pokrytymi narostami epitaksjalnymi późnych granatów (rys. 73a, b). Rzadko spotyka się skały rodingitopodobne o składzie diopsydowym z płytkowymi pseudomorfozami po melilicie, osiągającymi 5 cm (rys. 73d, 74a). W składzie dużych pseudomorfoz płytkowych przeważa biały grossular (rys. 73d), tymczasem w stosunkowo małych, żółtych pseudomorfozach – diopsyd (rys. 73c, d). Powierzchnia dużych grossularowych pseudomorfoz na ogół pokryta jest agregatami chlorytu szeregu klinochloru-szamosytu (rys. 74c), między którymi zwykle rozwinięte są druzowe agregaty diopsydu i grossularu (rys. 74d), rzadziej spotyka się płaskie sferolity wezuwianu i naszkorupienia grossularu (rys. 74b, e). W drobnziarnistych skałach rodingitopodobnych żółte, płyt-

kowe pseudomorfozy diopsydowe pokryte są wąskimi, białymi strefami grossularu (rys. 73c, e). Na agregaty diopsydowe narastają agregaty sferolityczne i kryształy wezuwianu, strefowy hydrogrossular-hydroandradyt i chloryt (rys. 73e). W skale odnotowano relikty silnie zmienionego, schlorytyzowanego diopsydu fassaitowego oraz „hydrogranatyzowanego” apatyty (ellestadytu?) (rys. 73e, f).



Rys. 73. Rodingitopodobne skały diopsydowo-grossularowo-achtarandytowe z odsłonięcia „Brzeg achtarandytowy”:

a – z wylugowanym kalcytem, dobrze widoczne są trzy typy pseudomorfoz: białe słupowe – pseudomorfozy chlorytowo-grossularowe po Al-diopsydzie („fassaitie”), białe płytkowe – grossularowo-diopsydowe po melilicie, żółtozielone tetraedryczne – pseudomorfozy achtarandytu po wadalicie; b – skała utworzona przez pseudomorfozy płytkowe i achtarandytu; c – struktura płytkowa skał rodingitopodobnych grossularowo-diopsydowych z wypełnieniem kalcytowym, rzadziej serpentynowym, oraz hibschytowymi pseudomorfozami cieniowymi achtarandytu; d – pseudomorfozy grossularowe po melilicie w diopsydowo-grossularowym matriksie; e – agregaty wezuwianowe na powierzchni pseudomorfoz płytkowych (linia przerywana) spojonych diopsydem z domieszką granatu, BSE, HV; f – pseudomorfoza porowata o przekroju rombowym po „fassaitie” z wrostkami perowskitu, BSE, HV; g – sferolit wezuwianowy z jądrem wiluitowym, pokazano pole skanowania w rentgenowskim promieniowaniu charakterystycznym, BSE, HV



Rys. 74. Morfologia płytkowych pseudomorfoz tetragonalnych grossularu po melilicie:

a – „kryształ” z elementami rozszczepienia; b – płaskie narosty granatu szkieletowego oraz wezuwianu sferolitycznego na powierzchni pseudomorfozy, *BSE, LV, 0,4 Torr*; c – chlorytowa „otoczka” pseudomorfozy z kryształami diopsydu i wezuwianu, *BSE, LV, 0,3 Torr*; d – agregaty kryształów grossularu {110} i reliktowe kryształy piroksenu fassaitowego na powierzchni pseudomorfozy, *BSE, LV, 0,3 Torr*; e – sferolityczne agregaty wezuwianu-wiluitu wewnątrz pseudomorfozy, pokazano punkty analiz mikrosondowych, *BSE, HV*

Wiluit (do 1–1,5 cm) w skałach odśnieżenia „Brzeg achtarandytowy” występuje rzadko; jest reprezentowany przez dwie formy morfologiczne ciemnozielonych kryształów: pinakoidalne {100} + {001} oraz bipiramidalne {100} + {100} + {001}.

Minerałami akcesorycznymi są: perowskit, anataz, tytanit, apatyt.

Na ogół wszystkie minerały grupy wezuwianu z rodingitopodobnych skał achtarandytowych zebranych na odśnieżeniach i namuliskach „Brzegu achtarandytowego” można podzielić na trzy grupy morfologiczne:

1) kryształy wiluitu z późnymi strefami wezuwianu borowego i wezuwianu Si-deficytowego (rys. 75);

2) strefowe sferolity wezuwianu-wiluitu, które

są reprezentowane przez dwa subtypy: a) drobne do 0,5 mm sferolity w kalcycie (rys. 73g, 76), b) duże, płaskie sferolity do 1 cm, z dużych płytkowych pseudomorfoz grossularowych po melilicie (rys. 74b, c);

3) drobne strefowe kryształy, wynoszące 30–50 μm, wezuwianu borowego i wezuwianu Si-deficytowego (rys. 77–79).

Pod względem składu chemicznego analizy wiluitów różnych typów morfologicznych są podobne (rys. 80, 81, tab. 39, 40), jednak w analizach wiluitów typu pinakoidalnego stwierdzono znacznie większe domieszki B (rys. 81). Na kryształach wiluitu pinakoidalnego nie odnotowano późnych stref wezuwianu charakterystycznych dla typu bipiramidalnego (rys. 75). Na bipirami-

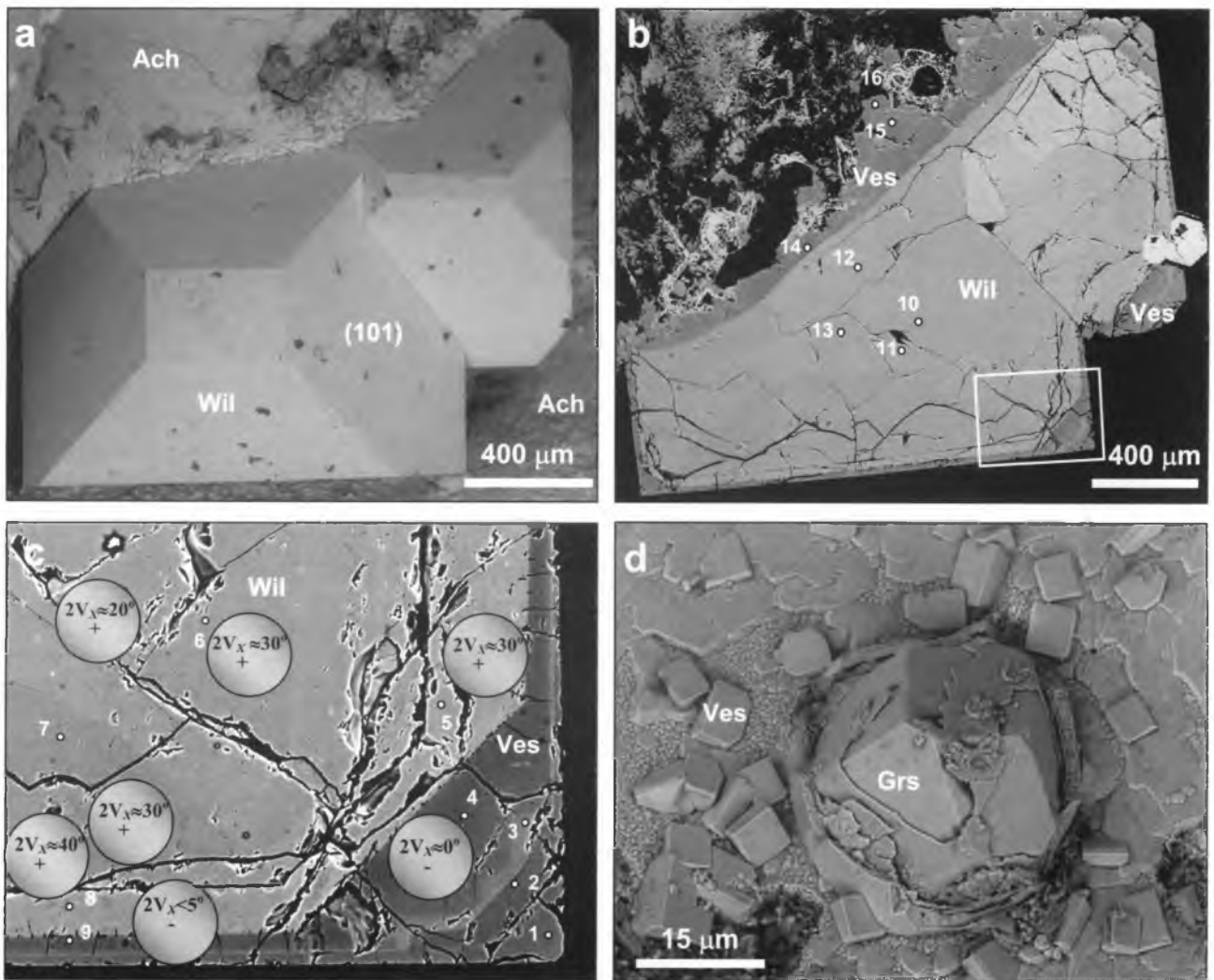
dalnych kryształach wiluitu późne strefy wezuwianu są dobrze widoczne na obrazach BSE (rys. 75). Strefy te mają ujemny znak optyczny oraz $2V_X \approx 0^\circ$.

Podjęto próbę porównania składów stref synchronicznych wiluitu w kryształach o habitusie pinakoidalnym w sektorach $\langle 001 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$, ale z wyjątkiem nieznacznego podwyższenia zawartości S i Ce w sektorze $\langle 001 \rangle$ wyraźnych różnic nie zaobserwowano (tab. 41).

Składy wiluitów obydwu typów morfologicznych trafiają w pole Mg-wezuwianów, a późnych stref – w pole Al-wezuwianu (rys. 80). Dla wiluitów bipiramidalnych charakterystyczne są wahania zawartości Ti (rys. 81). Późne strefy na kryształach wiluitu są niejednorodne; obserwuje się dwie makrostrefy Si-deficytowego wezuwianu oddzielone strefą wezuwianu wzbogaconego w Ti i Fe (rys. 75, tab. 39). Strefę Si-deficytowego wezuwianu, bezpośrednio narastającą na wiluit, charakteryzują maksymalne zawartości Al

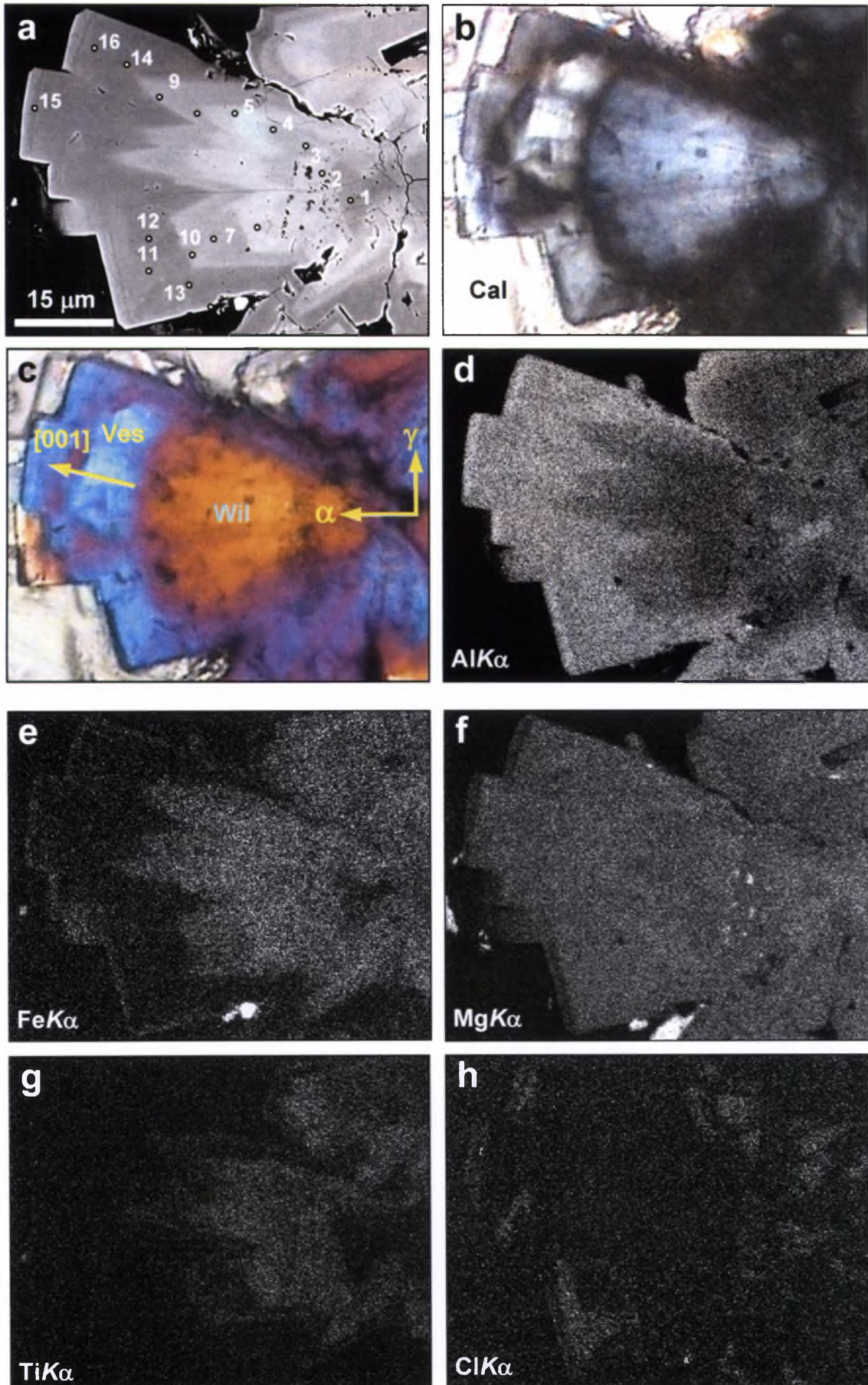
i OH (tab. 39). Drobne strefowe kryształy wezuwianu narastające na powierzchnię achartandytu zrastającego się z wiluitem typu bipiramidalnego cechuje podobna strefowość: Si-deficytowy wezuwian pokrywa późna strefa wezuwianu żelazowego (tab. 39).

Drobne sferolity wezuwianu-wiluitu w kalcyście wykazują wyraźną strefowość podkreśloną anomaliami barwami interferencyjnymi, odmiennym znakiem optycznym stref oraz różnicami pod względem składu, które dobrze uwidaczniają się zarówno na obrazach BSE, jak i na mapach rozkładu pierwiastków otrzymanych w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim (rys. 76, tab. 41). Skład takich sferolitów zmienia się od wiluitu (pole Mg-wezuwianu) do wezuwianu borowego (pole Al-wezuwianu, rys. 80). Między wiluitem i wezuwianem odnotowano strefy Si-deficytowego wezuwianu (tab. 41, an. 12) i strefy wezuwianu wzbogaconego w Ti i Fe (pole Fe-wezuwianu, rys. 76).



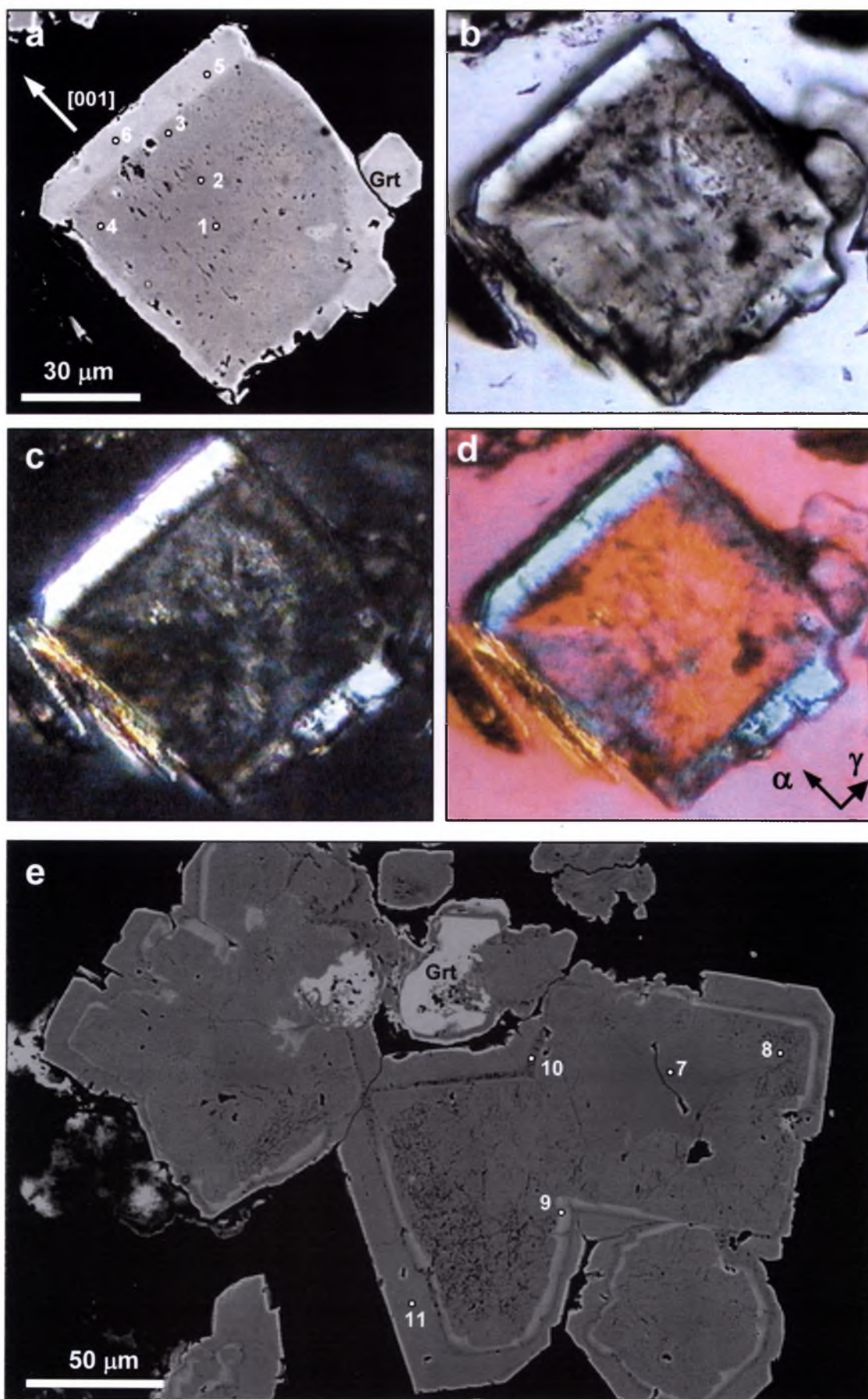
Rys. 75. Kryształ wiluitu ze skały grossularowo-diopsydowo-achtarandytovej:

a – zrost z achartandytem; b – budowa strefowo-sektorowa kryształów wiluitu; preparat przezroczysto-polerowany wykonany ze zrostu pokazanego na rys. 75a subprostpadle do Z; c – fragment rys. 75b, pokazano rezultaty pomiaru $2V$ i znaku optycznego; d – drobne kryształy wezuwianu i grossularu żelazowy na powierzchni achartandytu; 1–16 – punkty analiz mikrosondowych, BSE; a, d – LV, 0,4 Torr; b, c – HV



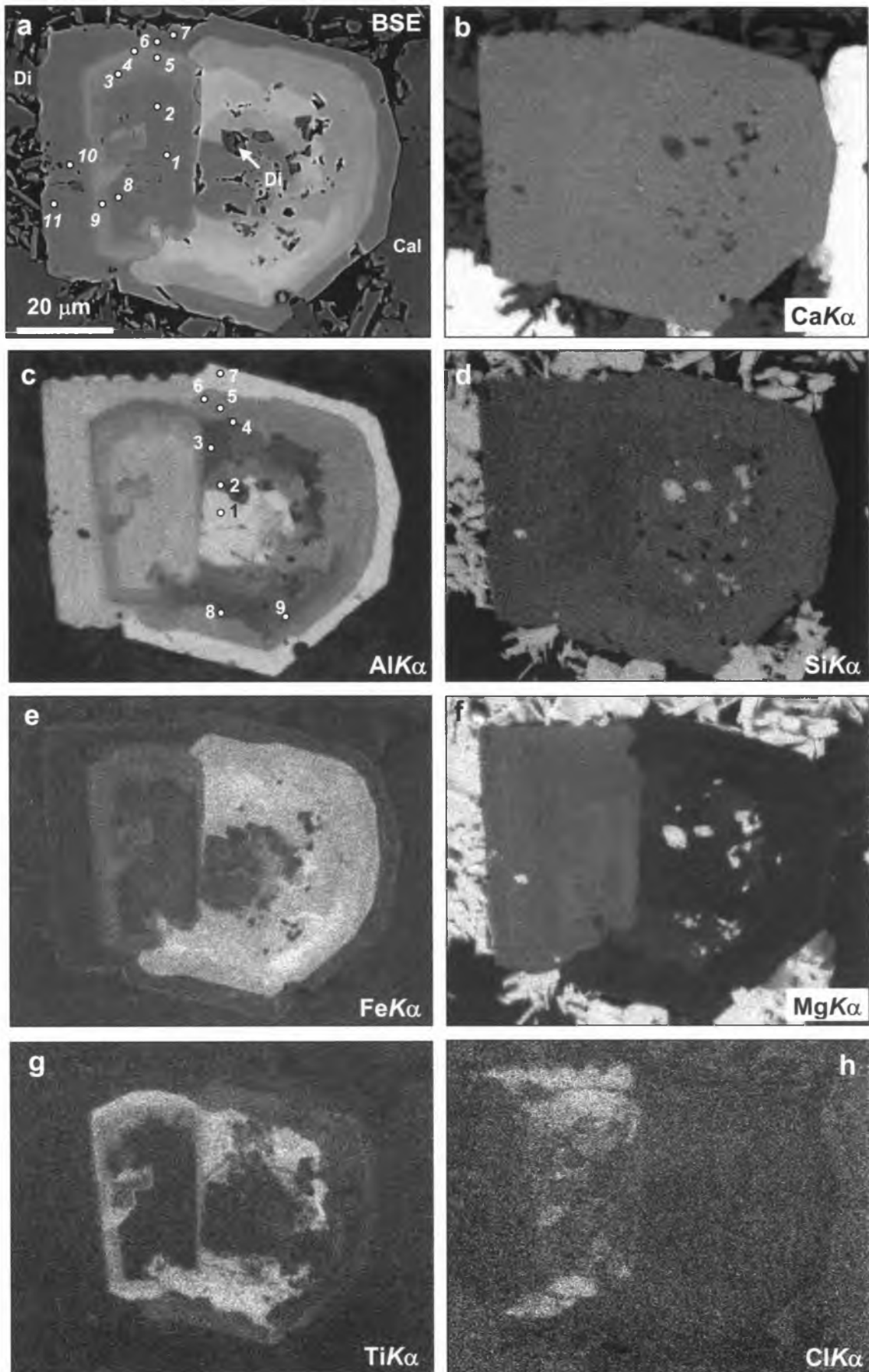
Rys. 76. Strefowo-sektorowy wezuwianowo-wiluitowy sferolit z rodingitopodobnych skał kalcytowych (fragment rys. 73g):

a – BSE, HV, pokazano punkty analiz mikrosondowych; b, c – światło przechodzące, nikole skrzyżowane (b), z gipsówką (c); d–h – rozkład pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim

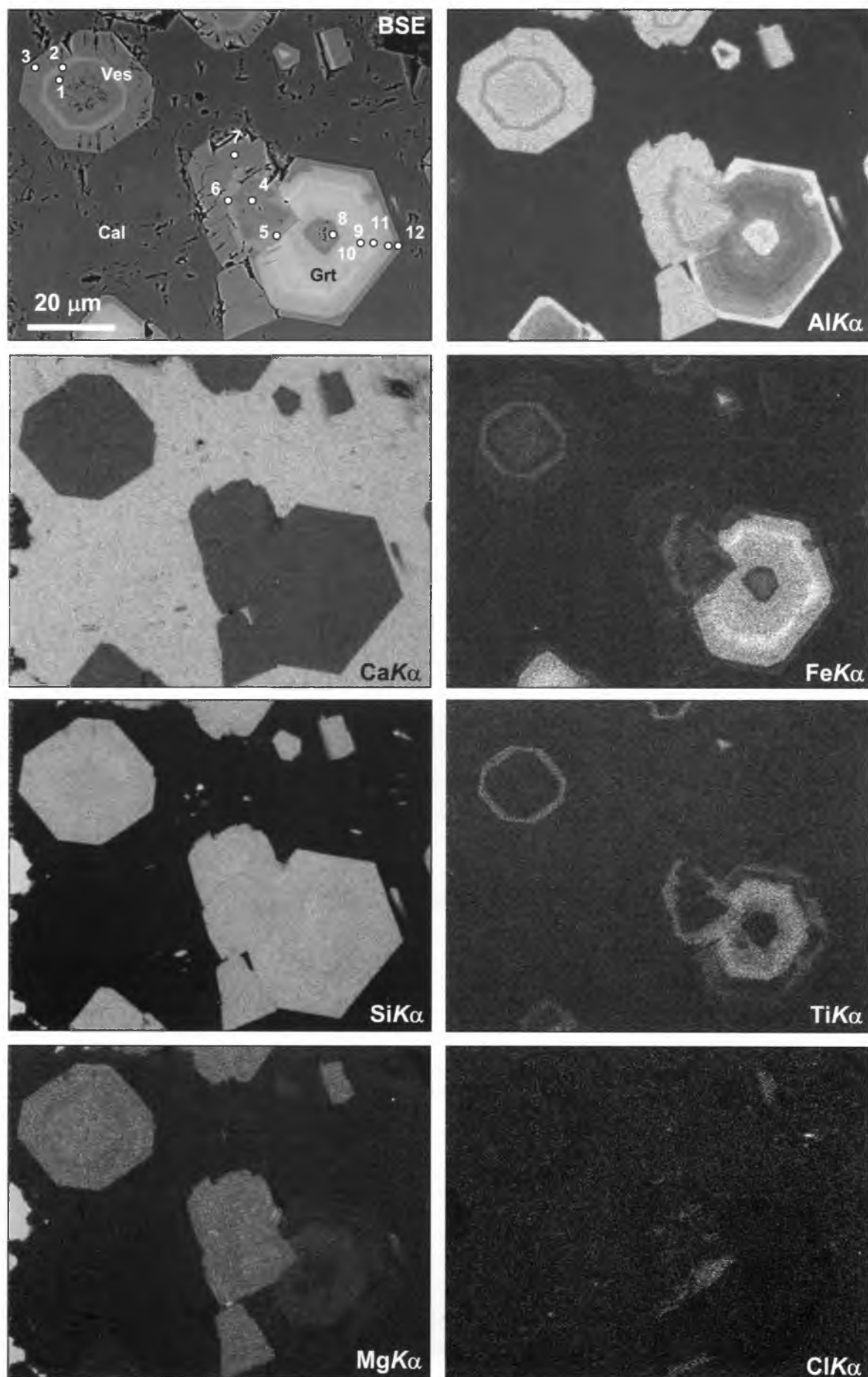


Rys. 77. Drobne kryształy wezuwianu z rodingitopodobnych skał achtarandytowo-diopsydowo-grossularowych, pokazano punkty analiz mikrosondowych:

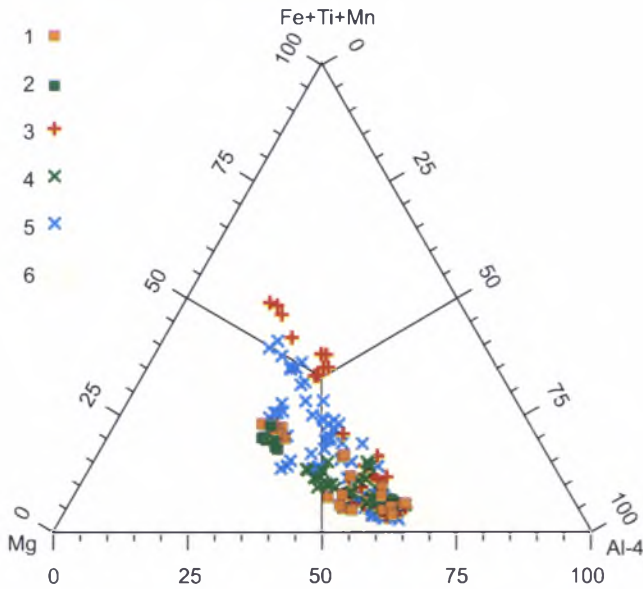
a-d – kryształ o dwóch strefach: a – BSE, HV; b-d – światło przechodzące: b – 1 nikol, c – nikole skrzyżowane, d – nikole skrzyżowane, gipsówka (niebieskie strefy – optycznie ujemny wezuwian, czerwone – optyczne dodatni wezuwian); e – kryształ o złożonej strefowości, BSE, HV



Rys. 78. Zrost strefowo-sektorowego kryształu wezuwianu ze strefowym granatem:
 a – BSE, HV, pokazano punkty analiz mikrosondowych wezuwianu, b–h – rozkład pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim, na rys. 78c pokazano punkty analiz mikrosondowych granatu; budowę sektorową kryształów wezuwianu podkreśla rozmieszczenie Cl (h); synchroniczną krystalizację granatu i wezuwianu odzwierciedla obecność granic indukcyjnych i jednocześnie wzbogacenie w Ti stref syngenetycznych obydwu minerałów (g)

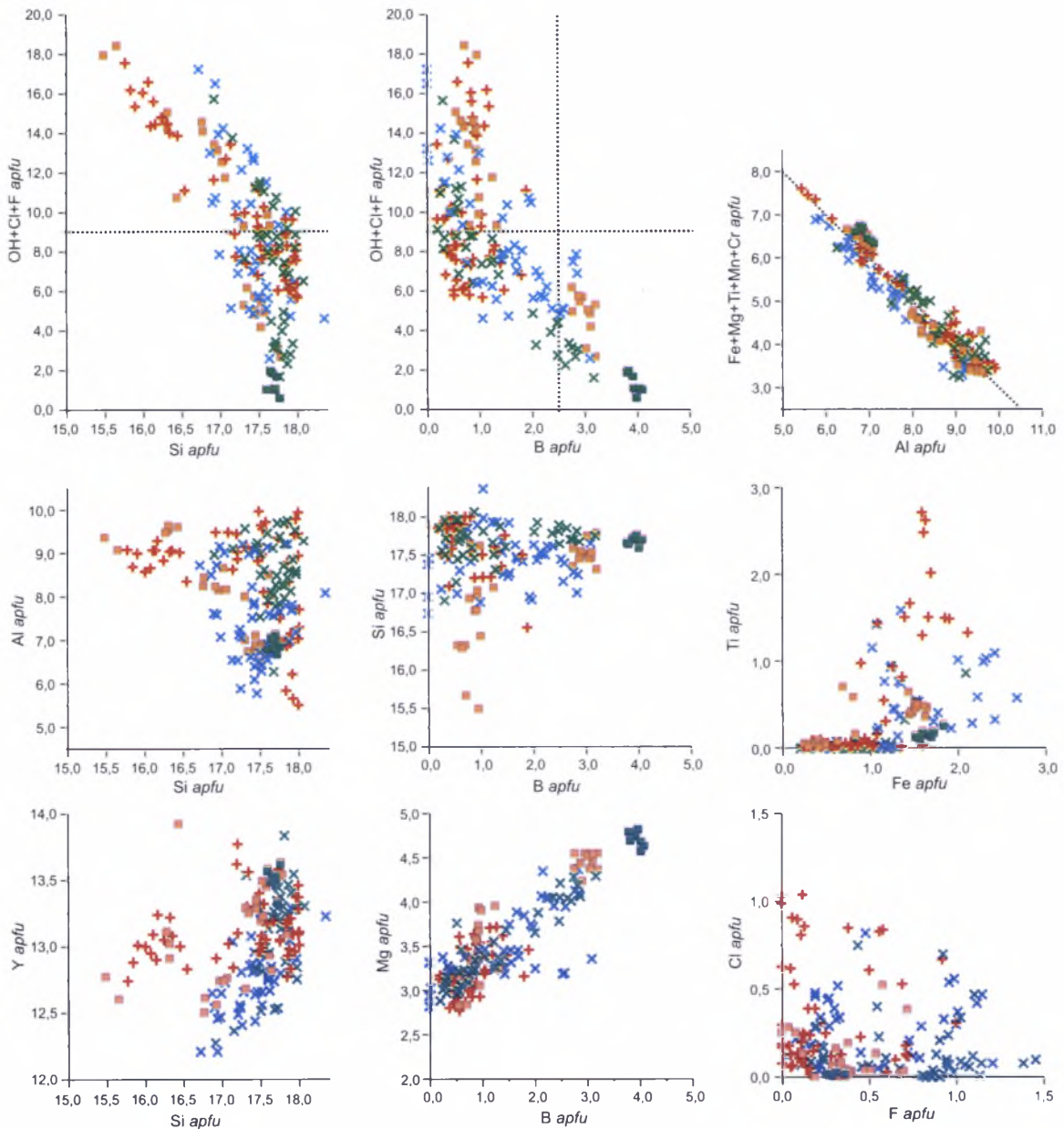


Rys. 79. Strefowość granatu i wezuwianu w przekrojach bliskich (001), ujawniająca się na obrazach BSE (HV) i mapach rozkładu pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim



Rys. 80. AFM-diagram z punktami analiz mikrosondowych minerałów grupy wezuwianu ze skał „Brzegu achtarandytowego”:

1 – strefowy wiluit-wezuwian typu bipiramidalnego ze zrostu z achtarandytem; 2 – pinakoidalny kryształ wiluitu z namuliska; 3 – osobne strefowe kryształy wezuwianu; 4 – sferolity wezuwianu-wiluitu z dużych grossularowych pseudomorfoz po melilicie; 5 – strefowe sferolity z rodingitopodobnych skał kalcytowych; 6 – pole składów minerałów grupy wezuwianu ze skał stanowiska Wilujskiego



Rys. 81. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu ze skał „Brzegu achtarandytowego” na wybranych diagramach
Oznaczenia jak na rys. 80

Tabela 39. Dane badań mikrosondowych strefowego wiluitu-wezuwianu z rodingitopodobnych skał diopsydowo-granatowych [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5**	6**	7**	8**	9*	11**	13**	10**	12**	14*	15*	16*	17*	18*
SiO ₂	35,52	35,23	36,38	34,44	35,71	35,08	35,15	35,45	35,45	35,05	35,30	35,64	35,22	33,15	34,46	36,55	33,04	36,96
SO ₂	0,04	n.d.	0,02	0,10	0,04	0,04	0,02	n.d.	0,02	n.d.	0,06	0,16	0,14	0,09	0,09	0,02	0,01	n.d.
TiO ₂	0,17	0,07	1,57	0,03	1,21	1,36	0,98	0,94	0,42	1,05	1,11	1,33	1,70	0,10	0,09	0,10	0,01	0,16
B ₂ O ₃	1,13	1,13	0,97	0,68	3,49	3,62	3,57	3,41	0,95	3,77	3,37	3,53	3,25	0,88	0,87	1,18	1,19	0,67
Al ₂ O ₃	14,46	15,01	14,05	17,06	11,26	11,58	12,13	11,84	14,61	12,01	11,81	11,75	11,59	16,27	17,25	14,95	16,94	16,14
Cr ₂ O ₃	0,06	n.d.	0,04	0,06	n.d.	n.d.	0,04	0,07	n.d.	0,02	0,05	0,10	0,01	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,12	n.d.	0,12	n.d.	0,18	0,11	0,19	0,09	0,13	0,13	0,15	0,12	0,17	0,04	0,03	0,10	n.d.	n.d.
MgO	5,52	5,26	4,64	3,99	6,22	6,01	5,91	5,74	4,63	5,92	6,01	6,07	5,95	4,43	4,01	5,42	4,37	4,40
CaO	37,08	37,24	36,51	37,42	36,07	35,54	35,65	35,77	37,10	35,87	35,79	35,54	35,91	37,52	37,42	36,73	37,83	36,72
MnO	0,43	0,19	0,04	0,03	0,04	0,07	0,07	0,13	0,10	0,10	0,10	0,06	0,12	n.d.	0,08	0,54	0,07	0,06
Fe ₂ O ₃	1,08	0,93	2,21	1,38	4,48	4,02	3,87	4,38	2,32	3,99	3,95	4,10	3,90	0,96	1,37	0,69	0,85	1,73
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,02	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,01	0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O	3,89	4,26	2,54	4,68	1,60	1,34	1,40	1,48	4,10	1,49	1,63	0,81	1,76	5,76	4,42	2,86	5,60	2,57
F	0,46	0,34	0,38	n.d.	0,26	0,23	0,22	0,20	0,19	0,23	0,23	0,24	0,22	0,08	0,02	0,35	0,23	0,25
Cl	0,04	0,05	0,63	0,32	0,04	0,01	0,01	0,02	0,08	0,02	0,03	0,05	0,05	0,17	0,35	0,16	0,10	0,23
-O=F+Cl	0,20	0,16	0,30	0,07	0,12	0,10	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,07	0,09	0,18	0,12	0,16
Total	99,80	99,54	99,81	100,12	100,50	98,92	99,11	99,46	99,99	99,54	99,51	99,40	99,91	99,44	100,35	99,49	100,13	99,73
Obliczono na *78(O+F+Cl) lub na **79(O+F+Cl) i normowano na 19Ca																		
Ca	18,98	19,00	18,98	19,00	18,95	18,96	18,97	18,96	18,98	18,98	18,96	18,97	18,95	18,99	18,99	18,98	19,00	19,00
Ce ³⁺	0,02		0,02		0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02		
Na					0,02	0,02		0,02			0,01	0,01	0,02					
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,06	0,02	0,57	0,01	0,45	0,51	0,37	0,35	0,15	0,39	0,41	0,50	0,63	0,04	0,03	0,04	0,00	0,06
Zr																		
Al	8,14	8,43	8,03	9,53	6,51	6,79	7,10	6,90	8,22	6,99	6,88	6,90	6,73	9,06	9,63	8,50	9,36	9,19
Cr	0,02		0,02	0,02			0,02	0,03		0,01	0,02	0,04	0,01	0,03				
Mg	3,93	3,73	3,36	2,82	4,54	4,46	4,37	4,23	3,29	4,36	4,43	4,51	4,37	3,12	2,83	3,90	3,05	3,17
Mn ²⁺	0,18	0,08	0,02	0,01	0,02	0,03	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05		0,03	0,22	0,03	0,02
Fe ³⁺	0,39	0,33	0,81	0,49	1,65	1,51	1,45	1,63	0,83	1,48	1,47	1,54	1,44	0,34	0,49	0,25	0,30	0,63
Y	12,72	12,59	12,80	12,89	13,17	13,30	13,33	13,21	12,54	13,27	13,26	13,51	13,23	12,58	13,00	12,91	12,75	13,07
Si/Z	16,97	16,78	17,65	16,32	17,51	17,46	17,45	17,54	16,93	17,31	17,45	17,75	17,35	15,66	16,32	17,62	15,49	17,85
S ⁴⁺	0,02		0,01	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01		0,01	0,03	0,07	0,06	0,04	0,04	0,01	0,01	
B	0,94	0,93	0,81	0,56	2,96	3,11	3,06	2,91	0,79	3,21	2,88	3,03	2,76	0,72	0,71	0,99	0,96	0,56
OH	12,40	13,53	8,22	14,79	5,24	4,46	4,65	5,10	13,06	4,90	5,36	2,66	5,78	18,15	13,96	9,20	17,51	8,28
F	0,69	0,51	0,58		0,40	0,36	0,35	0,32	0,29	0,36	0,35	0,37	0,34	0,12	0,04	0,54	0,34	0,38
Cl	0,03	0,04	0,52	0,25	0,03	0,01	0,01	0,02	0,06	0,02	0,02	0,04	0,04	0,13	0,28	0,13	0,08	0,19

1-16 – punkty analiz na rys. 75: 1-4, 9, 14-16 – wezuwian borowy i Si-deficytowy, 5-8, 10-13 – wiluit strefowy, 17, 18 – drobne, osobne kryształy wezuwianu na achtarandycie; Fe całkowite jako Fe³⁺; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 40. Wybrane analizy mikrosondowe stref synchronicznych w sektorach $\langle 001 \rangle$ i $\langle 101 \rangle$ wiluitu typu pinakoidalnego [% wag.]

Strefa	1		2		3		4	
	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 001 \rangle$
SiO ₂	35,34	35,46	35,64	35,48	35,61	35,63	35,67	35,50
SO ₂	0,08	0,17	0,02	0,20	0,05	0,11	0,03	0,12
TiO ₂	0,69	0,34	0,48	0,48	0,34	0,41	0,30	0,42
B ₂ O ₃	4,69	4,53	4,76	4,56	4,70	4,44	4,48	4,61
Al ₂ O ₃	11,59	11,35	11,89	11,56	12,16	11,70	12,10	11,65
Cr ₂ O ₃	0,08	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05	n.d.
Fe ₂ O ₃	4,90	4,51	4,28	4,60	4,05	4,48	4,22	4,50
Ce ₂ O ₃	0,20	0,37	0,16	0,20	0,09	0,23	0,18	0,24
MgO	6,15	6,36	6,24	6,41	6,31	6,48	6,36	6,46
CaO	35,49	35,34	35,63	35,46	35,62	35,65	35,78	35,36
MnO	0,15	0,10	0,18	0,10	0,09	0,14	0,09	0,14
Na ₂ O	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.
H ₂ O	0,21	0,41	0,22	0,22	0,27	0,45	0,51	0,07
F	0,21	0,20	0,17	0,20	0,12	0,23	0,19	0,23
Cl	n.d.	n.d.	0,03	0,03	n.d.	0,02	0,02	n.d.
-O=F+Cl	0,09	0,08	0,08	0,09	0,05	0,10	0,08	0,10
Total	99,70	99,09	99,62	99,41	99,36	99,88	99,89	99,21
Obliczono na 79(O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Ce+Na)								
Ca	18,94	18,93	18,97	18,96	18,98	18,94	18,97	18,96
Ce ³⁺	0,04	0,07	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04
Na	0,02					0,02		
X	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,26	0,13	0,18	0,18	0,13	0,15	0,11	0,16
Al	6,80	6,69	6,97	6,80	7,13	6,84	7,06	6,87
Cr	0,03	0,02					0,02	
Fe ³⁺	1,84	1,70	1,60	1,73	1,52	1,67	1,57	1,70
Mg	4,57	4,74	4,63	4,77	4,68	4,79	4,69	4,82
Mn ²⁺	0,06	0,04	0,08	0,04	0,04	0,06	0,04	0,06
Y	13,56	13,32	13,45	13,52	13,49	13,51	13,48	13,61
Si/Z	17,60	17,73	17,71	17,71	17,71	17,67	17,65	17,77
S ⁶⁺	0,04	0,08	0,01	0,09	0,03	0,05	0,01	0,06
B	4,03	3,91	4,09	3,93	4,03	3,80	3,83	3,98
OH	0,70	1,37	0,73	0,73	0,90	1,49	1,68	0,23
F	0,33	0,32	0,26	0,31	0,19	0,36	0,29	0,36
Cl			0,02	0,03		0,02	0,01	

Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Na mapie rozkładu Cl dobrze widoczne jest to, że pierwiastek ten w wezuwianie preferuje wyłącznie sektory wzrostu $\langle 001 \rangle$ (rys. 76h). W odróżnieniu od typowych kryształów wiluitu, wiluit ze sferolitów, tak samo jak wezuwian, charakteryzuje się brakiem nadmiaru kationów Y-tytu (rys. 81, tab. 41), co przy stosunkowo niskich zawartościach Si może wskazywać na wchodzenie B (wiluit) i OH (wezuwian) w Si-tetraedry. W tym sferolicie przeprowadzono również pomiary tlenu na mikrosondzie (tab. 41).

Duże sferolity z płytkowych pseudomorfoz grossularowych (rys. 74b, e) zasługują na uwagę ze względu na podwyższoną zawartość Al (analizy wiluitu znajdują się na granicy pól Al- i Fe-wezuwianu) oraz F (rys. 80, 81, tab. 42) w porównaniu ze składem typowego wiluitu.

Nierozszczepione kryształy w kalcycie są reprezentowane przez borowy wezuwian o maksymalnej zawartości B wynoszącej 1,4 apfu (tab. 43–45). Kryształy wezuwianu znajdujące się w bezpośredniej bliskości achtarandytu cechuje prosta strefowość. Są to kryształy optycznie sektorowe (rys. 77a–d), ich część centralną reprezentuje Si-deficytowy wezuwian, a strefę brzeżną – wezuwian żelazowy (tab. 43). Kryształy o bardziej skomplikowanej strefowości krystalizują synchronicznie z kryształami granatu, tworząc

zrosty epitaksjalne (rys. 78, 79, tab. 43–45). W takich zrostach obserwuje się synchroniczne zmiany w składzie wezuwianu i granatu, co jest dobrze widoczne na mapach rozkładu pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim (rys. 78, tab. 44, 46). Strefy centralne takich kryształów buduje Si-deficytowy wezuwian żelazowy, który krystalizował synchronicznie z hydrogrossulariem (rys. 77e, 78, 79, tab. 43–46). Strefy przejściowe reprezentowane przez wezuwian o anomalnie wysokich zawartościach Ti i Cl oraz wysokich zawartościach Fe powstały jednocześnie z Ti-andradytem (rys. 77e, 78, 79, tab. 43–46). Brzeżne strefy wysokoglinowego wezuwianu, które krystalizowały synchronicznie z grossulariem, charakteryzują się obniżonymi zawartościami Fe i wysokimi zawartościami Cl (rys. 77e, 78, 79, tab. 43–46). Podwyższone zawartości Cl w wezuwianach są charakterystyczne tylko dla sektorów $\langle 001 \rangle$ (rys. 78, tab. 44, 45). Składy strefowych kryształów wezuwianów na diagramie klasyfikacyjnym znajdują się w dwóch polach – Fe+Ti+Mn-wezuwianów (strefy przejściowe) i Al-wezuwianów (strefy centralne i brzeżne) (rys. 80). Do badań strukturalnych monokryształów wybrano wezuwiany z rozwiniętymi późnymi strefami z rodingitopodobnych skał kalcytowych (próbki monokryształów o numerach 703, 704).

Tabela 41. Dane analiz mikrosondowych strefowych sferolitów wiluitowo-wezuwianowych z rodingitopodobnych skał diopsydowo-kalcytowych [% wag.]

	1	2	3*	4*	5	6	7*	8*	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	36,74	36,21	34,67	34,90	35,26	35,18	35,93	35,63	36,46	36,21	35,63	35,29	36,14	35,88	36,38	36,54
TiO ₂	n.d.	n.d.	1,46	1,95	2,73	3,10	0,39	0,35	1,43	1,31	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,04	0,03
Al ₂ O ₃	16,60	13,73	10,41	10,43	10,12	10,26	12,97	12,79	13,50	13,60	16,69	16,54	16,77	16,53	16,37	16,70
B ₂ O ₃	0,82	2,99	4,00	3,35	2,61	2,15	2,90	3,61	1,78	1,69	1,17	0,91	1,00	1,10	0,85	1,29
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,03	0,02	0,04	0,09	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃	0,89	2,33	5,58	5,73	6,71	6,37	4,05	3,07	3,57	3,58	0,96	0,93	0,93	1,02	1,17	0,94
MgO	4,82	6,36	5,56	5,26	4,80	4,68	5,56	5,98	4,81	4,77	4,72	4,38	4,86	4,75	5,33	4,59
MnO	0,04	0,05	0,10	0,07	0,12	0,05	0,05	0,10	0,06	0,06	0,06	n.d.	n.d.	0,05	0,07	0,13
CaO	37,21	36,87	35,35	35,80	35,30	35,41	36,06	36,17	36,06	36,15	36,65	36,87	36,83	36,96	36,96	36,64
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,49	0,28	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.	n.d.
F	0,26	0,31	0,23	0,16	0,35	0,31	0,63	0,57	0,62	0,81	0,20	0,26	0,19	0,22	0,47	0,23
Cl	0,79	0,27	0,02	n.d.	0,03	0,08	0,04	0,10	0,25	0,16	0,09	0,56	0,23	0,26	0,10	0,32
H ₂ O	2,86	1,60	1,28	2,00	0,78	1,30	0,95	1,58	0,85	1,28	2,87	3,60	2,73	3,08	2,65	2,18
-O=F+Cl	0,29	0,19	0,10	0,07	0,16	0,15	0,28	0,26	0,32	0,38	0,10	0,23	0,13	0,15	0,22	0,17
Total	101,04	100,75	98,69	99,68	98,91	98,91	99,53	99,94	99,90	99,90	99,04	99,34	99,76	99,89	100,38	99,57
Obliczono na 78 lub 79*(O+F+Cl) i normowano na 19Ca																
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺			0,55	0,73	1,03	1,17	0,15	0,13	0,53	0,48				0,02	0,02	0,01
Al	9,33	7,78	6,15	6,09	5,99	6,05	7,52	7,39	7,83	7,86	9,52	9,38	9,51	9,35	9,26	9,53
Fe ³⁺	0,32	0,84	2,11	2,13	2,54	2,40	1,50	1,13	1,32	1,32	0,35	0,34	0,34	0,37	0,42	0,34
Cr		0,01	0,01	0,02	0,04	0,01							0,01			
Mg	3,43	4,56	4,16	3,89	3,59	3,49	4,07	4,37	3,53	3,48	3,41	3,14	3,49	3,39	3,81	3,31
Mn ²⁺	0,02	0,02	0,04	0,03	0,05	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02			0,02	0,03	0,05
Y	13,09	13,22	13,02	12,88	13,25	13,14	13,25	13,05	13,23	13,17	13,30	12,86	13,35	13,15	13,53	13,24
Si/Z	17,51	17,42	17,39	17,28	17,72	17,61	17,67	17,46	17,93	17,75	17,24	16,98	17,40	17,21	17,46	17,68
S ⁶⁺								0,18	0,10				0,02			
B	0,67	2,48	3,46	2,86	2,26	1,85	2,46	3,05	1,51	1,43	0,98	0,75	0,83	0,91	0,71	1,08
F	0,39	0,47	0,37	0,24	0,56	0,49	0,98	0,88	0,97	1,25	0,30	0,39	0,29	0,33	0,72	0,35
Cl	0,64	0,22	0,02		0,03	0,07	0,03	0,08	0,21	0,14	0,07	0,46	0,19	0,21	0,08	0,26
OH	9,09	5,13	4,28	6,61	2,61	4,34	3,12	5,17	2,79	4,19	9,26	11,55	8,77	9,85	8,48	7,04
Ocal	43,01	42,81	41,74	42,35	41,02	41,18	41,69	42,40	41,59	41,60	42,72	42,71	42,88	43,00	42,58	42,57
Oexp	42,20	42,22	40,56	41,48		40,74	41,24	41,26	40,53	41,00		41,22		44,14		

Punkty analiz na rys. 76; Fe całkowite jako Fe³⁺, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, O_{cal} – tlen obliczony ze wzoru krystalochemicznego, O_{exp} – tlen zmierzony na mikrosondzie.

Tabela 42. Wyniki badań mikrosondowych składu dużych sferolitów wezuwianowo-wiluitowych z pseudomorfoz płytkowych [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5**	6**	7**	8**	9**
SiO ₂	36,21	36,39	36,51	36,21	36,17	36,14	35,94	35,86	36,91
TiO ₂	0,04	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	0,04	0,02	0,13	n.d.
B ₂ O ₃	3,75	3,23	3,13	2,92	2,78	1,05	1,53	0,31	1,64
Al ₂ O ₃	13,51	14,4	14,61	13,94	14,25	16,20	16,85	14,92	15,05
Cr ₂ O ₃	0,05	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,03	0,04	n.d.
Fe ₂ O ₃	3,09	2,41	2,50	3,20	2,48	1,99	1,72	3,38	2,66
CuO	0,14	0,03	n.d.	0,03	0,11	0,05	0,04	n.d.	0,06
MgO	5,87	5,54	5,55	5,51	5,54	4,50	4,55	4,14	4,63
CaO	36,12	36,42	36,22	35,87	36,00	36,66	36,79	36,2	36,59
MnO	0,04	0,06	0,13	0,02	n.d.	0,12	0,05	0,08	n.d.
Na ₂ O	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O	0,85	1,38	1,04	1,11	0,95	2,58	2,15	3,27	1,64
F	0,56	0,60	0,56	0,73	0,55	0,30	0,39	0,16	0,72
Cl	0,02	0,03	0,05	0,01	n.d.	0,08	0,14	0,14	0,57
-O=F+Cl	0,24	0,26	0,25	0,31	0,23	0,14	0,20	0,10	0,43
Total	100,02	100,24	100,04	99,23	98,63	99,59	100,00	98,52	100,04
Obliczono na 79* lub 78**(O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Na)									
Ca	18,99	19,00	19,00	19,00	18,98	19,00	19,00	19,00	19,00
Na	0,01				0,02				
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,01					0,01	0,01	0,05	
Al	7,82	8,26	8,43	8,12	8,26	9,24	9,57	8,61	8,60
Cr	0,02	0,01				0,01	0,01	0,01	
Mg	4,30	4,02	4,05	4,06	4,06	3,24	3,27	3,02	3,35
Mn ²⁺	0,02	0,02	0,05	0,01		0,05	0,02	0,03	
Fe ³⁺	1,14	0,88	0,92	1,19	0,92	0,72	0,62	1,24	0,97
Cu ²⁺	0,05	0,01		0,01	0,04	0,02	0,01		0,02
Y	13,36	13,21	13,45	13,39	13,29	13,29	13,52	12,98	12,94
Si/Z	17,77	17,72	17,87	17,91	17,80	17,48	17,32	17,57	17,89
B	3,18	2,71	2,64	2,49	2,36	0,88	1,28	0,26	1,37
OH	2,79	4,47	3,40	3,65	3,12	8,32	6,91	10,68	5,30
F	0,86	0,93	0,87	1,14	0,86	0,46	0,60	0,24	1,11
Cl	0,01	0,02	0,04	0,01		0,06	0,11	0,12	0,47

Punkty analiz na rys. 74e; Fe całkowite jako Fe³⁺; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 43. Skład chemiczny drobnych strefowo-sektorowych kryształów wezuwianu ze skały diopsydowej z achtarandytem na podstawie badań mikrosondowych [% wag.]

	1	2	3	4	5 ^a	6 ^a	7	8	9	10	11
SiO ₂	33,87	35,03	34,51	34,14	36,54	36,50	33,35	33,53	35,53	35,45	36,01
SO ₂	0,02	0,02	0,03	0,07	0,16	0,14	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.
TiO ₂	0,04	n.d.	0,04	n.d.	2,48	3,84	0,04	0,11	5,26	0,12	0,13
B ₂ O ₃	1,04	1,18	1,11	1,09	1,24	0,95	1,45	0,71	0,81	0,79	0,40
Al ₂ O ₃	16,07	16,21	16,17	16,60	13,21	12,49	15,94	15,25	10,39	15,81	15,37
Cr ₂ O ₃	0,08	0,03	0,02	n.d.	0,03	0,07	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	0,02
Ce ₂ O ₃	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Fe ₂ O ₃ *	1,09	1,24	1,76	1,24	3,39	2,94	1,23	2,17	4,47	2,43	2,72
MgO	4,77	5,04	4,73	4,97	4,38	4,33	4,97	4,87	4,19	4,33	4,28
CaO	37,18	37,72	37,41	37,44	35,85	35,67	37,15	36,99	35,15	36,26	36,53
MnO	0,03	0,06	0,09	0,02	n.d.	n.d.	0,09	0,02	0,04	0,16	n.d.
H ₂ O**	4,83	4,30	4,37	4,49	1,32	1,45	4,68	5,00	1,46	2,97	3,43
F	0,06	0,08	0,03	0,06	0,64	0,59	0,22	0,13	0,24	0,10	0,11
Cl	0,13	0,30	0,16	0,17	0,35	0,79	0,12	0,47	0,99	0,13	0,05
-O=F+Cl	0,05	0,10	0,05	0,06	0,35	0,43	0,12	0,16	0,32	0,07	0,06
Total	99,23	101,10	100,36	100,22	99,29	99,33	99,14	99,08	98,26	98,53	98,97
	Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19(Ca+Ce)										
Ca	18,99	19,00	19,00	19,00	18,94	18,85	19	19	19	19	19
Ce ³⁺	0,01				0,01						
X	19,00	19,00	19,00	19,00	18,94	18,85	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,02		0,01		0,92	1,42	0,02	0,04	2,00	0,04	0,05
Al	9,03	8,98	9,03	9,26	7,67	7,26	8,96	8,62	6,18	9,11	8,79
Cr	0,03	0,01	0,01		0,01	0,03			0,02		0,01
Mg	3,39	3,53	3,34	3,51	3,22	3,18	3,54	3,48	3,15	3,16	3,10
Mn ²⁺	0,01	0,03	0,03	0,01			0,04	0,01	0,01	0,07	
Fe ³⁺	0,39	0,44	0,63	0,44	1,26	1,09	0,44	0,78	1,70	0,90	0,99
Y	12,88	12,98	13,06	13,22	13,09	12,99	13,00	12,93	13,06	13,28	12,94
Si/Z	16,15	16,46	16,36	16,17	18,01	18,01	15,91	16,08	17,92	17,33	17,48
S ⁴⁺	0,01	0,01	0,01	0,03	0,07	0,07			0,02		
B	0,86	0,96	0,91	0,89	1,06	0,81	1,19	0,59	0,71	0,67	0,33
OH	15,36	13,48	13,82	14,18	4,34	4,77	14,89	15,99	4,91	9,69	11,11
F	0,10	0,12	0,05	0,09	1,00	0,92	0,33	0,19	0,38	0,15	0,16
Cl	0,10	0,24	0,12	0,13	0,30	0,66	0,09	0,38	0,84	0,11	0,04

1–6 – kryształ o prostej strefowości (rys. 77a), 7–11 – kryształ o strefowości skomplikowanej (rys. 77e); Fe całkowite jako Fe³⁺, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, ^a obliczono na 50 kationów.

Tabela 44. Wyniki badań mikrosondowych strefowych wezuwianów z rodinigitopodobnych skał kalcytowych „Brzegu achtarandytowego” [% wag.]

Sektor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	?			<001>					<100>		
SiO ₂	35,34	35,75	35,87	35,62	35,44	37,22	37,85	35,93	35,85	36,75	36,41
SO ₂	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.
TiO ₂	n.d.	n.d.	3,97	7,10	6,86	0,79	0,17	0,03	3,93	0,11	n.d.
B ₂ O ₃	1,43	1,07	0,79	0,6	0,59	0,65	0,86	1,68	0,66	0,69	0,45
Al ₂ O ₃	15,65	16,62	12,11	9,18	9,42	15,63	16,82	15,88	11,85	16,41	17,57
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	0,09	0,31	0,29	0,08	n.d.	n.d.	0,19	0,03	n.d.
Fe ₂ O ₃ *	3,70	2,84	4,46	4,22	4,31	3,25	0,94	2,38	5,10	1,44	1,22
MgO	4,67	4,29	3,85	4,22	4,10	4,07	4,78	5,01	3,72	5,00	4,17
CaO	36,41	36,87	35,54	35,04	35,06	36,06	36,48	36,72	35,60	36,75	36,92
MnO	0,03	0,19	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	0,04	n.d.	0,12	0,04
F	n.d.	0,10	n.d.	n.d.	0,07	0,45	0,04	0,07	n.d.	0,07	0,04
Cl	0,08	0,47	0,74	1,19	1,20	0,63	1,11	0,10	0,19	0,10	0,07
H ₂ O**	2,35	2,60	1,63	1,40	1,44	1,96	2,32	2,23	1,91	2,51	3,02
-O=F+Cl	0,02	0,15	0,16	0,26	0,30	0,33	0,26	0,05	0,04	0,05	0,03
Total	99,64	100,65	98,98	98,61	98,47	100,52	101,23	100,02	99,03	99,92	99,87
	Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca										
Ca/X	19	19	19	18,98	19	18,68	18,58	19	19	19	19
Ti ⁴⁺			1,49	2,7	2,61	0,29	0,06	0,01	1,47	0,04	
Al	8,99	9,42	7,12	5,47	5,62	8,91	9,43	9,04	6,96	9,33	9,94
Cr			0,04	0,12	0,12	0,03			0,08	0,01	
Fe ³⁺	1,36	1,03	1,67	1,6	1,64	1,18	0,34	0,86	1,91	0,52	0,44
Mg	3,39	3,08	2,86	3,18	3,09	2,93	3,39	3,61	2,76	3,6	2,98
Mn ²⁺	0,01	0,08	0,01				0,04	0,02		0,05	0,02
Y	13,75	13,6	13,19	13,07	13,07	13,35	13,26	13,54	13,18	13,56	13,38
Si/Z	17,21	17,20	17,9	18	17,93	18	18	17,35	17,86	17,74	17,49
S ⁴⁺			0,04			0,02			0,03		
B	1,20	0,89	0,68	0,52	0,51	0,55	0,71	1,40	0,57	0,57	0,38
F		0,15			0,12	0,69	0,06	0,11		0,11	0,05
Cl	0,07	0,38	0,62	1,02	1,03	0,52	0,90	0,08	0,16	0,08	0,05
OH	7,64	8,34	5,42	4,72	4,86	6,32	7,36	7,18	6,35	8,08	9,67

Punkty analiz na rys. 76; * Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 45. Wyniki analiz mikrosondowych strefowego wezuwianu i granatu ze skał rodingitopodobnych „Brzegu achtarandytowego” [% wag.]

Sector	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	<100>			<001>			<100>		<001>			
SiO ₂	36,32	36,02	35,97	35,81	36,2	35,71	37,41	38,41	35,20	36,68	37,9	40,19
SO ₂	n.d.	0,05	n.d.	0,04	0,05	0,08	n.d.					
TiO ₂	0,07	3,99	n.d.	0,08	4,40	3,51	0,21	0,08	5,99	0,53	0,64	0,22
ZrO ₂								n.d.	0,69	n.d.	n.d.	n.d.
B ₂ O ₃	0,97	0,45	0,50	1,26	0,94	0,53	0,55					
Al ₂ O ₃	16,75	11,73	16,89	15,58	11,94	11,75	17,23	19,06	6,47	6,10	11,49	21,47
Cr ₂ O ₃	0,05	0,19	n.d.	n.d.	0,13	0,07	n.d.	0,03	0,18	n.d.	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃ *	1,00	5,02	0,79	2,9	3,90	5,69	1,22	4,69	15,08	22,62	15,36	1,94
MgO	4,46	3,79	4,60	4,44	3,93	3,85	4,27	0,55	1,74	0,38	0,37	0,40
CaO	36,71	35,91	37,27	36,89	35,44	35,82	36,92	37,02	34,69	34,21	35,52	37,41
MnO	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,03	0,05	0,06	0,06	0,05	n.d.	0,03
Na ₂ O	n.d.	0,02	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
F	0,03	0,09	0,04	0,08	n.d.	n.d.	n.d.					
Cl	0,21	0,28	0,08	0,23	1,16	0,35	0,22					
H ₂ O**	2,77	2,31	3,96	2,98	1,44	2,28	2,35	0,62				
-O=F+Cl	0,06	0,10	0,03	0,09	0,26	0,08	0,05					
Total	99,31	99,74	100,09	100,20	99,30	99,59	100,38	100,54	100,09	100,57	101,28	101,65
	Obliczono na 78(O+Cl+F) i normowano na 19(Ca+Na)						Obliczono na 12O oraz na 5 kationów					
Ca ⁺²	19	18,98	18,98	19	18,88	19	19	3	3	2,98	2,98	2,98
Na ⁺¹		0,02	0,02									
X	19	19	19	19	18,88	19	19					
Ti ⁺⁴	0,02	1,48		0,03	1,65	1,31	0,08		0,36	0,03	0,04	0,01
Al ⁺³	9,53	6,82	9,46	8,83	7	6,86	9,76	1,70	0,62	0,58	1,06	1,88
Cr ⁺³	0,02	0,07			0,05	0,03			0,01			
Fe ⁺³	0,36	1,86	0,28	1,05	1,46	2,12	0,44	0,27	0,92	1,38	0,91	0,11
Mg ⁺²	3,21	2,79	3,26	3,18	2,92	2,84	3,06	0,06	0,21	0,05	0,04	0,04
Mn ⁺²	0,02				0,01	0,01	0,02					
Zr ⁺⁴									0,03			
Y	13,17	13,02	13	13,08	13,08	13,17	13,35	2,03	2,15	2,04	2,05	2,04
Si ⁺⁴ /Z	17,54	17,76	17,09	17,21	18	17,68	17,97	2,91	2,84	2,98	2,97	2,99
S ⁴⁺		0,02		0,02	0,02	0,04						
B ³⁺	0,81	0,38	0,41	1,05	0,81	0,46	0,46					
F ⁻	0,04	0,13	0,06	0,11								
Cl ⁻	0,17	0,23	0,06	0,19	0,98	0,29	0,18					
OH ⁻	8,92	7,60	12,55	9,55	4,78	7,53	7,53	0,31				

Punkty analiz na rys. 79: 1-7 – strefowy wezuwian, 8-12 – strefowy granat; Fe całkowite jako Fe₂O₃, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 46. Dane analiz mikrosondowych strefowych granatów z asocjacji ze strefowym wezuwianem z rodingitopodobnych skał kalcytowych [% wag.]

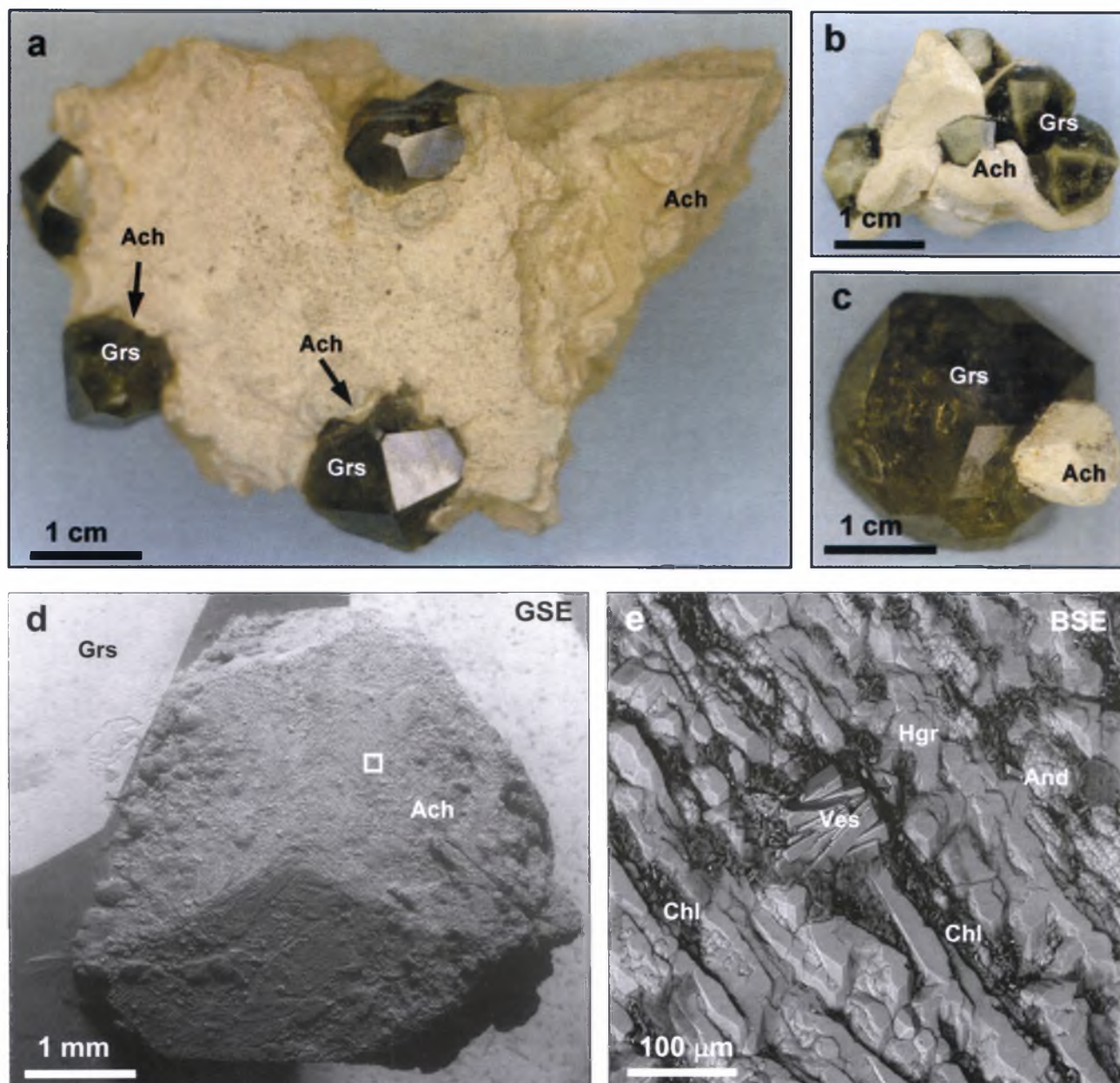
	1	2	3	4	5	6*	7*	8	9
TiO ₂	n.d.	3,91	4,18	4,05	1,40	0,64	0,34	7,41	0,13
ZrO ₂	n.d.	0,32	0,41	0,17	n.d.	n.d.	n.d.	0,81	n.d.
SiO ₂	39,24	36,52	35,79	36,09	37,78	38,12	39,08	34,16	36,21
Al ₂ O ₃	19,82	9,52	6,22	6,49	12,09	12,24	20,40	4,57	5,53
Cr ₂ O ₃	n.d.	0,13	0,10	0,06	n.d.	0,02	n.d.	0,30	n.d.
Fe ₂ O ₃ *	3,77	12,82	16,8	16,98	12,57	13,69	2,99	16,15	23,35
MgO	0,51	1,25	1,42	1,47	0,67	0,32	0,46	1,97	0,17
MnO	n.d.	0,06	0,05	n.d.	n.d.	0,14	n.d.	0,02	n.d.
CaO	37,21	35,58	34,93	34,60	35,84	35,43	36,86	34,31	34,28
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.
H ₂ O**	0,32	0,52	0,52		0,32			0,15	0,32
Total	100,86	100,62	100,4	99,91	100,67	100,61	100,16	99,85	99,99
	Obliczono na 12O i normowano na 3Ca								
Ca/X	3	3	3	3	3	2,98	2,99	3	3
Al	1,76	0,88	0,59	0,62	1,11	1,13	1,82	0,44	0,53
Mg	0,06	0,15	0,17	0,18	0,08	0,04	0,05	0,24	0,02
Fe ³⁺	0,21	0,76	1,01	1,03	0,74	0,81	0,17	0,99	1,44
Mn ²⁺						0,01			
Ti ⁴⁺		0,23	0,25	0,25	0,08	0,04	0,02	0,45	0,01
Cr		0,01	0,01					0,02	
Zr		0,01	0,02	0,01				0,03	
Y	2,03	2,04	2,05	2,09	2,01	2,03	2,06	2,17	2
Si/Z	2,95	2,87	2,87	2,92	2,95	2,99	2,96	2,79	2,96
OH	0,16	0,27	0,28		0,17			0,08	0,17

Punkty analiz na rys. 78, * obliczono na 8 kationów, * Fe całkowite jako Fe₂O₃, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

3.2.10. Odslonięcie „Brzeg grossularowy”

Skały rodingitopodobne z odsłonięcia „Brzeg grossularowy” (rys. 2, 3) reprezentowane są przez jasnoszare, drobnoziarniste, porowate skały o składzie grossularowo-diopsydowym, które lokalnie są wzbogacone w minerały grupy serpentynu-kaolinitu i chlorytu (rys. 82a). Metakryształy w skałach rodingitopodobnych, prezentowane wyłącznie przez żółtozielony „wernerowski” grossular, osiągają 4–5 cm (rys. 82a) i występują w epitaksjalnych zrostach z hibschtowymi pseudomorfozami achtarandytu (rys. 82a–c, Galuskin *et al.*, 1995; Galuskin, Galuskina, 2002).

Warstwowanie skał jest podkreślone przez rozmieszczenie metakryształów grossularu. Poza tym w skałach rodingitopodobnych o przeważającym składzie grossularowo-diopsydowym wyróżniają się warstwy o miąższości od kilku milimetrów do dziesiątek centymetrów, wzbogacone w diopsyd fassaitowy (warstwy zielone, różowe) lub w symplektytopodobne płytkowe pseudomorfozy wezuwianu i grossularu po melilicie (warstwy żółte) (rys. 83a), bądź w hibschtowe pseudomorfozy achtarandytu (warstwy białe). Te ostatnie tworzą swoiste druzo metasomatyczne na granicy dwóch kontrastowych pod względem składu mineralnego warstw skalnych (Галускина, 1998).



Rys. 82. Achtarandyt ze skał odsłonięcia „Brzeg grossularowy”:

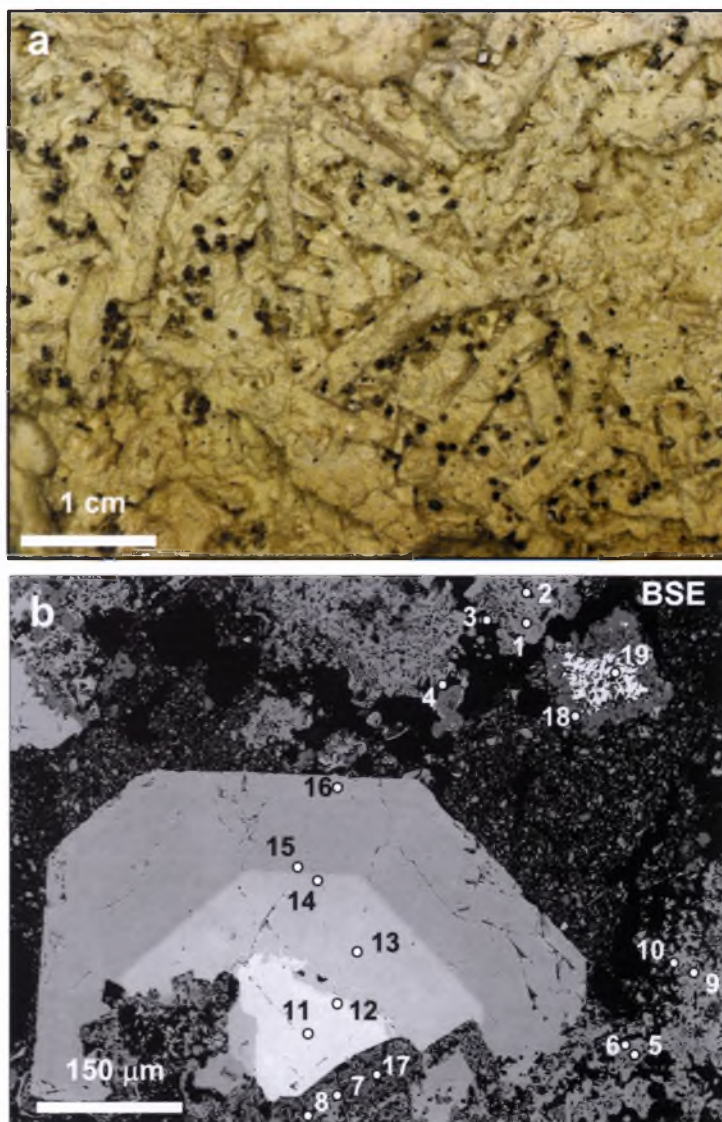
a – rodingitopodobna skała grossularowo-diopsydowa z metakryształami „wernerowskiego” grossularu, na które epitaksjalnie narasta achtarandyt; b, c – zrosty epitaksjalne grossularu $\{211\} + \{110\}$ i achtarandytu $\{112\} + \{11\bar{2}\}$; d – fragment rys. 82c, kwadratem oznaczono obszar powiększony na rys. 82e, *LV*, 0,8 Torr; e – fragment powierzchni „ściany” achtarandytu utworzonej przez serię subrównoległych wydłużonych indywiduów hydrogrossularu, między którymi są rozmieszczone rozszczerzone formy andradytu-hydroandradytu oraz chlorytu. Na powierzchni achtarandytu rzadko obserwuje się rozszczerzone formy Si-deficytowego wezuwianu, *LV*, 0,3 Torr

Minerały grupy wezuwianu tworzą symplektytopodobne pseudomorfozy płytkowe po melilicie (rys. 83a), które spotykane są w postaci rozszczepionych kryształów i agregatów wewnątrz i na powierzchni pseudomorfoz ahtarandytu (rys. 82e, 84). Wezuwian wchodzi także w skład produktów przeobrażenia drobnych kryształów melilitu, występujących jako wrostki w kryształach grossularu „wernerowskiego” (rys. 85).

Kryształy grossularu „wernerowskiego” wykazują bardziej skomplikowaną budowę i skład niż uważano wcześniej (Галускина, 1998; Павлушин, 2002). Dobrym przykładem są tutaj stosunkowo drobne kryształy tego minerału (rys. 83b), w których nie ma stref o budowie szkieletowo-dendrytowej typu „orzecha włoskiego”, opisaną dla kryształów o rozmiarach powyżej 1 cm (Galuskin, Galuskina, 1998). Część centralna takich kryształów jest zbudowana z Zr-Ti-andradytu, natomiast część przejściowa – z Ti-Fe-grossularu; tylko część brzeżna odpowiada składem „wernerowskemu” Fe-grossularowi (rys. 83a, tab. 47).

Minerały akcesoryczne to: perowskit (tab. 47), tytanit, apatyt i baddeleyit (rys. 86). Kryształy perowskitu charakteryzują się niejednorodnym składem z tendencją do obniżania zawartości ziem rzadkich w strefach brzeżnych kryształów (tab. 47). W apatytach na części centralne, o składzie prawie czystego fluorapatytu ($\text{Ca}_{4,99}\text{Sr}_{0,01}\text{X}[(\text{P}_{2,97}\text{S}_{0,02}\text{Si}_{0,01})\text{O}_{12}]\text{F}_{0,96}\text{Cl}_{0,05}$, narastają strefy, często o budowie szkieletowej, o podwyższonych zawartościach Cl, S, OH, Si: $(\text{Ca}_{4,99}\text{Sr}_{0,01})[(\text{P}_{2,74}\text{S}_{0,12}\text{Si}_{0,14})\text{O}_{12}]\text{F}_{0,68}\text{Cl}_{0,12}\text{X}\text{H}_{0,25}$ (rys. 86b, c). W grossularze stwierdzono wrostki kryształów: spinelu $\text{Mg}_{0,92}\text{Fe}^{2+}_{0,08}\text{Al}_{1,80}\text{Fe}^{3+}_{0,20}\text{O}_4$, magnetytu $\text{Fe}^{2+}_{0,92}\text{Mg}_{0,06}\text{Mn}^{2+}_{0,02}\text{Fe}^{3+}_{1,82}\text{Al}_{0,18}\text{O}_4$, pirotynu, a także relikty melilitu oraz wysokoglinowy diopsyd (tab. 48). W skałach z tego odsłonięcia po raz pierwszy stwierdzono Si-deficytowy wezuwian, zaliczany do nowego szeregu izomorficznego wezuwian – „hydrowezuwan” (Galuskin *et al.*, 2002, 2003a).

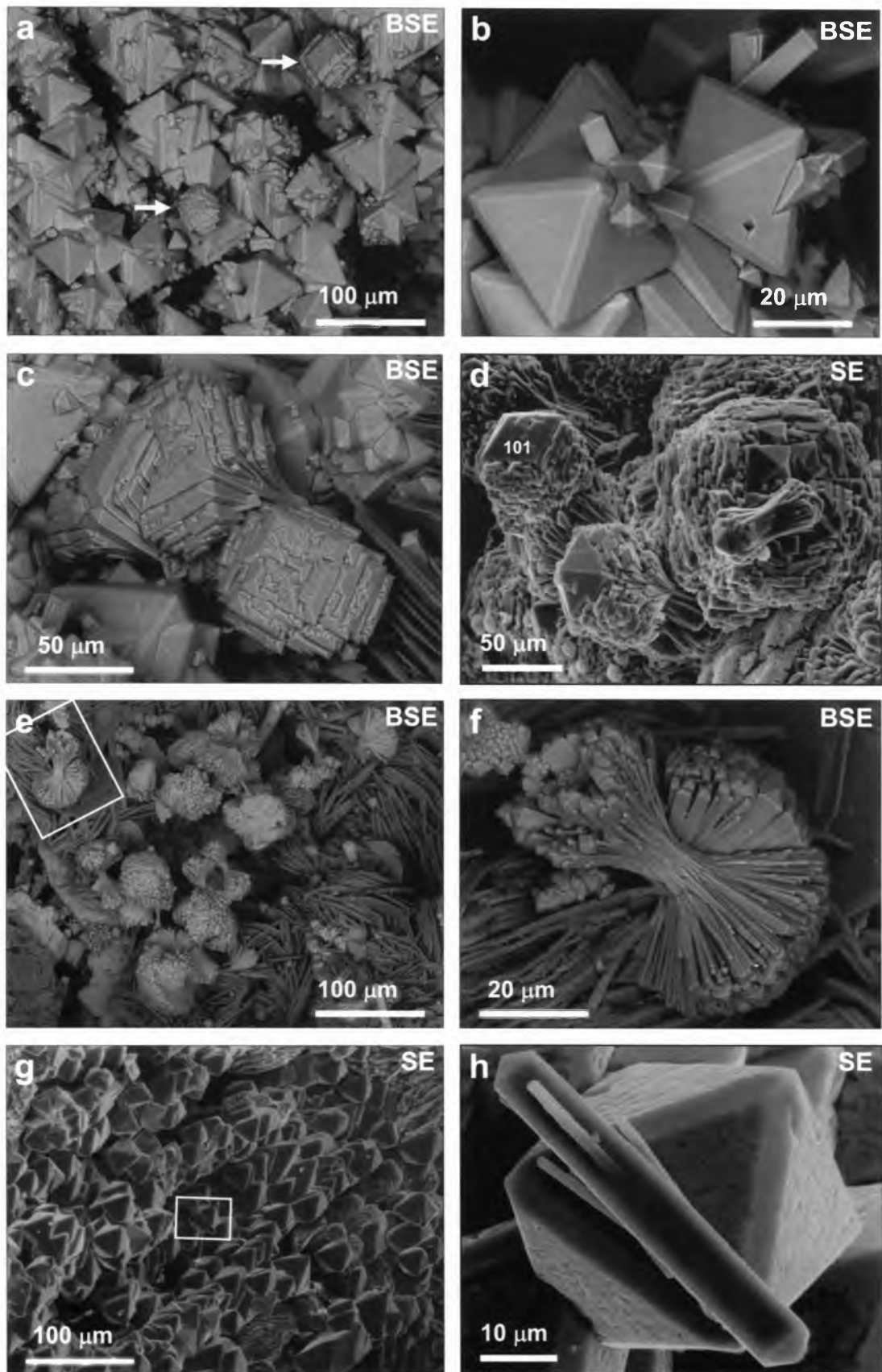
Ten niezwykły wezuwian, tworzący przeważnie formy rozszczepione, znajduje się w asocjacji z oktaedrycznymi kryształami hibschytu i płytkowymi kryształami klinochloru (rys. 84). Si-deficytowy wezuwian tworzy osobne skupienia lub pokrywa znaczną część powierzchni ahtarandytu. Jest reprezentowany przez dwie generacje



Rys. 83. Rodingitoid wezuwianowy z odsłonięcia „Brzeg grossularowy”:

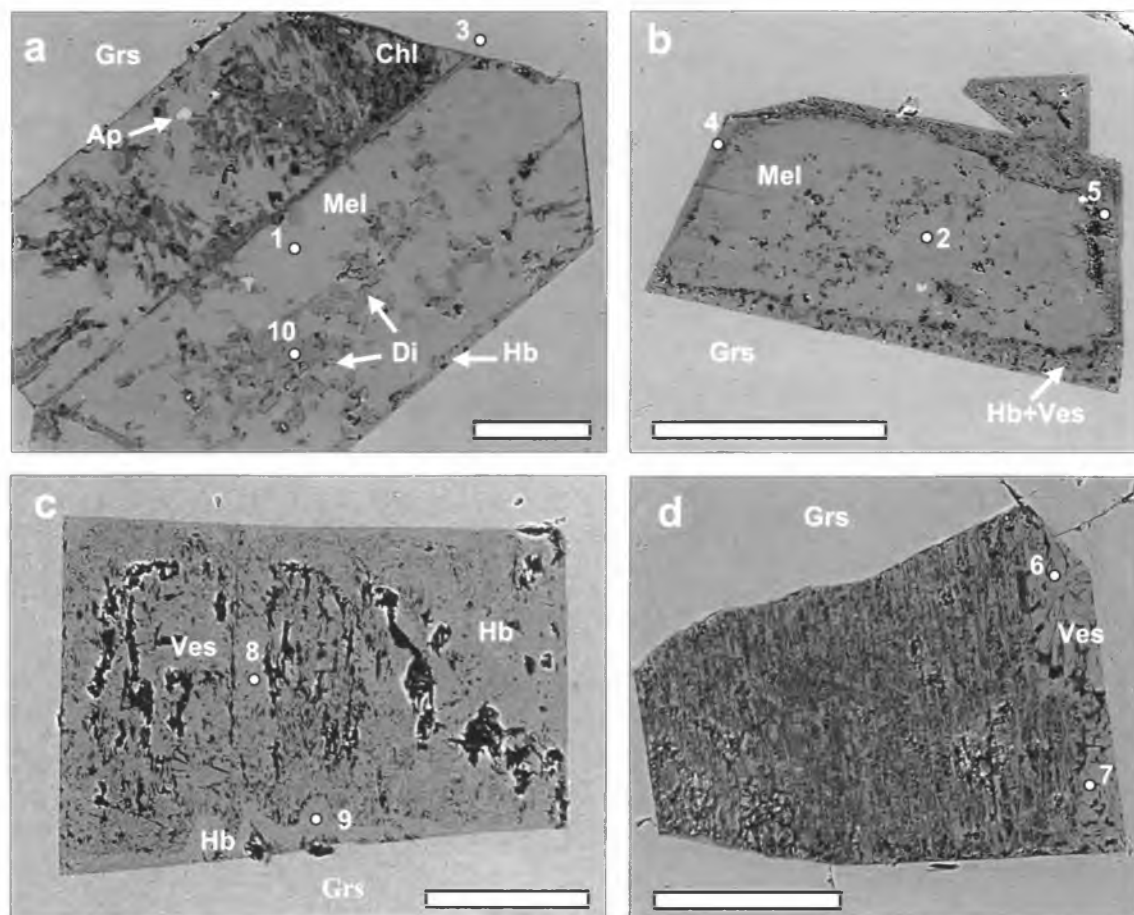
a – jasnożółta rodingitopodobna skała z płytkowymi pseudomorfozami wezuwianu i grossularu po melilicie i drobnymi kryształami granatu z ciemnymi jądrami; b – podstawowa asocjacja rodingitopodobnych skał wezuwianowych, pokazano punkty analiz mikrosondowych: 1–10 – symplektytopodobny wezuwian; 11–16 – strefowy granat, HV: jądro – Ti-Zr-andradyt (jasne), strefa przejściowa – Fe-Ti-grossular (jasnoszare), brzeg – Fe-grossular (ciemne); 17 – drobne symplektyty granatowe; 18, 19 – agregat perowskitowo (białe)-diopsydowy (szare)

kryształów różniących się morfologią, które zostały wyróżnione jako dwa typy morfologiczne: pinakoidalny (ściany habitusowe $\{100\}$ i $\{001\}$) i bipiramidalny ($\{100\} + \{101\}$) (rys. 84, 87, 88, tab. 49–52). Bardzo rzadko obserwuje się jednocześnie występowanie obydwu typów habitusowych (rys. 84a, b). Nierozszczepione kryształy Si-deficytowego wezuwianu są bardzo rzadkie, zwykle kryształy nie osiągają 10 μm (rys. 84b). Rozszczepienie kryształów doprowadza do utworzenia form sferolitycznych i snopowych (rys. 84, 87–89). Pinakoidalny wezuwian, który tworzy sferolity (rys. 87, 89), występuje w pustkach „kryształów” ahtarandytu budujących drobne druzo metasomatyczne.



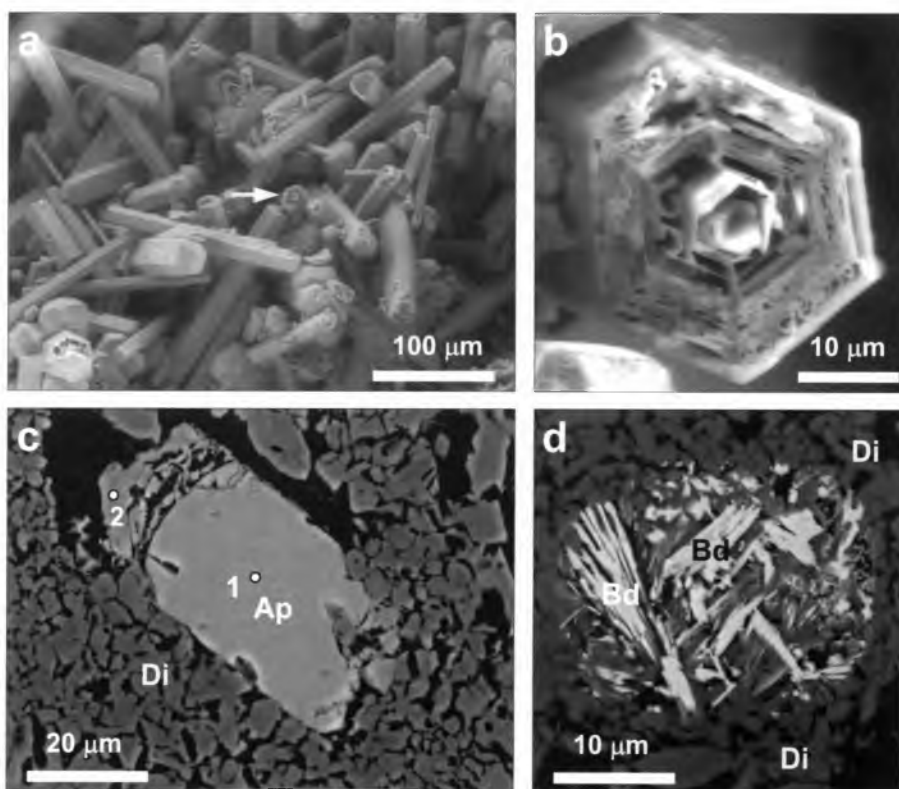
Rys. 84. Si-deficytowy wezuwian w pustkach futerałowych hibschytowych pseudomorfoz achtarandytu:

a–c – dwa typy morfologiczne kryształów wezuwianu zrastających się z oktaedrycznym hibschytem: a – widok ogólny, strzałka wskazuje kryształy wezuwianu typu pinakoidalnego, b – bipiramidalne kryształy wezuwianu, c – rozszczerzone pinakoidalne kryształy wezuwianu; d – fragmenty pseudomorfozy pokryte zwartą warstewką rozszczerzonych kryształów typu bipiramidalnego; wyraźnie widoczne kryształy centralne (Galuśkin *et al.*, 2003a); e, f – snopowe agregaty wezuwianu na powierzchni płytkowego chlorytu: e – widok ogólny, f – „snop”, powiększony fragment rys. 82e; g, h – kryształy wezuwianu na powierzchni zorientowanego agregatu kryształów hibschytu: g – widok ogólny, h – powiększony fragment rys. 82g (Galuśkin *et al.*, 2003a); a, b, c, e, f – LV, 0,3 Torr, d, g, h – HV



Rys. 85. Wrostki melilitu i produkty jego przeobrażeń w kryształach „wernerowskiego” grossularu {211}, pokazano punkty analiz mikrosondowych, *BSE*, *HV*, skala 20 μm :

a – słabo przeobrażony kryształ z wrostkami apatyty, Al-diopsydu i nowo powstałych: chlorytu, serpentynu i hydroksyzemianów Ca; wzdłuż brzegu ziarna rozwija się cienka strefa hibschytu; **b** – kryształ z pseudomorficzną strefą brzezną reprezentowaną przez mieszaninę hibschytu i Si-deficytowego wezuwianu; **c** – porowata wezuwianowa pseudomorfoza z futerałem hibschytowym; **d** – pełna pseudomorfoza hibschytowo-serpentynowa ze sferolitami Si-deficytowego wezuwianu



Rys. 86. Minerale akcesoryczne skał rodingitopodobnych:

a – druzo długosiłupowych kryształów apatyty na powierzchni pseudomorfozy wezuwianu po melilicie; strzałka wskazuje kryształ pokazany na rys. 86b; **b** – budowa szkieletowa kryształu apatyty; **c** – strefowy kryształ apatyty o jednorodnej części centralnej reprezentowanej przez fluorapatyt (1) i szkieletowej części zewnętrznej utworzonej przez fluorapatyt o wysokiej zawartości Si, S i OH (2); **d** – baddeleyit – pseudomorfoza po cyrkonie w skale diopsydowej; *BSE*, **a, b** – *LV*, 0,3 Torr, **c, d** – *HV*

Tabela 47. Dane badań mikrosondowych minerałów z rodingitopodobnych skał wezuwianowych z odsłonięcia „Brzeg grossularowy” [% wag.]

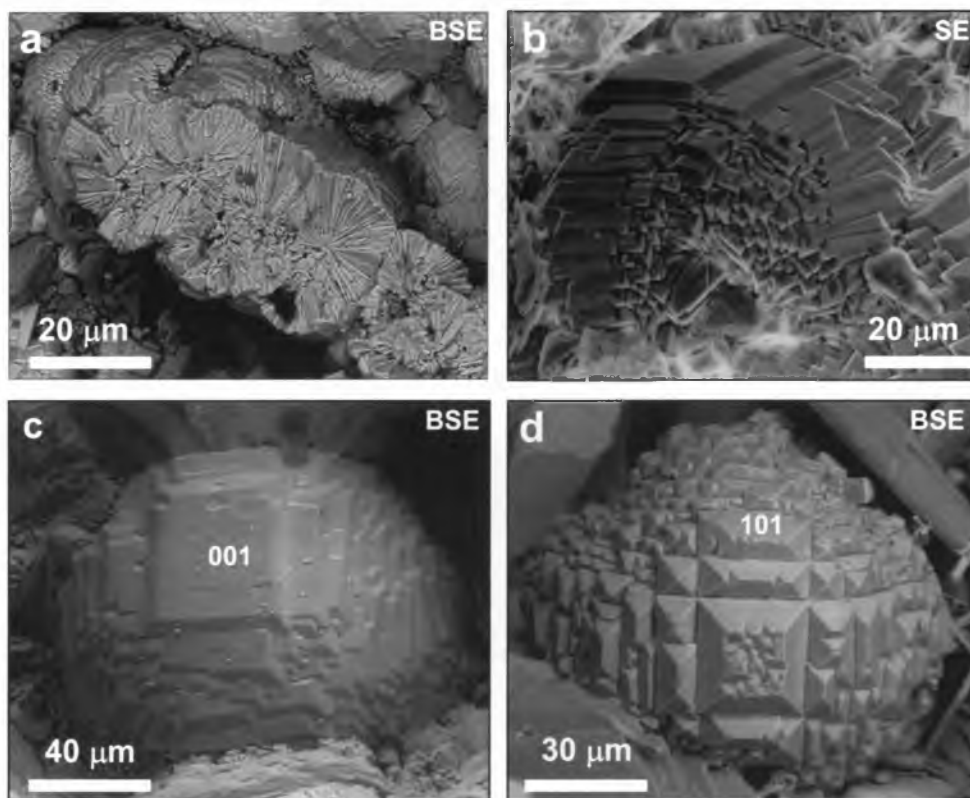
	1(11)	2(12)	3(13)	4(14)	5(15)	6(16)	7(17)	8(18)	9(19)	10	11
SiO ₂	27,64	26,66	34,14	35,34	38,16	38,3	37,84	54,31	0,06	0,02	n.d.
TiO ₂	11,46	10,97	5,50	4,21	0,87	0,20	0,06	n.d.	55,27	53,29	55,06
ZrO ₂	2,87	4,38	0,26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	6,00	5,75	10,22	11,98	16,28	15,98	19,87	0,09	0,42	0,41	0,29
Cr ₂ O ₃	1,16	1,28	0,69	0,11	0,03	0,01	n.d.	n.d.	0,28	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃ *								n.m.	3,84	2,49	
Nb ₂ O ₅								n.m.	0,56	0,38	
Fe ₂ O ₃ ^{XX}	14,77	14,44	12,32	11,39	7,75	8,70	2,38	0,40	1,89	1,91	1,55
FeO ^{XX}		0,69									
MgO	1,59	1,28	1,08	0,92	0,60	0,57	0,49	17,83	n.d.	n.d.	n.d.
CaO	32,91	32,16	34,33	35,09	36,01	35,52	35,88	25,95	39,52	n.d.	n.d.
MnO	0,05	0,11	0,12	0,13	0,11	0,12	n.d.	0,15	n.d.	n.d.	n.d.
F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	n.d.	0,35	0,10	0,20
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
-O=F+Cl							0,04		0,15	0,04	0,08
Total	98,44	97,72	98,65	99,18	99,81	99,42	96,55	98,73	97,64	98,57	99,33 [†]
Obliczono na 8 kationów i 12O						Obliczono na 2 kationy					
Ca	2,99	2,97	2,98	3	2,98	2,96	3	1,02 ^x	0,98	0,97	0,98
Mg	0,01	0,03	0,02		0,02	0,04					
Fe ³⁺								0,02			
Ce ³⁺ *									0,04	0,02	
X	3	3	3	3	3	3	3	1,02	1	1,01	1
Ti ⁴⁺	0,73	0,71	0,34	0,25	0,05	0,01		0,97	0,94	0,96	
Zr	0,12	0,18	0,01								
Al			0,75	0,94	1,44	1,44	1,83	0,01	0,01	0,01	
Cr	0,08	0,09	0,04	0,01	0	0		0,01			
Fe ³⁺	0,88	0,83	0,74	0,68	0,45	0,51	0,14	0,01	0,01	0,03	0,03
Fe ²⁺		0,05									
Mn ²⁺	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01					
Nb ⁵⁺								0,01			
Mg	0,19	0,13	0,11	0,11	0,05	0,03	0,03	0,98			
Y	2	2	2	2	2	2	2	0,99	1	0,99	1
Si	2,34	2,30	2,77	2,82	2,95	2,98	2,96	1,99			
Al	0,60	0,58	0,23	0,18	0,05	0,02	0,03				
Fe ³⁺	0,06	0,12									
Z	3	3	3	3	3	3	2,99				
F								0,03	0,01	0,02	

1-6 - strefowy granat (centrum - Zr-Ti-andradyt, strefa przejściowa - Ti-Fe-grossular, brzeg - Fe-grossular); 7 - symplektyt grossularowy (hydrogrossularowy?); 8 - diopsyd, 9 - perowskit, 10-11 - strefowy perowskit z dużego grossularu: 10 - centrum, 11 - brzeg; (11-19) - punkty analiz mikrosondowych (rys. 83): Ce₂O₃* - an. 9 - 0,8La₂O₃+2,33Ce₂O₃+0,67Nd₂O₃, an. 10 - 0,55La₂O₃+1,44Ce₂O₃+0,50Nd₂O₃,
[†] w sumie Y₂O₃ - 0,06%, SrO - 0,04%; ^x obliczono na 4 kationy, ^{XX} FeO/Fe₂O₃ obliczono na podstawie bilansu ładunku, Fe całkowite jako Fe₂O₃.

Tabela 48. Dane badań mikrosondowych składu chemicznego kryształów B-melilitu i produktów jego przeobrażeń występujących jako wrostki w „wernerowskim” grossularze {211} [% wag.]

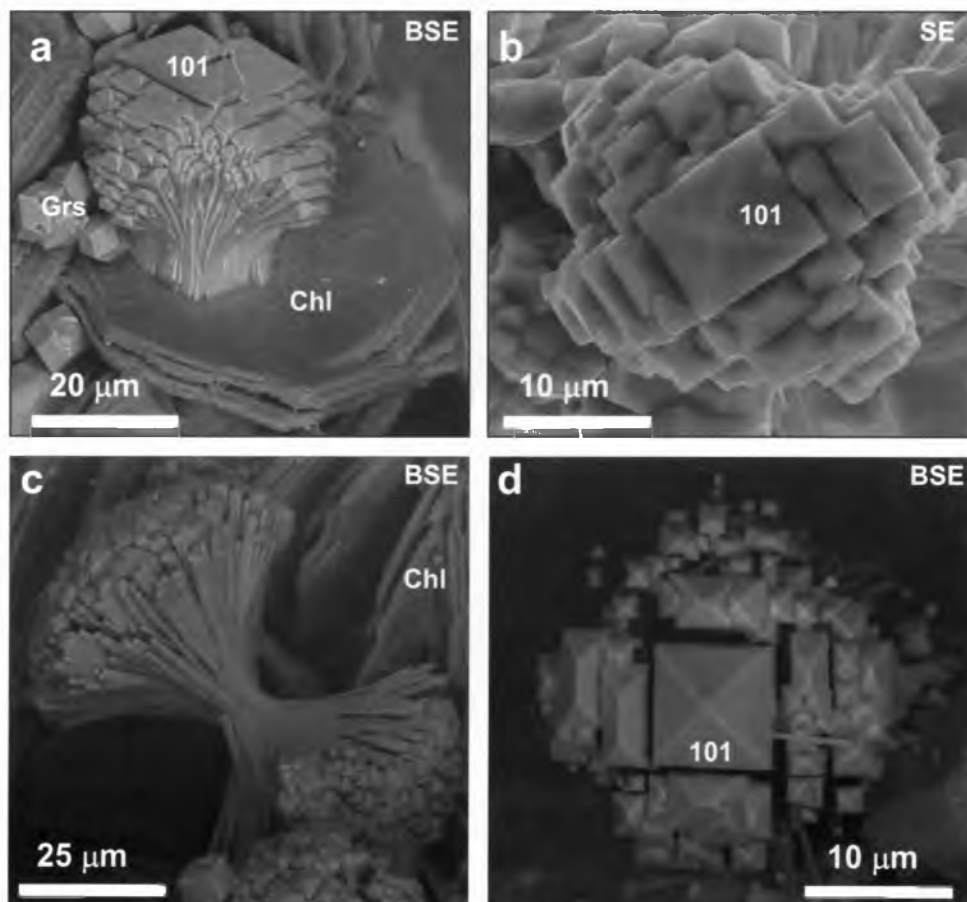
	1*	2*	3**	4**	5**	6**	7**	8**	9**	10***
SiO ₂	31,98	32,07	38,35	31,98	31,54	31,95	32,42	32,13	32,63	43,93
SO ₃	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	0,02	0,02	0,06	0,04	0,17	n.d.
TiO ₂	n.d.	n.d.	0,40	0,01	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,42
B ₂ O ₃	0,97	0,70	n.d.	1,95	1,93	1,68	1,98	2,71	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	20,71	20,66	17,14	18,89	19,07	19,17	18,61	18,38	21,87	13,27
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,12	0,05	0,07	n.d.	n.d.
Fe ₂ O ₃			6,97	0,81	0,83	0,59	0,79	0,83	0,33	4,52
FeO	0,44	0,56								0,63
MgO	4,58	4,75	0,72	3,91	3,60	4,04	3,77	4,15	1,06	11,18
CaO	38,46	38,30	35,62	37,58	36,70	37,06	37,35	36,52	38,44	25,23
MnO	0,03	n.d.	0,03	n.d.	0,04	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	0,02
Na ₂ O	1,43	1,36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,05
Cl	n.d.	n.d.	n.d.	0,47	0,46	0,41	0,53	0,34	0,08	n.d.
H ₂ O ^x				4,60	4,04	4,17	4,24	3,05	5,12	
-O=Cl				0,10	0,10	0,09	0,12	0,07	0,02	
Total	98,60	98,40	99,23	100,17	98,17	99,13	99,71	98,15	99,68	99,25
Ca	1,88	1,88	2,95	19	19	19	19	19	3	1,01
Mg			0,05							
Na	0,13	0,12								
X	2,01	2	3	19	19	19	19	19	3	1,01
Ti ⁴⁺			0,02	0,01		0,01				0,01
Al	0,58	0,59	1,54	10,5	10,86	10,81	10,41	10,52	1,88	0,21
B	0,08	0,06								
Cr					0,02	0,05	0,02	0,03		
Mg	0,31	0,33	0,03	2,75	2,6	2,88	2,67	3,00	0,11	0,62
Mn ²⁺					0,02		0,01			
Fe ³⁺			0,41	0,29	0,3	0,21	0,28	0,30	0,02	0,13
Fe ²⁺	0,02	0,02								0,02
Y	0,99	1	2	13,54	13,79	13,95	13,39	13,85	2	0,99
Si	1,46	1,47	2,98	15,09	15,24	15,28	15,39	15,60	2,38	1,63
Al	0,54	0,53	0,02						0,01	0,37
Z	2	2	3	15,09	15,24	15,28	15,39	15,60	2,39	2
S ⁶⁺				0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	
B				1,58	1,61	1,39	1,62	2,28		
OH				14,48	13,05	13,34	13,49	9,88	2,49	
Cl				0,37	0,38	0,33	0,43	0,28	0,01	

Punkty analiz na rys. 85: 1-2 - B-melilit; 3 - grossular; 4-9 - produkty przeobrażeń melilitu: 4-8 - Si-deficytowy wezuwian borowy; 9 - hibschyt; 10 - Al-diopsyd (relikt). Obliczono na: 10 - 4 kationy, 1, 2 - 5 kationów, 3 - 8 kationów; 4-8 - obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca, 9 - na 12O i normowano na 3Ca; * Fe całkowite jako Fe²⁺, ** Fe całkowite jako Fe³⁺, *** stosunek Fe²⁺/Fe³⁺ obliczono na podstawie bilansu ładunku, ^x H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.



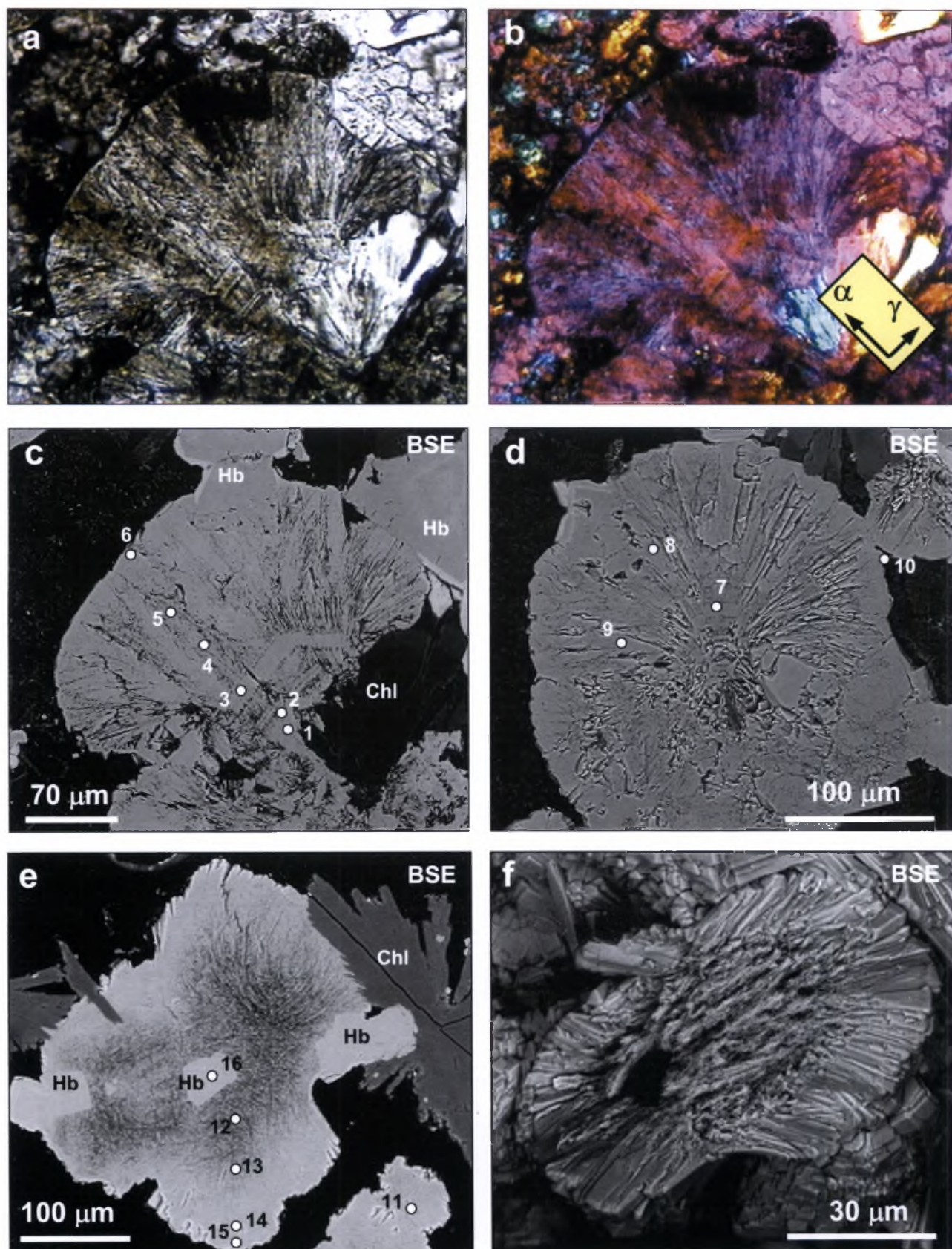
Rys. 87. Sferolity Si-deficytowego wezuwianu typu pinakoidalnego:

a – budowa promienista (radialna), *LV*, 0,4 Torr; b – krzyżopodobna budowa „otwartego” sferolitu o słabym rozwinięciu subindywiduów wyższego rzędu na ścianach słupowych, *HV*; c – „zamknięty” sferolit ograniczony ścianami {001} i {101}, *LV*, 0,3 Torr; d – sferolit z powierzchnią regenerowaną przez ściany {101}, *LV*, 0,2 Torr



Rys. 88. Rozszczepione formy Si-deficytowego wezuwianu typu bipiramidalnego:

a, b – typu zamkniętego, widok z boku, *LV*, 0,2 Torr (a), i od góry, *HV* (b); c, d – typu otwartego, widok z boku (c) i od góry (d), *LV*, 0,3 Torr



Rys. 89. Budowa wewnętrzna Si-deficytowego wezuwianu:

a-d – sferolity typu pinakoidalnego (G a l u s k i n *et al.*, 2003a): a – światło przechodzące, b – światło przechodzące, nikole skrzyżowane, gipsówka, c – budowa promienista sferolitu z oddzielnymi jednorodnymi strefami, pokazano punkty analiz mikrosondowych, HV, d – pełny sferolit z elementami budowy typu „dwulistnika”, pokazano punkty analiz mikrosondowych, HV; e, f – agregaty snopowe typu bipiramidalnego: e – o podwyższonej porowatości w części środkowej „snopa”; pokazano punkty analiz mikrosondowych, HV, f – włóknista budowa na świeżym przełamie, LV, 0,3 Torr

Tabela 49. Wyniki badań mikrosondowych rozszczepionych agregatów Si-deficytowego wezuwianu z hibschytowych pseudomorfoz achtarandytu [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	32,65	32,31	32,57	32,03	32,06	34,01	32,38	32,21	32,17	36,69	33,29	32,78	34,13	32,94	35,98	34,69
SO ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,09	0,12	0,13	n.d.	0,11	0,06	0,05	0,05	n.a.	n.a.
TiO ₂	0,11	0,10	0,02	0,02	0,07	0,03	0,12	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	0,08	0,06	0,02	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	16,83	17,25	18,05	15,87	15,68	16,25	19,20	16,13	17,10	15,03	16,19	15,82	16,04	18,44	16,80	20,60
B ₂ O ₃	2,93	1,46	0,70	0,65	0,52	0,65	1,07	0,97	1,01	1,17	2,47	2,94	2,45	2,62	1,43	0,52
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,02
Fe ₂ O ₃ *	2,01	1,80	1,88	2,43	3,23	3,24	2,17	3,39	3,36	3,76	1,94	2,00	1,91	1,71	3,44	1,66
MgO	3,57	3,19	3,02	3,85	3,74	3,66	2,68	3,62	3,22	4,51	4,19	4,24	4,42	2,83	3,22	0,90
CaO	36,71	36,69	36,57	36,95	36,89	36,41	37,11	37,39	37,02	36,58	36,72	36,35	37,16	36,73	36,31	37,85
MnO	0,22	0,60	0,44	0,52	0,41	0,31	0,34	n.d.	0,47	0,08	0,14	0,10	0,10	0,09	0,05	0,08
H ₂ O**	3,16	4,43	4,44	5,69	5,59	3,62	4,16	5,38	4,50	2,10	3,10	2,90	3,07	2,87	1,87	3,24
Cl	0,63	0,48	0,45	0,45	0,47	0,43	0,35	0,41	0,35	0,06	0,44	0,36	0,40	0,40	0,23	n.d.
F	0,33	0,38	0,40	0,50	0,53	0,57	0,43	0,72	0,89	0,38	0,61	0,57	0,68	0,40	0,08	0,22
-O=F+Cl	0,28	0,27	0,27	0,31	0,33	0,34	0,26	0,40	0,45	0,17	0,36	0,32	0,38	0,26	0,12	0,09
Total	98,87	98,42	98,27	98,65	98,86	98,84	100,40	100,72	100,68	100,65	98,92	97,89	100,10	98,86	99,31	99,69
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca																
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	3*
Ti ⁴⁺	0,04	0,04	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04				0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	
Al	9,58	9,82	10,31	8,98	8,88	9,32	10,81	9,02	9,65	8,59	9,21	9,10	9,02	10,49	9,67	1,80
Fe ³⁺	0,73	0,65	0,68	0,88	1,17	1,19	0,78	1,21	1,21	1,37	0,71	0,73	0,69	0,61	1,26	0,09
Cr							0,01									
Mg	2,57	2,30	2,18	2,76	2,68	2,66	1,91	2,56	2,30	3,26	3,02	3,09	3,14	2,04	2,35	0,10
Mn ²⁺	0,09	0,24	0,18	0,21	0,17	0,13	0,14		0,19	0,03	0,06	0,04	0,04	0,04	0,02	0,01
Y	13,01	13,05	13,37	12,83	12,93	13,31	13,69	12,78	13,36	13,25	13,03	12,99	12,91	13,20	13,31	2
Si ⁴⁺ /Z	15,77	15,61	15,79	15,37	15,41	16,56	15,47	15,28	15,41	17,78	16,07	15,99	16,28	15,90	17,58	2,57
S ⁶⁺							0,03	0,04	0,05		0,04	0,02	0,02	0,02		
B	2,44	1,22	0,59	0,54	0,43	0,54	0,88	0,80	0,83	0,98	2,06	2,48	2,02	2,19	1,20	0,07
OH	10,17	14,28	14,36	18,22	17,91	11,75	13,26	17,02	14,38	6,79	10,05	9,44	9,80	9,27	6,09	1,60
F	0,50	0,58	0,61	0,76	0,81	0,89	0,65	1,07	1,35	0,58	0,93	0,88	1,03	0,62	0,35	0,05
Cl	0,52	0,39	0,37	0,36	0,38	0,35	0,28	0,33	0,29	0,05	0,36	0,30	0,32	0,33	0,07	
O _{cal}							42,69	42,60	42,00	42,33						
O _{exp}							42,57	42,24	42,14	42,89						

1–10 – sferolity Si-deficytowego wezuwianu {100}+{001} (punkty analiz na rys. 89c, d); 11–15 – {100}+{101} agregaty snopowe Si-deficytowego wezuwianu (punkty analiz rys. 89e); 16 – {110} hibschyt (rys. 89e); * Fe całkowite jako Fe₂O₃, ** H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, † obliczono na ładunek 24 – F i normowano na 3Ca, O_{cal} – tlen obliczony ze wzoru krystalochemicznego, O_{exp} – tlen zmierzony na mikrosondzie.

Wezuwian typu bipiramidalnego, charakteryzujący się formami snopowymi, zwykle występuje wewnątrz kryształów achtarandytu o rozmiarach ok. 1 cm, które znajdują się w zrostach epitaksjalnych z grossulariem (rys. 82b, c, rys. 88).

Typ pinakoidalny występuje w postaci otwartych i zamkniętych sferolitów. W pierwszym przypadku rozszczepienie ścian słupa w jednym preferowanym kierunku skutkuje krzyżowym przekrojem agregatu. W drugim przypadku rozszczepienie ścian subindywiduów we wszystkich możliwych kierunkach prowadzi do zarastania przestrzeni między krzyżowymi fragmentami rozszczepionego kryształu (rys. 87c). Często obserwuje się sferolity o „pinakoidzie regenerowanym” (rys. 87d).

Typ bipiramidalny jest reprezentowany przez snopowe agregaty, wśród których również można wyróżnić formy zamknięte, o przekroju krzyżowym, oraz formy otwarte (rys. 88). Obydwa typy

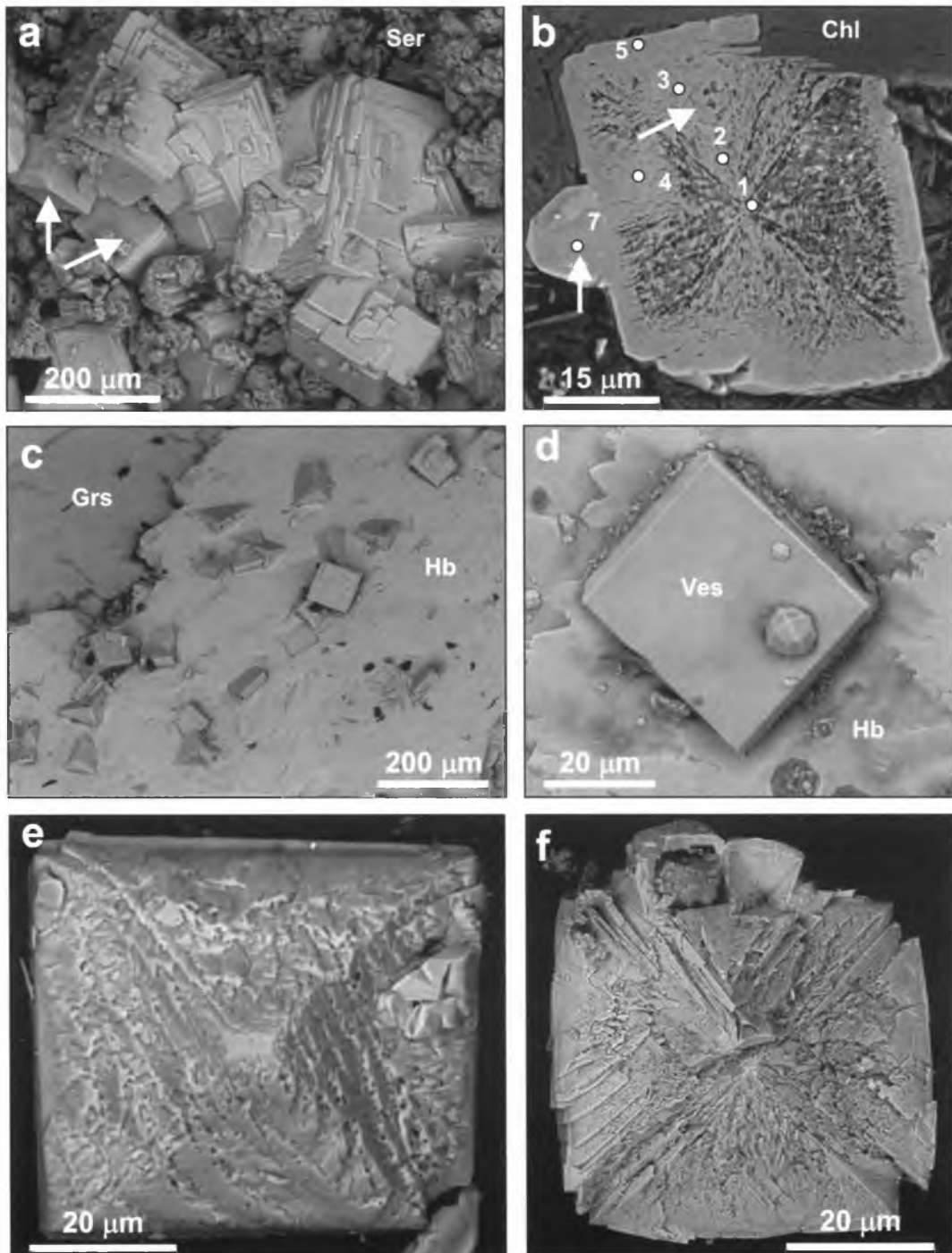
morfologiczne form rozszczepionych są porowate i mają budowę włóknistą, promienistą (radialną) (rys. 89).

Poszukując odpowiedniego monokryształu do badań strukturalnych, używając mikroskopu skaningowego przebadano ponad 100 próbek. Wybrane zostały tylko dwie próbki achtarandytu (GB67 i AH180804) narastające na duże kryształy grossularu, zawierające wizualnie nierozszczepione kryształy Si-deficytowego wezuwianu. Achtarandyty w tych próbkach zostały wypełnione serpentynem, a kryształy grossularu były pokryte białą, cienką warstwą hibschytu. Wezuwiany z tych próbek zostały poddane szczegółowej analizie.

Próbka GB67. Jasnobrązowe, beżowe kryształy wezuwianu należą do pinakoidalnego typu morfologicznego (rys. 90, tab. 50). Nierozszczepione kryształy znaleziono w serpentynie razem z rozszczepionymi agregatami wezuwianu (rys.

90a), a także na powierzchni epitaksjalnej warstwy hydrogrossularowej na grossularze, w bezpośredniej bliskości granicy z achartandytem (rys. 90c, d). Słupowe kryształy wezuwianu zostały utworzone przez $\{100\}$ i $\{001\}$ – proste postacie podstawowe, oraz $\{101\}$ – postać drugorzędną. Badanie anatomii kryształów wykazało, że charakteryzuje je wysoka porowatość, która pod-

kreśla ich budowę sektorową (rys. 90b). Sektory wezuwianu mają często strukturę blokową lub mozaikową (rys. 90f). Drobniejsze kryształy Si-deficytowego wezuwianu pochodzące z warstewki hibschytu mają powierzchnię indukcyjną tworzącą formę piramidy tetragonalnej, co wskazuje na jednoczesny wzrost hydrogranatu i Si-deficytowego wezuwianu (rys. 90e).



Rys. 90. Morfologia kryształów Si-deficytowego wezuwianu typu pinakoidalnego z próbki GB67, BSE:

a – rzadkie kryształy nierozszczepione (strzałka) na tle kryształów rozszczepionych na przelamie achartandytu, *LV*, 0,4 Torr; b – budowa sektorowa kryształu podkreślona przez porowatość, *HV*; c, d – kryształy pinakoidalnego Si-deficytowego wezuwianu wrosnięte w cienką strefę hydrogrossularu epitaksjalnie narastającego na grossular; w wezuwianie znajdują się wrostki późniejszego hydroandradytu $\{211\}$, *LV*, 0,3 Torr; e – forma piramidalna fragmentu kryształu z powierzchniami indukcyjnymi w kontakcie z hibschytym, wskazująca na wspólny wzrost z hydrogranatem [kryształ leży na ścianie (100)], *LV*, 0,1 Torr; f – struktura blokowa sektorów wzrostu wezuwianu, sektor $\langle 001 \rangle$ [fragment kryształu leży na (001)], *LV*, 0,2 Torr

Tabela 50. Skład chemiczny słupowych, słabo rozszczepionych kryształów Si-deficytowego wezuwianu typu pinakoidalnego z próbki GB67 [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7*
SiO ₂	33,21	33,73	33,70	34,18	36,31	33,53	32,35
SO ₂	0,03	0,10	n.d.	0,02	0,01	0,06	0,43
TiO ₂	0,12	0,04	n.d.	0,04	0,17	0,06	n.d.
B ₂ O ₃	0,83	1,22	1,15	1,06	1,48	0,98	n.d.
Al ₂ O ₃	16,03	16,22	16,23	15,99	14,24	16,18	19,91
MgO	4,48	4,61	4,31	4,46	4,66	4,52	1,35
CaO	37,01	37,14	37,15	37,18	35,35	37,11	39,19
MnO	0,39	0,37	0,28	0,49	0,34	0,40	0,19
Fe ₂ O ₃	1,77	1,58	1,73	1,44	4,24	1,60	0,98
H ₂ O	4,92	4,37	4,64	4,46	1,00	4,71	6,40
F	0,27	0,22	0,25	0,32	0,22	0,24	0,28
Cl	0,12	0,12	0,06	0,22	n.d.	0,12	0,15
-O=F+Cl	0,14	0,12	0,12	0,18	0,09	0,12	0,15
Total	99,02	99,60	99,39	99,66	97,96*	99,39	101,23

Obliczono na 78(O+Cl+F) i normowano na 19Ca

Ca/X	19	19	19	19	19	19	18
Ti ⁴⁺	0,04	0,02		0,01	0,06	0,02	
Al	9,05	9,13	9,13	8,99	8,42	9,11	10,02
Mg	3,20	3,28	3,06	3,17	3,48	3,22	0,84
Mn ²⁺	0,16	0,15	0,11	0,20	0,14	0,16	0,06
Fe ³⁺	0,64	0,57	0,62	0,52	1,62	0,58	0,30
Y	13,10	13,14	12,93	12,89	13,72	13,09	11,22
Si ⁴⁺ /Z	15,92	16,11	16,09	16,30	18,21	16,02	13,86
S ⁴⁺	0,01	0,05		0,01	0,01	0,03	0,18
B	0,69	1,01	0,95	0,87	1,28	0,81	
OH	15,73	13,92	14,77	14,19	3,35	14,98	18,30
F	0,40	0,34	0,38	0,49	0,35	0,36	0,06
Cl	0,09	0,09	0,05	0,17		0,09	0,02

1–5 – punkty analiz na rys. 90; 6 – średnie z 8 analiz kryształów wykorzystanych do badań strukturalnych; 7 – hibszyt, punkty analiz na rys. 90; * obliczono na 144 – (F + Cl) i normowano na 18Ca; † Fe całkowite jako Fe₂O₃; ** H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, † w sumie 0,03 Cr₂O₃.

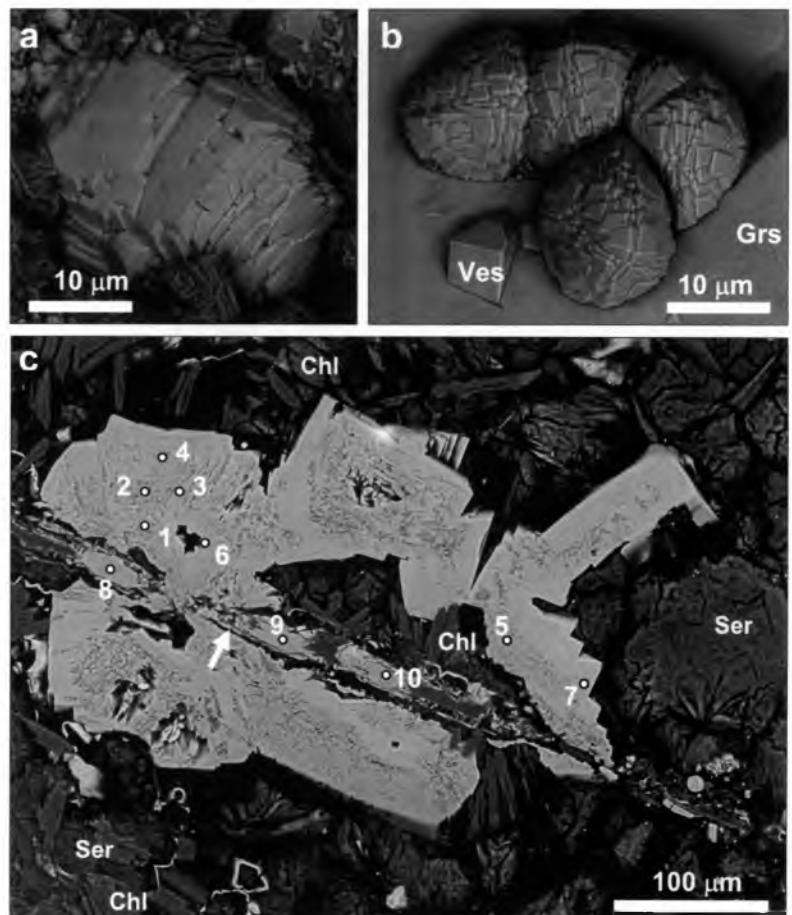
Próbka AH180804. W tej próbce znaleziono stosunkowo duże nierozszczepione kryształy wezuwianu {100}+{101}+{001} o niezwyklej pomarańczowej barwie. W masie serpentynitu kryształy wezuwianu występują jako formy rozszczepione (rys. 91a, tab. 51), natomiast na powierzchni grossularu, w odległości ~100 μm od granicy z achtarandytem, zaobserwowano nierozszczepione kryształy wezuwianu (rys. 91b).

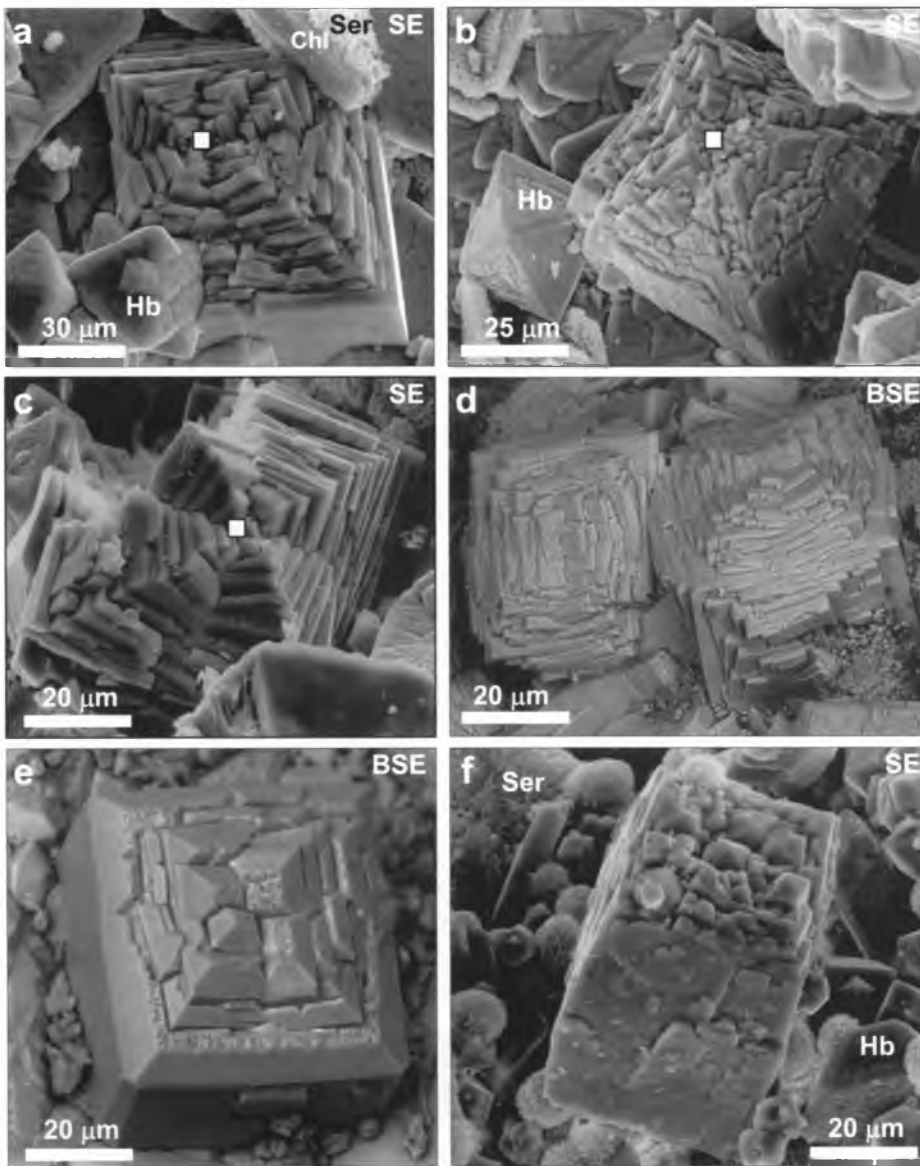
Na Si-deficytowych wezuwianach z dwóch pseudomorfoz achtarandytu zaobserwowano niezwykle formy mor-

fologiczne (rys. 92, tab. 52). Są to kryształy formalnie należące do bipiramidalnego typu habitusowego, występujące jako formy „antyrozszczepione”. Zamiast rozwinięcia na zewnątrz, z utworzeniem form snopowych lub sferolitycznych typowych dla procesów rozszczepienia, kryształ „składa się” do wewnątrz. Proces rozszczepienia „przebiega” w kierunku środka kryształu, wzdłuż sektorów po przekątnej kwadratu (rys. 92a–c). Kryształy z „rozszczepieniem do wewnątrz” ograniczone są słupem {100} i bipiramidą {101} (rys. 92a–c). Rzadko obserwuje się nierówne, jaszczurkowe powierzchnie odpowiadające formie {001} (rys. 92e). Wielowierzchołkowy kryształ z rys. 90f, który jeżeli chodzi o habitus odpowiada typowi pinakoidalnemu, realnie jest formą przejściową do typu bipiramidalnego. Obecność form wielowierzchołkowych jest związana ze zmianą postaci prostych {001} → {101}. Dobrze widoczne jest to, że poszczególne subindywidua {111}+{100} na ścianie (001) są nachylone ku środkowi kryształu (rys. 92f). Znalazienie kryształów o rozszczepionych ścianach pinakoidu {001} (rys. 92d) potwierdziło hipotezę o tym, że „rozszczepione do wewnątrz” kryształy wezuwianu powstały wskutek regeneracji form rozszczepionych kryształów typu pinakoidalnego, w których zostały rozszczepione ściany pinakoidu {001}, a nie ściany słupa {100}.

Rys. 91. Morfologia pomarańczowego Si-deficytowego wezuwianu z próbki AH180804, BSE:

a – forma rozszczepionych agregatów wezuwianu, LV, 0,3 Torr; b – pojedyncze drobne kryształy wezuwianu {100}+{101}+{001} i rozszczepionego hydroandradytu {211} wrastające w późną strefę Fe-grossularu {211}, LV, 0,3 Torr; c – niejednorodna budowa rozszczepionych agregatów wezuwianu narastających na płytkowe agregaty hibszytu z późną strefą hydroandradytu (strzałka); pokazano punkty analiz mikrosondowych, HV





Rys. 92. Morfologia kryształów wezuwianu „rozszczepionych do wewnątrz”:
 a–c – sektorowe rozszczepienie kryształów po przekątnych kwadratu ku środkowi ściany (001); biały mały kwadrat – oś 4-krotna; kryształy pokryte są wyłącznie ścianami form {100} i {101}, *HV*; d – rzadki typ kryształów o rozszczepieniu rozetkowym ścian pinakoidu {001} z jednoczesnym rozszczepieniem słupa {100}, *LV*, 0,3 Torr; e – blokowy, rozszczepiony kryształ z reliktami nierównych ścian pinakoidu, *LV*, 0,3 Torr; f – słabiorozszczepiony kryształ, którego morfologia odpowiada zmianie postaci prostych {001} → {101}, co znalazło odzwierciedlenie w tworzeniu form wielowierzchołkowych, *HV*

Uwzględniając unikatowość występowania rozszczepionych form wezuwianu ze skał achtarandytowych, w osobnym rozdziale omówimy mechanizm ich tworzenia.

Si-deficytowy wezuwian stwierdzono także w kompleksowych polimineralnych, często niepełnych, pseudomorfozach po kryształach B-melilitu (gehlenitu) $(Ca_{1,88}Na_{0,12})_{\Sigma 2}(Al_{0,59}Mg_{0,33}B_{0,06}Fe_{0,02})_{\Sigma 1} \times (Si_{1,47}Al_{0,53})_{\Sigma 2}O_7$, zakonserwowanych w dużych kryształach grossularu (tab. 48, rys. 85).

W skałach „Brzegu grossularowego” najbardziej rozpowszechny jest żółty wezuwian, który tworzy w cienkich warstewkach skał wezuwiano-grossularowych formy symplektytopodobne (tab. 53, rys. 83a). Większość zbadanych wezuwianów trafia w pole Al-wezuwianów na trójkąt-

nym diagramie AFM (rys. 93). Charakteryzują się one podwyższonymi wartościami sumy OH+F+Cl, przy niedużych domieszkach halogenów, i anomalnie niskimi zawartościami Si w porównaniu ze standardowymi analizami wezuwianów (rys. 94). Wszystkie typy kryształów Si-deficytowego wezuwianu cechuje regularna zmiana składu od centrum ku brzegowi – wzrasta zawartość Si i Fe (rys. 93, 94, tab. 49–51).

Zawartość boru waha się w szerokich przedziałach i osiąga 2,48 *apfu* w typie pinakoidalnym Si-deficytowego wezuwianu (rys. 94, tab. 49). Domieszki F i Cl są typowymi domieszkami Si-deficytowych wezuwianów, natomiast w wezuwianie symplektytowym i w wezuwianie pseudomorficznie zastępującym melilit obecne są tylko domieszki Cl (rys. 94, tab. 48, 53). Podwyższone zawartości Al są charakterystyczne dla wezuwianów z pseudomorfoz melilitowych w grossularze (rys. 93, 94, tab. 48) i oddzielnych stref w sferolitach typu pinakoidalnego (tab. 49). Analiza wypełnienia pozycji Y dowo-

dzi, że we wspomnianych strefach suma kationów Y-typu nieznacznie przekracza 13 *apfu* (rys. 94), co wskazuje na to, że Al (w nieznacznych ilościach) wchodzi w pozycję T.

Skałotwórczy żółty wezuwian cechuje największa niejednorodność składu, podkreślana ostrymi wahaniami zawartości Si, Ti i Fe (rys. 94, tab. 53).

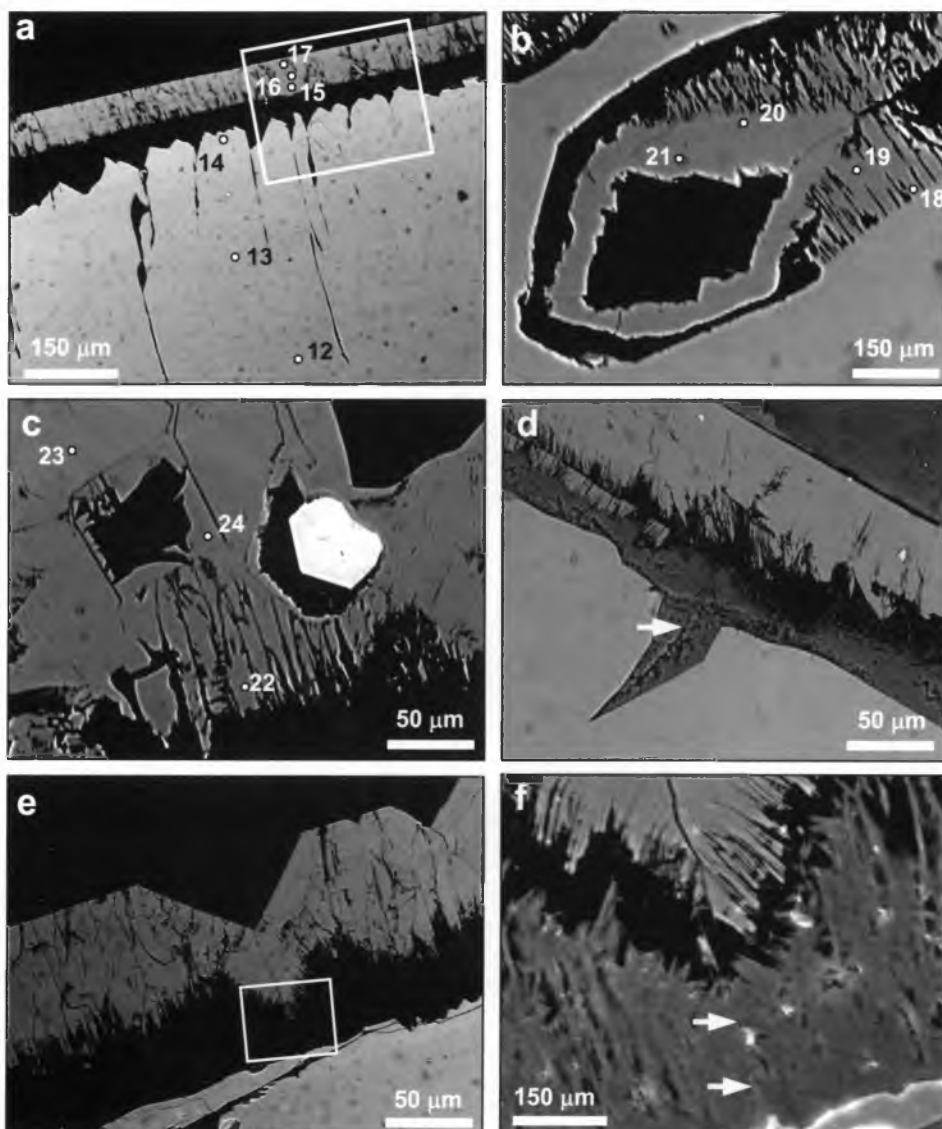
Najniższe zawartości Fe odnotowano w Si-deficytowych wezuwianach z pseudomorfoz melilitowych w grossularze (tab. 48), największe wahania zawartości Fe stwierdzono w Si-deficytowym wezuwianie rozszczepionym „do wewnątrz” (tab. 52). Najbardziej magnezowe i manganowe wezuwiany to Si-deficytowe wezuwiany typu pinakoidalnego (tab. 49–51).

Minerały akcesoryczne są reprezentowane przez: perowskit, magnesiochromit ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 60\%$ wag.), baddeleyit, anatyz, tytanit, Mn-kassit, piryt, hematyt, goethyt, asbolan, hollandyt i inne niezidentyfikowane tlenki-wodorotlenki manganu.

Wezuwiany atolowe występują w postaci złożonych indywiduów, których jądro jest wiluitem, a atol wezuwianem (rys. 96a, c, tab. 54). Rzadziej spotyka się drobne wezuwianowe formy futerałowe (ramowe) (rys. 96b, tab. 54). Na ścianach formy $\{100\}$ wiluitu strefa atolu nie przekracza 10–20 μm , natomiast na ścianach $\{110\}$ jej grubość osiąga 100–150 μm (rys. 96c). Strefowość oscylacyjna atolu $\{110\}$ wskazuje na to,

że ściana ta wzrastała subindywiduami subprostopadłymi do tej powierzchni, utworzonymi przez kombinację ścian $\{110\}$ i $\{100\}$ (rys. 96d).

Skanowanie części brzeżnej kryształu atolowego o kreskowaniu kombinacyjnym (rys. 97a) w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim wykazało, że część brzeżna jest wzbogacona w Ti, nieznacznie zaś w Fe i Cr (rys. 98, tab. 54). Atol reprezentuje faza wezuwianowa o wysokich zawartościach Al, w której obserwuje się tendencję do podwyższenia Fe ku brzegowi atolu (rys. 98, tab. 54). Budowa tyczkowata strefy atolowej jest dobrze widoczna w jej podstawie (rys. 97c–f).

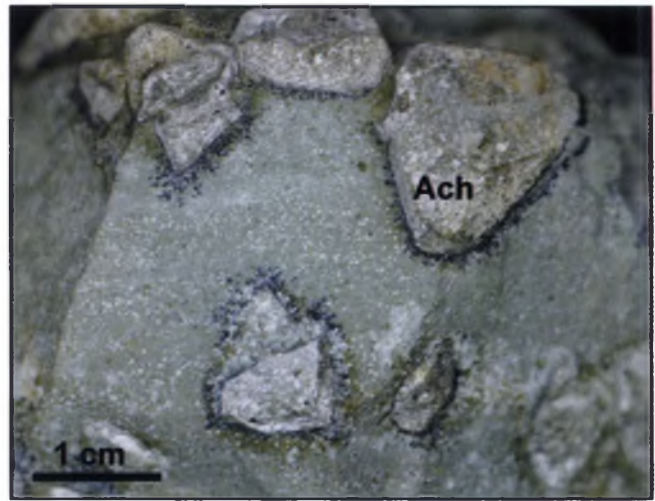


Rys. 97. Struktura wewnętrzna atolowego wiluitu-wezuwianu, BSE, HV (przekrój subprostopadły do osi Z):

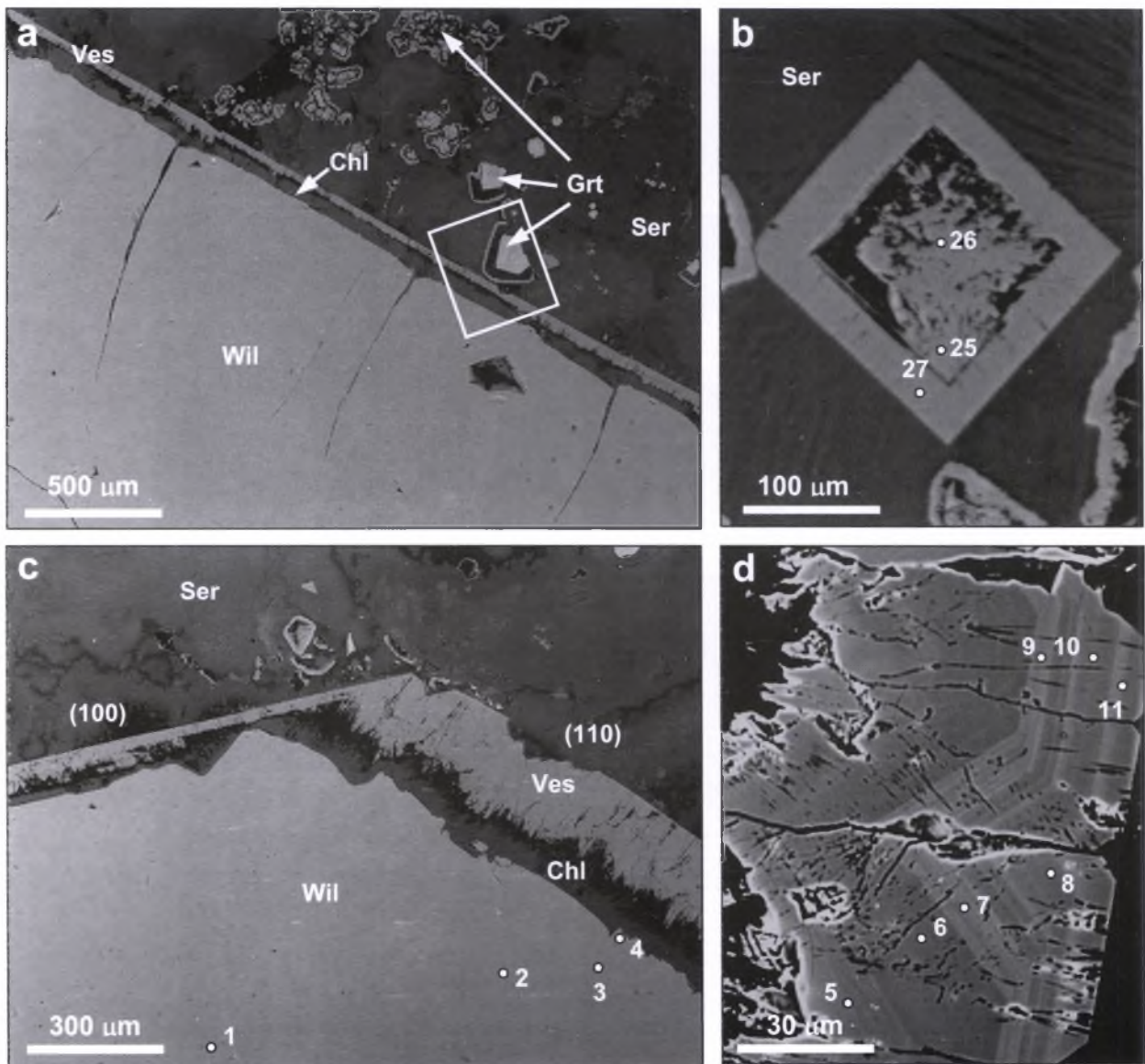
a – granica zygzakowata kryształu wewnętrznego utworzona przez kreskowanie kombinacyjne mikrościan $\{110\}$ na ścianie habitusowej $\{100\}$; pokazano punkty analiz mikrosondowych i obszar skanowania w promieniach rentgenowskich (rys. 96); b – regeneracja przez późny wezuwian pustek w kryształ wiluitu powstałych w wyniku ługowania Al-diopsydu; widoczne tyczkowate strefy regeneracji przechodzące w strefę monokrystaliczną; c – atolowe kryształy granatu (jasne jądro) i futerałowe wezuwianu w strefie atolowej na ścianie $\{110\}$ kryształu wiluitu; d – charakter reliktywnej granicy sektorowej Si-deficytowego wezuwianu (regeneracja wiluitu) w pseudomorficznym strefie chlorytowej; e – atol na ścianie formy $\{110\}$ utworzony przez mikrościany form $\{110\}$ i $\{100\}$; zaznaczony fragment pokazany na rys. 97f; f – cień granicy sektorowej w chlorytowej strefie przejściowej (strzałki) mającej przedłużenie w strefie atolowej wezuwianu

3.2.11. Minerale grupy wezuwianu z serpentynitów achtarandytowych (stare zatopione stanowisko)

„Klasyczne” serpentynity ze starego zatopionego stanowiska są reprezentowane przez zielonkawoszare skały zawierające słupowe metakryształy wiluitu $\{100\} + \{101\} + \{110\} + \{001\}$ i jasne tetraedry $\{112\} + \{11\bar{2}\}$ achtarandytu. Tetraedryczne pseudomorfozy achtarandytu, utworzone głównie przez mieszaninę hydrogrossularu i chlorytu, są swoistymi mikrorodingitami w obrębie serpentynitu (rys. 95). Minerale grupy granatu i wezuwianu w serpentynitach występują w postaci strefowych form atolowych (rys. 96a). W masie podstawowej serpentynitu chloryt jest rozmieszczony plamiście. Wewnątrz plam często znajduje się relikt piroksenu fassaitowego.

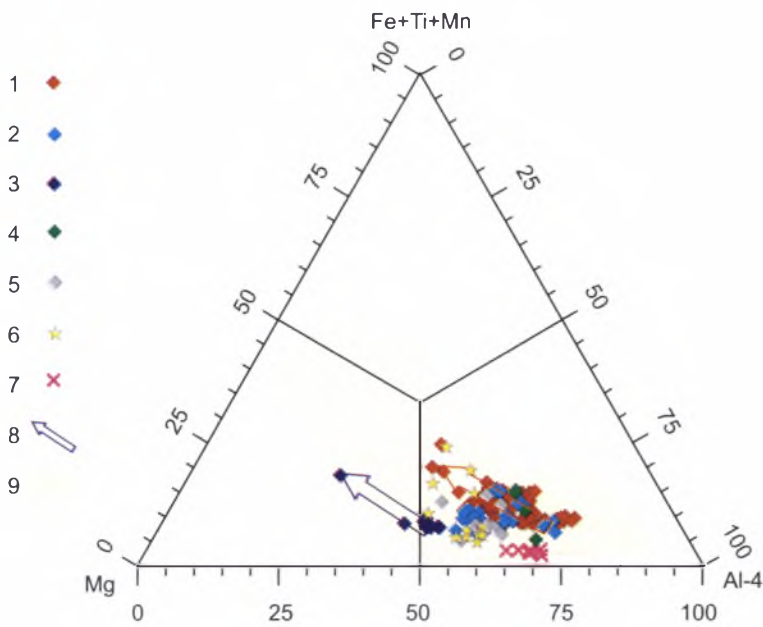


Rys. 95. Serpentynit – stary okaz z zatopionego stanowiska (Muzeum Mineralogiczne im. Fersmana, Moskwa). Wokół achtarandytu widoczne dendryty wodorotlenków Mn, białe kropki w serpentynicie – chloryt, rzadko kalcyt



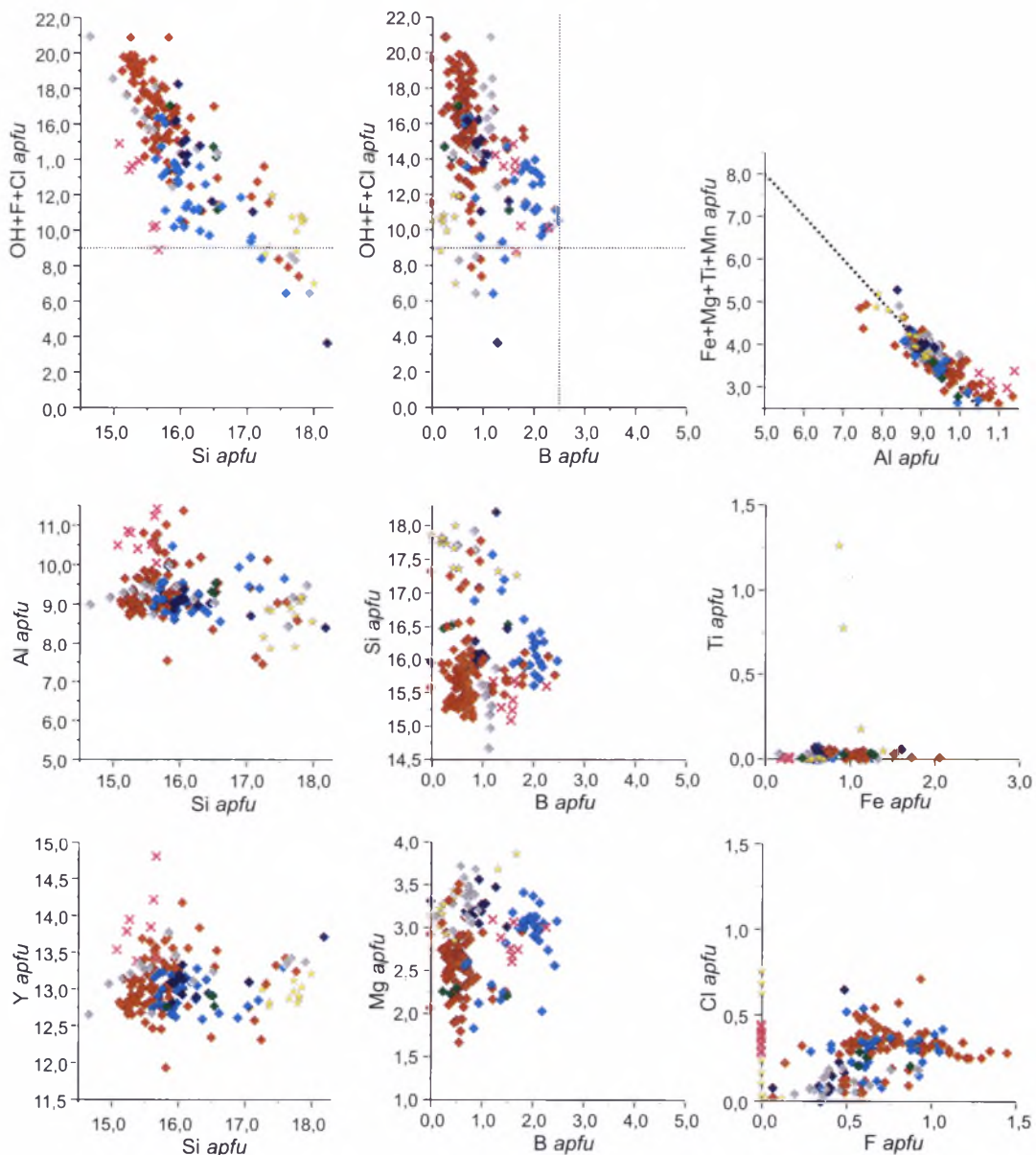
Rys. 96. Struktury atolowe w minerałach grupy wezuwianu i granatu, BSE, HV:

a – widok ogólny (ramka – obszar skanowania); b – drobny atolowy kryształ wezuwianu o porowatej centralnej części; c – różnice w grubości atolu na różnych ścianach wiluitu; d – fragment strefy atolowej wykazującej strefowość oscylacyjną, sektor $\langle 110 \rangle$; pokazano punkty analiz mikrosondowych



Rys. 93. AFM-diagram z punktami analiz wezuwianów ze skał „Brzegu grossularowego”:

1 – sferolity Si-deficytowego wezuwianu (typ pinakoidalny); 2 – snopowe formy Si-deficytowego wezuwianu (typ bipiramidalny); 3 – słupowe rozszczerzone kryształy Si-deficytowego wezuwianu, próbka GB67 (typ pinakoidalny); 4 – kryształy Si-deficytowego wezuwianu z rozszczerzeniem „do wewnątrz”; 5 – pomarańczowy Si-deficytowy wezuwian, próbka AH180804; 6 – symplektyty wezuwianu; 7 – Si-deficytowy wezuwian z pseudomorfoz apomelilitowych; 8 – trendy zmiany składu kryształów Si-deficytowego wezuwianu, barwa strzałki odpowiada typowi morfologicznemu; 9 – pole składów minerałów grupy wezuwianu ze skał stanowiska Wilujskiego



Rys. 94. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu ze skał „Brzegu grossularowego” na wybranych diagramach
Objaśnienia jak na rys. 93

Tabela 51. Dane badań mikrosondowych składu chemicznego pomarańczowego Si-deficytowego wezuwianu i hibschytu [% wag.]

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8**	9**	10**
SiO ₂	33,17	33,66	32,15	32,71	34,79	36,60	36,21	35,66	34,89	35,58
TiO ₂	n.d.	0,06	0,03	0,04	n.d.	0,01	n.d.	0,05	0,09	0,06
B ₂ O ₃	0,94	1,13	1,44	1,39	0,50	0,61	1,03	n.d.	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	15,85	16,90	16,73	17,03	16,15	16,10	14,70	21,63	20,83	21,09
Cr ₂ O ₃	0,22	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,03	n.d.	0,10	n.d.
Fe ₂ O ₃	1,64	1,32	1,46	1,36	1,84	3,61	3,09	1,31	1,56	1,37
MgO	4,19	4,53	4,58	4,25	4,62	3,99	5,06	0,50	0,65	0,59
CaO	36,21	37,36	38,07	37,42	37,30	36,66	36,40	37,63	37,48	38,31
MnO	0,50	0,72	0,47	0,64	0,63	0,09	0,22	0,09	n.d.	0,07
SO ₃	n.d.	n.d.	0,09	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.
H ₂ O	4,27	4,32	5,80	4,84	4,30	2,45	2,46	2,60	3,30	3,60
F	0,35	0,31	0,26	0,24	0,42	0,24	0,25	0,07	n.d.	n.d.
Cl	0,13	0,24	0,19	0,16	0,12	0,04	0,22	0,02	n.d.	0,20
-O=F+Cl	0,18	0,18	0,15	0,14	0,20	0,11	0,15	0,03		0,04
Total	97,48	100,60	101,11	100,06	100,68	100,30	99,68	99,60	98,9	100,82
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	3	3	3
Ti ⁴⁺		0,02	0,01	0,01		0,01	0,01		0,01	
Cr	0,09	0,01								
Al	9,15	9,46	9,18	9,51	9,05	9,18	8,44	1,90	1,83	1,82
Mg	3,06	3,21	3,18	3,00	3,28	2,88	3,68	0,05	0,07	0,06
Mn ²⁺	0,21	0,29	0,19	0,26	0,26	0,04	0,09	0,01		
Fe ³⁺	0,61	0,47	0,51	0,48	0,66	1,31	1,13	0,07	0,09	0,08
Y	13,11	13,46	13,07	13,27	13,24	13,42	13,35	2,03	2,00	1,96
Si/Z	16,24	15,98	14,97	15,50	16,54	17,71	17,64	2,65	2,60	2,60
S ⁶⁺			0,03	0,04						
B	0,79	0,93	1,16	1,14	0,41	0,51	0,86			
OH	13,95	13,68	18,02	15,30	13,64	7,91	7,99	1,29	1,64	1,75
F	0,54	0,47	0,38	0,36	0,63	0,36	0,39	0,02		
Cl	0,11	0,19	0,15	0,13	0,09	0,03	0,18			0,02
O _{cal}			44,27	43,95		42,71		42,17		
O _{exp}			43,57	44,68		42,66		42,86		

Punkty analiz na rys. 91: 1-7 – Si-deficytowy wezuwian, obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca; 8-10 – hibschyt, obliczono na 12(O+Cl) i normowano na 3Ca; Fe całkowite jako Fe₂O₃, H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku, O_{cal} – obliczono ze wzoru krystalochemicznego, O_{exp} – zmierzono na mikrosondzie.

Tabela 52. Dane badań mikrosondowych Si-deficytowego wezuwianu z rozszczepieniem „do wewnątrz” [% wag.]

	1	2	3	4
SiO ₂	33,97	32,71	33,91	33,81
TiO ₂	0,09	0,03	0,07	0,12
B ₂ O ₃	1,79	0,62	0,47	0,29
Al ₂ O ₃	16,65	17,48	16,20	16,25
Fe ₂ O ₃	2,54	1,21	3,52	3,40
MgO	3,06	3,20	3,08	3,12
MnO	0,07	0,08	0,15	0,09
CaO	36,39	36,62	36,39	36,36
Cl	0,25	0,35	0,31	0,26
F	0,57	0,38	0,40	0,37
H ₂ O	3,11	5,03	4,09	4,30
-O=F+Cl	0,30	0,24	0,24	0,21
Total	98,19	97,46	98,34	98,16
Obliczono na 78(O+Cl+F) i normowano na 19Ca				
Ca/X	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,03	0,01	0,03	0,04
Al	9,56	9,97	9,31	9,34
Fe ³⁺	0,93	0,44	1,29	1,25
Mg	2,22	2,31	2,24	2,27
Mn ²⁺	0,03	0,03	0,06	0,04
Y	12,78	12,77	12,92	12,93
Si/Z	16,55	15,84	16,53	16,49
B	1,51	0,51	0,39	0,24
OH	10,11	16,24	13,30	13,99
F	0,88	0,58	0,62	0,57
Cl	0,21	0,29	0,26	0,21

Fe całkowite jako Fe³⁺; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 53. Dane badań mikrosondowych wezuwianów z utworów symplektytowych ze skał odstonięcia „Brzeg grossularowy” [% wag.]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	35,60	35,54	36,46	35,90	36,49	35,78	36,43	36,20	35,99	36,26
TiO ₂	n.d.	0,02	2,09	3,39	n.d.	0,14	n.d.	0,48	0,03	n.d.
ZrO ₂	n.d.	n.d.	0,06	0,11	n.d.	n.d.	n.d.	0,06	n.d.	n.d.
B ₂ O ₃	1,57	2,00	0,55	0,21	n.d.	0,64	0,54	0,35	0,52	0,26
Al ₂ O ₃	15,49	14,28	14,74	13,60	15,92	13,77	15,61	15,11	15,56	15,86
Cr ₂ O ₃	0,04	n.d.	0,17	0,09	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	5,08	5,34	3,89	4,11	4,31	4,73	4,75	4,02	4,64	4,32
CaO	36,44	36,49	35,92	35,89	36,23	36,54	36,56	36,18	36,73	36,08
MnO	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,04	n.d.	0,07	n.d.	0,01	0,02
Fe ₂ O ₃	1,28	2,60	2,47	2,33	1,87	3,81	1,36	3,06	1,73	1,50
Cl	0,02	0,03	0,35	0,75	0,29	0,05	0,42	0,13	0,21	0,34
H ₂ O	2,79	2,64	2,05	2,50	3,17	3,68	3,22	3,02	3,68	3,10
-O = Cl+F	0,01	0,04	0,08	0,17	0,06	0,01	0,09	0,03	0,05	0,08
Total	98,46*	98,98*	98,69	98,71	98,26	99,22	98,87	98,60	99,1	97,66
Obliczono na 78(O+Cl+F) i normowano na 19Ca										
Ca/X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺		0,01	0,78	1,26		0,05		0,18	0,01	
Zr			0,01	0,03				0,01		
Al	8,89	8,18	8,57	7,92	9,19	7,88	8,92	8,72	8,85	9,19
Cr	0,01		0,07	0,04			0,03			
Mg	3,69	3,87	2,86	3,03	3,15	3,42	3,44	2,93	3,34	3,17
Mn ²⁺			0,01		0,02		0,03			0,01
Fe ³⁺	0,52	0,95	0,92	0,87	0,69	1,39	0,49	1,13	0,63	0,55
Y	13,11	13,01	13,22	13,13	13,04	12,78	12,88	12,98	12,83	12,92
Si/Z	17,33	17,27	18	17,74	17,86	17,37	17,67	17,74	17,38	17,82
B	1,32	1,68	0,47	0,18		0,54	0,45	0,30	0,43	0,22
OH	9,06	8,56	6,75	8,24	10,35	11,91	10,42	9,87	11,85	10,17
F	0,03	0,12								
Cl	0,02	0,02	0,29	0,63	0,24	0,04	0,35	0,11	0,17	0,29

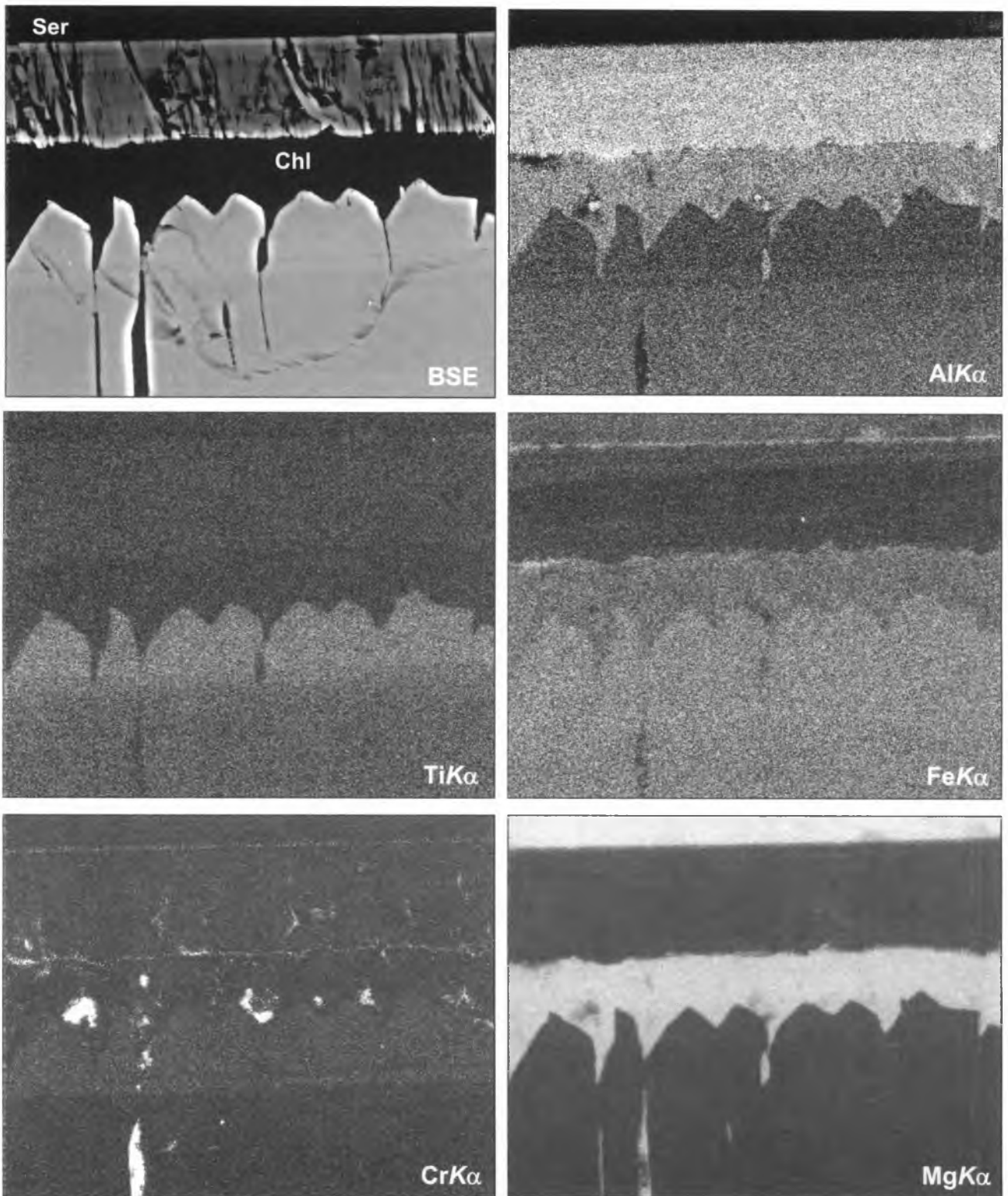
Punkty analiz na rys. 83; * w sumie [% wag.]: 1 – 0,02 F, 2 – 0,08 F; Fe całkowite jako Fe₂O₃; H₂O obliczono na podstawie bilansu ładunku.

Tabela 54. Skład chemiczny atolowych wiluitorów-wezuwanów z serpentynitów z historycznego, zatopionego stanowiska na podstawie danych analiz mikrosondowych [% wag.] →

	1 ^x	2 ^x	3 ^x	4 ^x	5	6	7	8	9	10	11	12 ^a	13 ^a	14 ^a	15	16	17	
SiO ₂	35,84	35,57	35,36	35,74	36,01	36,16	35,46	36,10	35,08	35,19	35,29	35,76	35,63	36,00	35,34	35,79	36,14	
TiO ₂	1,08	1,17	0,74	2,15	0,08	0,01	0,07	0,15	0,13	0,17	0,13	1,09	1,10	1,76	0,12	0,12	0,12	
B ₂ O ₃	3,56	4,16	4,09	3,92	1,63	1,43	1,78	1,39	1,66	2,03	1,87	4,49	4,34	4,29	1,51	1,69	1,93	
Al ₂ O ₃	12,30	11,45	10,32	9,40	14,56	14,89	14,06	14,12	13,20	13,22	12,88	11,3	11,04	9,77	14,88	14,93	14,45	
Cr ₂ O ₃	0,10	n.d.	n.d.	0,36	0,01	0,08	0,09	0,04	0,01	0,14	0,06	0,08	0,04	0,69	0,04	n.d.	n.d.	
Ce ₂ O ₃	0,04	0,07	n.d.	0,09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	0,04	n.d.	0,03	n.d.	n.d.	
Fe ₂ O ₃	3,62	4,27	5,70	6,44	1,80	1,32	2,30	1,95	2,91	2,00	3,65	3,74	4,66	5,97	1,77	1,53	2,82	
MgO	6,17	6,33	6,22	6,04	5,62	5,29	5,57	5,37	5,53	5,73	5,55	6,57	6,43	6,07	5,47	5,79	5,65	
CaO	35,74	35,65	35,17	35,16	36,82	36,42	36,85	36,59	37,06	36,47	36,20	35,75	35,96	35,40	36,98	37,47	36,75	
MnO	0,08	0,10	0,14	0,15	0,20	0,12	0,20	0,24	0,15	0,21	0,27	0,09	0,09	0,11	0,20	0,22	0,22	
Na ₂ O	0,01	0,02	n.d.	n.d.	0,03	0,01	n.d.	n.d.	0,01	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
H ₂ O	0,85	0,65	0,56	0,15	2,97	2,68	3,20	3,00	3,98	3,18	2,67	0,34	0,91	n.d.	3,44	3,40	2,18	
F	0,31	0,26	0,17	0,09	0,10	0,10	0,16	0,09	0,20	0,15	0,26	0,24	0,14	0,13	0,05	0,15	0,13	
Cl	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,06	0,01	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02	n.d.	n.d.	0,02	0,02	0,02	
-O=F+Cl	0,14	0,11	0,12	0,04	0,07	0,07	0,11	0,07	0,13	0,10	0,17	0,11	0,06	0,06	0,03	0,07	0,06	
Total	99,59	99,61	98,73	99,73*	99,77	98,55	99,65	99,11	99,82	98,45	98,71	99,22	100,34	100,24*	99,82	101,04	100,35	
Obliczono na 78 lub 79 ^x (O+F+Cl) i normowano na 19Ca																		
Ca	18,98	18,97	19	18,98	18,97	18,99	19	19	18,99	19	19	18,98	18,97	18,96	19	19	19	
Ce ³⁺	0,01	0,01		0,02								0,02	0,01					
Na	0,01	0,02			0,03	0,01			0,01				0,02	0,02				
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	18,96	19	19	19	
Ti ⁴⁺	0,40	0,44	0,28	0,81	0,03	0,00	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	0,41	0,41	0,66	0,04	0,04	0,04	
Al	7,19	6,70	6,13	5,58	8,26	8,55	7,97	8,07	7,45	7,58	7,44	6,63	6,40	5,75	8,41	8,33	8,22	
Cr	0,04			0,14	0,01	0,03	0,03	0,01	0,00	0,05	0,02	0,03	0,01	0,27	0,01			
Mg	4,56	4,69	4,67	4,54	4,04	3,84	3,99	3,88	3,94	4,16	4,05	4,88	4,72	4,52	3,91	4,08	4,06	
Mn ²⁺	0,03	0,04	0,06	0,06	0,08	0,05	0,08	0,10	0,06	0,09	0,11	0,04	0,04	0,05	0,08	0,09	0,09	
Fe ³⁺	1,35	1,60	2,16	2,44	0,65	0,49	0,83	0,71	1,05	0,73	1,35	1,40	1,73	2,25	0,64	0,54	1,02	
Y	13,57	13,47	13,30	13,60	13,06	12,97	12,94	12,85	12,55	12,67	13,02	13,39	13,31	13,50	13,10	13,08	13,44	
Si/Z	17,76	17,66	17,83	18,00	17,31	17,61	17,06	17,50	16,79	17,12	17,29	17,81	17,55	17,99	16,95	16,94	17,44	
S ⁴⁺				0,03										0,05				
B	3,04	3,57	3,56	3,41	1,35	1,21	1,48	1,16	1,37	1,70	1,58	3,86	3,69	3,70	1,25	1,38	1,61	
OH	2,79	2,13	2,24	0,50	9,25	8,71	10,27	9,70	12,70	10,32	8,73		2,99		11,00	10,73	7,02	
F	0,49	0,40	0,28	0,14	0,15	0,15	0,24	0,14	0,30	0,24	0,40	0,38	0,21	0,21	0,07	0,23	0,20	
Cl	0,02	0,01	0,02	0,01		0,05	0,01	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02			0,02	0,02	0,01	



	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
SiO ₂	35,57	34,22	36,41	36,15	34,32	34,79	35,89	35,34	34,56	35,77	34,66	36,30	36,20	34,71	35,37	35,38
TiO ₂	0,18	0,16	0,22	0,27	0,03	n.d.	0,08	0,43	0,31	0,28	0,05	0,21	0,22	0,04	0,26	0,05
B ₂ O ₃	<0,3	1,14	0,74	<0,3	0,93	1,50	1,23	1,24	0,94	0,61	0,92	0,50	1,49	1,46	1,31	1,50
Al ₂ O ₃	18,44	17,83	16,92	15,84	17,20	17,26	14,67	15,45	15,70	14,69	16,95	14,45	14,99	16,95	14,34	16,18
Cr ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,03	0,05	0,06	0,02	0,05	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,07	0,12	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,07
Fe ₂ O ₃	0,93	0,96	1,76	2,15	1,41	1,28	1,82	1,79	2,67	1,59	1,70	2,39	1,60	1,47	2,18	1,61
MgO	3,82	4,19	3,89	4,50	4,27	4,32	5,18	4,77	4,48	5,60	4,20	5,65	5,52	4,38	5,40	4,64
CaO	37,19	37,44	37,08	37,23	37,13	37,29	36,70	36,38	36,7	36,75	37,19	36,55	37,00	36,89	36,9	37,18
MnO	0,07	0,13	0,04	0,07	0,07	0,06	0,16	0,04	0,06	0,22	0,05	0,28	0,14	0,06	0,13	0,08
Na ₂ O	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O	3,89	4,08	3,13	4,13	4,1	3,57	3,26	2,93	3,71	3,69	4,10	3,10	2,89	3,35	3,65	3,47
F	n.d.	n.d.	0,05	0,04	n.d.	0,06	0,10	0,11	n.d.	0,08	n.d.	0,03	0,10	0,05	0,06	n.d.
Cl	n.d.	0,44	0,07	n.d.	0,44	0,16	0,06	0,17	0,16	n.d.	0,04	0,04	0,02	0,05	0,03	0,01
-O=F+Cl		0,19	0,04	0,02	0,19	0,07	0,06	0,08	0,04	0,03	0,01	0,02	0,05	0,03	0,03	0,01
Total	100,14	100,42	100,27	100,49*	99,71	100,30*	99,19	98,73	99,34	99,27	99,90	99,52	100,17*	99,38	99,58	100,19
Obliczono na 78(O+F+Cl) i normowano na 19Ca																
Ca	18,99	18,99	19,00	19,00	19,00	19,00	18,99	18,98	19	19	19	19	19	19	19	18,99
Ce ³⁺	0,01						0,01	0,02								0,01
Na		0,01														
X	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
Ti ⁴⁺	0,06	0,06	0,08	0,10	0,01		0,03	0,16	0,11	0,10	0,02	0,08	0,08	0,01	0,09	0,02
Al	10,36	9,95	9,54	8,89	9,68	9,67	8,36	8,87	8,94	8,35	9,53	8,26	8,47	9,60	8,12	9,09
Cr						0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02				
Mg	2,71	2,96	2,77	3,20	3,04	3,06	3,73	3,46	3,23	4,03	2,98	4,09	3,94	3,14	3,87	3,30
Mn ²⁺	0,03	0,05	0,01	0,03	0,03	0,02	0,06	0,02	0,02	0,09	0,02	0,11	0,06	0,02	0,05	0,03
Fe ³⁺	0,33	0,34	0,63	0,77	0,51	0,46	0,66	0,65	0,97	0,58	0,61	0,87	0,58	0,53	0,79	0,58
Cu ²⁺				0,04		0,02							0,02			
Y	13,50	13,36	13,04	13,02	13,27	13,24	12,86	13,18	13,31	13,16	13,19	13,43	13,14	13,31	12,93	13,02
Si/Z	16,95	16,20	17,42	17,22	16,39	16,54	17,35	17,21	16,69	17,26	16,52	17,62	17,35	16,68	17,00	16,87
B		0,93	0,61		0,77	1,23	1,03	1,04	0,79	0,50	0,75	0,42	1,23	1,21	1,08	1,23
OH	12,37	12,89	9,99	13,13	13,06	11,32	10,51	9,52	11,95	11,88	13,04	10,03	9,24	10,74	11,7	11,04
F			0,07	0,06		0,09	0,15	0,17		0,12		0,04	0,16	0,07	0,09	



Rys. 98. Obraz *BSE*, *HV* i rozkład pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim w atolu wezuwianowym i części brzeżnej wewnętrznego kryształu wiluitu
Obszar skanowania pokazano na rys. 97a

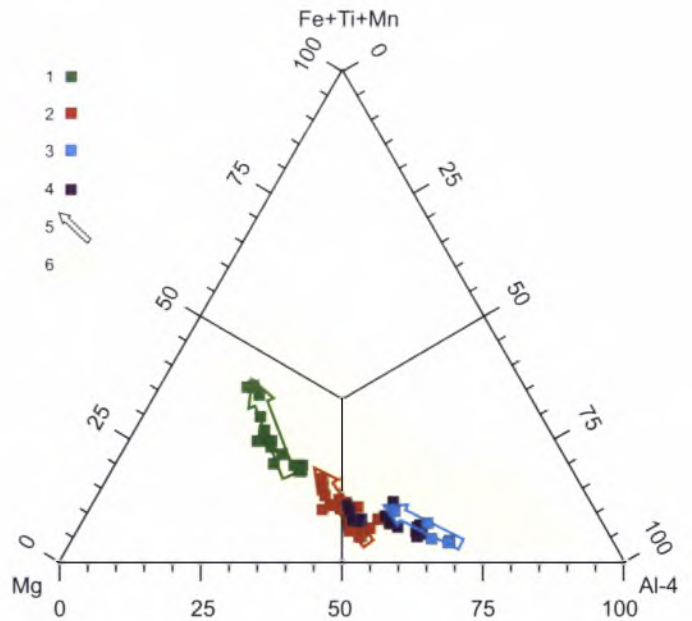
Strefa atolowa oddzielona jest od wewnętrznego kryształu wiluitowego strefą chlorytu, która dobrze wyróżnia się na mapach rozkładu pierwiastków dzięki podwyższonej zawartości Al, w porównaniu z matrycą serpentynową otaczającą kryształ (rys. 98). W porowatej strefie przejściowej chlorytu często obserwuje się granice (rys. 97d–f) przypominające granice sektorowe w we-

zuwianowych, tyczkowatych strukturach regeneracji, które powstały w miejscu ługowanych wrostków „fassaitu” w wiluicie (rys. 97b).

W masie podstawowej skały (rys. 96b) bardzo rzadko spotyka się kryształy futerałowe wezuwianu i atolowe granatu w obrębie atolu wezuwianowego (rys. 97c). Skład futerałowych kryształów wezuwianu jest zbliżony do składu strefy

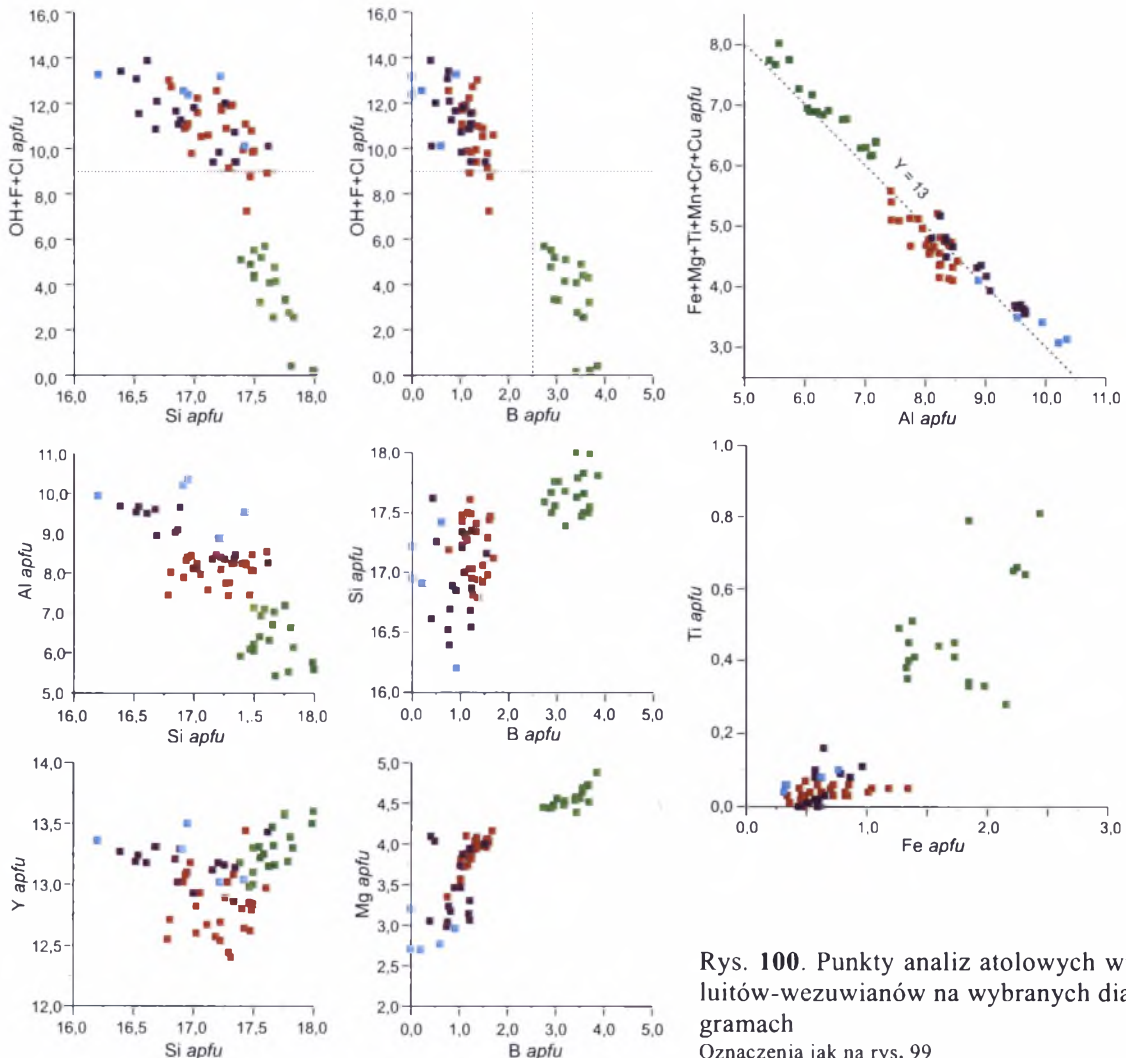
atolowej oraz wezuwianu regenerującego pustki w wilucie (tab. 54).

Na diagramie klasyfikacyjnym pokazano trendy zmiany składów minerałów grupy wezuwianu z serpentynitu z zatopionego stanowiska (rys. 99). Wspólną cechą wezuwianów jest tendencja do podwyższenia zawartości Fe ku brzegowi agregatów tego minerału (tab. 54). Wiluit i najpóźniejsze strefy atolu wezuwianowego trafiają w pole Mg-wezuwianu, tymczasem strefy wewnętrzne atolu, drobne kryształy futerałowe, a także wezuwian tyczkowy ze stref regeneracji są reprezentowane przez Al-wezuwian (rys. 99, tab. 54). Na wykresach dobrze widoczne są różnice między typami morfologicznymi i generacjami wezuwianów (rys. 100). Wszystkie analizy kryształu centralnego trafiają w pole wiluitu o zawartości $B > 2,5$ apfu, a większość analiz wezuwianów atolowych, tyczkowych i futerałowych trafia w pole Si-deficytowego wezuwianu (rys. 100), przy czym wezuwiany ze stref tyczkowych są najbardziej glinowe i mają podwyższoną zawartość grup OH (rys. 100). Wiluity charakteryzują się nadmiarem kationów w pozycji Y,



Rys. 99. AFM-diagram z punktami analiz wezuwianów atolowych z serpentynitu:

1 – wiluit, część centralna; 2 – wezuwian, atol; 3 – wezuwian, tyczkowe strefy regeneracji; 4 – wezuwian, drobne futerałowe kryształy; 5 – ogólne trendy zmiany składu minerałów grupy wezuwianu, barwa strzałki odpowiada typowi morfologicznemu; 6 – pole składów minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego



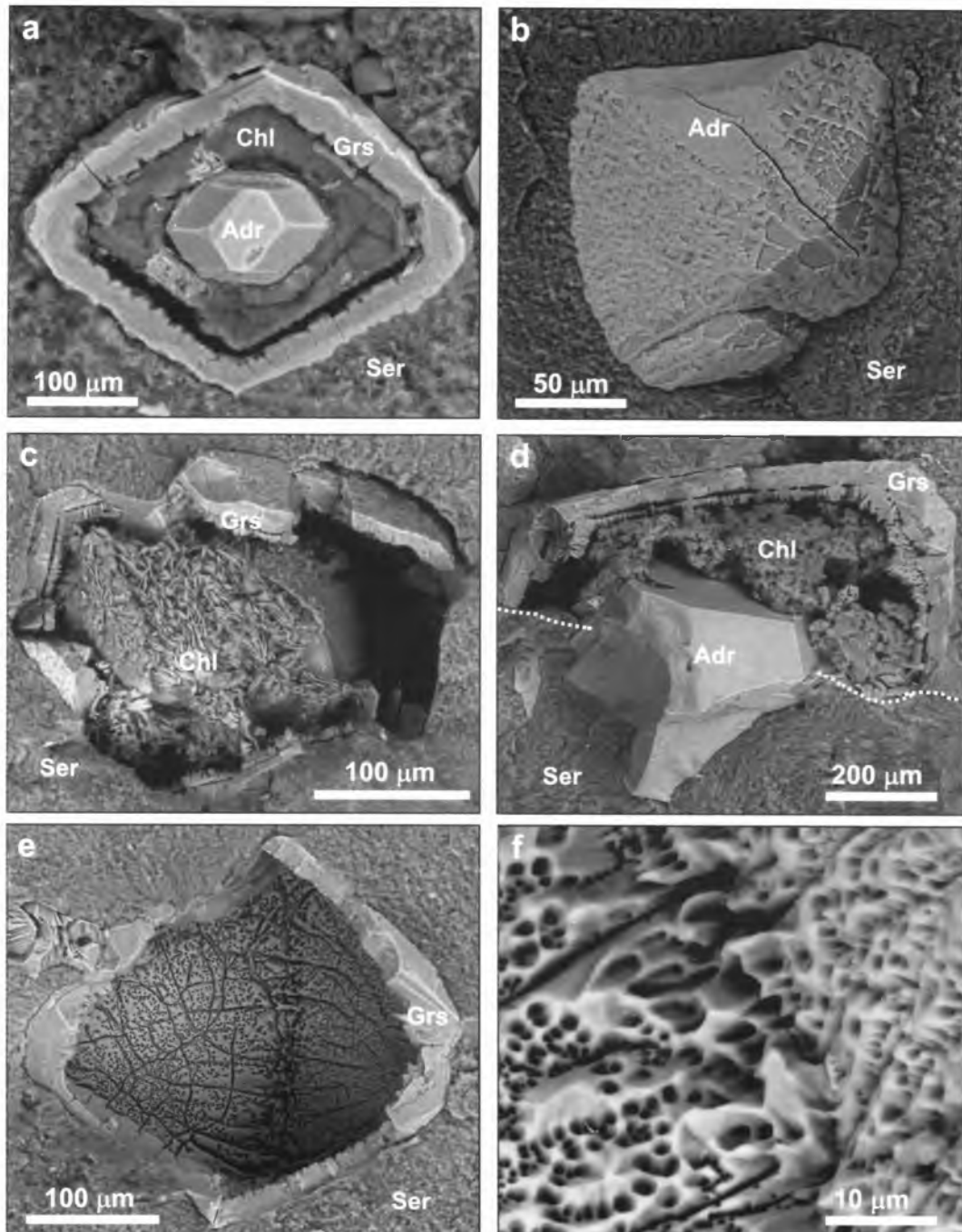
Rys. 100. Punkty analiz atolowych wiluitów-wezuwianów na wybranych diagramach
Oznaczenia jak na rys. 99

co świadczy o wchodzeniu części Al w pozycje *T* i *Z* (rys. 100). Ze względu na niską koncentrację Cl, która w większości analiz minerałów grupy wezuwianów jest poniżej limitu detekcji na mikrosondzie, nie udało się skonstruować wykresu standardowego F-Cl *apfu*.

Uwzględniając fakt, że dane dotyczące granatów atolowych mogą pomóc w ustaleniu mechanizmów tworzenia się atolowych wiluitów-wezuwianów, dalej w formie skróconej przedstawimy wyniki badań granatów atolowych.

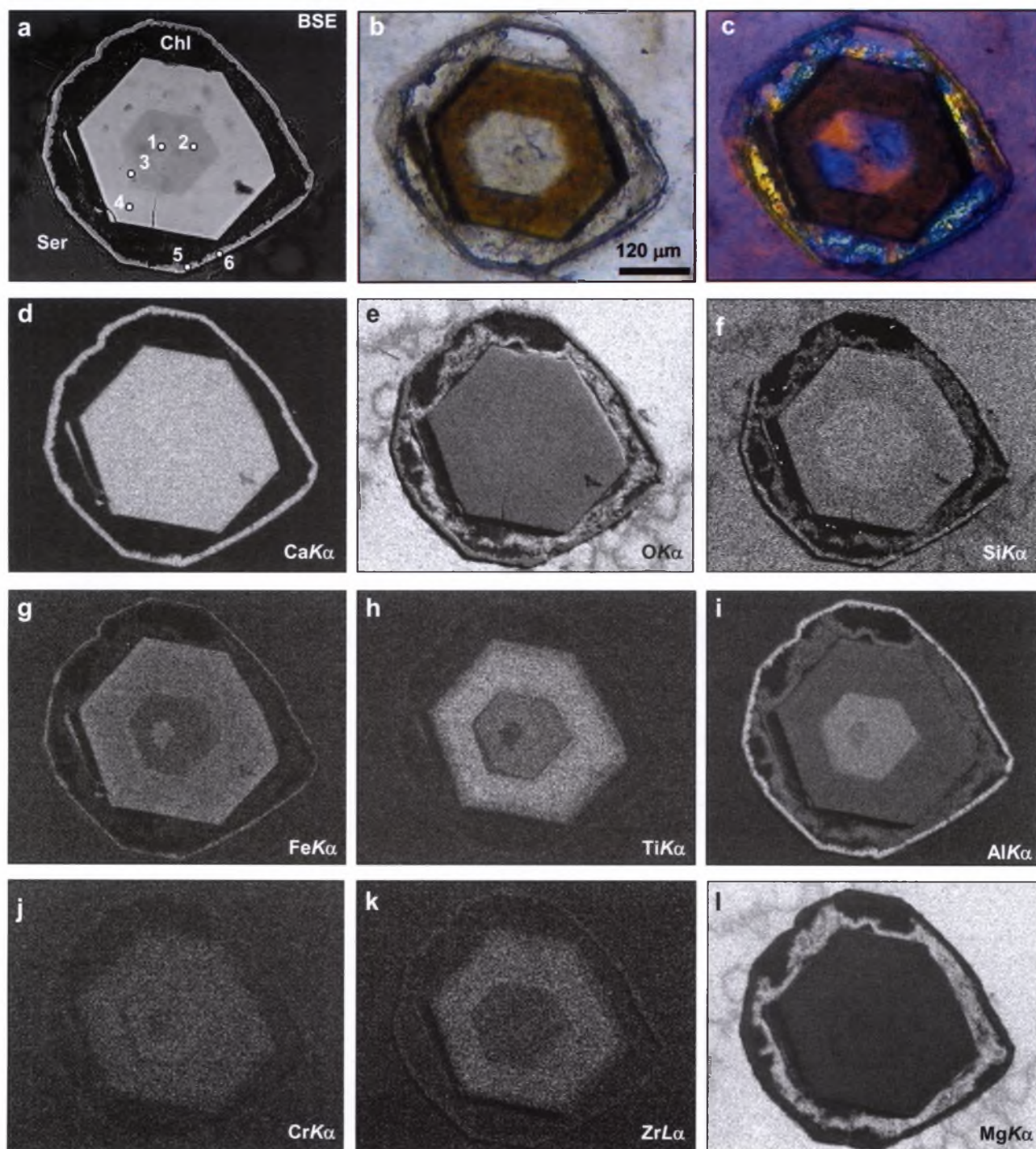
Granaty atolowe mają bardziej skomplikowa-

ną budowę i morfologię niż minerały grupy wezuwianu. Rozmiar atolowych form granatu nie przekracza 50–100 μm . Znajdujący się w masie serpentynitu kryształ centralny, reprezentowany zwykle przez dwunastościan rombowy (rys. 101a, 102), jest oddzielony od atolu strefą chlorytu (rys. 101a, c, d, 103). W centralnym kryształe często wyróżnia się trzy strefy reprezentowane przez (od środka ku brzegowi): Al-Ti-andradyt lub schorlomit, Fe-Ti-grossular zawierający Zr, Ti-Zr-andradyt lub grandyt (rys. 102–104, tab. 55).



Rys. 101. Morfologia granatów atolowych, *BSE*, 0,3 Torr:

a – kryształ centralny {110} i atol utworzony przez formę {211}; b – siatkowy hydroandradyt (jasnoszare) narastający na futerał hydrogrossularowy (szare); c, d – charakter wypełnienia strefy przejściowej przez agregaty chlorytu, dobrze widoczne strefy rozpuszczania w obrębie futerału. d – linią przerywaną oznaczono granicę pseudomorfozy po skarnowym Mg-krzemianie (forsteryt lub diopsyd) zastąpionym przez serpentyn; e – morfologia części wewnętrznej atolu; f – powierzchnia rozpuszczania części wewnętrznej atolu (fragment rys. 101e)



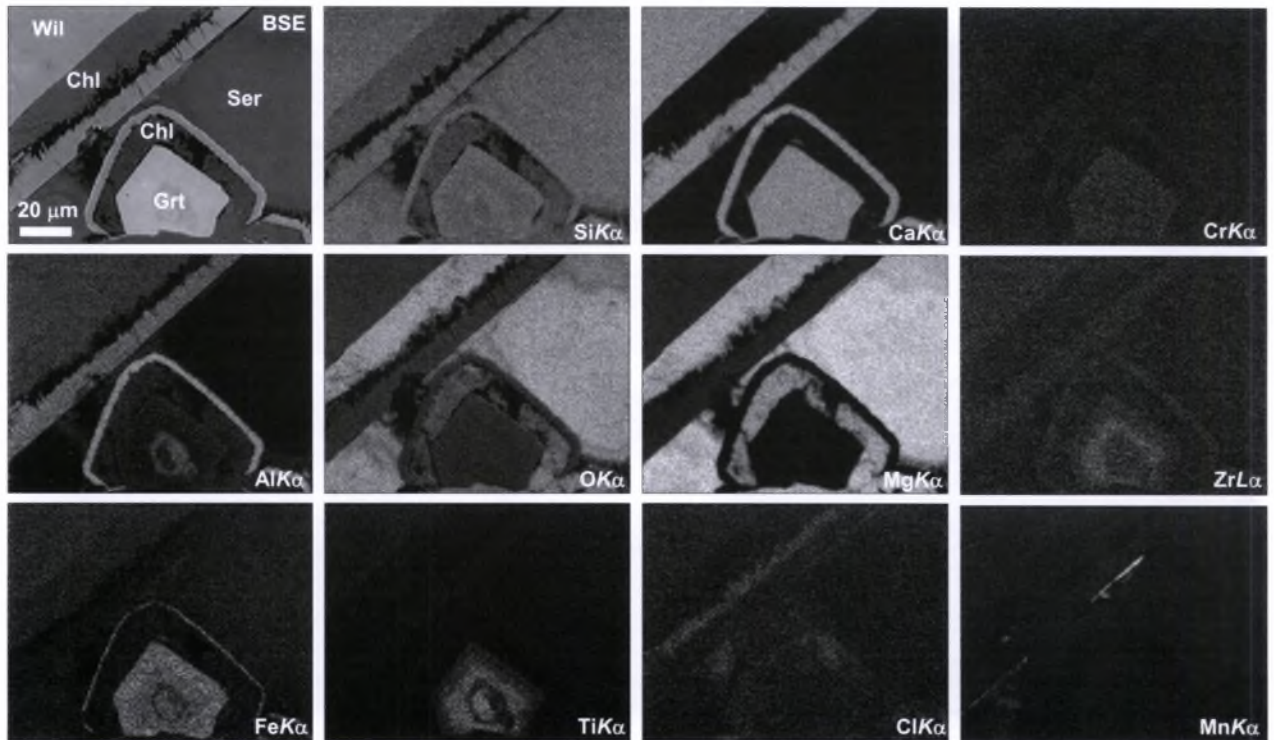
Rys. 102. Zonalność granatu atolowego podkreślona przez skład chemiczny, barwę oraz anomalną optykę stref krysztalu:

a – BSE, HV; b – światło przechodzące; c – nikle skrzyżowane, gipsówka; d–l – mapy rozkładu wybranych pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim

We wszystkich strefach krysztalu centralnego obserwuje się tendencję do zwiększenia koncentracji Fe ku brzegowi. Na ich granicach zwykle znajduje się cienka strefa reakcyjna (rys. 102, 103). Także strefa atolowa charakteryzuje się złożoną budową: część wewnętrzna składa się z hydrogrossularu, często ze śladami rozpuszczenia, natomiast strefa zewnętrzna utworzona jest przez cienką strefę andradytu (hydroandradytu)

(rys. 101c–f, 102–104), która często ma budowę szkieletową i tworzy swoistą pajęczynę na powierzchni krysztalu granatu (rys. 101b).

Morfologicznie atol reprezentowany jest przez kombinację dwunastościanu rombowego {110} i dwudziestoczterościanu deltoidowego {211}, z przewagą formy ostatniej. Model powstania struktur atolowych w minerałach stanowiska Wilujskiego przedstawimy w kolejnym rozdziale.

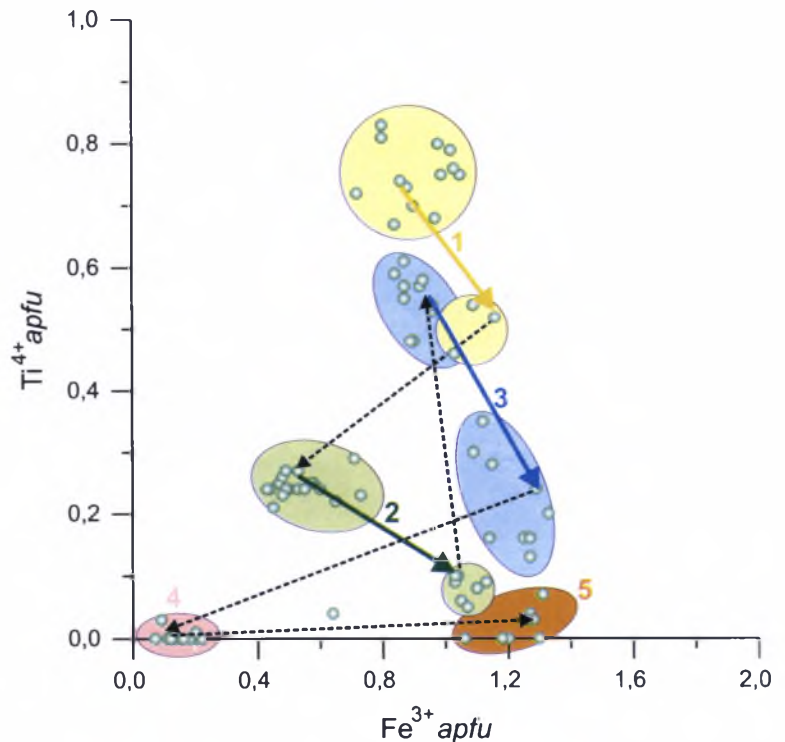


Rys. 103. Obraz BSE, HV i mapy rozkładu pierwiastków w charakterystycznym promieniowaniu rentgenowskim, strefy brzeżnej atolowego wiluitu-wezuwanu oraz kryształu granatu atolowego. Obszar skanowania pokazano na rys. 96a

Tabela 55. Skład chemiczny granatu atolowego z serpentynitu na podstawie danych analizy mikrosondowej [% wag.]

	1	2	3	4	5	6*
SiO ₂	36,58	35,35	36,27	31,47	33,59	36,94
TiO ₂	0,79	4,52	1,41	8,57	0,03	1,59
ZrO ₂	n.d.	0,32	0,06	2,44	n.d.	n.d.
Al ₂ O ₃	8,76	12,09	8,90	4,17	19,72	8,95
V ₂ O ₃	0,04	0,04	n.d.	0,12	0,03	n.d.
Cr ₂ O ₃	0,06	1,66	0,09	0,84	0,04	0,14
Fe ₂ O ₃ [†]	17,4	8,79	17,00	13,55	2,11	17,05
FeO [†]	0,30			1,12		
MnO	0,04	0,05	0,09	0,06	0,09	n.d.
MgO	0,42	1,17	0,54	2,00	0,78	1,00
CaO	33,75	34,64	33,99	32,79	37,02	34,32
Na ₂ O	0,02	n.d.	0,02	n.d.	n.d.	n.d.
H ₂ O [†]					3,95	
Total	98,14	98,62	98,35	97,13	97,35	100,00
Obliczono na 8 kationów						
Ca	2,97	2,97	2,97	2,99	3,00	2,95
Mn ²⁺			0,01			
Mg	0,03	0,03	0,02	0,01		0,05
X	3	3	3	3	3	3
Ti ⁴⁺	0,05	0,27	0,09	0,55		0,10
Zr ⁴⁺		0,01		0,10		
Al	0,84	0,98	0,80	0,10	1,76	0,80
V ³⁺				0,01		
Fe ³⁺	1,07	0,53	1,03	0,87	0,12	1,03
Cr		0,10	0,01	0,06		0,01
Fe ²⁺	0,02			0,08		
Mn ²⁺					0,01	
Mg	0,02	0,11	0,07	0,23	0,09	0,06
Y	2	2	2	2	1,98	2
Si	3,00	2,83	2,96	2,68	2,54	2,96
Al		0,17	0,04	0,32		0,04
Z	3	3	3	3	2,54	3
OH					1,99	

Punkty analiz na rys. 102; * dane EDS (EDAX),
[†] obliczono na podstawie bilansu ładunku.



Rys. 104. Kolejność stref w granacie atolowym: 1–3 – kryształ centralny: 1 – andradyt, 2 – grossular, 3 – andradyt-grandyt; 4–5 – atol: 4 – hydrogrossular, 5 – hydroandradyt (andradyt). Strzałki zaznaczone linią ciągłą – zmiany ewolucyjne wewnątrz dużej strefy, strzałki zaznaczone linią przerywaną – zmiany rewolucyjne składu. Pola o podwyższonych zawartościach Fe (w granicach jednej strefy) odpowiadają strefom reakcyjnym

4. Struktura minerałów grupy wezuwianu

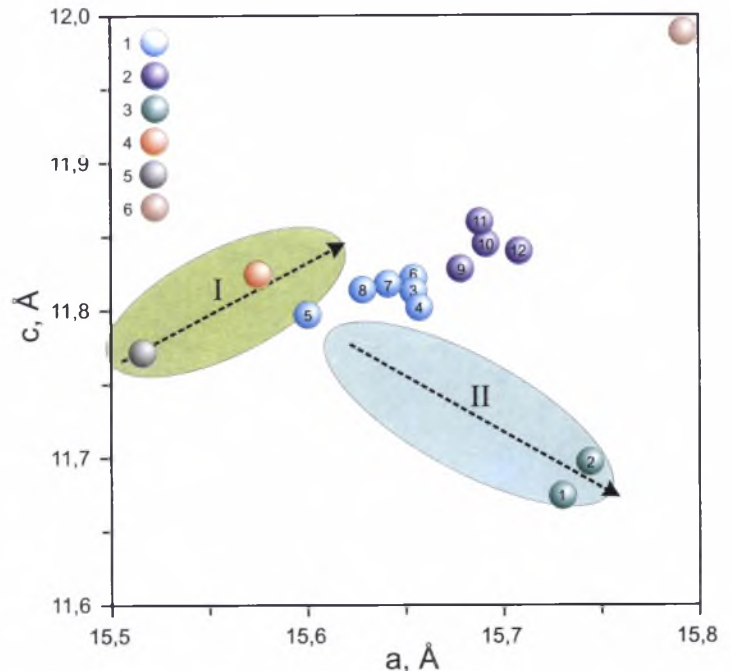
4.1. Symetria wezuwianu – wprowadzenie w problematykę

Wezuwiany ze skał achtarandytowych krystalizują w układzie tetragonalnym i różnią się od wszystkich znanych wezuwianów jednoczesnym zwiększeniem parametrów *a* oraz *c* (rys. 105, tab. 56). W wezuwianach metamiktycznych również dochodzi do zwiększenia obydwu parametrów jednocześnie, przy czym $a > 15,62 \text{ \AA}$ (Groat *et al.*, 1992a; Eby *et al.*, 1993). Natomiast wiluity ze stanowiska Wilujskiego charakteryzują się zwiększonym parametrem *a* oraz zmniejszonym parametrem *c*; taką zależność obserwuje się także w przypadku wezuwianów borowych i wiluitorów z innych lokalizacji (rys. 105, tab. 56).

Do rozwiązania struktury wybrano kryształy należące do nowego szeregu izomorficznego w grupie wezuwianu, wykazujące hydrogranatowy typ podstawień izomorficznych $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-} \rightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ i charakteryzujące się ogólnym wzorem krystallochemicznym $\text{Ca}_{19}(\text{Al,Mg,Fe})_{13}\text{B}_{0-2,5} \times [(\text{SiO}_4)_{10-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x](\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH,O,F,Cl})_{10}$ [hipotetyczny skrajny człon szeregu – „hydrowezuwian”, przy $x = 10$ (Galuskin *et al.*, 2002)]. Zawartość molekuly „hydrowezuwianowej” $\text{Ca}_{19}(\text{Al,Mg,Fe})_{13}\text{B}_{0-2,5}(\text{H}_4\text{O}_4)_{10} \times (\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH,O,F,Cl})_{10}$ w wezuwianie z Wiluja osiąga 30% (przy $\text{Si} \sim 15 \text{ apfu}$) (tab. 51, Galuskin *et al.*, 2003a).

W niniejszej pracy po raz pierwszy zaprezentowano rezultaty badań strukturalnych monokryształów Si-deficytowych borowych wezuwianów o wysokiej zawartości defektów hydrogranatowych z $x > 1,5$ i $\text{Si} < 16,5 \text{ apfu}$ oraz wezuwianów borowych o niskiej zawartości defektów hydrogranatowych z $x < 0,5$ i $\text{Si} > 17,5 \text{ apfu}$ (tab. 57).

Strukturę wiluitu wcześniej rozwiązali L.A. Groat i współautorzy (Groat *et al.*, 1994, 1996); rozwiązanie to posłużyło za podstawę wyróżnienia wiluitu jako samodzielnego gatunku



Rys. 105. Dwa podstawowe trendy zmian parametrów komórek elementarnych minerałów grupy wezuwianu:

I – trend i pole wezuwianów nie zawierających boru (Groat *et al.*, 1992; Ohkawa *et al.*, 1992; Ohkawa, 1994; Pavese *et al.*, 1998; Galuskin *et al.*, 2003b i in.), II – trend i pole wezuwianów borowych oraz wiluitorów (Groat *et al.*, 1992; Ohkawa, 1994); 1–3 – minerały grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego (1–12 – numery w tab. 56): 1 – wezuwiany borowe z hydrogranatowym typem izomorfizmu $< 5\%$, 2 – Si-deficytowe wezuwiany z hydrogranatowym typem podstawień $> 15\%$, 3 – wiluity; 4 – manganwezuwian (Armbruster *et al.*, 2002); 5 – fluorwezuwian (Britvin *et al.*, 2003); 6 – wezuwian metamiktyczny (Groat *et al.*, 1992; Eby *et al.*, 1993)

mineralnego izostrukturalnego z wezuwianem (Groat *et al.*, 1998, 2000; Galuskin, Galuskina, 2000). Nasze ostatnie badania wykazały, że w rozwiązaniu struktury wiluitu dopuszczono się niedokładności; „poprawiona” struktura wiluitu oraz jego wzór krystallochemiczny zostaną zaprezentowane w odrębnym artykule (Armbruster *et al.*, w przygotowaniu). Zaznaczę tylko, że podczas rozwiązywania struktury L.A. Groat i współautorzy (Groat *et al.*, 1996, 1998) popełnili kilka błędów: 1) we wzorze krystallochemicznym zgubiono jeden tlen, pojawiający się w wyniku podstawienia jednego $O(10)$ przez dwa $O(12)$ według schematu: $2O(10)^{2-} + H(2)^+ = 2O(12)^{2-} + O(10)^{2-} + T(2)^{3+}$; 2) nie stwierdzono Fe^{3+} w pozycjach *T*-typu; 3) nie uwzględniono izomorfizmu B i Si w tetraedrach $Z(1)$ i $Z(2)$.

Tabela 56. Rezultaty badań strukturalnych minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego

Minerał	Numer próbki	Kryształ { }, sektor < >	dyfraktometr	Symetria	B ₂ O ₃ %	a,b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
1. wiluit, kryształ [▲]	Я-8/99/5b	{100}+{001}, <100>	EN	<i>P4/nnc</i>	4,9	15,730(2)	11,674(2)	2888,6(6)
2. wiluit, kryształ [▲]	Я-8/99/5b	{100}+{001}, <001>	EN	<i>P4/nnc</i>	4,7	15,744(1)	11,697(1)	2899,3(4)
3. wezuwian, obwódka na wiluicie [▲]	Я-8/99/5b/d	{100}+{001}, <110>	EN	<i>P4nc</i>	2	15,654(2)	11,816(1)	2895,4(5)
4. wezuwian, obwódka na wiluicie [▲]	Я-/99/5b/b	{100}+{001}, <110>	EN	<i>P4nc</i>	1,6	15,657(1)	11,802(2)	2893,0(5)
5. wezuwian, kryształ < 50 μm [▲]	1/01/10j	{100}+{110}+{001}	EN	<i>P4nc+P4/n</i>	~1	15,600(1)	11,797(2)	2871,1(6)
6. wezuwian, kryształ < 50 μm *	1/01/7-703	{100}+{110}+{001}	BP	<i>P4nc lub P4/nnc</i>	~1-1,5	15,654(1)	11,822(1)	2897,0(6)
7. wezuwian, kryształ < 50 μm *	1/01/7-704	{100}+{110}+{001}	BP	<i>P4nc</i>	~1-1,5	15,641(1)	11,818(1)	2891,2(4)
8. wezuwian, obwódka na wiluicie [▲]	40/00/1-1	{100}+{001}, <101>	BP	<i>P4/nnc</i>	>>1	15,628(2)	11,814(2)	2885,4(6)
9. Si-deficytowy wezuwian < 50 μm *	GB6709	{100}+{110}+{001}	BP	<i>P4/nnc</i>	1	15,678(2)	11,828(2)	2907,3(6)
10. Si-deficytowy wezuwian < 50 μm *	GB67-2	{100}+{110}+{001}	NK	<i>P4/nnc</i>	1	15,691(1)	11,845(1)	2916,3(6)
11. Si-deficytowy wezuwian	PINAC	{001}+{100}	PH	<i>P4/nnc</i>	~1-1,5	15,688(3)	11,860(3)	2918,9(5)
12. Si-deficytowy wezuwian	BIPIR	{101}+{100}	PH	<i>P4/nnc</i>	~2	15,708(4)	11,840(4)	2921,4(7)

* kryształy, dla których udokładniono strukturę i rezultaty udokładnienia są prezentowane w niniejszej pracy; [▲] kryształy, których struktura będzie udokładniona w ramach dwóch projektów badawczych: „Projekt wiluitalowy” (Armbuster *et al.*, w przygotowaniu) oraz „Struktura minerałów szeregu wezuwian – wiluit – „hydrowezuwian” ze stanowiska Wilujskiego” (Galuskina *et al.*, w przygotowaniu); EN – Enraf-Nonius CAD4 (Bern), BP – Bruker PLATFORM (SMART) CCD (Bern), NK – Nonius Kappa CCD (Kraków), PH – Philips PW3710, proszkowy (Kraków); Я-8/99/5 – „Dajka”; 1/01/7, 1/01/10 – „Brzeg achtarandytowy”; GB6709, GB67-2, PINAC, BIPIR – „Brzeg grossularowy”; 40/00/1 – „Kosa”.

Tabela 57. Dane eksperymentalne dla udoładnienia struktury wezuwianów znad rzeki Wiluj

	GB67-2	GB6709	704	703
a [Å]	15,691(1)	15,678(1)	15,641(1)	15,655(1)
c [Å]	11,845(1)	11,828(1)	11,818(1)	11,822(1)
V[Å ³]	2916,3(1)	2907,3(3)	2891,2(3)	2897,0(3)
Rozmiar kryształu [mm]	0,22 × 0,15	0,18 × 0,11	0,17 × 0,12	0,22 × 0,13
Grupa przestrzenna	<i>P4/nnc</i>	<i>P4/nnc</i>	<i>P4nc</i>	<i>P4nc</i>
Dyfraktometr	Nonius Kappa CCD	Bruker SMART CCD		
Promieniowanie	MoK δ (0,71073Å)			
Zakres <i>hkl</i>	0 ≤ <i>h</i> ≤ 23	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 19
	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-19 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 6
Górny limit 2 θ	65,02	55,94	55,87	55,81
Ogólna ilość refleksów	6121	15057	15031	15181
Refleksy niezależne	1672	1717	3055	2435
Refleksy > 4 δ (<i>F</i>)	1556	1175	2521	1822
Ilość parametrów	159	168	169	167
<i>R</i> _{int}	0,0364	0,0777	0,0260	0,0493
<i>R</i> _{δ}	0,0386	0,0547	0,0287	0,0462
GooF	1,285	1,036	1,672	1,344
<i>R</i> ₁ , <i>F</i> _o > 4 δ (<i>F</i>)	0,0636	0,0370	0,0377	0,0409
<i>R</i> _{all}	0,0704	0,0639	0,0510	0,0679
w <i>R</i> ₂ (przy <i>F</i> ²)	0,1493	0,0928	0,0766	0,0738

Kryształy wysokouwodnionego Si-deficytowego wezuwianu ze skał rodingitoidowych znad rzeki Wiluj to takie formy rozszczerzone, jak: sferolity, formy snopkowe oraz kryształy mozaikowe (rys. 84, 87, 88, Galuskin *et al.*, 2002, 2003a). Podczas rozwiązywania struktury Si-deficytowego wezuwianu podstawowym problemem było wyodrębnienie fragmentu monokrystalicznego. Sprawdzono ponad dziesięć kryształów i monokrystalicznych fragmentów sferolitów, które zostały wybrane za pomocą analitycznego mikroskopu skaningowego Philips XL 30 z kilkuset ziaren Si-deficytowego wezuwianu. Większość kryształów nie miała obrazu dyfrakcji monokryształu. Zdołano otrzymać dyfraktogramy monokrystaliczne tylko dla dwóch kryształów Si-deficytowego wezuwianu z próbki GB67: kryształy z numerami GB6709 i GB67-2 (rys. 90, tab. 50, 57).

Rozwiązano także strukturę dwóch fragmentów kryształów B-wezuwianu (próbki 703, 704), wyseparowanych z powierzchni płytkowych pseudomorfoz grossularowych z kalcytowych rodingitoidów achtarandytowych pochodzących z odsłonięcia „Brzeg achtarandytowy” (rys. 74c, 77a–d), w których podstawienia typu hydrogranatowego nie przekraczały 5% (tab. 44, an. 10, 11; tab. 56, 57).

Znane są dwie formy strukturalne wezuwianu tetragonalnego: wysokosymetryczny (wysoki) oraz niskosymetryczny (niski), których wyodrębnienie określa się na podstawie rozmiarów

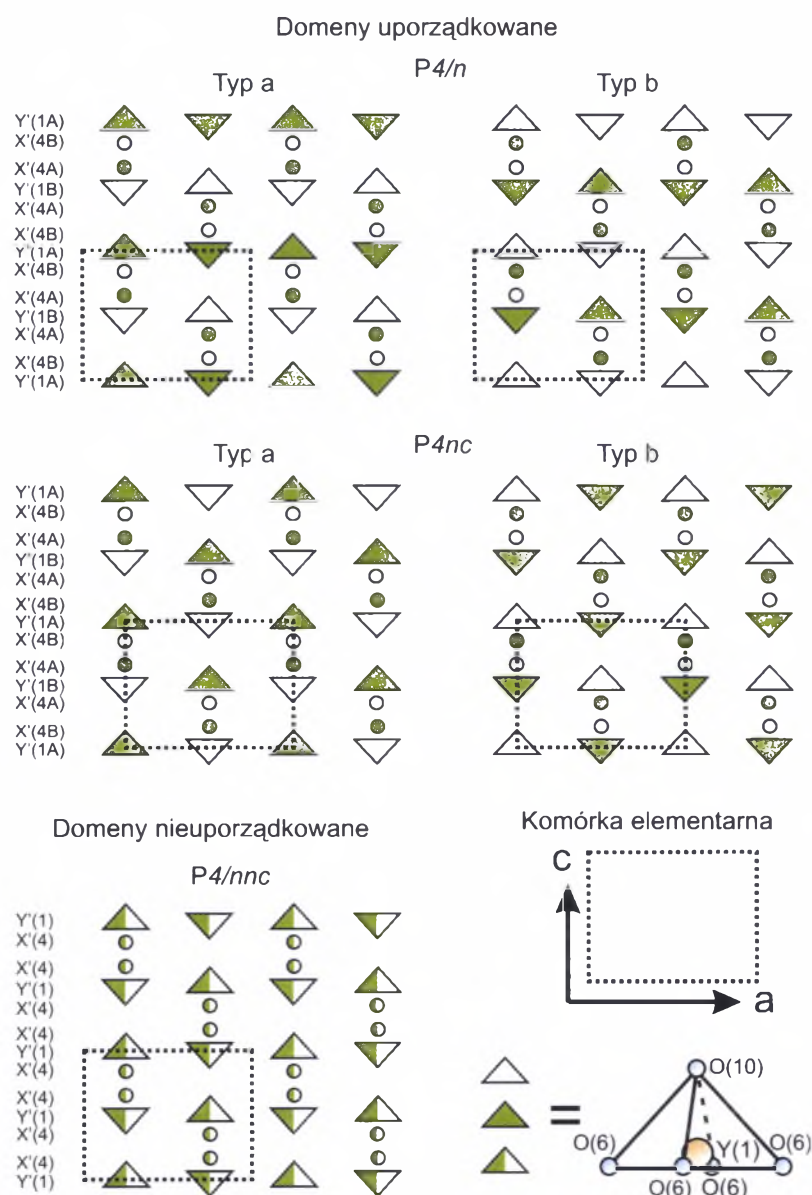
uporządkowanych domen (Allen, Burnham, 1992). Wysoki (wysokotemperaturowy) wezuwian tworzy się w skarnach (>> 350–400°C), natomiast niski (niskotemperaturowy) wezuwian jest charakterystyczny dla rodingitów oraz niskotemperaturowych żył (< 300–350°C). W komórce elementarnej wezuwianu znajduje się ponad 256 atomów, z których tylko 4, zajmujące połowę z 8 pozycji kanałowych, określają jego symetrię. Jak podkreślali F.M. Allen i C.W. Burnham (Allen, Burnham, 1992), tylko specjalna metodyka badań strukturalnych wezuwianów pozwala na prawidłowe ustalenie jego symetrii. Taką metodykę opracowali T. Armbruster i E. Gnos (Armbruster, Gnos, 2000a, c), którzy korzystając ze współczesnego oprogramowania do udoładnienia struktur minerałów zaproponowali szereg kryteriów skutecznego ustalenia symetrii wezuwianu. Wezuwiany tetragonalne to swoiste politypy „sworzeniowe” (*rod-polytype*), których symetrię określa się na podstawie charakteru uporządkowania „sworzni strukturalnych” rozmieszczonych wzdłuż 4-krotnych osi, w kanałach struktury o ogólnej symetrii *P4/nnc* (Armbruster, Gnos, 2000c). Na poziomie komórki elementarnej są możliwe tylko dwa schematy uporządkowania kation-wakancja w pozycjach kanałowych *Y*'(1) i *X*'(4), co prowadzi do powstania dwóch możliwych grup przestrzennych: *P4/n* oraz *P4nc* (rys. 106, Allen, Burnham, 1992; Groat *et al.*, 1993; Armbruster, Gnos, 2000b, c). Grupę przestrzenną *P4/nnc*

wysokiego wezuwianu określają znikomo małe rozmiary domen i ich nieuporządkowanie dalekiego zasięgu. W niskim wezuwianie uporządkowanie dalekiego zasięgu domen „sworzeniowych” powoduje obniżenie jego symetrii (rys. 106, Giuseppetti, Mazzi, 1983; Fitzgerald *et al.* 1986; Allen, Burnham, 1992; Pavese *et al.* 1998; Armbruster, Gnos, 2000b, c). Subgrupami grupy przestrzennej $P4/nnc$, powstającymi w wyniku uporządkowania dalekiego zasięgu, są $P4/n$ (centrowana) oraz $P4nc$ (acentryczna) (rys. 106). Jeżeli w niskim wezuwianie zawartość domen o różnym typie uporządkowania bliskiego zasięgu jest podobna, to ogólna struktura będzie wykazywała pseudosymetrię $P4/nnc$ (Giuseppetti, Mazzi, 1983; Allen, Burnham, 1992; Ohkawa,

1994). Natomiast jeżeli kryształ niskiego wezuwianu zawiera uporządkowane domeny $P4/n$ i $P4nc$ w nierównych ilościach, to jego ogólny obraz dyfrakcyjny będzie wskazywał na symetrię $P4$ (Ohkawa, 1994). Jednak na poziomie komórki elementarnej symetria $P4$ nie może być zrealizowana. Z tego względu podczas rozwiązywania struktury niskiego wezuwianu wybieramy model o symetrii przestrzennej odpowiadającej przeważającemu typowi domen $P4/n$ lub $P4nc$ (Ohkawa, 1994; Armbruster, Gnos, 2000a–c). Wezuwiany o symetrii $P4/n$ często wykazują zbliżnienia według (110) (Armbruster, Gnos, 2000a, b).

Odchylenia od symetrii $P4/nnc$ są rozpatrywane na podstawie pojawienia się dodatkowych (pasożytniczych) refleksów ślizgowych na dyfraktoqramach monokrystalicznych lub wtedy, gdy ma miejsce słaby efekt piezoelektryczny SHG (*second harmonic generation*) (Arem, Burnham, 1969; Giuseppetti, Mazzi, 1983; Fitzgerald *et al.*, 1986; Allen, Burnham, 1992; Groat *et al.*, 1993). Wyróżnia się trzy typy dodatkowych refleksów ślizgowych: 1) $hk0$, gdy $h + k = 2n + 1$; 2) $0kl$, gdy $k + l = 2n + 1$; 3) hhl , gdy $l = 2n + 1$. Pojawienie się 1 typu refleksów wyklucza grupy przestrzenne $P4/n$ lub $P4/nnc$ oraz wskazuje na grupę $P4nc$. Obserwacje refleksów 2. i 3. typu wykluczają grupy $P4/nnc$ i $P4nc$, a odpowiadają grupie $P4/n$. Efekt piezoelektryczny może pojawić się tylko w acentrycznej grupie $P4nc$ (Armbruster, Gnos, 2000a).

Badania na elektronowym mikroskopie transmisyjnym wskazują, że niektóre wezuwiany nie są tetragonalne, lecz jednoskośne o symetrii $P2/n$, co jest związane z rozwojem bliźniaków pseudomerohedralnych (Veblen, Wiechmann, 1991). Nietetragonalne wezuwiany wykazują anomalne cechy optyczne potwierdzone obecnością trójskośnych sektorów w kryształach wezuwianu (Tanaka *et al.*, 2002). Powstanie nietetragonalnych wezuwianów tłumaczy się przejściami ferroelastycznymi (lub pseudoferroelastycznymi) pomiędzy fazami: wysokotemperaturową $P4/nnc$ i niskotemperaturową $P2/n$ lub Pn (Groat *et al.*, 1995b).



Rys. 106. Schemat pokazujący, jak uporządkowanie dalekiego zasięgu domen, o uporządkowaniu „sworzeniowym” kationów po pozycjach kanałowych X' i Y' , doprowadza do obniżenia symetrii wezuwianów nieuporządkowanych $P4/nnc$ do symetrii $P4/n$ i $P4nc$

4.2. Badania monokryształów

Obrazy dyfrakcyjne kryształów GB6709 oraz 703, 704 otrzymano na monokrystalicznym dyfraktometrze Bruker PLATFORM z detektorem SMART 1K CCD (Bern), natomiast kryształ GB67-2 zmierzono na dyfraktometrze Nonius Kappa CCD (Kraków). Trójwymiarowe dane otrzymano, stosując MoK α promieniowania rentgenowskiego (monochromator grafitowy). Redukcję danych dla kryształów GB6709, 703, 704 przeprowadzono, korzystając z programu Bruker SAINT; korekcja absorpcji oparta na intensywnościach refleksów ekwiwalentnych została przeprowadzona z zastosowaniem programu XPREP, a podczas korekcji danych uwzględniono efekty: polaryzacji, Lorenza oraz tła. W trakcie badań kryształu GB67-2 korzystano z analogicznych programów i procedur pakietu Nonius (Enraf Nonius, 1983). Programów systemu Bruker SHELXTL ver. 5.1 (GB6709, 703, 704) oraz SHELXL-97 i SHELXL-97 (GB67-2) użyto w celu ustalenia symetrii i udokładnienia struktury Si-deficytowego wezuwianu (Sheldrick, 1997). Szczegóły eksperymentu przedstawiono w tab. 57.

Pomiary kryształów prowadzono w czasie 60–100 s w jednej pozycji CCD detektora. W takich warunkach otrzymano dobrej jakości dane dyfrakcyjne dla wezuwianu borowego. Pozwoliło to na przeprowadzenie testów symetrii oraz rozwiązanie struktury w najbardziej prawdopodobnym modelu z symetrią $P4nc$ (tab. 57).

W przypadku Si-deficytowego wezuwianu (GB67-2) odnotowano dużą liczbę refleksów dodatkowych. Aparatura pomiarowa (Nonius Kappa CCD, Kraków) nie rejestrowała refleksów o najwyższych intensywnościach [np. (004)] ze względu na właściwości oprogramowania, które spowodowały uznanie powyższych refleksów za anomalne (tak zwane promieniowanie kosmiczne; Stadnicka, 2001, informacja ustna). Analiza dodatkowych refleksów ślizgowych obecnych na dyfraktogramie oraz test symetrii Si-deficytowego wezuwianu świadczyły o odchyleniu od symetrii $P4/nnc$, a jako najbardziej prawdopodobną symetrię wskazywały $P4$. W wyniku uporządkowania kationów w pozycjach kanałowych $X'(4)$ i $Y'(1)$ w wezuwianie niskotemperaturowym, na poziomie komórki elementarnej, mogą być tylko dwie grupy przestrzenne $P4/n$ i $P4nc$ (Ohkawa, 1994). Z tego względu przyjęto model $P4/n : P4nc = 1:1$, w przypadku którego struktura miała ogólną pseudosymetrię $P4/nnc$.

Dla grupy przestrzennej $P4/nnc$ rozwiązana struktura charakteryzuje się kiepskim faktorem $R_1 = 0,0636$ (tab. 57). W rezultacie podjęcia próby rozwiązania struktury dla najbardziej prawdopodobnej symetrii $P4/n$ otrzymano faktor $R_1 \approx 0,08$.

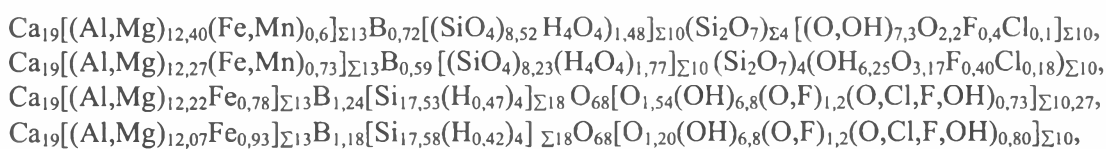
Podczas rozwiązywania struktury Si-deficytowego wezuwianu czas pomiaru w jednej pozycji CCD detektora zmniejszono do 10 s (GB6709), co dało pozytywny rezultat. Dyfraktogram monokrystaliczny charakteryzował się obecnością tylko silnych refleksów odpowiadających symetrii $P4/nnc$. Po udokładnieniu struktury uzyskano model z dobrym faktorem $R_1 = 0,037\%$ (tab. 57). Symetria tego kryształu prawdopodobnie odpowiada symetrii $P4nc$ (Armbruster, 2002, informacja ustna), jednak nie zaobserwowano dodatkowych refleksów dla $P4/nnc$, dlatego strukturę rozwiązano w ramach modelu z symetrią $P4/nnc$. Z uwagi na brak Fe w pozycjach oktaedrycznych $Y(3)$ w kryształ GB6709 [nieduże zawartości Fe odnotowano tylko w pozycji piramidalnej $Y'(1)$] nie można było rozwiązać struktury w niższej symetrii, ponieważ prowadziło to do dużej liczby korelacji (Armbruster, 2003, informacja ustna). Swoją wkład w podwyższenie symetrii Si-deficytowego wezuwianu ma Cl, którego obecność powoduje nieuporządkowanie w otoczeniu pozycji $O(10)$, będące efektem dużej różnicy promieni jonowych O i Cl. Prawidłowość wyboru modelu strukturalnego w sposób pośredni potwierdza charakter widm FTIR i Ramana Si-deficytowego wezuwianu w zakresie 400–1100 cm^{-1} , gdzie główne pasma są określane przez drgania atomów w grupach Si-O (Si-tetraedrach). Widma FTIR i ramanowskie Si-deficytowego wezuwianu znacznie różnią się od widm wezuwianu niskiego z rodingitów i są podobne do widm nieuporządkowanych wezuwianów wysokotemperaturowych (Paluszkiewicz, Żabiński, 2002; Куражковская, Боровикова, 2003; Куражковская и др., 2003). Obsadzenie pozycji dla wszystkich rozwiązanych struktur wezuwianów przeprowadzono na podstawie danych analiz mikrosondowych oraz ustalonej eksperymentalnie gęstości elektronowej. Wyniki badań strukturalnych kryształów: GB67-2, GB6709, 704 i 703, zostały przytoczone w następujących tabelach: 1) koordynaty atomów, obsadzenie pozycji i parametry izotropowe U_{eq} – tab. 58a–d; 2) anizotropowe parametry termiczne – tab. 59a–d; 3) wybrane odległości międzyatomowe – tab. 60a, b.

4.3. Struktura wezuwianów ze stanowiska Wilujskiego

Zbadane wezuwiany wykazują przynależność do dwóch różnych grup przestrzennych: $P4/nnc$ (Si-deficytowy wezuwian – GB67-2, GB6709) i $P4nc$ (wezuwian borowy – 703, 704). Ich symetrię określa się głównie na podstawie charakteru uporządkowania w pozycjach kationowych X' i Y' , które znajdują się w kanałach struktury, wzdłuż 4-krotnych osi symetrii (rys. 107, 108).

Model $P4nc$ zakłada, że wezuwian jest zbudowany z uporządkowanych domen, w których przeważa polarne uporządkowanie w obsadzonych w połowie pozycjach kanałowych $X'(4)$ i $Y'(1)$ (rys. 106, Armbuster, Gnos, 2000a, c). Istnieją tylko dwie możliwości polarnego uporządkowania kationów, w kolejności: $X'(4a)-Y'(1a)-X'(4a)-Y'(1a)$ (A-typ) oraz $X'(4b)-Y'(1b)-X'(4b)-Y'(1b)$ (B-typ) (rys. 106, 108). Dla wezuwianu borowego ustalono następujący stosunek domen $P4nc$ z uporządkowaniem A- i B-typów: $A : B = 0,76 : 0,24$ (703) oraz $0,72 : 0,28$ (704). Stosunek $A : B$ określono na podstawie obsadzenia pozycji $X'(4a)$ i $X'(4b)$. Pozycje $Y'(1a)$ i $Y'(1b)$ obsadzono, korzystając z przytoczonych wyżej danych i po uwzględnieniu obserwowanej gęstości elektronowej, ale bez podziału mających bliską gęstość elektronową par: Mg i Al, Fe i Mn. Jeżeli wykluczyć pozycje kanałowe $X'(4)$ i $Y'(1)$, to struktura tego wezuwianu będzie wykazywać symetrię $P4/nnc$ (tab. 58c, d).

Porównanie wzorów krystalochemicznych otrzymanych w wyniku udokładnienia struktur wezuwianów, odpowiednio GB67-2, GB6709, 704, 703:



dowodzi, że skład kationowy w pozycjach X' -typu i Y' -typu jest podobny. W pozycjach X' znajduje się tylko Ca, a w pozycjach $Y(2)$ – Al (tab. 58a–d). Pozycja $Y'(1)$ jest obsadzona przez Fe i Al (Mg), przy czym w Si-deficytowym wezuwianie przeważa Fe, natomiast w B-wezuwianie – Al (Mg) (tab. 58a–d). Odległości $Y'(1)-\text{O} = 2,11\text{--}2,12 \text{ \AA}$ w Si-deficytowym wezuwianie są większe w porównaniu z odległościami $Y'(1)-\text{O} = 2,06\text{--}2,08 \text{ \AA}$ w wezuwianach $P4/nnc$, w których pozycja $Y'(1)$ jest obsadzona przez Fe (Galuskina *et al.*, 2003b), co może wskazywać, jak znaczną rolę w tej pozycji odgrywa Mg (tab. 60a).

W przypadku wezuwianu borowego $P4nc$ odległości $Y'(1a)-\text{O}(10a) = 2,04\text{--}2,05 \text{ \AA}$ są zna-

cznie mniejsze od $Y'(1b)-\text{O}(10b) = 2,10\text{--}2,13 \text{ \AA}$ (tab. 60b). Wartości te są określane stopniem obsadzenia tej pozycji – im więcej wakancji w $Y'(1)$, tym dłuższe wiązania $Y'(1)-\text{O}(10)$ (rys. 108).

W pozycjach $Y(3)$, według danych określania gęstości elektronowej, znajduje się Al z niedużą domieszką Fe, jednak dane analizy mikrosondowej i zwiększone odległości $Y(3)-\text{O}$ (tab. 60a, b) wskazują, że pozycja ta w znacznej mierze ($\sim 3 \text{ apfu}$) jest obsadzona przez Mg. Pozycje tetraedryczne Z -typu są obsadzone przez Si: pozycja $Z(3)$ (diortogrupy) – w całości, w pozycjach $Z(1,2)$ (ortogrupy) odnotowano wakancje (tab. 58a–b). Maksymalną liczbę wakancji ($\approx 25\%$) zaobserwowano w Si-deficytowym wezuwianie (GB6709) w pozycji $Z(1)$ (tab. 58b).

Pozycje $T(1)$ i $T(2)$ są częściowo obsadzone przez B. Charakterystyczne dla wiluitu jest pojawienie się dodatkowych pozycji $O(12)$ oraz przesunięcie pozycji $O(7)$ koordynujących bor (Groat *et al.*, 1994b, 1996; Okawa, 1994). W przypadku Si-deficytowego wezuwianu nie wykryto tych zjawisk z uwagi na niską jakość dyfraktogramów oraz małą zawartość B (tab. 58a, b).

Po raz pierwszy dla niskosymetrycznego wezuwianu $P4nc$ zdołano ustalić położenie dodatkowych tlenów $O(12)$ zastępujących $O(10b)$ i koordynujących pozycję $T(2)$, a także charakter przesunięcia $O(7a)$ i $O(7b)$, które razem z dwoma $O(11)$ koordynują pozycję $T(1)$ (rys. 108, 109, tab. 58c). Symetria określa powstanie czterech pozycji $O(12)$ znajdujących się w narożach kwadratu, z których tylko dwie występujące na przekątnych, naprzeciwko siebie, mogą być obsadzone przez O, co zapewnia trójkątną koordyna-

cję B w pozycji $T(2)$ (rys. 108). W ten sposób pojawia się odmiana „sworzeniowego” uporządkowania A-typu, której udział w kryształach 704 wynosi 26,9%. Inna odmiana uporządkowania A-typu (45,5%) może mieć wodór w $H(2)$ lub wakancję pomiędzy pozycjami $O(10a)$ i $O(10b)$ (rys. 108). Z powodu małej zawartości H w $H(2)$ na podstawie danych eksperymentalnych nie zdołano ustalić jego położenia.

Pozycja $T(1)$ znajduje się w koordynacji 4 w tetraedrze, w którego narożach znajdują się $O(7a)$ i $O(7b)$ oraz $O(11a)$ i $O(11b)$. Gdy pozycja $T(1)$ nie jest obsadzona, pozycje $H(1a)$ i $H(1b)$ zwykle są zajęte przez H, który uczestniczy w tworzeniu słabych wiązań wodorowych $O(11)H(1)\cdots O(7)$ (rys. 109).

Tabela 58a. Koordynaty, obsadzenie pozycji i U_{eq} (z odchyleniem standardowym w nawiasach) dla Si-deficytowego wezuwianu GB67-2

Atom	Obsadzenie		x/a	y/b	z/c	U_{eq}
	Pozycja	$apfu$				
X(1)	1	2Ca	-0,25	0,25	0,25	0,01674(37)
X(2)	1	8Ca	-0,18894(6)	0,04445(6)	0,37818(9)	0,01614(26)
X(3)	1	8Ca	-0,09938(8)	-0,18017(8)	0,89213(13)	0,02882(34)
X'(4)	0,5	Ca	-0,25	-0,25	0,14803(34)	0,01704(67)
Y'(1)	0,5	<u>0,6Fe+0,4Al</u>	-0,25	-0,25	0,04316(47)	0,02938(93)
Y(2)	1	4Al	0	0	0	0,01509(41)
Y(3)	1	8Al	-0,11246(9)	0,12013(9)	0,12630(13)	0,01506(32)
Z(1)	0,820(20)	1,64Si	-0,25	0,25	0	0,0139(11)
Z(2)	0,860(12)	6,88Si	-0,18043(9)	0,04197(9)	0,87193(13)	0,01336(54)
Z(3)	1	8Si	-0,08416(9)	-0,15052(9)	0,36439(11)	0,01533(31)
O(1)	1		-0,22013(24)	0,17061(25)	0,08742(35)	0,01960(72)
O(2)	1		-0,11828(24)	0,15958(24)	0,27885(32)	0,01884(69)
O(3)	1		-0,04860(25)	0,22158(26)	0,07532(33)	0,01974(70)
O(4)	1		-0,06314(24)	0,10587(24)	0,47170(31)	0,0174(65)
O(5)	1		-0,17054(24)	0,01274(24)	0,17851(33)	0,01847(68)
O(6)	1		-0,12023(28)	-0,27419(27)	0,05724(36)	0,02370(78)
O(7)	1		0,05497(30)	0,17258(31)	0,32330(41)	0,0288(86)
O(8)	1		-0,06073(23)	-0,09185(23)	0,06849(33)	0,01775(66)
O(9)	1		-0,14637(24)	-0,14637(24)	0,25	0,01896(92)
O(10)	1	<u>1,24O+0,26O*+0,4F+0,1Cl</u>	-0,25	-0,25	0,8555(12)	0,0422(97)
O(11)	1	0,96O+7,04O*	-0,00354(25)	0,06172(26)	0,13818(33)	0,02038(71)
T(1)	0,12	0,48B	0,0547(54)	0,0547(54)	0,25	0,042(20)*
T(2)	0,24	0,24B	0,25	0,25	0,25	0,037(19)*

Strukturę udokładniono dla wezuwianu o wzorze krystalochemicznym: $Ca_{19}[(Al,Mg)_{12,4}(Fe,Mn)_{0,6}]_{\Sigma 13} \times B_{0,72}[(SiO_4)_{8,52}(H_4O_4)_{1,48}]_{\Sigma 10}(Si_2O_7)_{\Sigma 4}[O_{2,2}F_{0,4}Cl_{0,1}(O,OH)_{7,3}]_{\Sigma 10}$; z powodu bliskiej gęstości elektronowej pary Fe i Mn, Al i Mg nie są rozdzielone; O* = O + OH, * podczas procedury udokładnienia struktury pozycję przyjmowano jako izotropową; podkreślone wartości – fiksacja danych w trakcie doprawiania modelu.

Tabela 58b. Koordynaty, obsadzenie pozycji i U_{eq} (z odchyleniem standardowym w nawiasach) dla pinakoidalnego kryształu Si-deficytowego wezuwianu GB6709

Atom	Obsadzenie		x/a	y/b	z/c	U_{eq}
	Pozycja	$apfu$				
X(1)	1	2Ca	0,75	0,25	0,75	0,01807(38)
X(2)	1	8Ca	0,68891(5)	0,04439(5)	0,87814(7)	0,01699(22)
X(3)	1	8Ca	0,40049(6)	0,18009(6)	0,60724(8)	0,02965(26)
X'(4)	0,5	Ca	0,75	-0,25	0,85351(28)	0,0169(72)
Y'(1)		0,527(10)Fe+0,473(10)Al	0,75	-0,25	0,95483(35)	0,0317(14)
Y(2)		4Al	0,5	0	0,5	0,01617(36)
Y(3)		7,8Al+0,2Fe	0,61234(7)	0,38005(7)	0,87360(10)	0,01545(28)
Z(1)	0,748(8)	1,495(17) (+2,02H ⁺)	0,75	0,25	1	0,01093(92)
Z(2)	0,842(4)	6,738(32) (+5,048H ⁺)	0,54229(8)	0,18060(8)	0,87209(10)	0,01283(43)
Z(3)	1	8	0,65065(7)	-0,08408(8)	0,63561(9)	0,01705(27)
O(1)			0,72007(17)	0,32942(16)	0,91234(23)	0,02004(64)
O(2)			0,61819(17)	0,15945(17)	0,77901(22)	0,01998(65)
O(3)			0,54820(17)	0,27829(17)	0,92458(23)	0,02002(64)
O(4)			0,56310(17)	0,10551(17)	0,97153(21)	0,01973(64)
O(5)			0,67020(16)	0,01257(17)	0,67890(22)	0,01902(64)
O(6)			0,72558(18)	-0,12034(18)	0,55705(22)	0,02455(71)
O(7)			0,44543(20)	0,17227(20)	0,82196(28)	0,03679(85)
O(8)			0,59180(16)	-0,06063(16)	0,93132(22)	0,01796(64)
O(9)			0,64567(17)	-0,14567(17)	0,75	0,02038(88)
O(10)	1	1,82(4)O*+0,18Cl	0,25	0,25	0,64874(70)	0,0672(34)
O(11)	1	8O**	0,43760(18)	-0,00323(19)	0,86201(23)	0,02173(65)
T(1)	0,066	0,33B	0,44361(687)	0,05639(687)	0,75	0,05*
T(2)	0,26	0,26B	0,25	0,25	0,75	0,05*
H(1)	0,7	5,6H	0,47021(406)	0,00636(498)	0,80982(499)	0,05*

H⁺ – teoretyczna zawartość wodoru obliczona wg schematu $Si^{4+} = 4H^+$; O* = O + OH + F; wariant obsadzenia pozycji przy F = 0,2 $apfu$ (połowa zawartości według analizy mikrosondowej) oraz B = 0,26 $apfu$ w pozycji T(2): $[0,97O + 0,65OH(2) + 0,2F + 0,18Cl]_{\Sigma 2}$; O** = O + OH + F, wariant obliczenia obsadzenia pozycji W przy F = 0,2 $apfu$ i H(1) = 5,6 $apfu$: $[2,2O + 5,6OH(1) + 0,2F]_{\Sigma 8}$. Z powodu bliskiej gęstości elektronowej pary Fe i Mn, Al i Mg nie są rozdzielone: Al = Al + Mg i Fe = Fe + Mn. Strukturę udokładniono dla wezuwianu o wzorze krystalochemicznym: $Ca_{19}[(Al,Mg)_{12,27}(Fe,Mn)_{0,73}]_{\Sigma 13}B_{0,59}[(SiO_4)_{8,23}(H_4O_4)_{1,77}]_{\Sigma 10}(Si_2O_7)_4(OH_{6,25}O_{3,17}F_{0,40}Cl_{0,18})_{\Sigma 10}$. Wzór krystalochemiczny obliczony na podstawie 8 analiz mikrosondowych dla analogicznego kryształu: $Ca_{19}[Al_{9,11}Mg_{3,22}Fe_{0,58} \times Mn_{0,16}Ti_{0,02}]_{\Sigma 13,09}B_{0,81}[(SiO_4)_{8,05}(H_4O_4)_{1,95}]_{\Sigma 10}(Si_2O_7)_4(OH_{7,18}O_{2,37}F_{0,36}Cl_{0,09})_{\Sigma 10}$.

Tabela 58c. Koordynaty, obsadzenie pozycji i U_{eq} (z odchyleniem standardowym w nawiasach) dla wezuwianu 704

Atom	Obsadzenie		x/a	y/b	z/c	U_{eq}
	Pozycja	$apfu$				
X(1)	1	2Ca	0,5	0	0,25	0,01356(24)
X(2a)	1	4Ca	0,43935(3)	0,20523(3)	0,12085(4)	0,01384(14)
X(2b)	1	4Ca	-0,43935(3)	0,20523(3)	-0,62085(4)	0,01384(14)
X(3a)	1	4Ca	-0,57058(3)	0,34919(4)	-0,10930(5)	0,02359(16)
X(3b)	1	4Ca	0,84919(4)	0,07058(3)	0,10930(5)	0,02359(16)
X'(4a)	0,724	0,724(5)Ca	0,5	0,5	0,35632(19)	0,01601(47)
X'(4b)	0,276	0,276(5)Ca	0,5	0,5	-0,85632(19)	0,01601(47)
Y'(1a)	0,724	0,445(4)Al+0,279Fe	0,5	0,5	0,04317(24)	0,01968(57)
Y'(1b)	0,276	0,170(4)Al+0,106Fe	0,5	0,5	-0,54317(24)	0,01968(57)
Y(2)	1	4Al	0,25	0,25	0,5	0,01276(23)
Y(3a)	1	3,804(11)Al+0,196(11)Fe	0,36244(4)	0,12922(4)	-0,62639(6)	0,01265(23)
Y(3b)	1	3,804(11)Al+0,196(11)Fe	-0,36244(4)	0,12922(4)	0,12639(6)	0,01265(23)
Z(1)	0,964	1,928(11)Si	0,5	0	0	0,01070(49)
Z(2a)	0,944	3,777(12)Si	0,56962(5)	0,20804(4)	-0,12829(6)	0,01155(27) *
Z(2b)	0,944	3,777(12)Si	-0,70804(4)	0,06962(5)	0,12829(6)	0,01155(27) *
Z(3a)	1		0,40078(4)	0,33406(5)	-0,63549(6)	0,01333(17) *
Z(3b)	1		0,33406(5)	0,40078(4)	0,13549(6)	0,01333(17) *
O(1a)	1		0,52934(11)	0,07724(10)	0,08542(15)	0,01444(39)
O(1b)	1		-0,52934(11)	0,07724(10)	-0,58542(15)	0,01444(39)
O(2a)	1		0,58964(11)	0,13176(11)	-0,21985(14)	0,01591(41)
O(2b)	1		-0,63176(11)	0,08964(11)	0,21985(14)	0,01591(41)
O(3a)	1		0,47260(11)	0,20302(11)	-0,07578(15)	0,01592(40)
O(3b)	1		-0,47260(11)	0,20302(11)	-0,42422(15)	0,01592(40)
O(4a)	1		0,68797(11)	0,14396(10)	-0,52979(14)	0,01468(39)
O(4b)	1		-0,68797(11)	0,14396(10)	0,02979(14)	0,01468(39)
O(5a)	1		-0,42132(10)	0,23713(11)	0,17851(15)	0,01629(41)
O(5b)	1		0,42132(10)	0,23713(11)	-0,67851(15)	0,01629(41)
O(6a)	1		0,52403(12)	0,37081(12)	0,05696(15)	0,02140(45)
O(6b)	1		-0,52403(12)	0,37081(12)	-0,55696(15)	0,02140(45)
O(7a)	0,758	3,031(55)	0,19412(28)	0,07421(29)	0,17669(38)	0,01756(78)
O(7b)	0,758	3,031(55)	-0,69412(28)	-0,57421(29)	-0,17669(38)	0,01756(78)
O(7a')	0,242	0,969(55)	-0,2008(11)	-0,09622(98)	-0,8107(14)	0,02*
O(7b')	0,242	0,969(55)	0,20083(11)	-0,09622(98)	0,3107(14)	0,02*
O(8a)	1		0,65799(10)	0,31077(10)	-0,56739(15)	0,01495(41)
O(8b)	1		-0,65799(10)	0,31077(10)	0,06739(15)	0,01495(41)
O(9)	1		0,39571(11)	0,39571(11)	0,25	0,01661(56)
O(10a)	1	0,6345O+0,3655O*	0	0	-0,62723(63)	0,0105(13) *
O(10b)	0,731	0,3655(11)O+0,3655O*	0	0	0,15938(88)	0,0105(13) *
O(12)	0,135	0,538(24)	0,0270(20)	-0,0709(18)	0,2142(27)	0,05*
O(11a)	1	<u>3,4O</u> +0,6O**	0,25371(12)	0,18832(11)	-0,63749(15)	0,01663(40)
O(11b)	1	<u>3,4O</u> +0,6O**	-0,25371(12)	0,18832(11)	0,13749(15)	0,01663(40)
H(1a)	0,85	<u>3,4H</u>	-0,2439(25)	0,2080(22)	0,1989(25)	0,03*
H(1b)	0,85	<u>3,4H</u>	0,2439(25)	0,2080(22)	-0,6989(25)	0,03*
T(1)	0,242	0,969(56)	-0,1919(13)	0,1919(13)	0,25	0,05*
T(2)	0,269	0,269(12)	0	0	0,2624(54)	0,05*

Al = Al + Mg, Fe = Fe + Mn, O* = O + OH + F + Cl, O** = O + F. Dla pozycji O(10a, b) podstawienie F, Cl i OH zamiast O jest możliwe tylko w połowie pozycji, które nie uczestniczą w koordynowaniu B; * pozycje udokładnione izotropowo lub z fiksacją U_{eq} . Podkreślono zawartości atomów zamrożone przy udokładnieniu struktury. Strukturę udokładniono dla wezuwianu o wzorze krystalochemicznym: $Ca_{19}[(Al,Mg)_{12,22}Fe_{0,78}]_{\Sigma 13}B_{1,24}[Si_{17,53}(H_{0,47})_4]_{\Sigma 18}O_{68}[O_{1,54}(OH)_{6,8}(O,F)_{1,2}(O,Cl,F,OH)_{0,73}]_{\Sigma 10,2}$.

Tabela 58d. Koordynaty, obsadzenie pozycji i U_{eq} (z odchyleniem standardowym w nawiasach) dla kryształu wezuwianu 703

Atom	Obsadzenie		x/a	y/b	z/a	U_{eq}
	Pozycja	$apfu$				
X(1)	0,5	2Ca	0,5	0	0,25	0,01417(31)
X(2a)	1	4Ca	0,43938(4)	0,20517(4)	0,12075(6)	0,01399(17)
X(2b)	1	4Ca	-0,43938(4)	0,20517(4)	-0,62075(6)	0,01399(17)
X(3a)	1	4Ca	-0,57055(4)	0,34934(4)	-0,10946(7)	0,02392(17)
X(3b)	1	4Ca	0,84934(4)	0,07055(4)	0,10946(7)	0,02392(17)
X'(4a)	0,761	0,761(6)Ca	0,5	0,5	0,35645(25)	0,01596(62)
X'(4b)	0,239	0,239(6)Ca	0,5	0,5	-0,85645(25)	0,01596(62)
Y'(1a)	0,761	0,468(6)Al+0,293Fe	0,5	0,5	0,04118(28)	0,01507(70)
Y'(1b)	0,239	0,147(6)Al+0,092Fe	0,5	0,5	-0,54118(28)	0,01507(70)
Y(2)	1	4Al	0,25	0,25	0,5	0,01228(29)
Y(3a)	1	3,727(12)Al+0,273(12)Fe	0,36234(5)	0,12931(5)	-0,62641(8)	0,01311(29)
Y(3b)	1	3,727(12)Al+0,273(12)Fe	-0,36234(5)	0,12931(5)	0,12641(8)	0,01311(29)
Z(1)	0,971	1,942(26)Si	0,5	0	0	0,01081(61)
Z(2a)	0,955	3,821(14)Si	0,56961(6)	0,20817(6)	-0,12811(8)	0,01198(33)*
Si(2b)	0,955	3,821(14)Si	-0,70817(6)	0,06961(6)	0,12811(8)	0,01198(33)*
Z(3a)	1	4Si	0,40085(6)	0,33413(6)	-0,63543(8)	0,01363(21)*
Z(3b)	1	4Si	0,33413(6)	0,40085(6)	0,13543(8)	0,01363(21)*
O(1a)	1		0,52938(13)	0,07740(12)	0,08540(19)	0,01446(51)
O(1b)	1		-0,52938(13)	0,07740(12)	-0,58540(19)	0,01446(51)
O(2a)	1		0,58951(13)	0,13151(13)	-0,21944(18)	0,01675(54)
O(2b)	1		-0,63151(13)	0,08951(13)	0,21944(18)	0,01675(54)
O(3a)	1		0,47261(13)	0,20315(13)	-0,07603(19)	0,01527(52)
O(3b)	1		-0,47261(13)	0,20315(13)	-0,42397(19)	0,01527(52)
O(4a)	1		0,68778(13)	0,14399(13)	-0,52990(17)	0,01496(52)
O(4b)	1		-0,68778(13)	0,14399(13)	0,02990(17)	0,01496(52)
O(5a)	1		-0,42126(12)	0,23741(14)	0,17908(19)	0,01665(54)
O(5b)	1		0,42126(12)	0,23741(14)	-0,67908(19)	0,01665(54)
O(6a)	1		0,52388(14)	0,37092(14)	0,05716(18)	0,02154(59)
O(6b)	1		-0,52388(14)	0,37092(14)	-0,55716(18)	0,02154(59)
O(7a)	0,797	3,19(38)O	0,1941(7)	0,0749(17)	0,1771(11)	0,0186(23)
O(7b)	0,797	3,19(38)O	-0,6941(7)	-0,5749(17)	-0,1771(11)	0,0186(23)
O'(7a)	0,203	0,81(38)O	-0,2031(24)	-0,0976(45)	-0,8087(35)	0,02*
O'(7b)	0,203	0,81(38)O	0,2031(24)	-0,0976(45)	0,3087(35)	0,02*
O(8a)	1		0,65811(13)	0,31074(13)	-0,56745(18)	0,01469(53)
O(8b)	1		-0,65811(13)	0,31074(13)	0,06745(18)	0,01469(53)
O(9)	1		0,39551(13)	0,39551(13)	0,25	0,01656(72)
O(10b)	0,994	0,595(13)O+0,399O*	0	0	0,1539(11)	0,0217(19)*
O(10a)	1	0,598O+0,402O*	0	0	-0,6240(10)	0,0217(19)*
O(11a)	1	3,4O+0,6O*	0,25376(14)	0,18851(14)	-0,63714(19)	0,01749(52)
O(11b)	1	3,4O+0,6O*	-0,25376(14)	0,18851(14)	0,13714(19)	0,01749(52)
H(1a)	0,85	3,4H	-0,2453(31)	0,2082(25)	0,2018(27)	0,03*
H(1b)	0,85	3,4H	0,2453(31)	0,2082(25)	-0,70176(27)	0,03*
T(1)	0,246	0,987(11)	-0,1909(21)	0,1909(21)	0,25	0,05*
T(2)	0,196	0,196(11)	0	0	0,2709(32)	0,05*

Al = Al + Mg, Fe = Fe + Mn, O* = O + OH + F + Cl, O' = O + F. Dla pozycji O(10a, b) podstawienia F, Cl i OH zamiast O są możliwe tylko w połowie pozycji, które nie uczestniczą w koordynowaniu B; * pozycje udokładnione izotropowo lub z fiksacją U_{eq} . Podkreślone koncentracje atomów zamrożone przy udokładnieniu struktury. Strukturę udokładniono dla wezuwianu o wzorze krystalochemicznym: $Ca_{19}[(Al,Mg)_{12,07}Fe_{0,93}]_{\Sigma 13}B_{1,18}[Si_{17,58}(H_{0,42})_4]_{\Sigma 18}O_{68}[O_{1,2}(OH)_{6,8}(O,F)_{1,2}(O,Cl,F,OH)_{0,8}]_{\Sigma 10}$.

Tabela 59a. Faktory anizotropowe z odchyleniem standardowym (w nawiasach) dla wezuwianu GB67-2

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
X(1)	0,02043(93)	0,01332(85)	0,01646(86)	0	0	0
X(2)	0,01377(46)	0,01826(47)	0,01638(45)	0,00110(29)	-0,00132(28)	0,00085(26)
X(3)	0,02283(58)	0,02297(58)	0,04065(75)	-0,00369(43)	-0,01077(43)	0,00222(36)
X'(4)	0,01382(94)	0,01382(94)	0,0235(18)	0	0	0
Y'(1)	0,0183(11)	0,0183(11)	0,0515(28)	0	0	0
Y(2)	0,01431(94)	0,01292(93)	0,01806(95)	0,00006(65)	0,00145(65)	0,00076(57)
Y(3)	0,01422(67)	0,01513(68)	0,01582(70)	-0,00098(45)	0,00183(46)	0,00035(42)
Z(1)	0,0144(12)	0,0144(12)	0,0130(17)	0	0	0
Z(2)	0,01158(79)	0,01449(79)	0,01402(82)	0,00103(44)	-0,00075(45)	0,00000(40)
Z(3)	0,01695(65)	0,01324(62)	0,01580(61)	-0,00081(39)	-0,00123(40)	0,00100(38)
O(1)	0,0184(18)	0,0198(18)	0,0206(19)	-0,0020(12)	0,0009(12)	-0,0007(11)
O(2)	0,0184(17)	0,0166(17)	0,0216(18)	0,0019(12)	0,00056(12)	-0,0009(11)
O(3)	0,0164(18)	0,0253(19)	0,0176(17)	0,0016(12)	0,0020(12)	0,0005(12)
O(4)	0,0182(17)	0,0177(17)	0,0163(17)	-0,0015(11)	-0,0025(11)	0,0015(11)
O(5)	0,0184(17)	0,0170(17)	0,0200(17)	-0,0011(12)	0,0023(12)	0,0041(11)
O(6)	0,0287(22)	0,0217(19)	0,0207(19)	0,0065(13)	0,0037(13)	0,0033(13)
O(7)	0,0269(22)	0,0302(22)	0,0292(22)	0,0006(16)	-0,0001(16)	0,0025(15)
O(8)	0,0136(16)	0,0179(17)	0,0217(17)	0,0007(12)	0,0024(11)	0,0012(10)
O(9)	0,0209(15)	0,0209(15)	0,0151(22)	0,0007(12)	-0,0007(12)	-0,0003(17)
O(10)	0,0342(82)	0,0342(82)	0,058(17)	0	0	0
O(11)	0,0200(18)	0,0218(19)	0,0194(18)	-0,0026(12)	-0,0007(12)	-0,0023(12)

Tabela 59b. Faktory anizotropowe z odchyleniem standardowym (w nawiasach) dla wezuwianu GB6709

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
X(1)	0,02298(91)	0,01571(85)	0,01553(85)	0	0	0
X(2)	0,01541(42)	0,01942(44)	0,01615(43)	0,00096(33)	0,00182(35)	-0,00147(33)
X(3)	0,02418(52)	0,02343(50)	0,04135(62)	-0,00296(44)	0,01190(43)	-0,00186(38)
X'(4)	0,0144(11)	0,0144(11)	0,0219(20)	0	0	0
Y'(1)	0,0216(15)	0,0216(15)	0,0519(30)	0	0	0
Y(2)	0,01591(83)	0,01484(82)	0,01776(86)	0,00030(72)	-0,00177(72)	-0,00044(75)
Y(3)	0,01528(61)	0,01629(63)	0,01478(61)	-0,00107(48)	0,00204(50)	0,00059(48)
Z(1)	0,0108(11)	0,0108(11)	0,0111(16)	0	0	0
Z(2)	0,01434(72)	0,01176(71)	0,01238(72)	0,00121(54)	0,00153(51)	0,00063(50)
Z(3)	0,01509(58)	0,01972(61)	0,01632(57)	0,00177(47)	-0,00068(45)	-0,00160(49)
O(1)	0,0190(15)	0,0208(15)	0,0204(15)	-0,0045(12)	0,0017(13)	-0,0009(12)
O(2)	0,0195(15)	0,0192(16)	0,0212(16)	0,0016(12)	0,0003(12)	-0,0007(12)
O(3)	0,0223(16)	0,0212(15)	0,0166(15)	0,0019(13)	0,0002(12)	0,0023(12)
O(4)	0,0200(16)	0,0191(15)	0,0200(16)	-0,0020(12)	0,0026(12)	-0,0016(12)
O(5)	0,0178(15)	0,0233(15)	0,0159(15)	0,0004(13)	-0,0003(12)	-0,0044(13)
O(6)	0,0210(16)	0,0319(17)	0,0208(16)	0,0061(13)	0,0029(12)	0,0019(13)
O(7)	0,0305(19)	0,0432(22)	0,0366(20)	0,0032(17)	0,0001(16)	-0,0053(15)
O(8)	0,0180(15)	0,0180(15)	0,0179(15)	-0,0006(11)	0,0023(12)	-0,0015(12)
O(9)	0,0220(13)	0,0220(13)	0,0172(21)	0,0007(13)	0,0007(13)	-0,0007(19)
O(10)	0,0508(35)	0,0508(35)	0,1001(73)	0	0	0
O(11)	0,0221(16)	0,0226(16)	0,0205(16)	0,0031(13)	0,0008(12)	0,0009(14)

Tabela 59c. Faktory anizotropowe z odchyleniem standardowym (w nawiasach) dla wezuwianu 704

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
X(1)	0,01749(54)	0,01185(51)	0,01135(54)	0	0	0
X(2a)	0,01314(26)	0,01532(26)	0,01306(28)	0,00016(21)	-0,00041(22)	0,00107(20)
X(2b)	0,01314(26)	0,01532(26)	0,01306(28)	-0,00016(21)	-0,00041(22)	-0,00107(20)
X(3a)	0,01931(30)	0,01782(30)	0,03365(39)	0,00678(25)	0,00320(27)	0,00202(22)
X(3b)	0,01782(30)	0,01931(30)	0,03365(39)	0,00320(27)	-0,00678(25)	-0,00202(22)
X'(4a)	0,01207(65)	0,01207(65)	0,0239(13)	0	0	0
X'(4b)	0,01207(65)	0,01207(65)	0,0239(13)	0	0	0
Y'(1)	0,01150(76)	0,01150(76)	0,0361(17)	0	0	0
Y'(1a)	0,01150(76)	0,01150(76)	0,0361(17)	0	0	0
Y(2)	0,01215(50)	0,01112(50)	0,01502(55)	-0,00048(45)	0,00000(46)	0,00047(47)
Y(3a)	0,01289(40)	0,01272(40)	0,01233(42)	-0,00011(29)	0,00141(30)	0,00064(29)
Y(3b)	0,01289(40)	0,01272(40)	0,01233(42)	0,00011(29)	0,00141(30)	-0,00064(29)
Z(1)	0,01110(58)	0,01110(58)	0,00990(84)	0	0	0
O(1a)	0,01658(94)	0,01397(90)	0,01277(93)	0,00057(73)	-0,00048(78)	-0,00071(73)
O(1b)	0,01658(94)	0,01397(90)	0,01277(93)	-0,00057(73)	-0,00048(78)	0,00071(73)
O(2a)	0,01474(95)	0,01613(93)	0,0169(10)	-0,00128(77)	-0,00147(76)	0,00078(75)
O(2b)	0,01613(93)	0,01474(95)	0,0169(10)	0,00147(76)	-0,00128(77)	-0,00078(75)
O(3a)	0,01579(93)	0,01793(97)	0,01402(94)	-0,00163(76)	-0,00244(77)	0,00175(74)
O(3b)	0,01579(93)	0,01793(97)	0,01402(94)	0,00163(76)	-0,00244(77)	-0,00175(74)
O(4a)	0,01702(96)	0,01413(91)	0,0129(10)	-0,00115(73)	-0,00122(75)	0,00031(73)
O(4b)	0,01702(96)	0,01413(91)	0,0129(10)	0,00115(73)	-0,00122(75)	-0,00031(73)
O(5a)	0,01377(92)	0,01945(97)	0,01565(98)	0,00110(82)	0,00048(76)	-0,00518(76)
O(5b)	0,01377(92)	0,01945(97))	0,01565(98)	-0,00110(82)	0,00048(76)	0,00518(76)
O(6a)	0,01698(98)	0,0297(11)	0,0175(10)	-0,00169(86)	-0,00343(79)	0,00373(83)
O(6b)	0,01698(98)	0,0297(11)	0,0175(10)	0,00169(86)	-0,00343(79)	-0,00373(83)
O(7a)	0,0180(15)	0,0130(19)	0,0217(17)	-0,0048(15)	-0,0009(13)	-0,0004(15)
O(7b)	0,0180(15)	0,0130(19)	0,0217(17)	-0,0048(15)	-0,0009(13)	-0,0004(15)
O(8a)	0,01513(92)	0,01309(88)	0,01664(99)	0,00176(73)	-0,00017(75)	-0,00150(74)
O(8b)	0,01513(92)	0,01309(88)	0,01664(99)	-0,00176(73)	-0,00017(75)	0,00150(74)
O(9)	0,01855(81)	0,01855(81)	0,0128(13)	-0,00106(79)	0,00106(79)	-0,0010(11)
O(11a)	0,01654(96)	0,01828(96)	0,01506(99)	-0,00171(80)	-0,00182(83)	-0,00085(82)
O(11b)	0,01654(96)	0,01828(96)	0,01506(99)	0,00171(80)	-0,00182(83)	0,00085(82)

Tabela 59d. Faktory anizotropowe z odchyleniem standardowym (w nawiasach) dla wezuwianu 703

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
X(1)	0,01873(73)	0,01189(68)	0,01189(73)	0	0	0
X(2a)	0,01346(33)	0,01499(34)	0,0135(37)	0,00042(30)	-0,00099(30)	0,00083(26)
X(2b)	0,01346(33)	0,01499(34)	0,0135(37)	-0,00042(30)	-0,00099(30)	-0,00083(26)
X(3a)	0,01976(38)	0,01777(39)	0,03423(51)	0,00750(35)	0,00330(36)	0,00174(28)
X(3b)	0,01777(39)	0,01976(38)	0,03423(51)	0,00330(36)	-0,00750(35)	-0,00174(28)
X'(4a)	0,01150(85)	0,01150(85)	0,0249(19)	0	0	0
X'(4b)	0,01150(85)	0,01150(85)	0,0249(19)	0	0	0
Y'(1a)	0,00773(92)	0,00773(92)	0,0298(21)	0	0	0
Y'(1b)	0,00773(92)	0,00773(92)	0,0298(21)	0	0	0
Y(2)	0,01166(65)	0,01061(65)	0,01455(73)	-0,00040(63)	0,00031(63)	0,00036(61)
Y(3a)	0,0133(50)	0,01340(51)	0,01264(52)	0,00042(40)	0,00120(41)	0,00050(35)
Y(3a)	0,01330(50)	0,01340(51)	0,01264(52)	-0,00042(40)	0,00120(41)	-0,00050(35)
Z(1)	0,01137(73)	0,01137(73)	0,00970(110)	0	0	0
O(1a)	0,0161(12)	0,0131(12)	0,0142(12)	-0,00016(96)	-0,0006(10)	-0,00013(93)
O(1b)	0,0161(12)	0,0131(12)	0,0142(12)	0,00016(96)	-0,0006(10)	0,00013(93)
O(2a)	0,0159(12)	0,0155(12)	0,0188(14)	-0,0019(10)	-0,0028(10)	0,00017(95)
O(2b)	0,0155(12)	0,0159(12)	0,0188(14)	0,0028(10)	-0,0019(10)	-0,00017(95)
O(3a)	0,0143(12)	0,0172(12)	0,0144(13)	-0,0013(10)	-0,0029(10)	0,00127(93)
O(3b)	0,0143(12)	0,0172(12)	0,0144(13)	0,0013(10)	-0,0029(10)	-0,00127(93)
O(4a)	0,0178(12)	0,0140(12)	0,0130(14)	-0,00040(96)	-0,0008(10)	0,00042(94)
O(4b)	0,0178(12)	0,0140(11)	0,0130(14)	0,00040(96)	-0,0008(10)	-0,00042(94)
O(5a)	0,0147(12)	0,0194(13)	0,0159(13)	0,0011(11)	0,0000(10)	-0,00499(98)
O(5b)	0,0147(12)	0,0194(13)	0,0159(13)	-0,0011(11)	0,0000(10)	0,00499(98)
O(6a)	0,0165(13)	0,0282(14)	0,0199(14)	-0,0011(11)	-0,0033(10)	0,0029(10)
O(6b)	0,0165(13)	0,0282(14)	0,0199(14)	0,0011(11)	-0,0033(10)	-0,0029(10)
O(7a)	0,0158(21)	0,0178(55)	0,0222(23)	-0,0036(32)	-0,0024(19)	-0,0013(26)
O(7b)	0,0158(21)	0,0178(55)	0,0222(23)	-0,0036(32)	-0,0024(19)	-0,0013(26)
O(8a)	0,0155(12)	0,0121(11)	0,0164(13)	0,0015(10)	0,0008(10)	-0,0017(10)
O(8b)	0,0155(12)	0,0121(11)	0,0164(13)	-0,0015(10)	0,0008(10)	0,0017(10)
O9	0,0182(10)	0,0182(10)	0,0133(18)	-0,0001(11)	0,0001(11)	-0,0009(14)
O(11a)	0,0187(12)	0,0179(12)	0,0159(13)	-0,0014(11)	-0,0017(12)	-0,0008(10)
O(11b)	0,0187(12)	0,0179(12)	0,0159(13)	0,0014(11)	-0,0017(12)	0,0008(10)

Tabela 60a. Wybrane odległości międzyatomowe w strukturze Si-deficytowego wezuwianu $P4/nnc$

Atom	-Atom	6709 [Å]	67-2 [Å]	Atom	-Atom	6709 [Å]	67-2 [Å]
X1	-O(1)×4	2,336(3)	2,341(4)	Y1	-O(6)×4	2,073(3)	2,078(4)
	-O(2)×4x	2,530(3)	2,530(4)		-O(10)	2,294(9)	2,222(15)
	średnia	2,433	2,436		średnia	2,117	2,107
X2	-O(1)	2,473(3)	2,474(4)	Y2	-O(4)×4	1,957(3)	1,963(4)
	-O(2)	2,420(3)	2,424(4)		-O(8)×2	1,907(3)	1,909(4)
	-O(3)	2,390(3)	2,392(4)		-O(11)×2	1,904(3)	1,903(4)
	-O(4)	2,455(3)	2,460(4)	średnia	1,922	1,925	
	-O(5)	2,363(3)	2,358(4)	Y3	-O(1)	1,922(3)	1,922(4)
	-O(5)	2,427(3)	2,434(4)		-O(2)	1,911(3)	1,912(4)
	-O(6)	3,009(3)	3,009(5)		-O(3)	1,980(3)	1,976(4)
	-O(8)	2,329(3)	2,333(4)		-O(4)	2,040(3)	2,041(4)
średnia	2,483	2,486	-O(5)		2,011(3)	2,013(4)	
X3	-O(3)	2,435(3)	2,442(4)	-O(11)	1,939(3)	1,944(4)	
	-O(6)	2,464(3)	2,472(4)	średnia	1,967	1,968	
	-O(6)	2,926(3)	2,940(5)	Z1	-O(1)×4	1,687(3)	1,686(4)
	-O(7)	2,424(3)	2,417(5)		Z2	-O(7)	1,636(3)
	-O(7)	2,560(3)	2,547(5)	-O(2)		1,655(3)	1,660(4)
	-O(7)	2,639(3)	2,648(5)	-O(3)		1,655(3)	1,663(4)
	-O(8)	2,572(3)	2,579(4)	-O(4)		1,696(3)	1,696(4)
	-O(10)	2,647(2)	2,641(3)	średnia	1,660	1,663	
	-O(11)	2,476(3)	2,488(4)	Z3	-O5	1,629(3)	1,634(4)
	średnia	2,572	2,575		-O6	1,602(3)	1,605(4)
X4	-O(6)×4	2,323(3)	2,334(5)		-O8	1,623(3)	1,622(4)
	-O(9)×4	2,617(4)	2,598(5)		-O9	1,664(2)	1,671(2)
średnia	2,470	2,466	średnia	1,629	1,633		
T1	-O(11)×2	1,62(6)	1,61(4)	O(10)	-O(10)	2,396(4)	2,499(5)
T2	-O(10)×2	1,198(8)	1,250(14)				

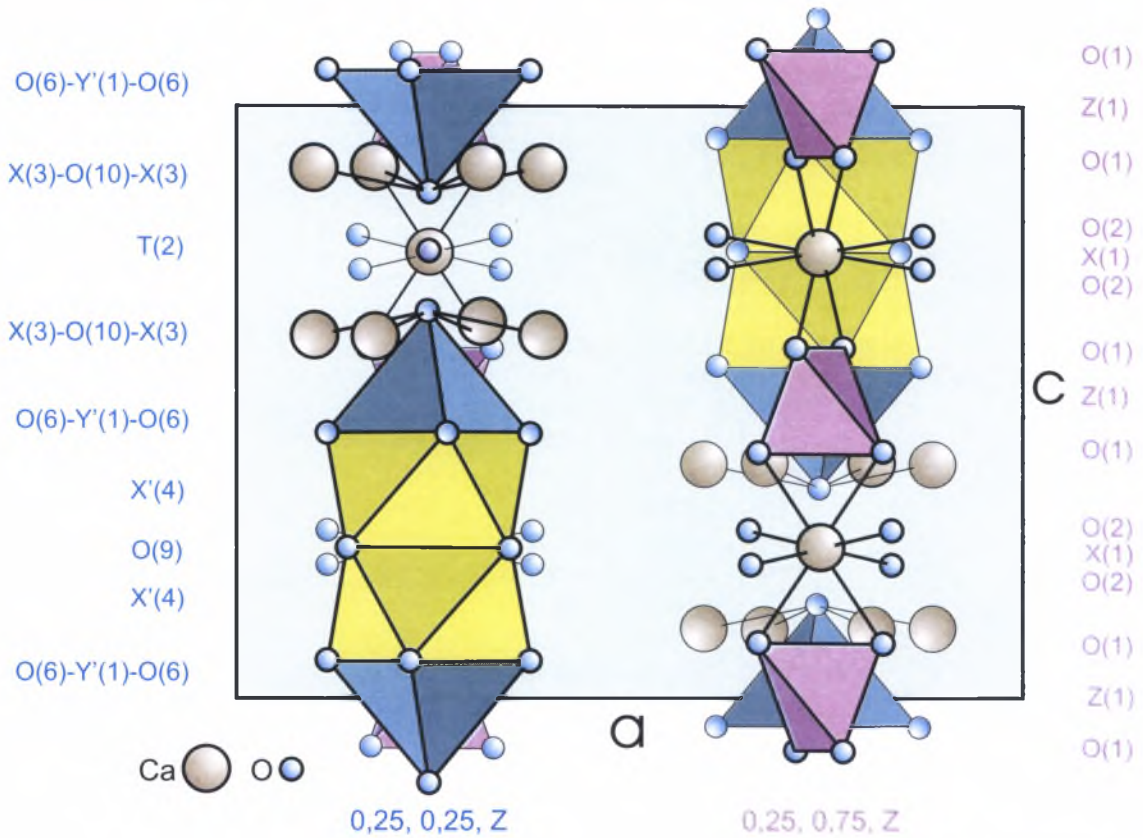
Natomiast gdy w pozycji $T(1)$ pojawia się B, tetraedr zmienia swoje wymiary – zmniejsza się w wyniku przesunięcia dwóch tlenów $O(7a')$ i $O(7b')$ w kierunku centrum tetraedru. Tego typu zjawisko stwierdzono w przypadku wiluitu (rys. 109, Groat *et al.*, 1994b, 1996; Ohkawa, 1994). Zastępowanie i przesunięcie pozycji tlenowych prowadzi nie tylko do zmian średnich odległości kation-tlen dla pozycji $X(3a)$, $X(3b)$, $Z(2a)$, $Z(2b)$, ale powoduje również zmianę liczby koordynacyjnej części pozycji $X(3a)$ z 9 na 10 (tab. 60b).

Jednym z istotnych wyników badań strukturalnych wezuwianów ze stanowiska Wilujskiego jest ustalenie wysokich koncentracji wakancji w pozycjach $Z(1)$ i $Z(2)$ oraz stwierdzenie faktu wydłużenia wiązań Si-O w Si-deficytowym wezu-

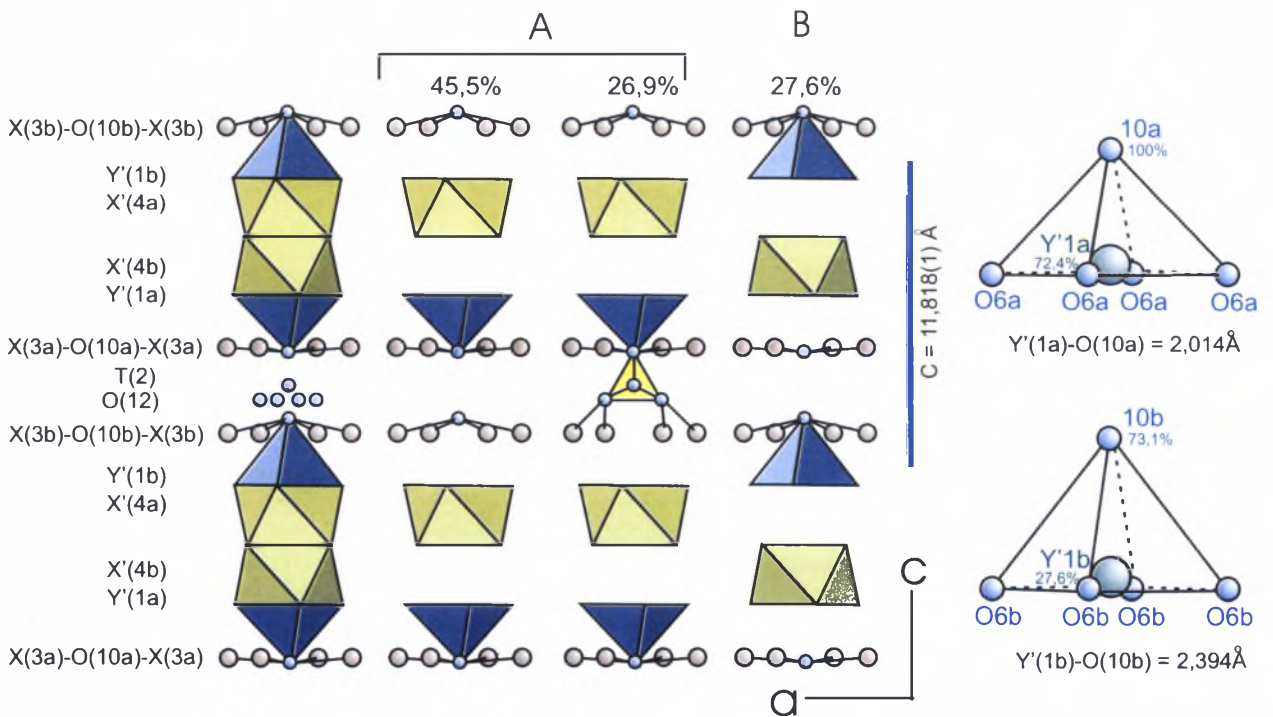
wianie (tab. 58a–d, 62a). Podobieństwo strukturalne między wezuwianem a grossularem może wskazywać na istnienie w wezuwianach hydrogranatowego typu izomorfizmu (Lager *et al.*, 1999). Badania wezuwianów z różnych lokalizacji dowiodły, że hydrogranatowy typ izomorfizmu nie jest cechą charakterystyczną wezuwianów (Groat *et al.* 1992a, 1993, 1994a, b, 1996; Fitzgerald *et al.*, 1992; Ohkawa, 1994; Lager *et al.*, 1999). Nieznaczny przejaw izomorfizmu typu hydrogranatowego stwierdzili T. Armbruster i E. Gnos w manganwezuwianie z Afryki (Armbruster, Gnos, 2000b). Możliwe, że taki typ podstawień izomorficznych cechuje także wezuwiany z Japonii i Rumunii, dla których danymi strukturalnymi nie dysponujemy (Henmi *et al.*, 1994; Pascal *et al.*, 2001).

Tabela 60b. Wybrane odległości międzyatomowe w strukturze kryształu wezuwianu borowego $P4nc$

Atom	-Atom	Atom	-Atom	704 [Å]	703 [Å]	Atom	-Atom	Atom	-Atom	704 [Å]	703 [Å]	
X(1)	-O(1a)×2			2,335(2)	2,338(2)	Y(2)	-O(4a)			1,954(2)	1,957(2)	
	-O(1b)×2			2,335(2)	2,338(2)		-O(4b)			1,954(2)	1,957(2)	
	-O(a2)×2			2,518(2)	2,516(2)		-O(8a)			1,900(2)	1,900(2)	
	-O(2b)×2			2,518(2)	2,516(2)		-O(8b)			1,900(2)	1,900(2)	
	średnia			2,427	2,427		-O(11b)			1,891(2)	1,886(2)	
						-O(11a)			1,891(2)	1,886(2)		
						średnia				1,915	1,914	
X(2a)	-O(1a)	X(2b)	-O(1b)	2,483(2)	2,482(2)	Y(3a)	-O(1b)	Y(3b)	-O(1a)	1,939(2)	1,941(2)	
	-O(2b)		-O(2a)	2,424(2)	2,423(2)		-O(2b)		-O(2a)	1,922(2)	1,928(2)	
	-O(3a)		-O(3b)	2,382(2)	2,384(2)		-O(3a)		-O(3b)	1,986(2)	1,988(2)	
	-O(4b)		-O(4a)	2,458(2)	2,456(2)		-O(4b)		-O(4a)	2,064(2)	2,064(2)	
	-O(5a)		-O(5b)	2,337(2)	2,343(2)		-O(5b)		-O(5a)	2,019(2)	2,025(2)	
	-O(5b)		-O(5a)	2,439(2)	2,436(2)		-O(11a)		-O(11b)	1,940(2)	1,940(2)	
	-O(6a)		-O(6b)	3,005(2)	3,008(2)							
	-O(8b)		-O(8a)	2,333(2)	2,336(2)							
	średnia			2,483	2,483		średnia				1,978	1,981
X(3a)	-O(3a)	X(3b)	-O(3b)	2,417(2)	2,419(2)	Z(1)	-O(1a)×2			1,640(2)	1,643(2)	
	-O(6a)		-O(6b)	2,483(2)	2,485(2)		-O(1b)×2			1,640(2)	1,643(2)	
	-O(6a)		-O(6b)	2,938(2)	2,942(2)		średnia				1,640	1,643
	-O(7a)		-O(7b)	2,619(5)	2,614(9)	Z(2a)	-O(2a)	Z(2b)	-O(2b)	1,641(2)	1,644(2)	
	-O(7b)		-O(7a)	2,409(4)	2,405(5)		-O(3a)		-O(3b)	1,641(2)	1,640(2)	
	-O(7b)		-O(7a)	2,494(5)	2,507(30)		-O(4a)		-O(4b)	1,675(2)	1,675(2)	
	-O(7a')		-O(7b')	2,537(17)	2,530(27)		-O(7b)		-O(7a)	1,635(4)	1,639(2)	
	-O(7b')		-O(7a')	2,403(17)	2,436(29)		-O(7b')		-O(7a')	1,651(17)	1,637(26)	
	-O(7b')		-O(7a')	2,883(15)	2,923(83)		średnia O(7b)				1,648	1,650
	-O(8b)		-O(8a)	2,567(2)	2,573(2)		średnia O(7b')				1,651	1,649
	-O(10a)		-O(10b)	2,613(1)	2,610(1)		Z(3a)	-O(5b)	Z(3b)	-O(5a)	1,631(2)	1,631(2)
	-O(11a)		-O(11b)	2,468(2)	2,474(2)			-O(6b)		-O(6a)	1,605(2)	1,605(2)
	-O(12)		-O(12) ¹	2,300(30)				-O(8a)		-O(8b)	1,626(2)	1,628(2)
			-O(12) ²	2,330(30)		-O(9)			-O(9)	1,664(1)	1,663(3)	
	średnia X(3a)			2,558	2,559	średnia					1,631	1,632
	średnia' X(3a)			2,590	2,599	T(1)		-O(11b)			1,645(11)	1,659(18)
	średnia X(3b)			2,565	2,564			-O(11a)			1,645(11)	1,659(19)
	średnia' X(3b)			2,596	2,604		-O(7a')			1,665(23)	1,628(77)	
	średnia X(3a)O(10a),O(12)			2,555			-O(7b')			1,665(23)	1,628(77)	
	średnia X'(3a)O(10a),O(12)			2,584			średnia				1,6551	1,644
średnia X(3b)O(12) ¹			2,524		T(2)	-O(10a)			1,304(64)	1,243(94)		
średnia X'(3b)O(12) ¹			2,555			-O(10b)			1,218(66)	1,384(44)		
średnia X(3b)O(12) ²			2,527			-O(12)×2			1,316(10)			
średnia X'(3b)O(12) ²			2,558			średnia O(10b)				1,261	1,314	
					średnia O(12)×2				1,312			
X'(4a)	-O(6b)×4	X'(4b)	-O(6a)×4	2,297(2)	2,295(3)							
	-O(9)×4		-O(9)×4	2,627(2)	2,634(3)							
średnia			2,462	2,465								
Y'(1a)	-O(6a)×4	Y'(1b)	-O(6b)×4	2,062(2)	2,064(2)	O(11a)	-H(1a)	O(11b)	-H(1b)	0,804(25)	0,834(26)	
	-O(10a)			2,014(8)	1,952(12)	O(10a)	-O(10b)			2,522(3)	2,627(3)	
			-O(10b)	2,394(11)	2,306(13)							
	średnia O(10a)			2,052	2,042							
średnia O(10b)			2,128	2,098								



Rys. 107. Kolejność pozycji w kanałach struktury wezuwianu: Y'(1)-O(10)-T(2)-O(10)-Y'(1)-X'(4)-X'(4)-Y' oraz w liniowych fragmentach struktury („bloki granatowe”) wezuwianu P/4nnc: Z(1)-X(1)-Z(1)-X(1)
 Pozycje Y'(1) i X'(4) obsadzone w połowie; Si-tetraedry – fioletowe, pozycje piramidalne – niebieskie, pozycje poliedryczne – żółto-brązowe

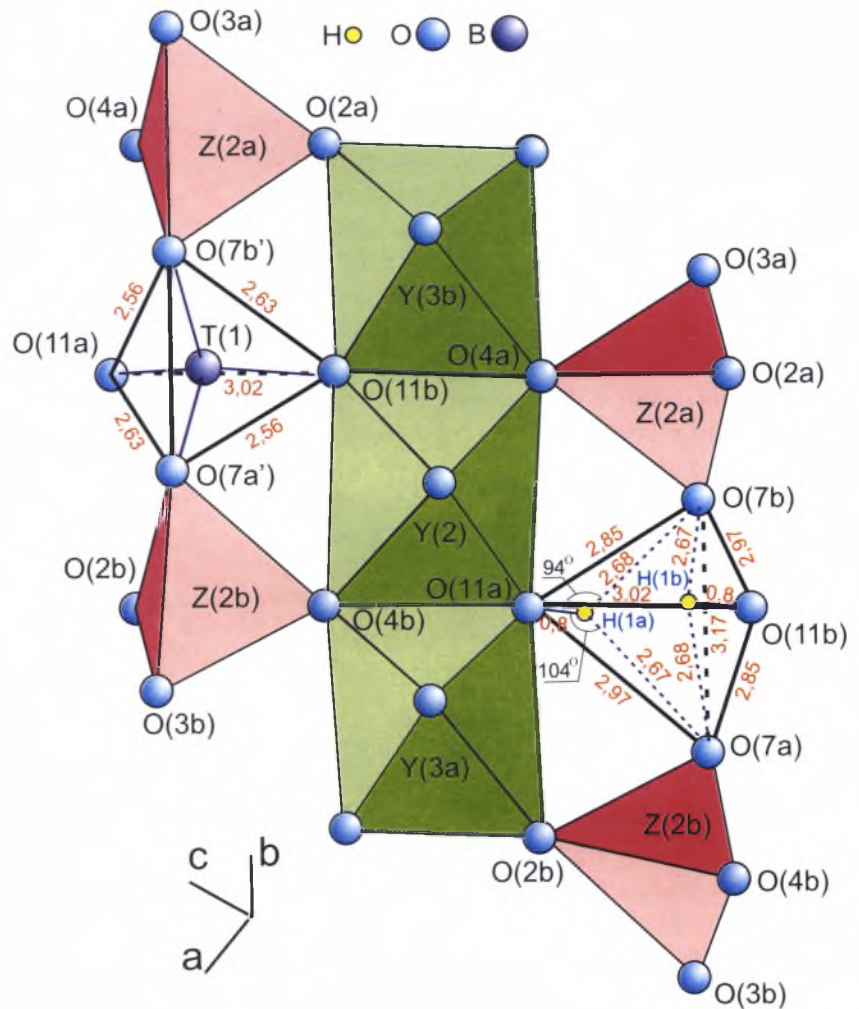


Rys. 108. Pozycje strukturalne znajdujące się w kanałach wzdłuż osi 4-krotnych oraz charakter „sworzeniowego” uporządkowania dla kryształu wezuwianu 704

Nie pokazano pozycji H(2); A – uporządkowane domeny A-typu z symetrią P4nc (72,4%), dla których wyróżnia się dwie odmiany: bez B w pozycji T(2) – 45,5% oraz z B w koordynacji 3 w pozycji T(2) – 26,9%; B – uporządkowane domeny B-typu z symetrią P4nc (27,65%). Pozycje O(12) w drugiej odmianie domen A-typu obsadzone tylko w połowie. Po prawej stronie zaprezentowano różnice (w skali względnej) w wymiarach piramid tetragonalnych w zależności od stopnia obsadzenia pozycji Y'(1)

We wszystkich zbadanych wcześniej wezuwianach odległości Si(1)-O zwykle mieszczą się w przedziale 1,63–1,64 Å, a średnia wartość Si(2)-O zmienia się w granicach 1,64–1,65 Å (Lager *et al.*, 1999). Podobne odległości międzyatomowe są również charakterystyczne dla słabouwodnionego B-wezuwianu z Wiluja (tab. 60b). W Si-deficytowym wezuwianie o wysokim stopniu hydratacji odległości Si(1)-O = 1,69 Å i Si(2)-O = 1,66 Å są zwiększone nawet w porównaniu z wezuwianem z Afryki, zawierającym defekty hydrogranatowe, dla którego odległości Si(1)-O i Si(2)-O odpowiednio wynoszą – 1,665 Å i 1,648 Å (tab. 60a, Armbruster, Gnos, 2000b). Dane analiz mikrosondowych dla Si-deficytowych wezuwianów (tab. 49–51, Galuskin *et al.*, 2003a) pokazują, że suma Y-kationów waha się ok. 13 *apfu*, co wskazuje na minimalny wpływ izomorfizmu Al → Si w Z-tetraedrach. Oprócz tego faktory rozproszenia promieniowania rentgenowskiego Si i Al są bardzo bliskie, także nawet w przypadku znacznej roli izomorfizmu Si i Al nie będzie miał on wpływu na określenie koncentracji wakancji w tetraedrach. Specyfika geochemiczna rodingitoidów apokarnowych oraz dane z badań składu wezuwianów z Wiluja wskazują na brak znacznych zawartości Be (Ляхович, 1954). Z kolei zastępowanie Si przez B lub Be powinno doprowadzić do zmniejszenia odległości kation-tlen (Armbruster, Gnos, 2000b).

Wiadomo, że zwiększenie parametru *a* oraz odległości Si-O w hydrogranatach są uzależnione od liczby defektów hydrogranatowych, które powstają podczas zastępowania $4\text{H}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$ (Żabiński, 1966). W bezwodnych granatach odległość ta wynosi 1,63–1,64 Å, natomiast w bezkrzemowych katoitach wzrasta do 1,96–1,98 Å (Lager *et al.*, 1987; Armbruster *et al.*, 2001). Tak więc zwiększenie odległości Si-O w izolowanych tetraedrach Z(1) i Z(2) wskazuje na znaczny udział izomorfizmu typu hydrogranatowego. Natomiast odległości Si-O w diortogrupach Z(3) we wszystkich zbadanych wezuwia-



Rys. 109. Pozycje konkurencyjne H(1) i T(1) koordynujące trimery z oktaedrowym Y(3a)-Y(2)-Y(3b) w strukturze wezuwianu $P4nc$ (704)

Pokazano dwa rodzaje obsadzenia pseudosymetrycznych pozycji znajdujących się w transpołożeniu. Luki tetraedryczne utworzone przez pary tlenów O(7) i O(11) mają różne wymiary w zależności od obsadzenia. Odległości międzyatomowe podane w Å; granatowa, przerywana linia – słabe wiązania wodorowe

nach wynoszą ok. 1,63 Å, co wraz z określeniem charakteru obsadzenia pozycji na podstawie gęstości elektronowej wskazuje, że defekty hydrogranatowe nie występują w diortogrupach (tab. 58a–d, 60a, b). Rozmieszczenie defektów hydrogranatowych (Si-wakancje) w Si-deficytowym wezuwianie prawdopodobnie jest nieuporządkowane.

Obraz dyfrakcyjny symetrii niskotemperaturowych uporządkowanych wezuwianów zwykle odpowiada symetrii $P4/n$ lub $P4nc$ (Armbruster, Gnos, 2000a–c). Symetria niskotemperaturowego Si-deficytowego wezuwianu z Jakucji, o wyraźnym przejawie hydrogranatowego typu izomorfizmu, jest związana z jego krystalizacją w warunkach nierównowagi termodynamicznej. Kinetyka procesu tworzenia się wezuwianu Si-deficytowego (szybki wzrost, wpływ domieszek) określała pojawienie się zdefektowanych mikroblokowych lub rozszczepionych kryształów i sferolitów. Wariacje rozmiarów domen oraz mikro-

bloków, charakter ich nieuporządkowania spowodowały podwyższenie symetrii Si-deficytowego wezuwianu od $P4/n$ lub $P4nc$ do $P4/nnc$. Na podwyższenie symetrii mogło również wpłynąć nieuporządkowane rozmieszczenie defektów hydrogranatowych, a także obecność Cl i F zastępujących O w $O(10)$. Efekt podwyższenia symetrii zanotowano już wcześniej dla niskotemperaturowych wiskerów wezuwianów fluorowych zawierających Cl (Galuskin *et al.*, 2003b) oraz w przypadku fluorwezuwianu (Britvin *et al.*, 2003).

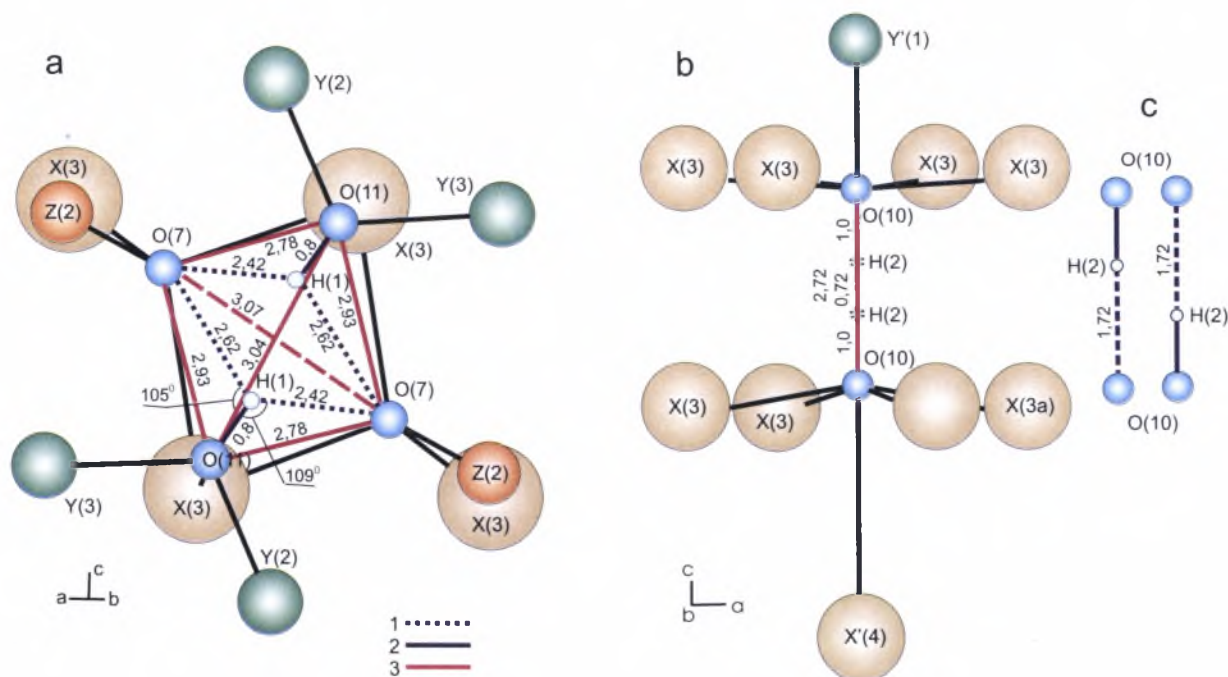
Symetria $P4nc$ wezuwianów borowych (703, 704) z Wiluja potwierdza ich niskotemperaturowe pochodzenie, wynikające z obserwacji mineralogicznych.

4.4. Pozycje protonu w strukturze wezuwianu – wprowadzenie w problematykę

W minerałach grupy wezuwianu z symetrią $P4/nnc$ istnieją dwa typy standardowych pozycji protonu uczestniczącego w tworzeniu OH-grup: 2 pozycje $H(2)$ i 8 pozycji $H(1)$ (rys. 110, Groat *et al.*, 1992a, 1995a; Lager *et al.*, 1999). W modelach struktury wezuwianu o symetrii $P4/n$ i $P4nc$ pozycje protonu są pozycjami symetrycznie ekwiwalentnymi: $H(2a)$ i $H(2b)$, $4 \times H(1a)$ i $4 \times H(1b)$ (rys. 111, Pavese *et al.*, 1998). Poza

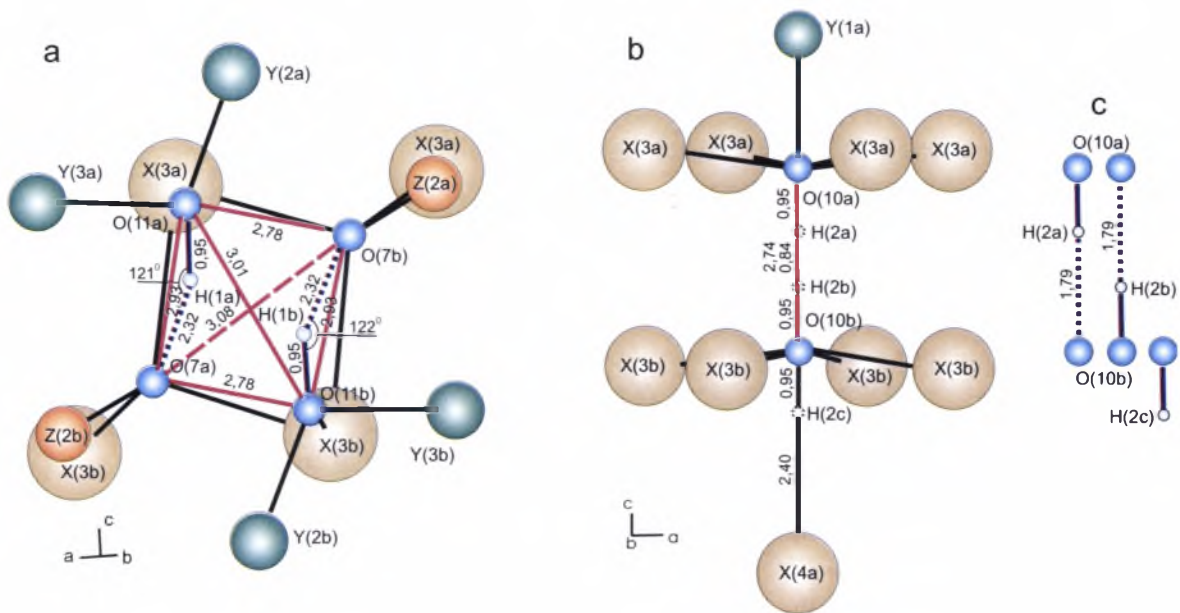
pozycjami standardowymi, wodór może być zlokalizowany w defektach hydrogranatowych w Si-deficytowych wezuwianach, ale w tym przypadku jego położenie nie jest dokładnie określone (Galuskin *et al.*, 2003a).

Rozmiar luk tetraedrycznych utworzonych przez dwa $O(7)$ i dwa $O(11)$ jest taki sam dla obydwu przedstawionych modeli: minimalne odległości $O(11)-O(7) = 2,78 \text{ \AA}$, a odległości maksymalne = $2,93 \text{ \AA}$ (rys. 110a, 111a). W modelu G.A. Lagera (Lager *et al.*, 1999) wiązania kowalencyjne (intramolekularne) w grupie OH są subrównoległe do krawędzi $O(11)-O(11)$ i tworzą z osią Z kąt ok. 30° (rys. 110a). W modelu A. Pavese'a (Pavese *et al.*, 1998) wiązania intramolekularne są subrównoległe do dłuższej krawędzi $O(11)-O(7)$ oraz osi Z (rys. 111a). G.A. Lager i współautorzy (Lager *et al.*, 1999), za L.A. Groatem (Groat *et al.*, 1992a, b), uważają, że proton tworzący grupę OH z tlenem $O(11)$ uczestniczy w wiązaniach wodorowych z dwoma cząsteczkami tlenu $O(7)$, tzn. istnieje zjawisko rozwidlenia wiązania wodorowego z utworzeniem struktury asymetrycznej z kątami $O(11)-H(1) \cdots O(7_1)$ oraz $\cdots O(7_2)$, odpowiednio 109° i 105° (rys. 110a). Przedstawione w niniejszej pracy dane udokładnienia struktury B-wezuwianu (nr 704) ze stanowiska Wilujskiego pokazały, że rozwidlenie wiązania wodorowego może także doprowadzić do powstania wiązania wodorowego o *quasi-*



Rys. 110. Pozycje protonu w strukturze wezuwianu $P4/nnc$

Rysunek schematyczny wykonano, stosując współrzędne atomów otrzymanych przez G.A. Lagera i współautorów (Lager *et al.*, 1999) w wyniku monokrystalicznych badań neutronograficznych: a – otoczenie pozycji $H(1)$ związanych z $O(11)$; b – otoczenie pozycji $H(2)$ rozmieszczonych w kanale między dwoma $O(10)$, nie pokazano nieobsadzonych pozycji $Y'(1)$ i $X'(1)$; c – tworzenie silnego asymetrycznego wiązania wodorowego $O(10)-H(2) \cdots O(10)$; 1 – intermolekularne (wodorowe) wiązanie grupy $OH \cdots O$, 2 – wiązanie intramolekularne (kowalencyjne), 3 – lokalne struktury tetraedryczne i liniowe utworzone przez tlen w strukturze wezuwianu. Odległości międzyatomowe podano w \AA



Rys. 111. Pozycje protonu w strukturze wezuwianu $P4/n$

Rysunek wykonano, korzystając ze współrzędnych otrzymanych przez A. Pavese'a i współautorów (Pavese *et al.*, 1998) w wyniku monokrystalicznych badań neutronograficznych: a – otoczenie pozycji $H(1a, b)$ związanych z $O(11a, b)$; b – otoczenie pozycji $H(2a, b, c)$; nie pokazano nieobsadzonych pozycji $Y'(1b)$ i $X'(1b)$; c – utworzenie mocnych asymetrycznych wiązań wodorowych $O(10)-H(2a, b)\cdots O(10)$ oraz izolowanych grup $O(10b)H(2c)$. Oznaczenia graficzne jak na rys. 110

-symetrycznej strukturze grup molekularnych $O(11)-H(1)\cdots O(7_{1,2})$ z odległościami $H(1)\cdots O(7_{1,2}) \approx 2,68 \text{ \AA}$ i $2,67 \text{ \AA}$ oraz odpowiadającymi im kątami 94° i 104° (rys. 109). Dla konfiguracji ustalonej przez A. Pavese'a (Pavese *et al.*, 1998) grupy OH mają bardzo słabe, pojedyncze kolankowe wiązania wodorowe o kątach 121° i 122° (rys. 111a).

Pozycje drugiego typu – $H(2)$, zwykle obsadzone w połowie, są rozmieszczone w kanałach strukturalnych wzdłuż osi 4-krotnych między pozycjami $O(10)$ i uczestniczą w tworzeniu silnego wiązania wodorowego (rys. 110b, 111b). Są to liniowe grupy $O(10)-H(2)\cdots O(10)$ (kąt 180°) z odległościami $O(10)-O(10) = 2,74 \text{ \AA}$ (Pavese *et al.*, 1998) i $2,72 \text{ \AA}$ (Lager *et al.*, 1999). W modelu A. Pavese'a (Pavese *et al.*, 1998) w przypadku wezuwianu $P4/n$ obecna jest dodatkowa pozycja wodoru $H(2c)$, która pojawia się tylko wtedy, gdy wakancje są w pozycji $Y'(1b)$. Ze względu na to, że odległość $O(10b)$ do najbliższej cząsteczki tlenu $O(6b)$ wynosi ok. $3,08 \text{ \AA}$ grupa $O(10b)H(2c)$ nie będzie uczestniczyć w formowaniu wiązania wodorowego (rys. 111b). Pozycja $H(2c)$ nie była odnotowana w późniejszych pracach dotyczących udoładnienia struktury wezuwianu; jej obecność w modelu A. Pavese'a może być uważana za artefakt (Pavese *et al.*, 1998; Lager *et al.*, 1999; Armbruster, Gnos, 2000a–c; Armbruster *et al.*, 2002; Gałuskin *et al.*, 2003b; Britvin *et al.*, 2003).

Dynamiczne zachowanie protonu w pozycjach $H(2)$ może być przyczyną przeskoków między

blisko znajdującymi się pozycjami, co podczas rozwiązywania struktury wezuwianu $P4/nnc$ może doprowadzić do jednej pośredniej pozycji kanałowej $H(2)$, zajmującej miejsce pośrodku, między dwoma $O(10)$ (Britvin *et al.*, 2003). W modelu wezuwianu $P4nc$ T. Armbruster i E. Gnos (Armbruster, Gnos, 2000c) umiejscowili proton w jednej asymetrycznej pozycji $H(2b)$.

Podstawowymi metodami badań wodoru w ciałach stałych są monokrystaliczne metody neutronograficzne, spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia ramanowska; rzadziej korzysta się z metod spektroskopii rezonansowej oraz innych metod specjalnych (Lutz, 1995). Spektroskopia ramanowska (R) i w podczerwieni (IR) należą do metod spektroskopii molekularnej. Podczas badań grup OH, zwłaszcza ze słabym wiązaniem wodorowym, IR i R spektroskopia są bardziej czułe w porównaniu z metodami neutronograficznymi (Lutz, 2003).

Spektroskopia IR jest szeroko stosowana w badaniach wezuwianów, jednak głównie wykorzystywany jest zakres drgań podstawowych lub nadtonów w grupach OH (Żabiński, Paluszkiwicz, 1994; Groat *et al.*, 1995; Paluszkiwicz, Żabiński, 1995, 1999; Lager *et al.*, 1999; Gałuskin *et al.*, 2003b; Куражская, Боровикова, 2003). Badania w podczerwieni pozwalają rozwiązywać zarówno zagadnienia genetyczne, jak i krystalochemiczne.

Na podstawie położenia pewnych charakterystycznych pasm na widmach IR wyróżniono następujące odmiany wezuwianów: nieuporząd-

kowane – wysokotemperaturowe ($> 350\text{--}400^\circ\text{C}$), i uporządkowane – niskotemperaturowe ($< 350^\circ\text{C}$) (Żabiński, Paluszkiewicz, 1994; Paluszkiewicz, Żabiński, 1995, 1999).

Analiza opublikowanych wyników badań różnych wezuwianów metodami spektroskopii w podczerwieni (Żabiński, Paluszkiewicz, 1994; Groat *et al.*, 1995a; Paluszkiewicz, Żabiński, 1995, 1999; Lager *et al.*, 1999; Galuskin *et al.*, 2003a, b; Britvin *et al.*, 2003) dowodzi, że problem pozycji protonów w ich strukturze nie jest do końca rozwiązany. W przypadku Si-nasyconych wezuwianów ($Z \sim 18$ apfu) o dwóch pozycjach standardowych $H(1)$ i $H(2)$ na widmach IR widać do 4–5 pasm (Groat *et al.*, 1995a), które nie mogą być zinterpretowane tylko na podstawie zmian ogólnej lub pozycyjnej symetrii wezuwianu (Куражсковская, Боровикова, 2003) lub lokalnego otoczenia (Groat *et al.*, 1995a).

Według T. Armbrustera i E. Gnosa (Armbruster, Gnos, 2000a–c) modyfikacje polimorficzne minerałów grupy wezuwianu o symetrii $P4/nnc$, $P4/n$, $P4nc$ są swoistymi politypami „sworzeniowymi”, których symetrię określa się na podstawie uporządkowania kationów na pozycjach kanałowych $Y'(1)$ i $X'(4)$. W przypadku obniżenia symetrii struktury wezuwianu wskutek procesów uporządkowania nie notuje się znacznych przesunięć atomów w ekwiwalentnych pozycjach pseudosymetrycznych (Ohkawa, 1994; Armbruster, Gnos, 2000c). W rezultacie na widmach IR i R nie obserwuje się dodatkowych pasm związanych z formalnym rozszczepieniem jednej pozycji na dwie pozycje pseudosymetryczne. Niestety, niedawno ukazały się prace, których autorzy, nie uwzględniając specyfiki struktury wezuwianu, „ślepo” stosują faktorową analizę grup dla różnych politypów, co doprowadza do całkowicie nieprawidłowej interpretacji widm IR zarówno w zakresie drgań Si-O, jak i OH (Куражсковская *и др.*, 2003; Куражсковская, Боровикова, 2003).

Przyjmuje się, że siła wiązania wodorowego $\text{OH}(d)\cdots\text{O}(a)$ jest określana przez odległość $R_{\text{O}\cdot\text{O}}$ między tlenami odgrywającymi rolę donora (d) i akceptora (a) (Nakamoto *et al.*, 1955; Bellamy, Owen, 1969; Emsley, 1981; Mikenda, 1986; Libowitzky, 1999). Odległościom większym niż $R_{\text{O}\cdot\text{O}} = 2,7 \text{ \AA}$ odpowiadają słabe wiązania wodorowe. Interwał $2,5\text{--}2,7 \text{ \AA}$ odpowiada mocnym wiązaniom wodorowym. W przypadku odległości mniejszych niż $2,5 \text{ \AA}$ (do $\approx 2,4 \text{ \AA}$) powstają bardzo mocne wiązania wodorowe (Hammer *et al.*, 1998; Jacobsen *et al.*, 2000). Gdy $R_{\text{O}\cdot\text{O}} > 3,0\text{--}3,2 \text{ \AA}$, grupy OH można

uważać za niezwiązane, w tym zakresie ujawniają się resztkowe słabe siły Van der Waalsa (Emsley *et al.*, 1981; Mikenda, 1986; Hammer *et al.*, 1998; Libowitzky, 1999). Częstości pasm na widmach R i IR, odpowiadające drganiom rozciągającym w grupach OH, zwykle są następujące: $3700\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ – słabe wiązania wodorowe, $3200\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ – mocne wiązania wodorowe, $1600\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ – bardzo mocne wiązania wodorowe (Hammer *et al.*, 1998). W przypadku związków organicznych granica pomiędzy związanymi (bardzo słabe wiązania wodorowe) i niezwiązanymi grupami OH leży przy częstości 3590 cm^{-1} (Иоффе *и др.*, 1984).

Dla systemów złożonych, do których zaliczane są minerały grupy wezuwianu, istnieje wiele czynników komplikujących prostą zależność między częstością pasma a odległością $R_{\text{O}\cdot\text{O}}$. Pierwszym z nich jest struktura (geometria) wiązania wodorowego, które może mieć formę: liniową (*linear*), kolankową (*bent*), rozwidloną (*bifurcated*), o symetrycznym lub asymetrycznym charakterze położenia protonu (Hofmeister *et al.*, 1999; Lutz, 2003). Rozwidlone podwójne wiązania wodorowe mogą być mocniejsze niż wynika to z obliczeń wykonanych na podstawie odległości $R_{\text{O}\cdot\text{O}}$ (Suchanek *et al.*, 1997; Lutz, 2003); może to powodować przesunięcie pasm pochodzących od grup OH w stronę niższych częstości. Częstości pasm na widmach będą zależały nie tylko od struktury wiązań wodorowych, lecz także od różnych efektów (synergetyczny, kooperatywny, antykooperatywny, koordynacji) uwarunkowanych koordynacją i strukturą lokalną wokół pozycji OH (Eßmann, 1995; Lutz, 2003). Konkurencyjne efekty związane z dysypacją wiązań wodorowych i tworzeniem grup wielocentrycznych, a także podstawienia izomorficzne w pozycjach $O(10)$: $\text{O}(+\text{H}) \rightarrow \text{F}$, Cl oraz $O(11)$: $\text{O}(+\text{H}) \rightarrow \text{F}$ komplikują interpretację widm w podczerwieni. Znaczący wpływ na charakter spektrów wibracyjnych ma pojawienie się dodatkowych kationów – $\text{B}(\text{Al})$ – w pozycjach $T(1)$ i $T(2)$, zajmujących odpowiednio: centralne położenie w lukach tetraedrycznych utworzonych przez dwa $O(7)$ i dwa $O(11)$ lub centralną pozycję w kanale struktury pomiędzy dwoma $O(10)$ (rys. 107, 109). Pozycje te konkurują, odpowiednio z $H(1)$ i $H(2)$.

Tak więc podczas interpretacji na widmach wezuwianów pasm pochodzących od grup OH należy uwzględniać strukturę, geometrię wiązań wodorowych oraz kationy koordynujące. Efekt koordynacyjny (synergetyczny) dla pozycji $H(1)$ będzie związany głównie z typem kationu w pozycji $Y(3)$, a dla pozycji $H(2)$ – z typem katio-

nu w $Y'(1)$. Jest to spowodowane tym, że w pozostałych pozycjach praktycznie nie obserwuje się podstawień izomorficznych (rys. 110, 111, Groat *et al.*, 1992a, 1995a).

Na spektrach *IR* wezuwianów, w regionie OH, wydziela się dwa typy pasm (Groat *et al.*, 1995a). W zakresie 3300–3700 cm^{-1} obecne są pasma, którym L.A. Groat i współautorzy (Groat *et al.*, 1995) przypisali oznaczenia literowe: *A* – 3670 cm^{-1} , *B* – 3635 cm^{-1} , *C* – 3595 cm^{-1} , *D* – 3567 cm^{-1} , *E* – 3524 cm^{-1} , *F* – 3487 cm^{-1} , *G* – 3440 cm^{-1} , *H* – 3383 cm^{-1} . Częstości tych pasm odpowiadają niezwiązanym lub słabo związanym (słabe wiązanie wodorowe) grupom OH z $R_{O-O} > 2,7 \text{ \AA}$ (Emsley, 1981; Hammer *et al.*, 1998; Libowitzky, 1999; Lutz, 2003). W wezuwianie są to grupy OH, dla których donorem jest $O(11)$, a akceptorem $O(7)$.

Pasma drugiego typu znajdują się poniżej 3300 cm^{-1} [wg Groat *et al.* (1995a): *I* – 3240 cm^{-1} (pasmo o niewyjaśnionej naturze), *J* – 3210 cm^{-1} , *K* – 3156 cm^{-1} , *L* – 3120 cm^{-1} , *M* – 3054 cm^{-1}] i odpowiadają grupom OH uczestniczącym w tworzeniu mocnych wiązań wodorowych.

L.A. Groat i współautorzy (Groat *et al.*, 1995), interpretując uzyskane dla monokryształów widma w podczerwieni, zwrócili szczególną uwagę na efekt synenergetyczny związany z podstawieniami izomorficznymi w pozycjach $Y'(1)$ i $Y(3)$, koordynującymi, odpowiednio, pozycje $O(10)$ i $O(11)$, oraz na podstawienia izomorficzne w pozycjach $O(10, 11)$, $T(1, 2)$.

W literaturze brak publikacji na temat badań ramanowskich wezuwianów w zakresie drgań grup OH. Dane przytoczone w niniejszej pracy pokazały, że badania ramanowskie w tym zakresie mogą być przydatne w rozwiązywaniu zagadnień, dla których stosowana jest spektroskopia w podczerwieni. Proste przygotowanie próbek, lokalność i szybkość metody wraz z możliwością pomiaru spolaryzowanych spektrów monokryształów pozwalają przypuszczać, że w przyszłości badania ramanowskie będą podstawowymi badaniami w analizie minerałów grupy wezuwianu.

4.5. Charakterystyka porównawcza widm w podczerwieni i widm ramanowskich wezuwianów wzorcowych

W pierwszej części niniejszego rozdziału podano charakterystykę porównawczą widm *R* i *IR* wezuwianów wzorcowych, a w części drugiej – wyniki badań minerałów grupy wezuwianów ze stanowiska Wilujskiego.

Z porównania spektrów trzech wzorcowych wezuwianów: ze skarnów Jakucji (Galuskin *et al.*, 2003b), z rodingitów Kazachstanu (Galuskin *et al.*, w przygotowaniu) i Uralu (Galuskin *et al.*, 1998; Galuskin *et al.*, 2003a, b) wynika, że w zakresie drgań grup OH na widmach *IR* i *R* występują analogiczne pasma o bliskich częstościach (rys. 112, 113, tab. 61, 62).

Tabela 61. Obsadzenie pozycji strukturalnych, mających wpływ na położenie pasm od grup OH w widmach wibracyjnych wezuwianów, ustalone na podstawie danych udokładnienia struktury oraz obliczeń wzorów krystallochemicznych

Minerał	$Y'(1)$	$Y(2)$	$Y(3)$	$H(1)+H(2)/T(1,2)/Z(1,2)$
1. wezuwain* <i>P4/nnc</i>	1Fe	4Al	6,1Al+1,2Mg+0,4Ti+0,3Fe	4,5OH+3,1F+0,4Cl/0,2B
2. wezuwian* <i>P4/n</i>	0,6Fe+0,4Mg	4Al	7,2Al+0,8Mg	~9OH
3. wezuwian <i>P4/n</i> (lub <i>P4nc?</i>)	1Fe	4Al	5Al+2Mg+1Fe	~9OH
4. wiluit <i>P4/nnc</i>	0,6Fe+0,4Mg	4Al	4,3Mg+3Al+0,6Fe+0,1Ti	0,3F+0,nOH/4,2B
5. wezuwian <i>P4nc</i>	1Fe(+Mg?)	4Al	3,7Al+3,1Mg+1,2Fe	~5OH+0,5F+0,3Cl/ 1,4B+0,5Al/~2OH
6. wezuwian <i>P4nc?</i>	0,6+0,4Mg	4Al	4,5Al+3,5Mg	~8OH+0,2F/ 1,3B/~1OH
7. wiluit <i>P4/nnc</i>	0,5Fe+0,5Mg	4Al	3,6Al+3,5Mg+0,5Fe+0,4Ti	~3OH+0,5F/ 2,7B+0,6Al
8. wezuwian <i>P4nc?</i>	1Fe	4Al	6,3Al+1,2Mg+0,5Fe	~7OH+1F+0,4Cl/0,3B/<1OH
9. Si-deficytowy wezuwian <i>P4/nnc</i>	0,5Fe+0,5Mg	4Al	7,5Al+0,5Mg	~8OH+0,3F+0,1Cl/0,7B/~6OH
10. Si-deficytowy wezuwian* <i>P4/nnc</i>	0,5Fe+0,5Mg	4Al	7,8Al+0,2Fe	~6,3OH+0,4F+0,2Cl/0,6B/7OH
11. hibscht**		1,9Al+0,1Fe		1,6OH

1 – wiskery wezuwianu ze skarnów Jakucji; 2 – kryształy igielkowe wezuwianu z rodingitów Kazachstanu; 3 – zielone, słupowe kryształy wezuwianu z rodingitów Uralu; 4, 5 – wiluit (4) z późną strefą wezuwianu (5) z odsłonięcia „Dajka” (rys. 43c); 6 – strefa atolowa wezuwianu na wiliucie z serpentynitu (rys. 94c, d); 7–9 – wiluit w białej obwódce z odsłonięcia „Kosa” (rys. 54a); 7 – wiluit, 8 – strefa wezuwianu, 9 – strefa Si-deficytowego wezuwianu; 10 – Si-deficytowy wezuwian typu pinakoidalnego z odsłonięcia „Brzeg grossularowy” (rys. 87a); 11 – hibscht z pseudomorfozy achtarandytovej ze skał rodingitopodobnych „Brzegu grossularowego”; * fazy, dla których została udokładniona struktura, ** w przypadku hibschtu podano wypełnienie pozycji Y i Z .

Tabela 62. Porównanie położenia pasm na widmach *IR* i *R* minerałów grupy wezuwianu

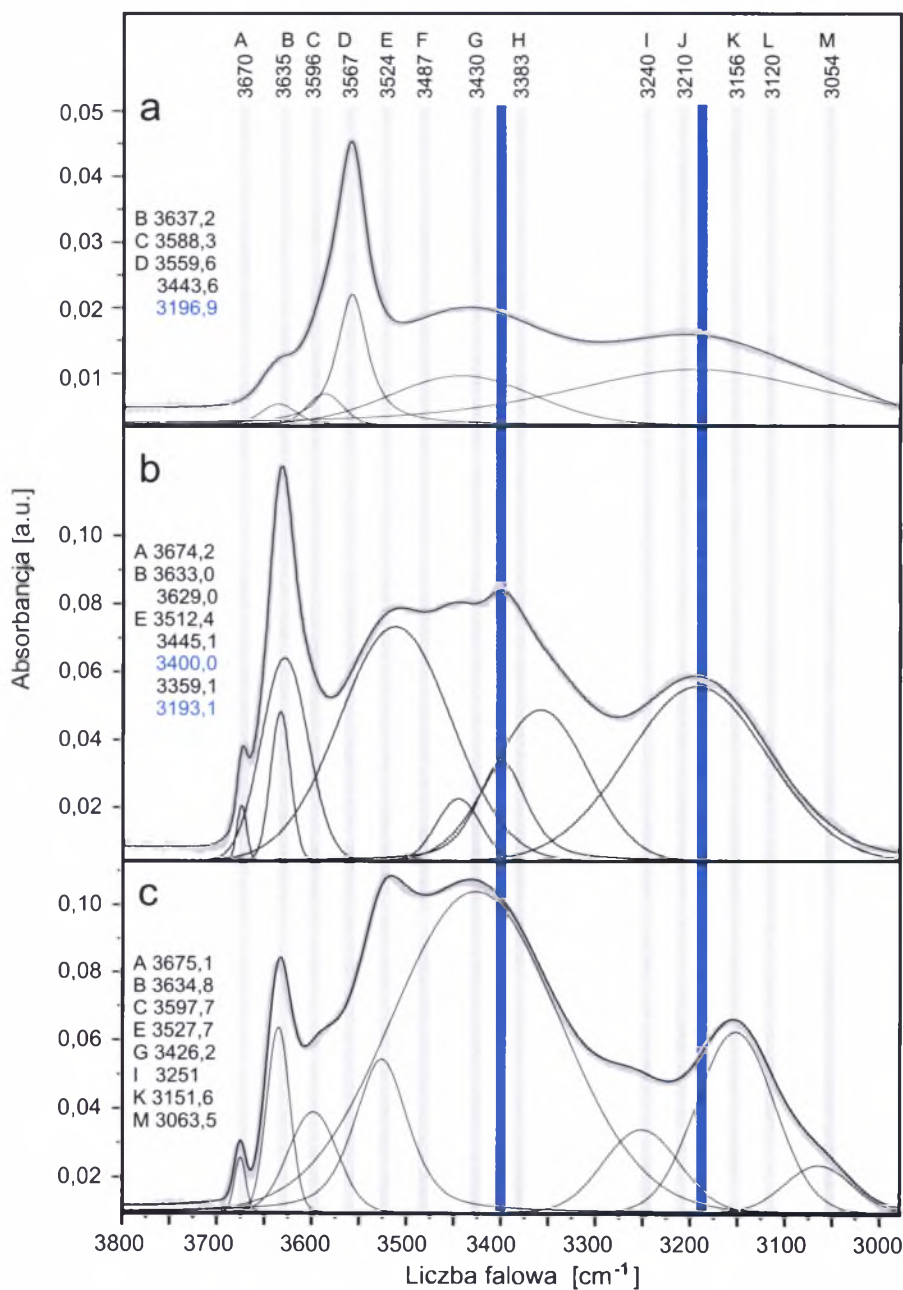
Literowe oznaczenia pasm, częstość i konfiguracje wg G r o a t <i>et al.</i> , 1995a	Konfiguracje propono- wane na podstawie badań próbek wzor- cowych	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		
		<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	<i>IR</i>	<i>R</i>	
		KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr	IIZ	KBr
A 3670 Mg-Al-OH	Mg-Al-OH			3674	3675	3675	3678			3672		3683	3661		3670								3670	3673
B 3635 Al-Al-OH	Al-Al-OH	3637	3640	3633(3629)	3640	3635	3642	3625	3646	3634	3655	3643		3629	3629	3646	3635	3645	3634		3645	3628		
B'	OH w Z(1,2)																				3618	3613	3614	
C 3596 Fe-Al-OH	Fe-Al-OH	3588	3598		3606	3598	3597				3590		3591		3593	3594	3587	3606			3591			
D 3567 Mg-Al-OH(F/B)	Mg-Al-OH(F/B)	3560	3569		3578			3567	3573	3583		3566		3566	3564					3571		3562		
E 3524 Fe-Al-OH	Al-Al-OH			3512	3528	3528	3533	3526	3510	3527	3527				3538		3526	3531		3534			3531	
F 3487 Al-Al-OH(F/B)	Fe-Al-OH(F/B)?				3475		3486							3493										
G 3430 Fe-Al-OH	Mg-Al-OH	3444	3442	3445	3444	3426		3432		3434	3461	3441	3450		3440	3445	3430		3457	3442	3457			
H'	Al-Al-OH			3400	3400		3412							3410				3417						
H 3383 Fe-Al-OH	Fe-Al-OH			3359?																				
I 3240 ?						3251		3255					3246							3255	3235		3256	
J 3210 Fe ²⁺ -OH(B?)	Mg(Fe ²⁺)-OH(F/Cl/B)	3197	3200	3193	3206		3223			3192	3187	3221			3186	3194	3218	3208			3219			
K 3156 Fe ²⁺ -OH	Fe ³⁺ -OH				3156	3152	3167	3162																
L 3120 (Ti ⁴⁺ ,Fe ²⁺)-OH(B?)							3107																	
M 3054 (Mg,Al,Fe ³⁺)-OH						3064																2978		

1–11 – numery odpowiadają numerom z tab. 61; wartości pogrubione odpowiadają silnym pasmom; KBr – standardowa metoda, pastylki z KBr, IIZ – przekrój równoległy do Z, wiązka lasera jest równoległa do Z, n.p. – niepolaryzowany, w przypadkowym przekroju; * Si-deficytowy wezuwian, dane opublikowane przez G a l u s k i n a *et al.*, 2003a.

Rozpatrzmy przykład wezuwianu niskotemperaturowego $P4/n$ z rodingitów Kazachstanu o wzorze krystalochemicznym $\text{Ca}_{19}\text{Al}_{11,2}\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{0,6}\times\text{Si}_{18}\text{O}_{69,2}(\text{OH})_{8,8}$, w którym domieszki F, Cl, B są poniżej wykrywalności na mikrosondzie (tab. 61, rys. 112, 113, Galuskin *et al.*, w przygotowaniu). Według danych udokładnienia struktury, w pozycji $Y'(1)$ znajduje się 0,6Fe i 0,4Mg, pozycja $Y(3)$ praktycznie jest obsadzona tylko przez Al(7,2Al + 0,8Mg), natomiast $H(1)$ i $H(2)$ – przez H (Galuskin *et al.*, w przygotowaniu). Niestety, mały rozmiar kryształów (formy nitkowate) nie pozwolił na ustalenie pozycji protonu na podstawie danych otrzymanych w trakcie strukturalnych badań monokrystalicznych.

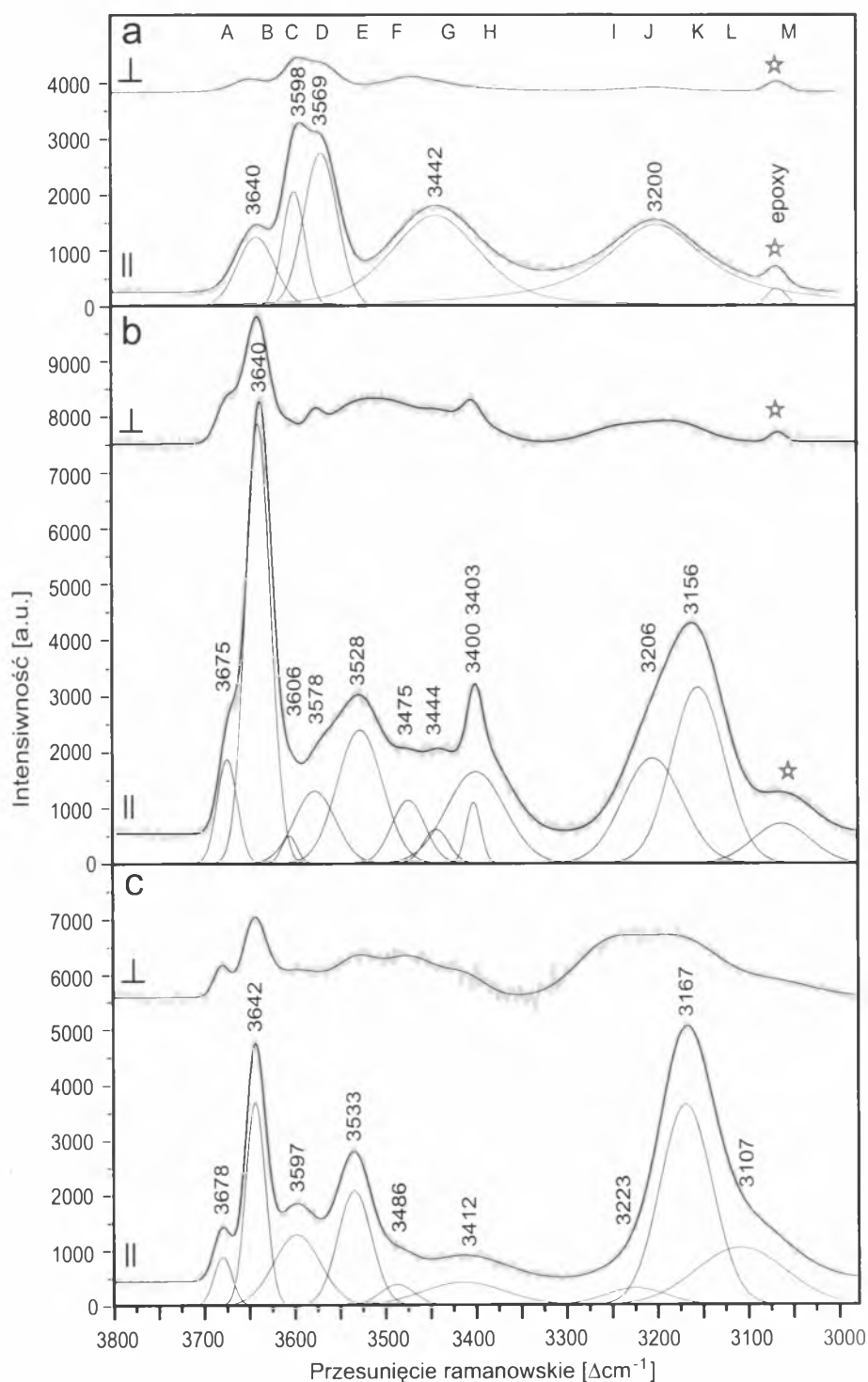
Częstość pasm na widmach R i IR wezuwianu z Kazachstanu w zakresie $3700\text{--}3380\text{ cm}^{-1}$ będzie zależęć tylko od liczby różnych pozycji protonu, tj. od struktury wiązań wodorowych, natomiast w zakresie ok. 3200 cm^{-1} – od konfiguracji kationowej $Y(1)\text{--O--H}\cdots\text{O}$ lub $\text{O--H}\cdots\text{O--Y}(1)$ (rys. 112, 113). Jeżeli założymy, że w wezuwianie istnieją tylko dwa typy pozycji, to na spektrach powinny być obecne dwa podstawowe pasma, które mogą nieznacznie się przesunąć lub poszerzać w zależności od efektów koordynowania pozycji. Jednak na widmach wezuwianu wzorcowego z Kazachstanu obecne są cztery główne silne pasma. Drgania w grupach OH o mocnym wiązaniu wodorowym $\text{O}(10)\text{H}(2)\cdots\text{O}(10) = 2,71\text{ \AA}$ (Galuskin *et al.*, w przygotowaniu) na spektrach IR są reprezentowane przez szerokie pasmo z maksimum 3193 cm^{-1} ; na widmach R pasmo to ma asymetryczny charakter i reprezentowane jest przez superpozycję pasm 3206 cm^{-1} i 3156 cm^{-1} . W zakresie częstości odpowiadających grupom OH ze słabymi wiązaniami wodorowymi lub grupom niezwiązanym wyróżnia się trzy pasma: 3640 cm^{-1} , 3528 cm^{-1} ,

3400 cm^{-1} . Według L.A. Groata (Groat *et al.*, 1995a) pasma te są związane z następującymi konfiguracjami: Al[Y(3)]-Al[Y(2)]-O(11)H(1) (**B** 3635 cm^{-1}), Fe^{3+} [Y(3)]-Al[Y(2)]-O(11)H(1) (**E** 3524 cm^{-1}), Fe[Y(3)]-Al[Y(2)]-F[O(11)] (**H** 3383 cm^{-1}). Zachowanie pasma ok. 3578 cm^{-1} , które tworzy ramię na widmie IR i wyraźny pik na widmie $\perp Z$, wskazuje na różną orientację wiązań O(11)-H(1). Ogólnie, charakter polaryzacji spektrów R jest podobny do charakteru polaryzacji monokrystalicznych spektrów IR wezuwianów otrzymanych przez L.A. Groata i współautorów (Groat *et al.*, 1995a). Jeżeli interpretacja pierwszego pasma (**B**) nie budzi wątpliwości, to interpretacja na podstawie danych L.A. Groata



Rys. 112. Widma IR trzech wezuwianów wzorcowych:

a (próbka 1, tab. 61, 62) – wezuwian $P4/nnc$ ze skarnów Jakucji, b (próbka 2, tab. 61, 62) – wezuwian $P4/n$ z rodingitów Kazachstanu, c (próbka 3, tab. 61, 62) – wezuwian $P4/n$ z rodingitów Uralu. Oznaczenia literowe wg Groat *et al.*, 1995a



Rys. 113. Widma ramanowskie wezuwianów wzorcowych
Objaśnienia jak na rys. 112

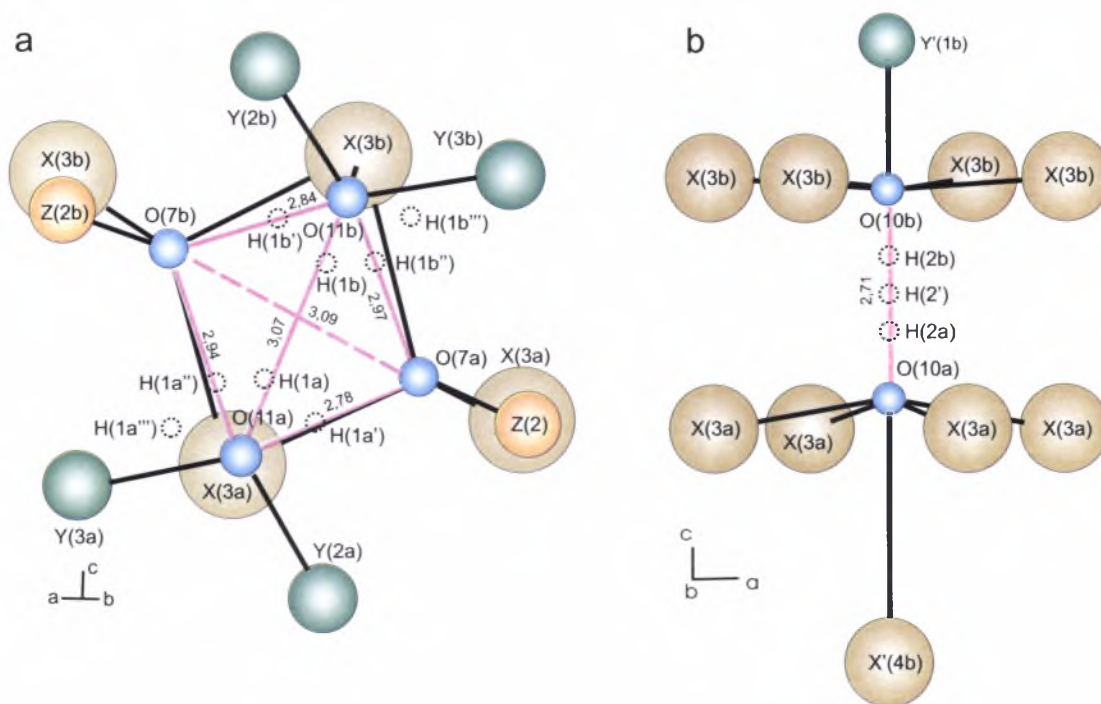
(Groat *et al.*, 1995a) dwóch pozostałych pasm (*E*, *H*) jest nieprawidłowa. Fe nie jest obecne w pozycjach *Y*(3) (tab. 61, 62), dlatego wszystkie pasma odpowiadają konfiguracji $\text{Al}(\text{Mg})[\text{Y}(3)]\text{-Al}[\text{Y}(2)]\text{-O}(11)\text{H}(1)$. W tym przypadku różne częstotliwości najprawdopodobniej będą odpowiadały kilku różnym położeniom protonu wokół atomu – donora *O*(11). Częstotliwość 3640 cm^{-1} odpowiada odległościom $R_{\text{O}(11)\text{-O}(7)} > 3\text{ \AA}$, tj. grupom OH nie uczestniczącym w tworzeniu wiązań wodorowych. W tym przypadku wiązanie O-H prawdopo-

dobnie nie jest skierowane w stronę *O*(7). Pojawienie się dodatkowego maksimum wyższej częstotliwości ($\sim 3670\text{ cm}^{-1}$), które jest lepiej widoczne na widmach IR, związane jest z obecnością Mg w pozycji *Y*(3) (wg Groat *et al.*, 1995a jest to pasmo *A* – 3670 cm^{-1}). Pasmo o częstotliwości 3528 cm^{-1} odpowiada odległości $R_{\text{O}(11)\text{-O}(7)} \approx 2,93\text{ \AA}$, a pasmo 3400 cm^{-1} – odległości $R_{\text{O}(11)\text{-O}(7)} \approx 2,80\text{ \AA}$ (Libowitzky, 1999). Są to pasma grup OH o słabym wiązaniu wodorowym.

Pik 3400 cm^{-1} charakteryzuje się niedużą szerokością połówkową i najprawdopodobniej jest związany z liniową grupą OH, która jest zorientowana wzdłuż krawędzi *O*(11)-*O*(7) o odległościach $R_{\text{O}(11)\text{-O}(7)} = 2,84\text{ \AA}$ (częstotliwość obliczona $\approx 3450\text{ cm}^{-1}$) i $2,78\text{ \AA}$ ($\approx 3380\text{ cm}^{-1}$) (rys. 114). Ostry charakter pasma mógłby wskazywać na inną możliwość – tworzenie się podwójnego [do dwóch *O*(7)], niemal symetrycznego wiązania wodorowego (rys. 110, Lager *et al.*, 1999). Pasmo 3528 cm^{-1} najprawdopodobniej określone jest przez wiązanie wodorowe orientowane subrownoległe do drugiej pary dłuższych krawędzi *O*(11)-*O*(7) (rys. 114): $2,94\text{ \AA}$ (częstotliwość obliczona $\sim 3535\text{ cm}^{-1}$) i $2,97\text{ \AA}$ (częstotliwość obliczona $\sim 3550\text{ cm}^{-1}$), analogicznie do modelu zaproponowanego

przez A. Pavese'a (rys. 111, Pavese *et al.*, 1998). Ramię ok. 3578 cm^{-1} wskazuje na domieszki Mg w pozycji *Y*(3) (rys. 113).

Można zatem zakładać, że na widmach wezuwianów o małej zawartości Fe i nie zawierających F, Cl, B, w zakresie OH, obecne są cztery pasma główne [dla wariantu Al w *Y*(3), Fe:Mg $\approx 1:1$ w *Y*'(1)], określane przez różne położenia protonu związanego z *O*(11) i *O*(10): *I* (*B*) – 3640 cm^{-1} , *II* (*E*) – 3530 cm^{-1} , *III* (*H'*) – 3400 cm^{-1} , *IV* (*K*) – 3150 cm^{-1} . Ogólnie obecność Mg



Rys. 114. Fragmenty struktury wezuwianu z Kazachstanu (Galuskin *et al.*, w przygotowaniu): a – otoczenie pozycji O(11a, b), wokół których w promieniu ~ 1 Å może się znajdować H(1); pokazano możliwe pozycje protonów określone przez kierunek intramolekularnego wiązania O-H: H(1a, b) – wiązanie wzdłuż krawędzi O(11)-O(11), H(1a, b') – wiązanie wzdłuż krótkiej krawędzi O(11)-O(7), H(1a'', b'') – wiązanie wzdłuż dłuższej krawędzi, H(1a''', b''') – wiązanie poza tetraedrem; b – otoczenie pozycji H(2) w kanale struktury; pokazano możliwe pozycje H(2a, b) i H(2'). Oznaczenia jak na rys. 110

i Fe^{2+} w pozycji Y(3) wezuwianów będzie powodowała przesunięcie pasma o 30–50 cm^{-1} w stronę wyższych częstotliwości, a obecność Ti^{4+} , Fe^{3+} – przesunięcie w kierunku niższych częstotliwości.

W przypadku wezuwianu żelazowego z rodinitów Uralu (tab. 61, 62, rys. 112, 113) na widmach IR i R obecne są tylko trzy mocne pasma około: 3640 cm^{-1} [Al-O(11)H(1)], 3530 cm^{-1} [Al-O(11)H(1)···O(7), $R_{\text{O(11)-O(7)}} \approx 2,93$ Å], 3170 cm^{-1} [$\text{Fe}^{2+}(\text{Mg})\text{-O(10)H(2)}\cdots\text{O(10)}$, $R_{\text{O(10)-O(10)}} \approx 2,7$ Å]. Słabe pasma ~ 3675 cm^{-1} i ~ 3600 cm^{-1} są określone przez odpowiednie konfiguracje Mg(Fe^{2+})-O(11)H(1) i Fe^{3+} -O(11)H(1).

Wpływ halogenków na wiązanie wodorowe jest dobrze widoczny na przykładzie wezuwianu fluorowego ze skarnów Jakucji (Galuskin *et al.*, 2003b). Na widmach IR jest tylko jedno mocne pasmo 3567 cm^{-1} (obliczona odległość $R_{\text{O(11)-O(7)}} = 2,98$ Å), na widmach ramanowskich – pięć pasm: dwa intensywne tworzące dublet – 3598 cm^{-1} [$\text{Fe}^{3+}\text{-O(11)H(1)}$] i 3569 cm^{-1} , oraz trzy słabe, z których dwa są silnie rozmyte: 3640 cm^{-1} [Al-O(11)H(1)], 3442 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} (rys. 112, 113). F-wezuwian ma nieznacznie zwiększone rozmiary tetraedru $2 \times \text{O(11)}$ i $2 \times \text{O(7)}$ z $R_{\text{O,F(11)-O(7)}} = 2,83$ Å i 2,96 Å oraz rozszczepioną pozycję O(10) na O(10a) i Cl(10b) (Galuskin *et al.*, 2003b). Takie rozszczepienie, spowodowane dużymi różnicami rozmiarów O i Cl, doprowadza

do następujących konfiguracji, mogących zawierać proton w pozycji kanałowej: O(10a)-H(2)···O(10a) z $R_{\text{O(10)-O(10)}} = 3,28$ Å i O(10a)-H(2)···Cl(10b) lub Cl(10b)-H(2)···O(10a) z $R_{\text{O(10)-O(10)}} = 2,69$ Å (Galuskin *et al.*, 2003b). Pasma 3569 cm^{-1} prawdopodobnie jest związane z konfiguracją Mg[Y(3)]-F[O(11)]-H(1)···O(7) i jest pochodną pasma 3530 cm^{-1} . L.A. Groat i współautorzy uważają, że pasmo to może być związane z zastępowaniem przez F jednego z dwóch O(11) koordynujących pozycję Y(2), co określa następującą konfigurację: F[O(11)]-Al[Y(2)]-O(11)-H(1) (Groat *et al.*, 1995). Konfiguracja z F może się tworzyć w wyniku izomorfizmu, zgodnie ze schematem $\text{Al}^{3+}(\text{Fe}^{3+})[\text{Y(3)}] + \text{O}^{2-}[\text{O(11)}] = \text{Mg}^{2+}[\text{Y(3)}] + \text{F}[\text{O(11)}]$. Zastępowanie O \rightarrow F wzmacnia wiązanie intramolekularne i osłabia wiązanie wodorowe, co w konsekwencji doprowadza do przesunięcia pasma w stronę wyższych częstotliwości. Z tym samym efektem jest związane pojawienie się pasma ~ 3440 cm^{-1} , pochodnej pasma 3400 cm^{-1} . Zastępowanie O(11)H(1) \rightarrow F(11) w obydwu pozycjach H(1) znajdujących się w jednej luce tetraedrycznej w strukturze powinno powodować zniknięcie pasma grup OH. Zastępowanie przez F tylko jednej grupy OH winno doprowadzić do osłabienia pasma, ale kierunek jego przesunięcia jest trudny do przewidzenia.

Pasma 3200 cm^{-1} jest pochodną pasma 3150 cm^{-1} . Jego charakter określa się możliwymi podstawieniami O w pozycji $O(10)$ przez F i Cl, które teoretycznie mogą odgrywać rolę zarówno donora, jak i akceptora. Jednak bliskie odległości między pozycjami $O(10)$ wykluczają jednocześnie wchodzenie Cl do $O(10)$ i H do $H(2)$. Tym samym rozmyty charakter pasma odzwierciedlającego silne wiązanie wodorowe w grupie liniowej $O(10)H\cdots O(10)$ jest superpozycją wielu efektów. Na przykład podczas udokładnienia struktury F-wezuwianu zdołano rozdzielić pozycje $O(10a)$ i $Cl(10b)$ (Galuskin *et al.*, 2003b), ale pozycja obsadzona przez F, biorąc pod uwagę różnice w promieniach jonowych, może zajmować położenie pośrednie. Przesunięcie pasma w stronę wyższych częstości także może być związane z konfiguracją $F(Cl?)[O(10b)]-H(2)\cdots O(10a)$, natomiast przesunięcie w stronę niskich częstości – z konfiguracją $O(10a)-H(2)\cdots F(Cl?) [O(10b)]$. Pojawienie się F w pozycji $O(10)$ może być określone przez podstawienie izomorficzne $Fe^{3+}[Y(1)] + O^{2-}[O(10)] = Mg^{2+}(Fe^{2+})[Y(1)] + F^{-}[O(10)]$, realizowane bez uczestnictwa H. Należy również uwzględnić fakt, iż wpływ Cl i F na wiązanie wodorowe często jest odwrotny (Lutz, 2003).

Analiza porównawcza widm IR i R wezuwianów wzorcowych pozwoli w sposób bardziej prawidłowy przeprowadzić interpretację widm IR i R minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego, ponieważ – jak to wynika z przedstawionych danych – podejście L.A. Groata i współautorów (Groat *et al.*, 1995a) w wielu przypadkach może doprowadzić do nieprawidłowej interpretacji spektrów wibracyjnych.

Podział wezuwianów na wysokotemperaturowe i niskotemperaturowe na podstawie widm w podczerwieni w przypadku okazów standardowych (skarny, rodingity, Ca-metamorfity) nie budzi wątpliwości (Żabiński, Paluszkiewicz, 1994; Paluszkiewicz, Żabiński, 1995, 1999). Przyczyn różnic między widmami IR wysokich i niskich wezuwianów należy szukać nie w ich symetrii, lecz w składzie, który z kolei odpowiada określonym warunkom ich krystalizacji. Pasmami wskaźnikowymi dla niskiego wezuwianu mogą być pasma $K \sim 3150\text{ cm}^{-1}$ i $B \sim 3635\text{ cm}^{-1}$ odzwierciedlające wysokie zawartości Al i grup OH w wezuwianach z rodingitów. Natomiast pasmami, które odpowiadają wysokim wezuwianom, są: $C \sim 3595\text{ cm}^{-1}$, $D \sim 3565\text{ cm}^{-1}$ i $J \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ (szeroka), odzwierciedlające specyfikę geochemiczną wezuwianów skarnowych, tj. wysokie zawartości Fe, F, B.

4.6. Spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia ramanowska minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego

4.6.1. Zakres podstawowych drgań grup OH

W przypadku minerałów grupy wezuwianu wyróżnia się trzy typy widm odpowiadające trzem grupom minerałów: wiluitem, Si-deficytowym wezuwianom oraz B-wezuwianom. Widma w podczerwieni uzyskane dla próbek proszkowych (pastylki z KBr) są bardziej rozmyte, w przeciwieństwie do widm ramanowskich otrzymanych dla preparatów monokrystalicznych.

Na widmach IR wiluitem dobrze wyeksponowane jest tylko pasmo D (3567 cm^{-1}), określane konfiguracją $Mg[Y(3)]-Al[Y(2)]-O(11)H(1)(+B, F)$ (tab. 61, 62, rys. 115, 116). Na polaryzowanych widmach R wiluitem (rys. 117) charakteryzujących się kilkakrotnie mniejszą intensywnością niż spektry niskich wezuwianów, oprócz pasma D (3573 cm^{-1}), obecne są także pasma ok. 3646 cm^{-1} [B , konfiguracja $Al[Y(3)]-Al[Y(2)]-O(11)H(1)$] i szerokie pasmo ok. 3510 cm^{-1} [prawdopodobnie pasmo F , $Al[Y(3)]-Al[Y(2)]-O(11)H(1)(\pm F, B)$].

Widma ramanowskie Si-deficytowego wezuwianu (rys. 118, 119) wykazują podobieństwo do widm hibsychytu (rys. 120, Galuskin *et al.*, 2001; Galuskin *et al.*, 2003a). Podstawowymi pasmami są pasma B -typu ok. 3640 cm^{-1} , odpowiadające konfiguracji $Al[Y(3)]-Al[Y(2)]-O(11)H(1)$ (tab. 61, 62). Z powodu stosunkowo dużych zawartości Cl, B i F nie obserwuje się pasm (lub obecne są bardzo słabo wyrażone) występujących przy częstościach ok. 3200 cm^{-1} , które są związane z rozmieszczonymi w kanałach grupami OH (rys. 115, 116, 118). Niemniej jednak charakter widm IR wskazuje na znaczną absorpcję poniżej $3200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Efekt ten odnotowali L.A. Groat i współautorzy (Groat *et al.*, 1995a); zdaniem C. Paluszkiewicz i W. Żabińskiego (1995), powinien się on wiązać ze zmniejszeniem odległości $R_{O(10)-O(10)}$. Przytoczone obserwacje znajdują odzwierciedlenie w wynikach badań strukturalnych Si-deficytowych wezuwianów zawierających Cl, w których $R_{O(10)-O(10)} \approx 2,4\text{--}2,5\text{ \AA}$ (tab. 60a).

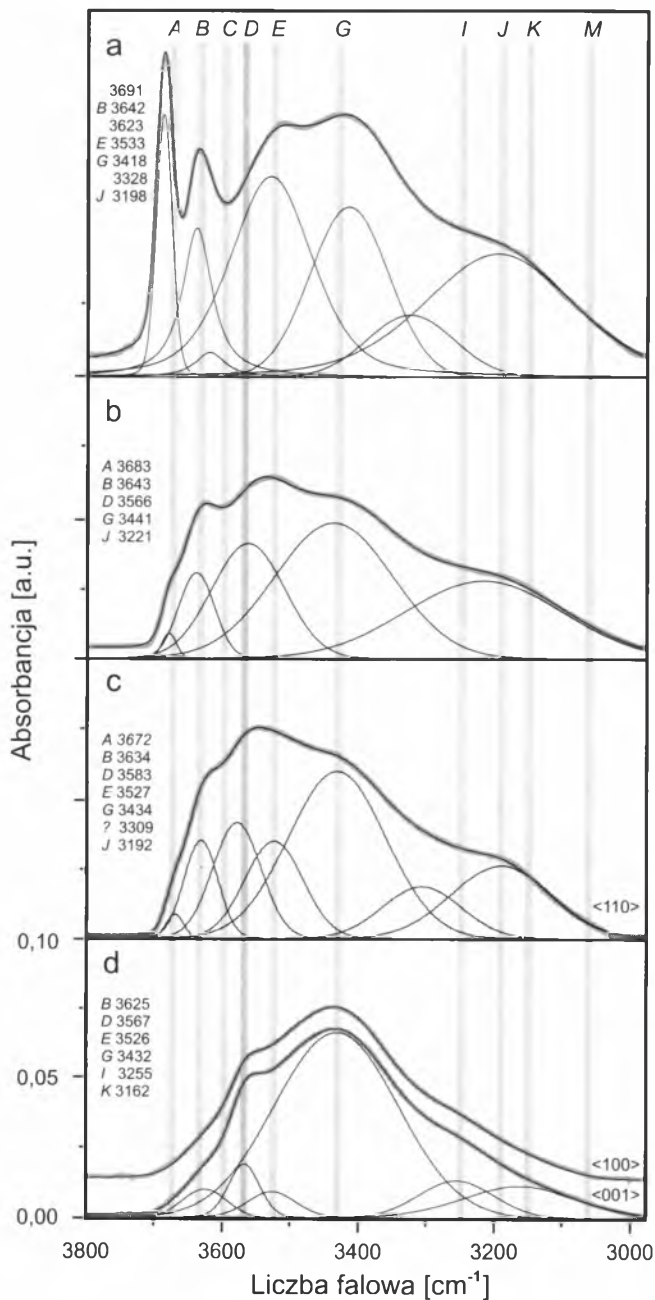
Wspomniany efekt obserwuje się w wezuwianach o nieuporządkowanym rozmieszczeniu Cl w pozycjach $O(10)$, bez rozszczepienia pozycji na dwie, co prowadzi do rozmycia pozycji $O(10)$ wraz z jej przesunięciem w stronę pozycji $H(2)$ (Ohkawa, 1994). Natomiast rozszczepienie pozycji $O(10)$ jest charakterystyczne tylko dla

wezuwianów o wysokiej zawartości Cl (Ohkawa, 1994; Galuskin *et al.*, 2003b).

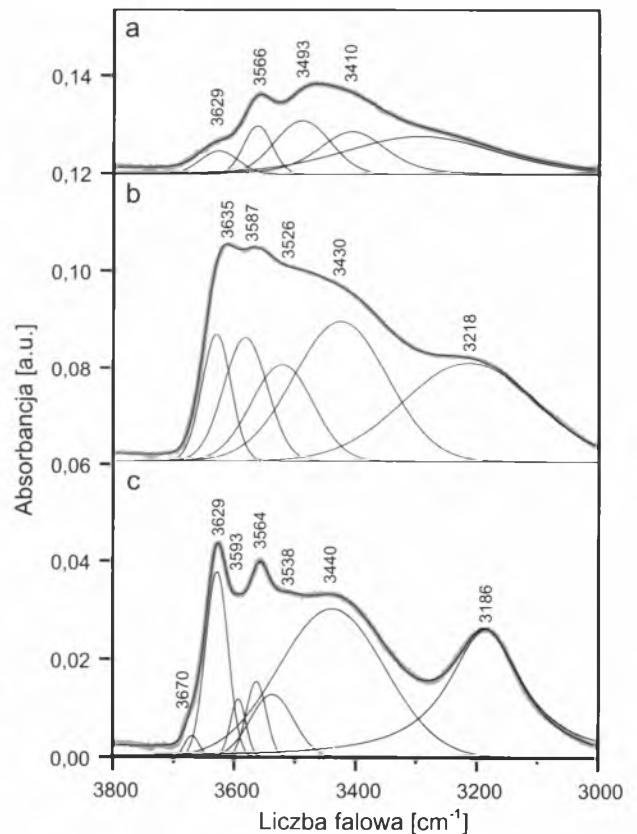
W pracy E.V. Galuskina *et al.* (2003a) na widmie *R* Si-deficytowego wezuwianu wyznaczono tylko jedno pasmo 3622 cm^{-1} (tab. 62). Z rozłożenia widma *R* Si-deficytowego wezuwianu (rys. 118b) uzyskano dwa pasma *B* – 3645 cm^{-1} i *C* – 3591 cm^{-1} , a w zakresie niższych częstości także słabe pasma: 3457 cm^{-1} (*G*), 3219 cm^{-1} (*J*) i 2978 cm^{-1} . Pasma *B*, *C*, *G*, *J* są również obecne na widmie *R* Si-deficytowego wezuwianu tworzącego późne strefy na kryształach wiluitu z „Kosy” (rys. 119b). W przypadku Si-deficytowego

magnezowego wezuwianu tworzącego strefy atolowe na kryształach wiluitu pasmo *B* [konfiguracja $\text{Al}[Y(3)]\text{-Al}[(Y(2))\text{-}O(11)H(1)]$] na widmach jest zastępowane pasmem *A* [$\text{Mg}[Y(3)]\text{-Al}[(Y(2))\text{-}O(11)H(1)]$] (rys. 121).

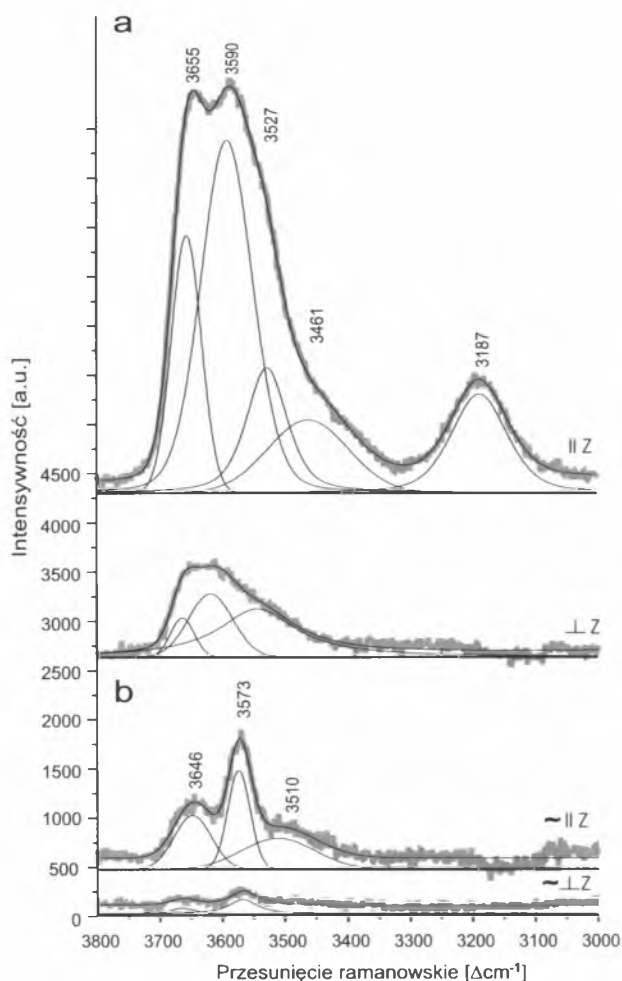
W przypadku późnych wezuwianów o nieznacznym podstawieniu $4\text{H}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$ w tetraedrach na widmach *IR* i *R* pojawiają się pasma *J*, *K*-typów ok. $3150\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, które wskazują na przewagę grup OH w pozycjach kanałowych (rys. 116c, 117a, 119a). Dla późnej strefy (110), na wiluicie ze skał odsłonięcia „Dajka”, widmo *IR* jest podobne do widm Si-deficytowych wezuwianów; swoją formą przypomina widmo *R* z polaryzacją $\perp Z$ (rys. 117, widmo 3). Na widmie *R* zmierzonym $\parallel Z$ dobrze wyrażone są trzy pasma: *B'* – 3655 cm^{-1} , *C* – 3590 cm^{-1} i *J* – 3178 cm^{-1} (rys. 117, tab. 61). Pasma *J* odpowiada obecności Mg i Fe w $Y'(1)$. Pasma *C* prawdopodobnie związane jest z konfiguracją $\text{Fe}^{2+}[Y(3)]\text{-Al}[(Y(2))\text{-}O(11)H(1)]$. Pasma *B'*, które jest znacznie przesunięte w stronę wyższych częstości, przypuszczalnie jest wynikiem superpozycji dwóch konfiguracji $\text{Mg}[Y(3)]\text{-Al}[(Y(2))\text{-}O(11)H(1)]$ i $\text{Al}[Y(3)]\text{-Al}[(Y(2))\text{-}O(11)H(1)]$ (tab. 61, Groat *et al.*, 1995a). W późnej strefie B-wezuwianu narastającego na strefy Si-deficytowego wezuwianu, który



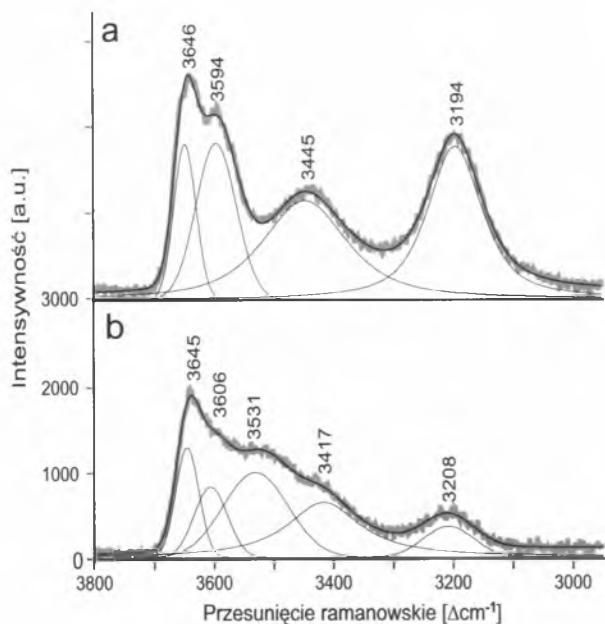
Rys. 115. Widma *IR* minerałów grupy wezuwianu: a – symplektyt wezuwianowy z rodingitopodobnych skał „Brzegu wiluitowego”; b (próbka 6, tab. 61, 62) – wezuwianowa strefa atolowa na wiluicie z serpentynitu; c, d – wiluit z odsłonięcia „Dajka” (d, próbka 4, różne sektory, tab. 61, 62) i narastająca na niego późna strefa (c, próbka 5, tab. 61, 62). Oznaczenia literowe wg Groat *et al.*, 1995a



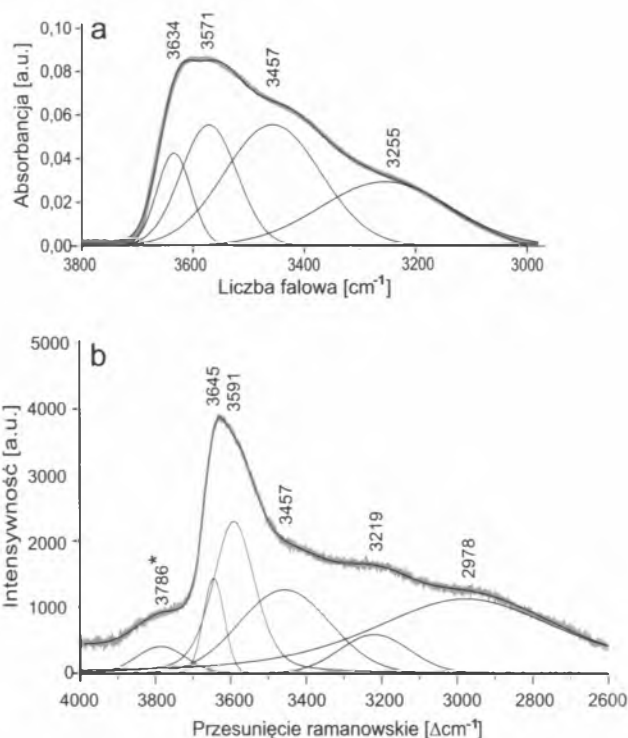
Rys. 116. Widma *IR* kryształu wezuwianu z odsłonięcia „Kosa”: a (próbka 7, tab. 61, 62) – wiluit, sektor $\langle 001 \rangle$; b, c – późna strefa wezuwianowa: b (próbka 9, tab. 61, 62) – sektor $\langle 110 \rangle$, c (próbka 8, tab. 61, 62) – sektor $\langle 001 \rangle$



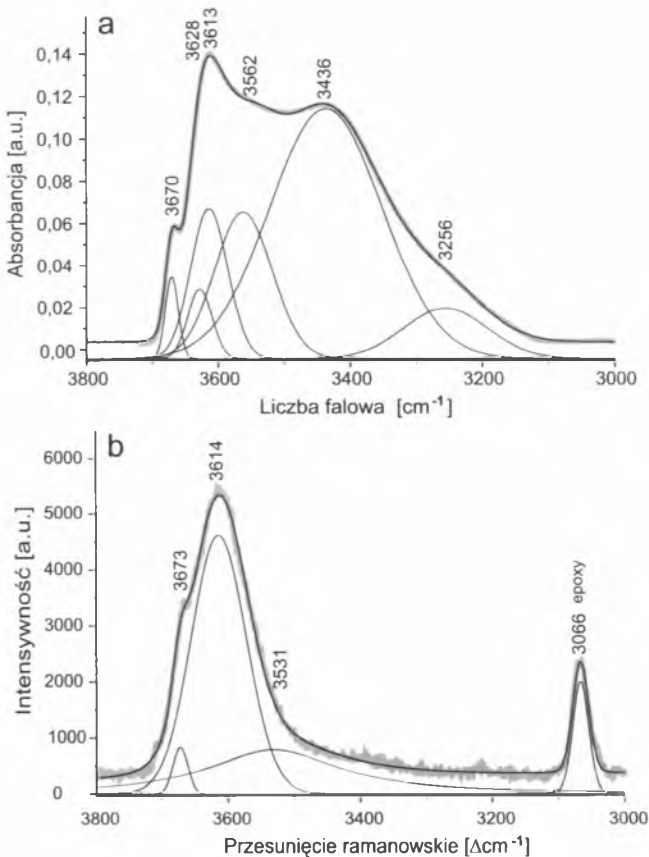
Rys. 117. Spolaryzowane widma ramanowskie (*R*) późnej strefy wezuwianowej (a, sektor $\langle 110 \rangle$, próbka 5, tab. 61, 62) na wiliwie (b, sektor $\langle 001 \rangle$, próbka 4, tab. 61, 62) ze skał odsłonięcia „Dajka”



Rys. 119. Widma *R* późnych wezuwianów tworzących białe strefy na wiliwie z odsłonięcia „Kosa”: a (próbka 8, tab. 61, 62) – strefa brzeżna B-wezuwianu, b (próbka 9, tab. 61, 62) – strefa Si-deficytowego wezuwianu



Rys. 118. Porównanie widma IR (KBr) Si-deficytowego wezuwianu typu pinakoidalnego (a) oraz niepolaryzowanego widma *R* otrzymanego z naturalnej powierzchni sferolitu Si-deficytowego wezuwianu (b)
* pasmo chlorytu



Rys. 120. Porównanie widm IR i *R* hibschtu (próbka 11, tab. 61, 62) występującego w asocjacji z Si-deficytowym wezuwianem

tworzy obwódki na dużych kryształach wiluitu z „Kosy”, w pozycji $Y(3)$ obecne są trzy typy kationów: Al, Mg, Fe, w wyniku czego pojawiają się pasma: **B** [Al[$Y(3)$]-Al[$Y(2)$]-O(11)H(1)] – 3646 cm^{-1} (IR), 3629 cm^{-1} (R); **C** [Fe[$Y(3)$]-Al[$Y(2)$]-O(11)H(1)] – 3593 cm^{-1} (IR), 3594 cm^{-1} (R); **G** [Mg[$Y(3)$]-Al[$Y(2)$]-O(11)H(1)] – 3440 cm^{-1} (IR), 3445 cm^{-1} (R); **J** [Mg(Fe)[$Y'(1)$]-OH] – 3186 cm^{-1} (IR), 3194 cm^{-1} (R) (rys. 116, 119, tab. 61, 62).

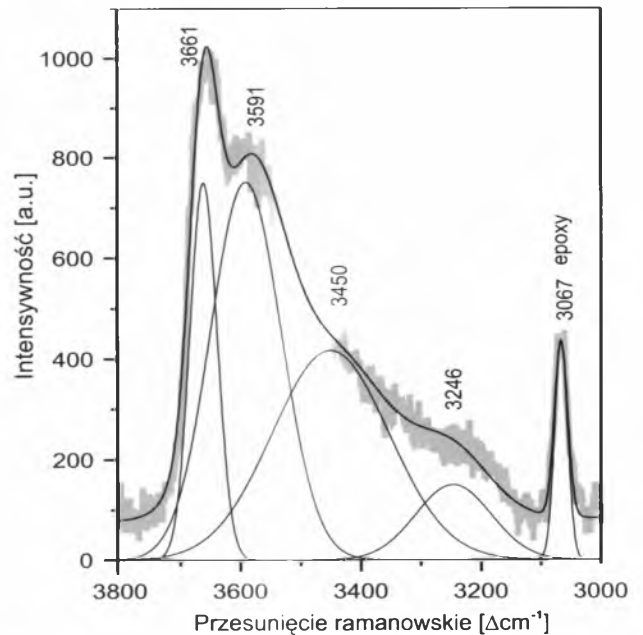
Interpretacja widm IR i R jest utrudniona ze względu na złożoną naturę wielu pasm, niemniej jednak można wyciągnąć kilka wniosków ogólnych. Wysoki wiluit zwykle ma bardzo słabe pasmo (lub brak pasma) ok. 3200 cm^{-1} i wyraźne pasmo **D** (rys. 116, 117). Niski wezuwian charakteryzuje się obecnością pasma poniżej 3200 cm^{-1} i charakterystycznego pasma **B** ok. 3635 cm^{-1} , które w wezuwianach o znacznej zawartości Mg przesuwa się w stronę wyższych wartości (rys. 116, 117, 119). Si-deficytowy wezuwian, zwykle reprezentowany przez nieuporządkowaną niskotemperaturową fazę, ma widma o charakterze pośrednim pomiędzy widmami wysokiego i niskiego wezuwianu (rys. 118). Na widmach Si-deficytowego wezuwianu, tak samo jak na widmach wysokiego wezuwianu, nie pojawiają się wyraźne pasma w zakresie ok. 3200 cm^{-1} , natomiast charakterystyczna jest obecność pasm **B** i **C**. W tym przypadku pochodzenie linii **C** jest „nieznane”, ponieważ w pozycji $Y(3)$ nie ma Fe (Groat *et al.*, 1995a, tab. 61, 62). Zjawiskiem charakterystycznym dla zawierających Cl wezuwianów jest podwyższona absorpcja poniżej 3200 cm^{-1} bez wyraźnych pasm, co związane jest ze zmniejszeniem się odległości $R_{O(10)-O(10)}$.

4.6.2. Bor w minerałach grupy wezuwianu

Analiza widm w podczerwieni (1700–400 cm^{-1})

i widm ramanowskich (1300–100 cm^{-1})

W zakresie 1700–400 cm^{-1} widma wiluitu znacznie różnią się od widm niskiego wezuwianu z rodingitów (rys. 122). Natomiast różne sektory wiluitu mają bardzo podobne widma (rys. 122). Pasma obecne na widmach minerałów grupy wezuwianu w tym zakresie pochodzą głównie od drgań w grupach Si-O (Rossman, Aines, 1991; Kolesov, Geiger, 1998). W porównaniu z niskim wezuwianem wiluit ma mniejszą liczbę pasm, a ich położenia są przesunięte w stronę wyższych częstotliwości. Jednak przede wszystkim na widmie wiluitu



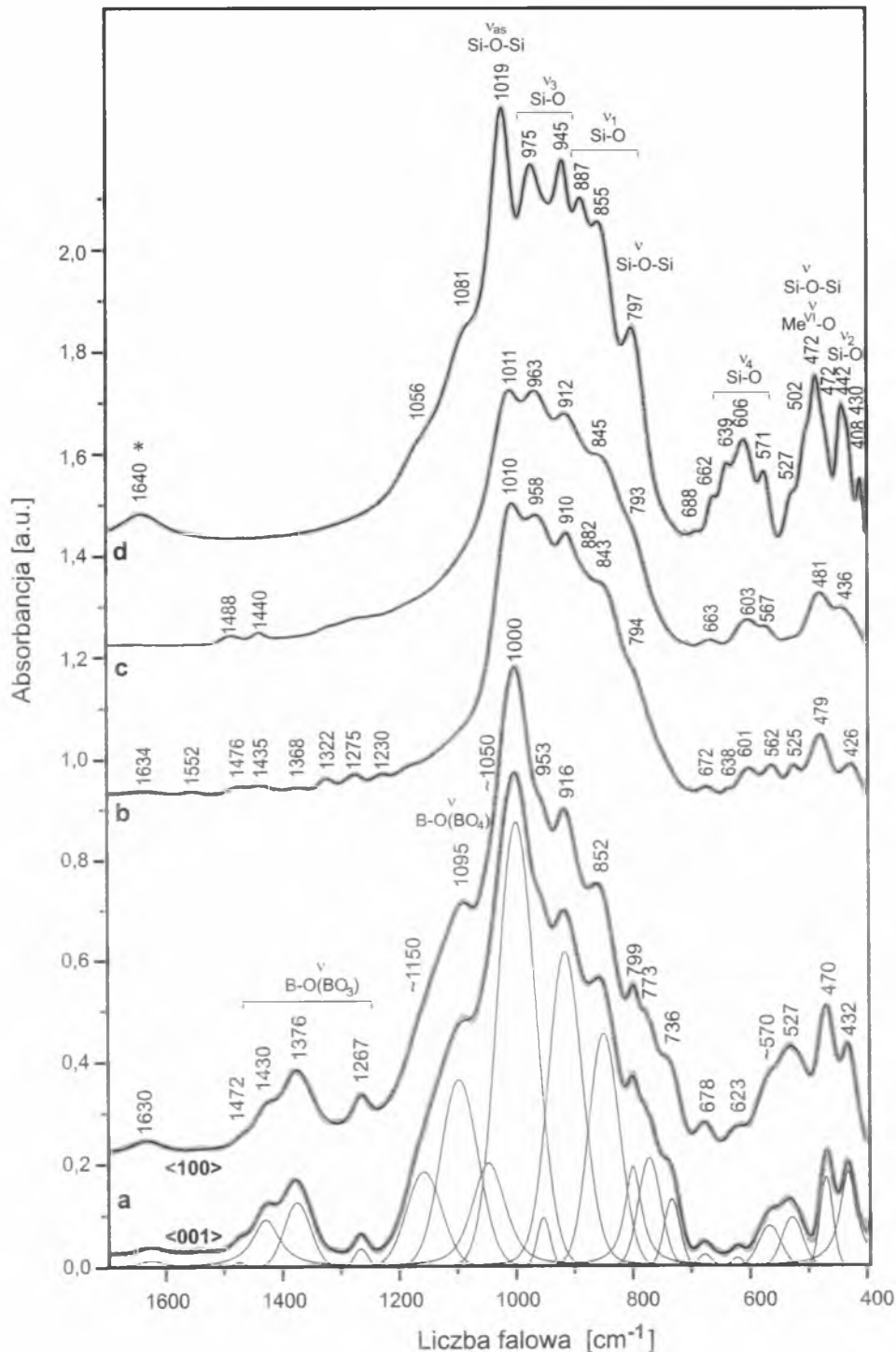
Rys. 121. Niespolaryzowane widmo R strefy atolowej na wiluicie z serpentynitu „klasycznego” (próbka 6, tab. 61, 62)

pojawiają się pasma związane z drganiami w grupach B-O (rys. 122). Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym w grupach B-O znajdują się w interwale 1500–1200 cm^{-1} ; intensywniejsze z nich 1376 cm^{-1} i 1267 cm^{-1} są związane z B w koordynacji 3 – pozycja $T(2)$ (rys. 123, Лазарев, 1968; Farmer, 1974; Малинко *и др.*, 1991; Handke *et al.*, 1997; Worenka *et al.*, 1999). Około 1100 cm^{-1} pojawia się pasmo pochodzące od drgań w grupach B-O, w tetraedrach (BO_4) – pozycja $T(1)$ [$Z(1, 2)?$] (rys. 123). Prawdopodobnie słabe pasma ok. 1150 cm^{-1} i 1050 cm^{-1} są także związane z występowaniem B w koordynacji 4 (rys. 122). Pozostałe pasma pochodzące od drgań B-O nakładają się na pasma od Si-O i dlatego trudno je zinterpretować. Uwzględniając fakt, że w pozycji $T(2)$ B może się znajdować w niezwyklej koordynacji 2 pomiędzy dwoma O(10) (Groat *et al.*, 1996), jak przyjęto w modelu strukturalnym Si-deficytowego wezuwianu, można przypuszczać, że obecność pasma powyżej 1350–1400 cm^{-1} określa właśnie taką pozycję B (rys. 122). Pojawienie się niedużych przegięć ok. 1430–1470 cm^{-1} można wytłumaczyć obecnością nieznaczących domieszek C w koordynacji 3 (Иоффе *и др.*, 1984). Porównanie widm wezuwianu ($P4nc$) z późnej strefy na wiluicie oraz spektrów Si-deficytowego wezuwianu ($P4/nnc$) pokazuje, że pod względem wyglądu są one podobne do widm niskiego wezuwianu z rodingitów. Na widmach Si-deficytowego wezuwianu obserwuje się zmniejszenie liczby pasm i obniżenie ich intensywności (rys. 122).

Przypisanie pasm z przedziału $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ drganiom B-O od molekuly $[\text{BO}_3]^{3-}$ (rys. 123) zostało potwierdzone przez analizę spolaryzowanych widm refleksyjnych w podczerwieni (rys. 124), które transformowano metodą Kramersa-Kroniga (Anderman *et al.*, 1965). Na spektrach prostopadłych do Z obserwuje się prawie całkowite wygaszenie pasm w zakresie $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ (rys. 124). Na widmach równoległych do Z dobrze widoczne są pasma wywołane drga-

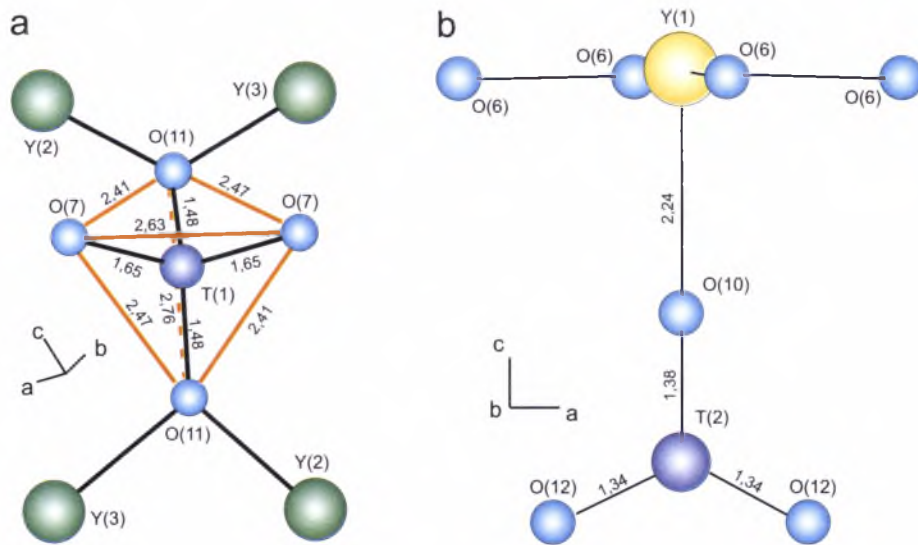
niami B-O wzdłuż osi 4-krotnych (rys. 123, 124).

Na widmach IR wiluitu obecne jest pasmo 1019 cm^{-1} , którego nie ma na niespolaryzowanych refleksyjnych widmach IR i na widmach IR z KBr (rys. 122, 124). Pasma te jest charakterystyczne dla wezuwianów wolnych od znaczących domieszek B (rys. 122) i odpowiada wibracjom w grupie Si-O-Si (Handke, Mozgawa, 1995). Jego pojawienie się określa się orientacją diortogrup w strukturze wezuwianu (rys. 125).

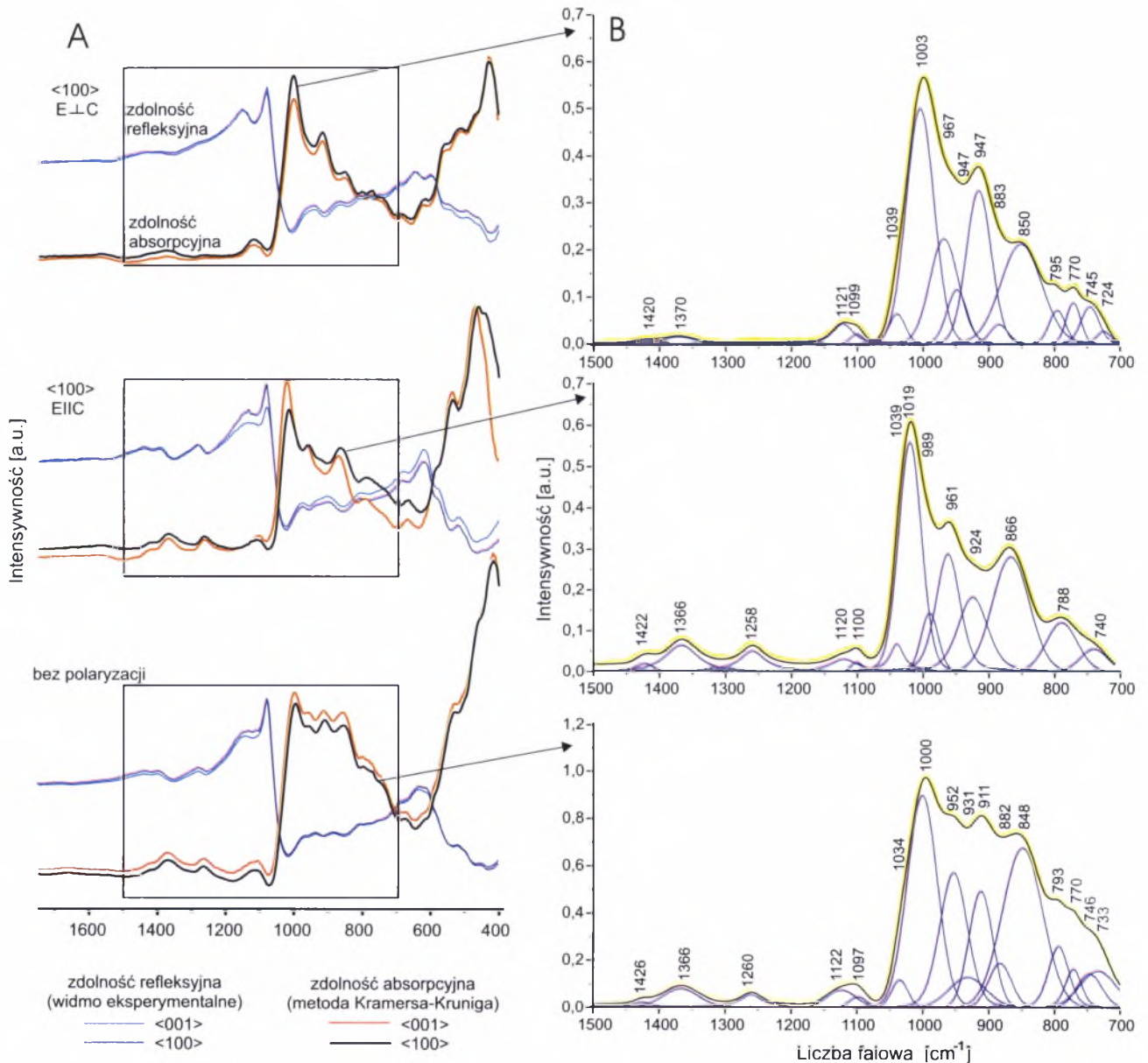


Rys. 122. Widma IR minerałów grupy wezuwianu:

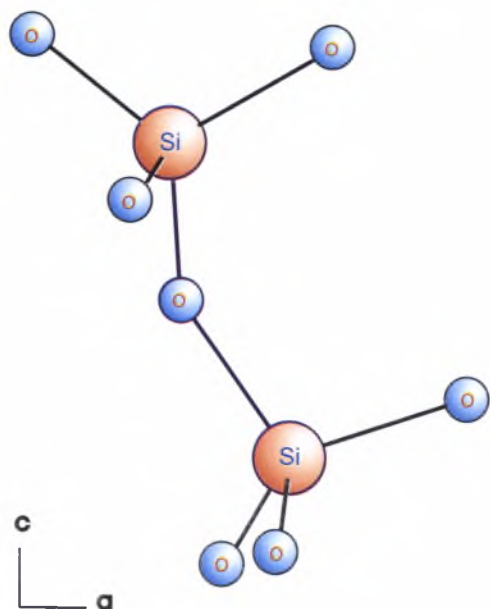
a – wiluit, sektory $\langle 001 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$; b – późna wezuwianowa strefa na wiluicie, sektor $\langle 110 \rangle$, odsłonięcie „Dajka”; c – Si-deficytowy wezuwian typu pinakoidalnego (sferolit); d – Fe-wezuwian z rodingitów Uralu



Rys. 123. Fragmenty struktury wiluitu z pozycjami boru:

a - tetraedyczna T(1), b - trójkątna T(2). Rysunek wykonano na podstawie danych Groat *et al.* (1996)

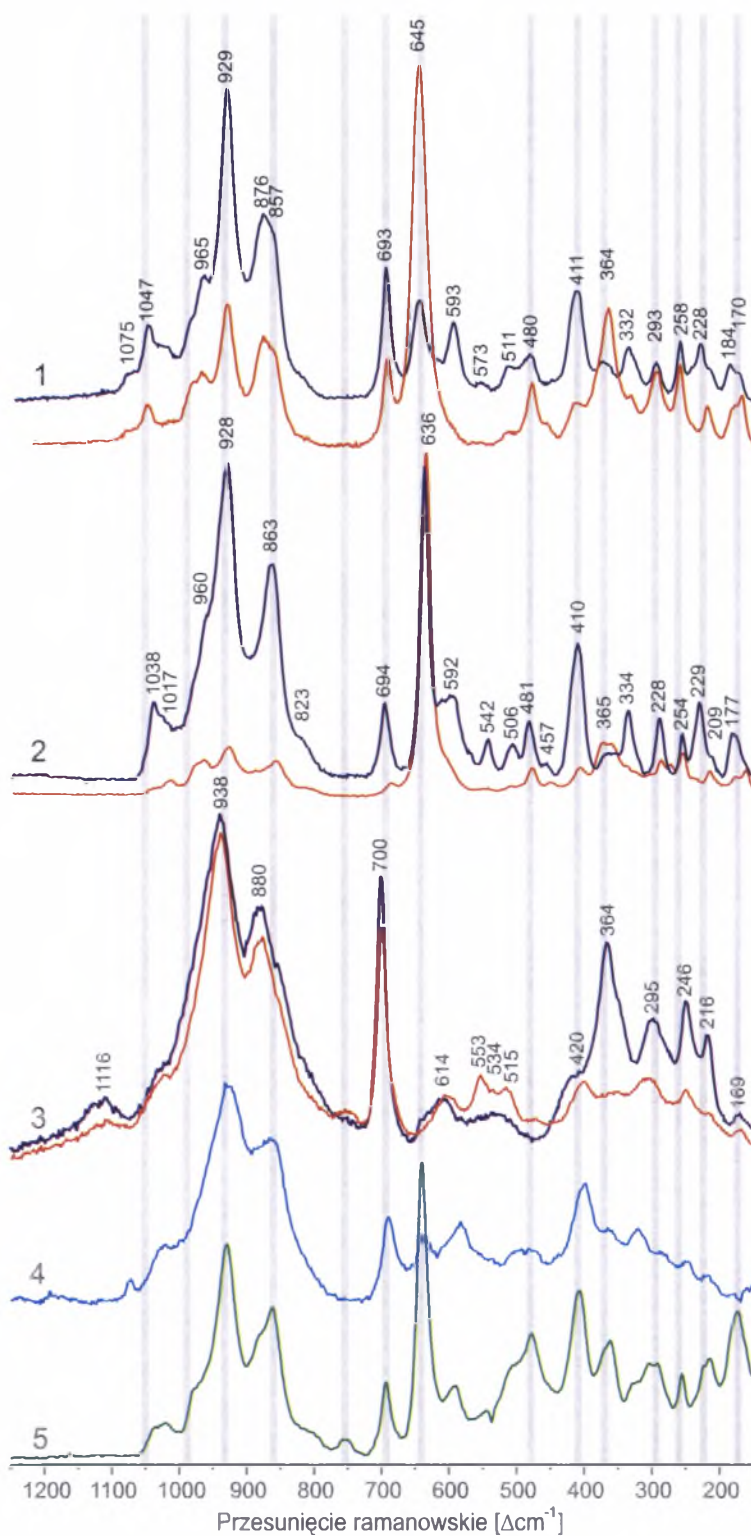
Rys. 124. Refleksyjne widma IR wiluitu (A) przekształcone w widma absorpcyjne (B) metodą Kramersa-Kruniga



Rys. 125. Położenie grupy Si-O-Si w strukturze wezuwianu mającej wpływ na polaryzację linii ok. 1020 cm^{-1} na spektrach IR

Przeanalizowano również ideę C. Paluszkiewicz i W. Żabińskiego (Paluszkiewicz, Żabiński, 2002, 2004), dotyczącą możliwości rozróżnienia wysokiego i niskiego wezuwianu na podstawie formy widm ramanowskich. Zmierzono spolaryzowane widma ramanowskie dwóch wezuwianów standardowych z rodingitów Kazachstanu i Uralu. Ponadto otrzymano niespolaryzowane widma Si-deficytowego wezuwianu i wezuwianu z rodingitu Uralu (rys. 126, tab. 62).

Na widmach niskiego wezuwianu z rodingitów obserwuje się typowe pasma wyróżnione wcześniej przez L.A. Groata (Groat *et al.*, 1995b), natomiast widmo wiluitu ma odmienny charakter. Na widmach ramanowskich pojawia się słabe pasmo 1116 cm^{-1} , które może odpowiadać drganiom ugrupowań B w koordynacji 4 (rys. 123, 126). Z kolei przy wyższych częstościach, powyżej 1200 cm^{-1} , nie pojawiają się pasma związane z B. Porównanie niespolaryzowanych widm Si-deficytowego wezuwianu ($P4/nnc$) i wezuwianu z rodingitów ($P4/n$) potwierdza wnioski C. Paluszkiewicz i W. Żabińskiego (Paluszkiewicz, Żabiński, 2002, 2004) o jakościowych różnicach widm wezuwianu wysokiego i niskiego.



Rys. 126. Widma ramanowskie wezuwianów:

1–3 – widma spolaryzowane (granatowe – równoległe do Z, czerwone – prostopadłe do Z): 1 – wezuwian $P4/n$ z rodingitów Kazachstanu, przekrój kryształu równoległy do Z, 2 – wezuwian $P4/n$ ($P4nc?$) z rodingitów Uralu, przekrój kryształu równoległy do Z, 3 – wiluit ze stanowiska Wilujskiego, przekrój nieorientowany; 4–5 – widma niespolaryzowane: 4 – Si-deficytowy wezuwian, 5 – opis w pkt. 2. Pokazano położenie pasm ustalone dla wezuwianu przez L.A. Groata i współautorów (Groat *et al.*, 1995b)

5. Krystalochemia minerałów grupy wezuwianu

5.1. Wprowadzenie

Teoria o stworzeniu modelu wezuwianu na podstawie struktury grossularu nie jest nowa (Allen, Burnham, 1992; Ohkawa, 1994). Autor niniejszej pracy także powołuje się na nią, ale w odróżnieniu od swych poprzedników w strukturze wezuwianu wyróżnia trzy typy bloków.

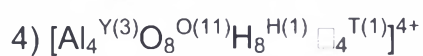
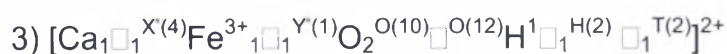
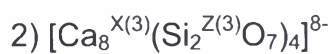
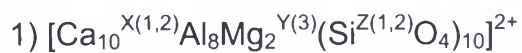
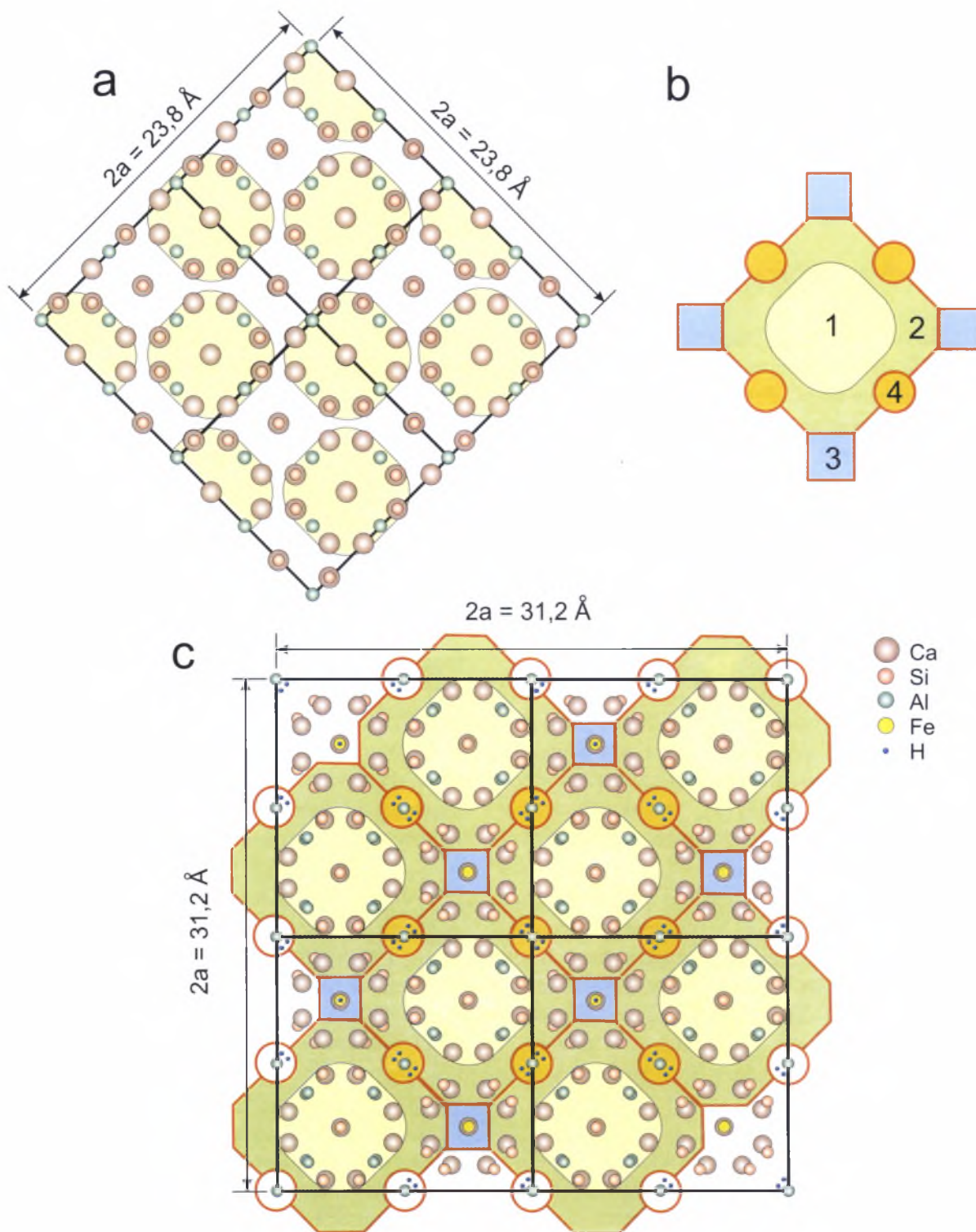
Pierwszy typ bloków – „bloki granatowe”. Są one identyczne z blokami w strukturze granatu (grossularu) (rys. 127a). O.W. Kononow i współautorzy (Кононов и др., 1998) postulują, że „bloki granatowe” w strukturze wezuwianu charakteryzują się stabilnym składem z możliwym częściowym izomorfizmem Al i Fe, czego nie potwierdzają obserwacje zmian składu wezuwianów. Zarówno w Ca-granacie, jak i w wezuwianie główne podstawienia izomorficzne zachodzą w pozycji oktaedrycznej $Y(3)$, jednak w odróżnieniu od granatów w wezuwianach w tej pozycji, oprócz kationów trójwartościowych, jest obecny w dużej ilości Mg. „Bloki granatowe” w wezuwianach o składzie standardowym mają ładunek dodatni, natomiast w wezuwianach o wysokiej zawartości Mg (wiluity) – ładunek ujemny (rys. 127). Ciekawe, że znak optyczny wezuwianu zmienia się z ujemnego na dodatni, gdy ładunek „bloku granatowego” zmienia się z dodatniego na ujemny.

Drugi typ bloków – „bloki pierścieniowe”. To przejściowe bloki pomiędzy blokami „granatowymi” a „wezuwianowymi” (rys. 127). Często są rozpatrywane jako część „bloków granatowych” (Allen, Burnham, 1992; Ohkawa, 1994; Кононов и др., 1998), co nie jest zupełnie prawidłowe. Pozycje Ca i Si w tych blokach są znacznie przesunięte w porównaniu z analogicznymi pozycjami w strukturze granatu, oprócz tego „bloki pierścieniowe” łączą się między sobą, tworząc diortogrupy, których nie ma w granacie (rys. 127). „Bloki pierścieniowe” zawsze mają ładunek ujemny; nie obserwuje się w nich podstawień izomorficznych.

Trzeci typ bloków – „bloki wezuwianowe” (dwa

typy). Reprezentowane są przez struktury swożeniowe trasujące kanały w strukturze wezuwianu na styku czterech „bloków pierścieniowych” oraz struktury liniowe łączące dwa „bloki pierścieniowe” (rys. 127). W odróżnieniu od „bloków granatowych”, w „blokach wezuwianowych” izomorfizm kationów ujawnia się tylko w pozycji $Y'(1)$. Natomiast szeroko rozwinięty jest złożony izomorfizm klasterowy: w dużych lukach struktury [luki liniowe między dwoma $O(10)$ i luki tetraedryczne między parami $O(7)$ i $O(10)$] pojawiają się dodatkowe kationy i aniony, których ładunek kompensowany jest przez podstawienia izomorficzne w pozycjach podstawowych struktury wezuwianu, na przykład $2H^{H(2)} + Al^{I(3)} \rightarrow B^{T(1)} + Mg^{Y(3)}$, $2O^{O(10)} + H^{H(2)} \rightarrow O^{O(10)} + \square^{O(10)} + 2O^{O(12)} + B^{T(2)}$. W ten sposób w strukturze wezuwianu obecne są dwa typy izomorfizmu: zwykły pozycyjny i klasterowy. Izomorfizm w pozycjach $Y'(1)$ i $Y(3)$, należących odpowiednio do bloków „wezuwianowych” i „granatowych”, różni się tylko dużym prawdopodobieństwem inkorporacji Al i Mg w $Y(3)$, metali przejściowych zaś w $Y'(1)$ (Groat *et al.*, 1992a, 1995a; Armbruster *et al.*, 2002; Galuskin *et al.*, 2003b). Niemniej jednak bez specjalnych badań strukturalnych nie można ustalić charakteru wypełnienia tych pozycji, co po raz kolejny potwierdza prawidłowość przyjętej klasyfikacji minerałów grupy wezuwianu ze skał achatarandytowych na podstawie sumy $Y'(1) + Y(3)$.

Izomorfizm klasterowy, niestety, wprowadza dużą dozę niejednoznaczności przy podstawieniach izomorficznych w pozycjach W -typu: $W = \{O(10) [+H(2)]\} + \{O(11) [+H(1)]\}$. Na przytoczonych w pracy wykresach B-(OH+F+Cl) oraz Si-(OH+F+Cl) (na przykład rys. 17, 35, 94) linia oddzielająca pole Si-deficytowego wezuwianu od wezuwianu i wiluitu została poprowadzona na poziomie maksymalnego wypełnienia pozycji W (= 9 *apfu*) przez grupy OH oraz F i Cl. Znaczne ilości B w Si-deficytowych wezuwianach obniżają zawartości H w pozycjach standardowych i tym samym zawiązują granicę Si-deficytowego wezuwianu.



Rys. 127. Fragmenty struktury granatu (a) powtarzające się w strukturze wezuwianu (b, c), projekcja na (001): 1 – „bloki granatowe”; 2 – „bloki przejściowe”; 3, 4 – „bloki wezuwianowe”

5.2. Wezuwiany ze skał achtarandytowych

Wszystkie typy jonów w zależności od zajmowanych przez nie pozycji strukturalnych można podzielić na następujące grupy: kationy *X*-typu, kationy *Y*-typu, kationy *T*-typu, kationy *Z*-typu i aniony *W*-typu (Groat *et al.*, 1992a). Zróżnicowanie w zawartości głównych komponentów w minerałach grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego, w porównaniu z danymi literaturowymi, zaprezentowano w tab. 63.

Tylko w kilku przypadkach w B-wezuwianie stwierdzono znaczne zawartości Ce (do 0,08 *apfu*), w strefach najpóźniejszego wezuwianu żelazowego uczestniczącego w tworzeniu narostów szkieletowych na kryształach wiluitu ze skał fassaitowych (tab. 19, an. 16, 33).

5.2.2. Kationy *Z*-typu

Zawartości Si zajmującego trzy typy pozycji tetraedrycznych: *Z*(1), *Z*(2) i *Z*(3), wahają się w

Tabela 63. Zróżnicowanie zawartości głównych pierwiastków chemicznych [*apfu*] w składzie minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego w porównaniu z danymi podanymi przez innych autorów

	1	2	3	4	5 ^x	6	7	8	9	10
Al	4,28–13,5(12,4)*	4,28–8,7	7,5	7,06	6,72	6,2–11,0	6,8–10,8	6,7–11,7	8,6	10,4
Si	14,97–18**	17–18	17,6	17,99	17,39	17,4–18,2	17,5–18,3	17,04–18,15	17,9	18
Ti	0–2,70	0,1–0,81	0,3	0,3	0,51	0–1,90	0,01–1,35	0–1,33		
Fe	0,21–3,67	0,85–3,67	1,3	1,36	1,33	0,08–3,26	0,35–2,36	0,03–3,4	0,4	1,2
Mn	0–0,29	0–0,1	0,03		0,02	0–1,61	0,01–0,30	0,02–1,25	2,6(7,3 ^z)	
Mg	0,76–5,05	3,83–5,05	4,5	4,81	4,75	0,64–5,01	0,78–4,78	0,04*–3,8	1,7	1,4
Cr	0–0,14	0–0,14	0,01			0–0,24				
B	0–4,93	2,5–4,93	4	2,63		0–2,76				
Ce	0–0,10	0–0,1	0,03	0,03		0–0,5*				
La	0–0,07	0–0,07	0,02			0–0,3*				
F	0–2,06	0,07–1,08	0,3	0,7	0,39	0–4,84	0–3,01	0,05–3,4	0,2	7,2
Cl	0–1,03	0–0,08	0		0,02	0–0,56**	0–0,73			
S	0–0,18	0–0,18	0,02			0–0,37				
OH	0–21***	0–5,8	1	2,03					8,8	1,6

1 – interwał zmian zawartości pierwiastków w minerałach grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego (> 2000 analiz, podkreślono anomalne wartości); 2–5 – wiluit: 2, 3 – dane z niniejszej pracy (> 1000 analiz): 2 – zmienność składu, 3 – skład standardowy, 4 – typowa próbka, Groat *et al.* (1998), 5 – Ohkawa (1994); 6–8 – zmienność składu minerałów grupy wezuwianu: 6 – dane wg Groat *et al.* (1992, 1993, 1995), 7 – Ohkawa (1994), 8 – Fitzgerald *et al.* (1992); 9 – manganwezuwian (Armbruster *et al.*, 2002); 10 – fluorwezuwian (Britvin *et al.*, 2003); * Al > 13 *apfu* tłumaczy się tym, że ok. 2 *apfu* wchodzi w pozycję *T*, niewykluczone jest także częściowe zastępowanie wezuwianu hibschytem; w nawiasach dane analizy potwierdzonej badaniami strukturalnymi (tab. 56); ** analizy normowane na 19Ca, w przypadku wezuwianów o niedużej zawartości B normowanie prowadzono na 18Si; *** obliczono na podstawie bilansu ładunku, przy czym zawartości OH > 18 *apfu* często są wynikiem niższej sumy w *Y* < 13 *apfu*; ^x dane Ohkawa (1994) normowane na 19Ca; * Zn-wezuwian; * Th-U-wezuwian metamiktyczny; ** Groat *et al.* (1992) nieprawidłowo obliczył wartości atomowe Cl: zawartość 1,18% wag. Cl przy przeliczaniu na wzór krystalochemiczny da powyżej 1 *apfu*; ^z anomalnie wysoki Mn stwierdzono w fazie bez Mg (Armbruster *et al.*, 2002) – prawdopodobnie jest to skład granatowy.

5.2.1. Kationy *X*-typu

Kationy *X*-typu prezentowane są głównie przez Ca. Odnotowano nieznaczne domieszki Na, Ce, La nie przekraczające 0,03–0,05 *apfu*. Ziemie rzadkie są bardziej charakterystyczne dla wiluitu. W wiluicie ze strefy przeobrażonego melanzu tektonicznego, w późnych strefach o podwyższonych zawartościach Fe i bardzo niskim Al, odnotowano do 0,10 *apfu* Ce (~ 0,52 Ce₂O₃, tab. 25, an. 1; tab. 64, wzór 1)

granicach 15–18 *apfu*. Tak niskie zawartości Si w przypadku minerałów grupy wezuwianu stwierdzono po raz pierwszy (Galuskin *et al.*, 2002, 2003a). Szeroko rozpowszechnione na stanowisku Wilujskim wezuwiany z niedoborem Si nazwaliśmy Si-deficytowymi wezuwianami (Galuskin *et al.*, 2003a). Najniższe zawartości Si odnotowano w Si-deficytowych wezuwianach ze skał „Brzegu grossularowego”, które tworzyły rozszczepione kryształy wewnątrz hibschtowych pseudomorfoz achtarandytu (rys. 84, 87–89, 94,

Tabela 64. Przykłady wzorów krystalochemicznych minerałów grupy wezuwianu ze skał stanowiska Wilujskiego

1. $(Ca_{18,90}Ce_{0,10})_{\Sigma 19}(Al_{5,70}Mg_{4,79}Fe_{2,52}Ti_{0,13}Mn_{0,04}Cr_{0,01}Cu_{0,01})_{\Sigma 13,20}B_{3,91}Si_{17,40}O_{68}[F_{0,44}Cl_{0,02}(OH)_{3,20}O_{7,34}]_{\Sigma 11}$
2. $Ca_{19}(Al_{5,68}Mg_{4,79}Fe_{2,11}Ti_{0,41}Mn_{0,02}Cr_{0,03})_{\Sigma 13,04}B_{4,93}Si_{17,10}O_{68}[F_{0,40}Cl_{0,02}(OH)_{1,65}O_{8,93}]_{\Sigma 11}$
3. $Ca_{19}(Al_{8,25}Mg_{3,92}Fe_{0,88}Ti_{0,51}Mn_{0,07})_{\Sigma 13,63}B_{2,50}Si_{17,70}O_{68}[F_{0,42}Cl_{0,05}(OH)_{3,31}O_{7,22}]_{\Sigma 11}$
4. $(Ca_{18,92}Na_{0,02})_{\Sigma 18,94}(Al_{8,70}Mg_{3,91}Fe_{0,85}Ti_{0,52}Mn_{0,02})_{\Sigma 14,01}B_{3,03}Si_{18,01}O_{68}[F_{0,40}Cl_{0,02}(OH)_{3,03}O_{7,55}]_{\Sigma 11}$
5. $(Ca_{18,98}Ce_{0,02})_{\Sigma 19}(Al_{5,58}Mg_{4,54}Fe_{2,44}Ti_{0,81}Mn_{0,06}Cr_{0,14})_{\Sigma 13,6}B_{3,41}Si_{18}O_{68}[F_{0,14}Cl_{0,01}(OH)_{0,5}O_{10,35}]_{\Sigma 11}$
6. $Ca_{18,98}(Al_{5,47}Mg_{3,18}Fe_{1,60}Ti_{2,70}Cr_{0,12})_{\Sigma 13,07}B_{0,52}Si_{18}O_{68}[Cl_{1,02}(OH)_{4,72}O_{4,26}]_{\Sigma 10}$
7. $Ca_{19}(Al_{4,28}Mg_{5,05}Fe_{3,67}Ti_{0,31}Mn_{0,04}Cr_{0,01})_{\Sigma 13,37}B_{3,69}Si_{17,49}S_{0,02}O_{68}[F_{0,22}(OH)_{3,35}O_{7,43}]_{\Sigma 11}$
8. $(Ca_{18,92}Ce_{0,08}Na_{0,02})_{\Sigma 19}(Al_{5,72}Mg_{4,38}Fe_{3,15}Ti_{0,30}Mn_{0,06})_{\Sigma 13,61}B_{2,08}Si_{17,65}O_{68}[F_{0,40}Cl_{0,09}(OH)_{91}O_{5,6}]_{\Sigma 10}$
9. $(Ca_{18,92}Na_{0,02})_{\Sigma 18,94}(Al_{8,70}Mg_{3,91}Fe_{0,85}Ti_{0,52}Mn_{0,02})_{\Sigma 14,01}B_{3,03}Si_{18,01}O_{68}[F_{0,40}Cl_{0,02}(OH)_{3,03}O_{7,55}]_{\Sigma 10}$
10. $Ca_{19}(Al_{10,64}Mg_{1,49}Fe_{1,49}Ti_{0,09}Mn_{0,21})_{\Sigma 13,91}B_{1,20}Si_{17,10}S_{0,03}O_{68}[F_{0,55}Cl_{0,28}(OH)_{4,85}O_{4,32}]_{\Sigma 10}$
11. $(Ca_{18,97}Na_{0,03})_{\Sigma 19}(Al_{13,50}Mg_{0,78}Fe_{0,28}Ti_{0,02}Mn_{0,11})_{\Sigma 14,68}B_{1,27}Si_{15,96}O_{68}[F_{0,36}Cl_{0,25}(OH)_{6,48}O_{2,91}]_{\Sigma 10}$
12. $Ca_{19}(Al_{10,86}Mg_{2,60}Fe_{0,30}Mn_{0,02}Cr_{0,02})_{\Sigma 13,79}B_{1,61}Si_{15,24}S_{0,0}Cl_{0,38}OH_{13,05}O_{65,57}$

tab. 49–51) i uczestniczyły w formowaniu polimineralnych pseudomorfoz po B-gehlenie (rys. 85, tab. 48). Si teoretycznie może być podstawiony przez Al, ale tylko część analiz Si-deficytowych wezuwianów wykazuje nadmiar kationów Y-typu (tab. 48–51), co wskazuje na niedużą rolę takiego podstawienia (Galuskin *et al.*, 2003a). Różnice między sumami analiz Si-deficytowych wezuwianów z obliczonym oraz zmierzonym na mikrosondzie tlenem są nieznaczne i wahają się w granicach 100% (tab. 49, 51), co przy tak znacznym deficycie Si wskazuje na obecność niezmiernego pierwiastka lekkiego H oraz na hydrogranatowy typ izomorfizmu: $[H_4O_4]^{4-} \rightarrow [SiO_4]^{4-}$ (Arnbruster, Gnos, 2000a; Galuskin *et al.*, 2003a). Wniosek ten potwierdzają dane dotyczące obsadzenia pozycji $Z(1) \approx 0,75-0,82$ i $Z(2) \approx 0,84-0,86$, otrzymane podczas udoładnienia struktury Si-deficytowego wezuwianu (tab. 58a, b). Pozycje $Z(3)$ (diortogrupy) są całkowicie wypełnione przez Si (tab. 58a, b). Widma IR i R Si-deficytowych wezuwianów w zakresie rozciągających drgań Si-O znacznie różnią się od spektrów innych wezuwianów i są podobne do spektrów hibschytów (rys. 118–120).

W wiluitach zawartości Si zwykle wynoszą poniżej 18 *apfu*. Nadmiar kationów Y-typu i negatywna korelacja Si z B może wskazywać na nieznaczne podstawienia Si przez Al i B (rys. 17, 35, tab. 4, 19). Geometryczne podobieństwo tetraedrów $Z(2)$ i $T(1)$ w strukturze wezuwianu (rys. 107) oraz możliwość tworzenia się defektów mayenitowych w miejscu tetraedrów $Z(1)$ (patrz rys. 130) potwierdzają, iż możliwe jest wchodzenie izomorficzne B w tetraedry $Z(1,2)$. Wstępne wyniki NMR, otrzymane dla ^{27}Al , pokazują, że Al w wiluicie zajmuje trzy typy pozycji: 2 oktaedryczne i 1 tetraedryczną w stosunku $\approx 8 : 5 : 1$ (Sitarz, 2004, informacja ustna). Te dane są zgodne z danymi analiz mikrosondowych typowego wiluitu (tab. 63), dla którego stosunek

(*apfu*): $Y(2) : Y(3) : [T(1,2) + Z(1,2)] \approx 4 : 2,5 : 0,5$. Uwzględniając, że dla większości wiluitów zawartości Si są niższe niż 17,5 *apfu*, a ok. 0,5 *apfu* Al podzielone jest pomiędzy pozycje Z i T, wchodzenie B w Z-tetraedry jest bardzo prawdopodobne.

5.2.3. Kationy T-typu

Wiluity z Jakucji ze wszystkich znanych minerałów tej grupy mają najwyższe zawartości B (tab. 63). L.A. Groat i współautorzy, a w ślad za nimi inni badacze, tradycyjnie zaniżali zawartość B (<3 *apfu*) w wiluitach (Groat *et al.*, 1992a, 1994b, 1996, 1998; Ohkawa, 1994). Wcześniej, metodą fotometryczną, ustalono koncentrację B w wiluicie na ok. 3,6 *apfu* (Galuskin, Galuskina, 2000). W niniejszej pracy, po raz pierwszy w przypadku minerałów grupy wezuwianu, przytacza się dużą liczbę danych faktycznych dotyczących zawartości B otrzymanych w wyniku badań mikrosondowych.

Najwyższe zawartości B 4,9 *apfu* odnotowano w brzeżnej strefie kryształu idiomorficznego ze skał rodingitopodobnych „Brzegu fassaitowego” (tab. 34, an. 4, tab. 64, wzór 2). Wiluit ten, w odróżnieniu od wiluitu o typowym składzie (tab. 63), cechuje niska zawartość Si; nie ma on także nadmiaru kationów Y-typu (tab. 33, an. 4). Dane te dowodzą, że ok. 0,9 *apfu* B wchodzi do pozycji $Z(1)$ i $Z(2)$.

Wiluity o niskiej zawartości B są charakterystyczne dla kryształów z „Kosy” (tab. 31, rys. 58; tab. 64, wzór 3 – sektor $<110>$, wzór 4 – sektor $<001>$). W przypadku tych kryształów wiluitu obserwuje się nieznaczne wzbogacenie w B sektorów $<110>$, w porównaniu z sektorami $<001>$ (tab. 31, rys. 58).

Niskie zawartości B są charakterystyczne dla symplektytów wiluitowych (rys. 50, tab. 27, 28).

Na wykresach, które odzwierciedlają skład chemiczny kompleksowych kryształów i sferolitów wezuwianu ze skał „Brzegu achtarandytowego” oraz wiluitów i B-wezuwianów ze skał „Brzegu wiluitowego”, obserwuje się negatywną korelację pomiędzy Si a OH w polu Si-deficytowego wezuwianu oraz pomiędzy B a OH w polu wezuwianów borowych i wiluitów (rys. 17, 35, 81). Dobrze widoczna jest pozytywna korelacja pomiędzy Mg a B (rys. 16, 32), co wskazuje na prawidłowość schematu izomorfizmu boru w wezuwianach – $Al[Y(3)] + 2H[H(1)] = Mg[Y(3)] + B[T(1)]$, zaproponowanego wcześniej przez L.A. Groata (Groat *et al.*, 1992a, 1994a).

Rozmieszczenie B w kryształach oraz w ksenomorficznych ziarnach wiluitów jest stosunkowo niejednorodne (rys. 63), na przykład w hydrotermalnym wiluicie z powierzchni diabazu B zmienia się w interwale 3,1–4,1 *apfu* (rys. 45, 48, tab. 23, 24), w metakryształach wiluitu z serpentynitów – w interwałach 3,5–3,9 *apfu* („Prawy kontakt”, z wyrostkami szkieletowymi, tab. 27), 2,9–3,9 *apfu* („serpentynit klasyczny”, wiluit ze strukturą atolową, rys. 96, 199, tab. 54) oraz 3,2–4,0 *apfu* („Prawy kontakt”, z wrostkami Mn-kassitu, rys. 35, tab. 17). W metakryształach wiluitu z rodingitoidów zawartości B wynoszą: 2,7–4,9 *apfu* („Brzeg fassaitowy”, rys. 66, tab. 33, 34), 3,6–4,5 *apfu* („Lewy kontakt”, rys. 17, tab. 4), 2,8–3,2 *apfu* („Brzeg achtarandytowy”, rys. 81, tab. 39), 2,5–3,1 *apfu* („Kosa”, rys. 59, tab. 31). W metakryształach wiluitu ze skał fassaitowych „Prawego kontaktu” B waha się w następujących przedziałach: 2,6–4,0 *apfu* (ze zrostu z achtarandytem, rys. 35, tab. 19), 3,4–4,6 *apfu* (z regenerowanym kreskowaniem, rys. 38, tab. 18). Ogólnie, w przypadku wiluitów najwyższe zawartości B są charakterystyczne dla faz o wysokich koncentracjach Mg i Fe, natomiast niskie zawartości B – dla faz o podwyższonych koncentracjach Al.

Sektorowe rozmieszczenie B wyraźnie ujawnia się w rozszczepionych kryształach Si-deficytowego wezuwianu z serpentynowego rodingitoidu ze skał „Lewego kontaktu”, gdzie B razem z Mg wzbogaca optycznie pozytywne sektory $\langle 100 \rangle$ (rys. 20, tab. 6). Rozmieszczenie B w B-wezuwianach ze skał achtarandytowych jest bardziej nierównomierne niż w wiluitach. Często zawartości B są poniżej wykrywalności na mikrosondzie (0,1–0,2% wag. B), co jest charakterystyczne dla wezuwianów z utworów symplektytopodobnych i dendrytopodobnych (tab. 5, 14). Na uwagę zasługuje analiza Si-deficytowego wezuwianu typu pinakoidalnego (tab. 49, an. 1), w której zawartość B zbliża się do 2,5 *apfu*. A zatem możliwe jest znalezienie Si-deficytowego

wiluitu w przyrodzie (Galuskin *et al.*, 2003a). Na ogół zawartości B dla kryształów Si-deficytowego wezuwianu typu bipiramidalnego wahają się ok. 2 *apfu*, natomiast w przypadku typu pinakoidalnego wynoszą poniżej 1 *apfu* (tab. 49–51). W Si-deficytowym wezuwianie nie ma wyraźnej korelacji pomiędzy B i Mg (rys. 92), którą obserwuje się w B-wezuwianie ze sferolitów i kryształów strefowych (rys. 78). Część B w Si-deficytowych wezuwianach może wchodzić w strukturę według schematów izomorfizmu, z uczestnictwem Si, na przykład: $Si^{4+}[Z(2)] + 2H^+[H(1)] = B^{3+}(Al)[Z(2)] + B^{3+}[T(1)]$.

5.2.4. Kationy Y-typu

W minerałach grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego głównymi reprezentantami kationów Y-typu są Al, Mg, Fe, Ti, a reprezentantami drugorzędnymi – Mn, Cr; jako nieznaczne domieszki odnotowano też Cu, Zr, V, Zn. Wszystkie minerały grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego charakteryzują się negatywną korelacją pomiędzy Al a następującymi pierwiastkami: Fe, Mg, B, Ti (rys. 17, 25, 35, 48, 54, 59, 66, 71, 81, 94, 100).

Wysokie zawartości Ti (do 1,9 *apfu*) są charakterystyczne tylko dla wezuwianów ze zmienionych sjenitów (Groat *et al.*, 1992a). W zbitych wiluitach koncentracje Ti nie przekraczają 0,8 *apfu*. Notuje się nieznaczne wzbogacenie sektorów pinakoidu $\{001\} + \{101\}$ w Ti (tab. 4, 10, 25). Wczesny pinakoidalny wiluit $\{100\} + \{001\}$, który nie ma oscylacyjnej strefowości, cechują obniżone zawartości Ti (tab. 8). W późnych strefach wiluitu $\{100\} + \{110\} + \{101\} + \{001\}$ obserwuje się strefowość oscylacyjną podkreśloną rozmieszczeniem Ti i Fe (tab. 23, rys. 45). Najwyższe zawartości Ti i Cr oraz niskie zawartości Al odnotowano w późnych strefach wiluitu tworzącego centralne indywiduum w atolowym kryształach ze skał serpentynitowych (rys. 96; tab. 54, an. 4; tab. 64, wzór 5).

Anomalnie wysokie zawartości Ti w porównaniu z danymi literaturowymi (tab. 63) stwierdzono w drobnych kryształach wezuwianu z „Brzegu achtarandytowego” w strefach należących do sektorów $\langle 001 \rangle$ (rys. 78, 79), które także wzbogacone są w Cl i wyraźnie zubożone w Al (tab. 44, an. 4; tab. 64, wzór 6). Tytan zwykle wchodzi do pozycji oktaedrycznej Y(3) (Groat *et al.*, 1992a; Galuskin *et al.*, 2003b), ale może w nieznacznych ilościach wchodzić do Y'(1) (Tricker *et al.*, 1981; Groat *et al.*, 1995a). Jednoczesne wzbogacenie w Ti i Cl sek-

torów wzrostu $\langle 001 \rangle$ (rys. 78, 79, tab. 44, 45) jest określone strukturalno-krystalochemicznymi właściwościami wezuwianu oraz warunkami wzrostu jego kryształów, a nie – jak mogłoby się wydawać – wspólnym schematem izomorfizmu. Znajduje to potwierdzenie w analizach wezuwianów z niskim Ti i anomalnie wysokim Cl (tab. 44, an. 7). Małe rozmiary stref wezuwianów wzbogaconych w Cl i Ti obecnie nie pozwalają na dokładne poznanie ich struktury (rys. 78, 79).

W skałach achtarandytowych najniższe zawartości Al w minerałach grupy wezuwianu po raz pierwszy stwierdzono (tab. 63):

- w cienkich strefach wiluitu z „Brzegu fassaitowego” (tab. 34, an. 13; tab. 64, wzór 7); w tym samym kryształach odnotowano maksymalne dla wiluitów zawartości Fe i Mg;
- w późnych strefach wezuwianowych wyrostków szkieletowych na wiluicie ze zrostu z achtarandytem ze skał fassaitowych „Prawego kontaktu” (rys. 27e, tab. 19, an. 16; tab. 64, wzór 8).

Maksymalne zawartości Al stwierdzono w kryształach wiluitu w „białej obwódce” z „Kosy”. Jeżeli wiluit o standardowym składzie zawiera ok. 7,5 *apfu* Al, to zawartość Al w przypadku późnych stref wiluitu z „Kosy” dla sektora $\langle 110 \rangle$ wynosi 8,7 *apfu* (tab. 31, an. 16; tab. 64, wzór 9).

Najwyższe ilości Al odnotowano w cienkich, późnych strefach Si-deficytowego wezuwianu narastających na kryształy wiluitu znajdujące się w szczelinach diabazu (tab. 24, an. 5; tab. 64, wzór 10) lub w kryształach zebranych na odsłonięciu „Kosa” (tab. 24, an. 10; tab. 64, wzór 11). Wzór krystalochemiczny nr 11 (tab. 64) ma anomalny „wygląd”, co prawdopodobnie jest związane z wchodzeniem dużej części Al w pozycję *T* lub z częściowym zastąpieniem wezuwianu przez hydrogrossular.

Rozszczepione kryształy Si-deficytowego wezuwianu i Si-deficytowy wezuwian z pseudomorfoz po melilicie także charakteryzują się wysokimi zawartościami Al i podwyższonymi zawartościami Mg, w porównaniu z Si-deficytowym wezuwianem z późnych stref na wiluicie (tab. 48, an. 5; tab. 64, wzór 12). Ten wezuwian, w porównaniu z innymi wezuwianami, ma najniższe zawartości Fe.

Sumy kationów *Y*-typu > 13 *apfu* wskazują, że część tych kationów (Al, Fe³⁺) znajduje się w pozycjach *T*(1,2) [*Z*(1,2)?]. Punkty analiz minerałów grupy wezuwianu mających nadmiar kationów *Y*-typu na wykresach Al-(Fe+Mg+Ti+Mn) lokują się powyżej linii $Y = 13$ *apfu* (rys. 17, 25, 35, 48, 54, 59, 66, 71, 81, 94, 100).

5.2.5. Aniony *W*-typu

Prawidłowe obliczenie zawartości anionów w pozycjach *W*-typu jest bardzo utrudnione ze względu na obecność dużych koncentracji B w minerałach grupy wezuwianu z Wiluja.

Jak wynika z obliczeń, część wiluitów charakteryzuje brak grup OH (tab. 8). Podobnie, w wyniku wcześniej przeprowadzonych badań wiluitów typu pinakoidalnego z zastosowaniem SIMS, nie wykryto znaczących ilości OH (Галускин *и др.*, 2000b). Tak więc w minerałach grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego odnotowano zarówno najniższe zawartości grup OH $\rightarrow 0$, jak i maksymalne zawartości grup OH $\rightarrow 20$ *apfu*, co jest dwukrotnie większą wartością od możliwych 9 *apfu* we wzorze standardowym. Wysokie koncentracje grup OH są związane z izomorfizmem według schematu hydrogranatowego: (H₄O₄)⁴⁻ \rightarrow (SiO₄)⁴⁻, który jest realizowany w tetraedrach *Z*(1) i *Z*(2).

Fluor w minerałach grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego nie odgrywa ważnej roli, gdyż analizy, w których zawartości F przekraczają 1 *apfu* w wezuwianach i 0,5 *apfu* w wiluitach, są bardzo rzadkie (rys. 35, 54, 81, 94).

Czasami w składzie wezuwianu notuje się Cl w ilościach przekraczających 1 *apfu* (tab. 44), a zatem zawartości wyższe niż teoretycznie możliwe w minerałach grupy wezuwianu (Ohkawa, 1994; Galuskin *et al.*, 2003b). W Cl wzbogacone są Si-deficytowe wezuwiany; wchodzi on przeważnie w sektory $\langle 001 \rangle$ kryształu (rys. 20, 22). W mineralogii wezuwianów krystalochemia chloru pozostaje zagadnieniem otwartym. Podstawowy problem polega na tym, że opierając się na możliwościach krystalochemicznych struktury wezuwianu (Ohkawa *et al.* 1992; Ohkawa, 1994; Galuskin *et al.*, 2003b), Cl może zastępować tylko O w pozycji kanałowej *O*(10) (rys. 108), przy czym pozycja *O*(10) rozszczepia się na dwie pozycje – A i B, co daje odległości: *O*(10A)-*Y*'(1) ≈ 2 Å, *O*(10A)-*X*'(4) $\approx 2,9$ Å i *O*(10B)-*Y*'(1) $\approx 2,6$ Å, *O*(10A)-*X*'(4) $\approx 3,6$ Å (Galuskin *et al.*, 2003b). Chlor może zajmować tylko połowę pozycji *O*(10B), gdyż odległości *O*(10B)-*O*(10B) ≈ 2 Å są za małe, by obydwie pozycje były obsadzone przez Cl; daje to 0,5 *apfu*. Bez odpowiedzi pozostaje pytanie, gdzie umieścić jeszcze ok. 0,5 *apfu* Cl. Uwzględniając klasterowy charakter izomorfizmu w wezuwianach, część Cl przede wszystkim będzie zajmować luki pomiędzy dwoma tetraedrami *Z*(2) (rys. 108) lub pomiędzy dwoma Ca, zamiast pozycji *Z*(1) (rys. 108).

6. Zagadnienia genezy skał achtarandytowych

6.1. Wprowadzenie

Wielu badaczy podejmowało próby rozwiązania zagadnienia genezy skał achtarandytowych, przy czym na pierwszy plan zawsze wysuwał się problem pochodzenia samego achtarandytu (Ляхович, 1952; Жабин, Ляхович, 1994; Galuskin *et al.*, 1995; Galuskina *et al.*, 1998a). Informacje na temat hipotez formowania się skał achtarandytowych czytelnik może znaleźć we wstępie do niniejszej pracy. Najbardziej kontrowersyjną pracą na temat genezy achtarandytu jest praca eksperymentalna S.S. Gorochowa i współautorów (Горохов и др., 1971). Jej autorzy, przyjmując izochemiczny charakter procesu pseudomorfizacji, syntezowali z achtarandytu granat piropowy, z czego wywnioskowali, że protoachtarandyt krystalizował przy wysokim ciśnieniu i w wysokiej temperaturze. Jednak S.S. Gorochow i współautorzy nie brali jednak pod uwagę tego, że źródłem magnezu był serpentyn, który wypełniał pustki w achtarandycie i nie był związany z procesem pseudomorfizacji protoachtarandytu (Перцев, 1972; Galuskina *et al.*, 1998a).

Niedawno zaproponowano skarnowy model tworzenia się skał achtarandytowych kosztem skał węglanowo-ilastych dolnego paleozoiku (Galuskina *et al.*, 1998a). Wyróżniono w nim wczesny etap skarnowy (krystalizacja protoachtarandytu), etap serpentynizacji (tworzenie się pseudomorfoz achtarandytu) oraz etap późnoskarnowy. Model ten został później nieznacznie zmodyfikowany – jako protolit skał achtarandytowych zaproponowano utwory tufogeniczno-osadowe ze zmienną zawartością materiału ilasto-węglanowego (Galuskina *et al.*, 2001).

Podstawowy błąd opracowań współczesnych modeli genezy skał achtarandytowych polegał na połączeniu w jednym etapie zespołów mineralnych skarnów magnezowych stadium magmowego oraz pomagmowych skarnów wapniowo-magnezowych. Na przykład na rys. 8 pokazano metasomatycznie zmieniony diabaz (formacja trapów) odsłaniający się w „Brzegu wiluitowym”, w którym rozmieszczenie minerałów skarnowych dzie-

dziczy kulistą oddzielność skał magmowych. Oddzielność takiego typu mogła się pojawić tylko w wyniku wietrzenia fizycznego skał. Oznacza to, że pomiędzy tworzeniem się skarnów etapu magmowego po ksenolicie węglanowo-ilastym znajdującym się w ciele intruzji trapów a skarnowaniem trapów na etapie pomagmowym poszczególne bloki skał tego odsłonięcia zostały wyeksponowane na powierzchni ziemi oraz poddane wietrzeniu fizycznemu.

Rekonstrukcję genezy skał achtarandytowych przeprowadzono na podstawie wszechstronnej analizy reliktowych minerałów ze skał protolitu i wczesnych skarnoidów, asocjacji i paragenez mineralnych, minerałów strefowych należących do szeregów izomorficznych, pseudomorfoz, struktur i tekstur skał oraz agregatów mineralnych, zjawisk towarzyszących wzrostowi kryształów, o których informacja zawarta jest w morfologii, anatomii i składzie chemicznym minerałów.

Tabela 65 przedstawia kolejność krystalizacji minerałów skał achtarandytowych, zespoły¹ mineralne odpowiadające sześciu podstawowym etapom powstawania skał:

1) etap osadowy – tworzenie się pierwotnego protolitu węglanowo-ilastego;

2) etap progresywny powstania skarnów magmowych – tworzenie się wysokotemperaturowych skarnoidów magnezowych po skałach węglanowo-ilastych;

3) etap regresywny formowania skarnów pomagmowych – tworzenie się protoachtarandytowych (wadalitowych?) skarnoidów wapniowych;

4) etap masowej hydratacji skał – tworzenie się achtarandytowych serpentynitów i rodingitoidów;

5) etap hydrotermalny (późnoskarnowy) – nałożenie względnie wyżejtemperaturowej mineralizacji o nieznacznej intensywności na skały achtarandytowe i trapy;

6) etap niskotemperaturowej zeolityzacji, kalcytacji oraz okwarcowania skał.

¹ Zespół mineralny odpowiada kilku asocjacjom mineralnym, które powstają jednocześnie w różnych skałach jednego kompleksu genetycznego.

Tabela 65. Podstawowe zespoły mineralne skał achtarandytowych i etapy ich tworzenia się

	1	2	3	4	5	6
Magnesiochromit	x					
Almandyn	x					
Kalcyt	x	x	x		x	x
Ilmenit	x					
Cyrkon	x					
“Fassait”		x				
Akermanit		x				
Gehlenit		x	x			
Kimzeyit		x				
Schorlomit		x	x			
Spinel		x				
Perowskit		x				
Pirotyn		x				
Fluorapatyt		x	x		x	
<i>Forsteryt</i>		x				
<i>Merwinit</i>		x				
<i>Monticellit</i>		x				
Wiluit			x			
Grossular			x		x	
Diopsyd			x	x	x	
Andradyt			x		x	
Magnetyt (hematyt)			x		x	
Chloryt			x	x	x	
B-wezuwian			x?		x	
Piryt			x			
Badeleyit			x		x?	
<i>Wadalit (achtarandyt)</i>			x			
<i>Hibschyt-katoit</i>				x		
Si-deficytowy wezuwian				x		
Serpentyny			x?	x	x	
Monacyt-Ce				x	x?	
Tytanit			x?		x	
Anataz			x?		x	
Kassit				x?	x	
Mn-kassit				x?	x	
„Hydroandradyt”				x?	x	
„Hydroschorlomit”				x?	x?	x
Kwarc						x
Hedenbergit					x?	x
Analcyt						x
Natrolit						x
Cu rodzima						x
Ag rodzime						x
Brucyt						x
Goethyt						x
Granaty	<hr/>					
Wezuwiany	<hr/>					
Pirokseny	<hr/>					

1 – reliktywne minerały protolitu osadowego, 2 – skarny magnezowe etapu magmowego, 3 – skarny wapniowe etapu pomagmowego, 4 – etap masowej hydratacji – serpentynizacji i rodingityzacji, 5 – wysoko- i średnio-temperaturowe przeobrażenia hydrotermalne skał w pobliżu dajek diabazów, 6 – niskotemperaturowe przeobrażenia skał: zeolityzacja, kalcytyzacja i okwarcowanie.

6.2. Protolit oraz cechy teksturalno-strukturalne skał achtarandytowych

Budowa geologiczna, tekstury i struktury skał achtarandytowych, a także ich skład mineralny potwierdzają ich naturę metasomatyczną oraz wielokrotne przeobrażenia pierwotnego protolitu na różnych poziomach skorupy ziemskiej.

Warstwowanie skarnopodobnych, rodingitopodobnych i serpentynowych skał achtarandytowych wskazuje na protolit osadowy (rys. 6), co potwierdziła większość badaczy stanowiska Wilujskiego (Ляхович, 1954; Ляхович, Жабин, 1994; Galuskin *et al.*, 1995, Галускина, 1998; Galuskina *et al.*, 1998a). Skały granatowo-chlorytowe zawierające pseudomorfozy achtarandytu utworzone kosztem trapów, ich tufów (rys. 7), a także szczotki kryształów grossularu i wiluitu z achtarandytem na powierzchniach szczelin w diabazach (rys. 43a) wskazują, że skały achtarandytowe tworzyły się także w rezultacie przeobrażeń metasomatycznych skał magmowych.

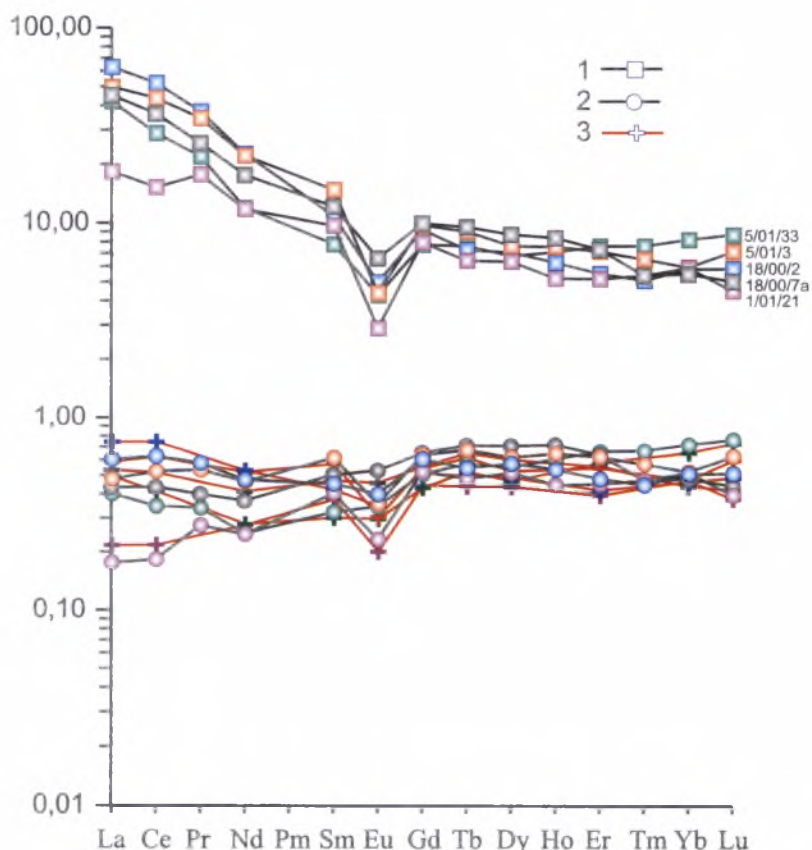
Obecność achtarandytu poza granicami zmienionych ksenolitów skał osadowych świadczy o tym, że jego powstawanie nie było związane z progresywnym etapem wysokotemperaturowego skarnowania ksenolitów skał osadowych w stadium magmowym. Wysokotemperaturowe skarnoidy magnezowe i znajdujące się w ich bezpośrednim sąsiedztwie zasadowe skały magmowe były protolitem skał protoachtarandytowych.

Fluidy pochodzenia magmowego, powstałe wskutek krystalizacji ogromnego ciała trapów (intruzja Erbejkskaja), były powodem znacznych przeobrażeń metasomatycznych skarnoidów etapu magmowego. Fluid wzbogacony w komponenty minerałów wczesnych skarnoidów reagował z magmowymi skałami otaczającymi, co prowadziło do utworzenia specyficznych, infiltracyjnych, endoskarnowych skał z protoachtarandytem (wadalitem) w strefach osłabionych tektonicznie. Ilość wtórnego fluidu była niewielka, dlatego w odległości kilkudziesięciu metrów od kontaktu ze skałami achtarandytowymi, w otaczających skałach magmowych, zupełnie znika mineralizacja wiluitowo-grossularowo-protoachtarandytowa.

Dane geologiczne badanego tery-

torium oraz „osadowa” warstwowość większej części skał achtarandytowych (rys. 6) wskazują na to, że protolitem wysokotemperaturowych skarnoidów stadium magmowego mogły być pstry, ilasto-węglanowe skały osadowe dolnego ordowiku należące do serii ust'-kutskiej (Павлов, 1957; Выриков, 1963; Ляхович, 1954; Галускин *и др.*, 2000a). Skały te są reprezentowane przez przewarstwiające się czerwone i szare skały margliste zawierające sporą ilość dolomitów (Выриков, 1963). Na osadową naturę protolitu skał achtarandytowych wskazuje również skład chemiczny oraz charakter diagramów pajęczych ziem rzadkich skał achtarandytowych (rys. 128, tab. 66), podobnych do diagramów paraw melilitowych, których powstanie jest związane z częściowym topieniem osadowego protolitu węglanowego (Melluso *et al.*, 2003).

Zanotowano niedużą negatywną anomalię Eu, która najprawdopodobniej jest związana z wchodzeniem Eu do struktury Ca-krzemianów, których duże metakryształy zostały wykluczone z uśrednionej analizy skały. Europ mógł być również usunięty z systemu w wyniku rozkładu wczesnych minerałów melilitowych, w obecności fluidu wzbogaconego we fluor (Абрамов, 2001).



Rys. 128. Diagram pajęczy ukazujący charakter rozkładu ziem rzadkich w skałach achtarandytowych:

1 – normowano względem chondrytu (Taylor, McLennan, 1985), 2 – normowano względem PAAS (*Post-Archean average Australian Sedimentary rock*, McLennan, 1989), 3 – normowano względem NASC (*North American Shale Composite*, Gromet *et al.*, 1984). Opis próbek jak w objaśnieniach do tab. 65

Tabela 66. Skład chemiczny masy podstawowej skał rodingitopodobnych [% wag.] i zawartość domieszek [ppm]

	5/01/3	5/01/33	18/00/2	18/00/7a	1/01/21
SiO ₂	40,11	40,42	40,30	42,57	34,96
TiO ₂	0,55	0,43	0,51	0,29	0,36
Al ₂ O ₃	12,55	9,50	10,80	7,25	6,95
Fe ₂ O ₃	1,77	2,55	2,99	1,72	1,57
FeO	0,28	0,38	0,48	0,47	0,50
MnO	0,18	0,33	0,19	0,09	0,05
MgO	22,12	18,76	22,96	16,24	9,68
CaO	16,33	19,35	14,80	20,76	35,00
K ₂ O	tr	tr	tr	tr	tr
Na ₂ O	n.d.	0,02	n.d.	0,03	n.d.
P ₂ O ₅	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	n.d.
H ₂ O	0,17	0,25	0,49	0,71	n.d.
LOI	5,39	7,63	5,39	7,83	1,46
CO ₂	1,10	n.p.	1,10	1,87	9,35
Total	100,25	99,62	100,01	99,87	99,88
Sc	13	8,5	16	8,3	7,6
V	20	27	35	19	38
Cr	140	120	160	110	130
Co	11	10	14	10	6
Ni	14	19	33	12	16
Cu	33	7,1	12	6,6	6,5
Zn	620	650	570	510	n.p.
Ga	10,41	7,83	8,80	7,85	4,86
Ge	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sr	142,1	423,62	1014,31	373,21	301,92
Y	16,76	17,52	14,79	17,93	13,98
Zr	43,07	36,81	54,30	67,03	55,42
Nb	4,55	2,51	7,13	1,96	0,95
Sn	0,34	0,64	1,30	1,22	2,07
Ba	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
La	18,24	15,30	23,08	16,51	6,71
Ce	41,60	27,33	49,81	34,53	14,53
Pr	4,70	2,99	5,09	3,51	2,42
Nd	15,68	8,45	16,02	12,46	8,34
Sm	3,40	1,79	2,50	2,79	2,23
Eu	0,38	0,37	0,43	0,57	0,25
Gd	2,97	2,36	2,81	3,04	2,42
Tb	0,52	0,44	0,42	0,55	0,37
Dy	2,89	2,57	2,68	3,31	2,40
Ho	0,64	0,60	0,53	0,71	0,44
Er	1,77	1,89	1,36	1,81	1,28
Tm	0,23	0,27	0,18	0,19	0,19
Yb	1,46	2,03	1,43	1,35	1,45
Lu	0,27	0,33	0,22	0,19	0,17
Hf	1,67	1,68	1,85	1,83	1,71
Ta	0,44	0,23	0,39	0,18	0,24
Pb	n.p.	7,5	n.p.	n.p.	n.p.
Th	5,54	4,08	4,81	3,06	2,88
U	1,91	1,16	1,51	1,08	0,05

5/01/3 – białozółty rodingitoid hydrogrossularowo-wezuwianowy (rys. 26c), 5/01/33 – żółtoróżowy rodingitoid-serpentyinit (rys. 26d), 18/00/2 – żółty, zwarty rodingitoid wezuwianowy, 18/00/7a – porowaty rodingitoid-serpentyinit z częściowo wypłukanym (wyługowanym) wypełnieniem serpentynowym (rys. 12a), 1/01/21 – diopsydowo-granatowy rodingitoid kalcytowy (rys. 73c). Z analizowanych skał rodingitopodobnych wykluczono metakryształy wiluitu i pseudomorfozy achtarandytu; n.p. – techniczne ograniczenia podczas pomiarów, tr – ślady, n.d. – nie stwierdzono.

Składy chemiczne rodingitoidów ze stanowiska Wilujskiego są dosyć podobne do składów typowych rodingitów (Dubńska, 1995, 1997), ale różnią się od nich obniżonymi zawartościami

Al i Fe oraz podwyższonymi zawartościami Mg (tab. 66).

Serpentyinit oraz diopsydowe skały rodingitopodobne mają teksturę poikiloblastyczną – na tle drobnoziarnistej masy podstawowej rozrzucone są duże, liczące ponad 1 cm, metakryształy grossularu i wiluitu, a także pseudomorfozy płytkowe, tetragonalne hydrogrossularowo-grossularowe (po minerale melilitopodobnym) oraz tetradryczne, hibschtowe pseudomorfozy achtarandytu (rys. 26e, 65, 67, 73d, 82a, 95). Pseudomorfozy te są swoistymi mikrorodingitami w warstwach serpentynitów (rys. 95).

Równomierne tekstury drobnoziarniste są charakterystyczne tylko dla rodingitoidów grossularowo-wezuwianowych z domieszką serpentynu i chlorytu (rys. 26c, 47a).

Najbardziej rozpowszechnione są skały rodingitopodobne, których szkielet jest sformowany przez płytkowe grossularowo-wezuwianowe pseudomorfozy po melilicie, a masa wypełniająca szkielet zbudowana z minerałów grupy serpentynu i chlorytu (rys. 12a, 13, 25f, 28a, 29a). Rzadziej między pseudomorfozami płytkowymi występuje kalcyt (rekrystalizowany kalcyt protolitu osadowego) lub wtórny kwarc (rys. 72a, 73c). Duże metakryształy są reprezentowane przez wiluit, grossular i „fassait”; lokalnie skały wzbogacone są w achtarandyt (rys. 26b, 73a, b). We wszystkich typach skał drobne metakryształy (liczące do 2–3 mm) są reprezentowane przez minerały grupy granatu i diopsydu (rys. 26c, d). Skały achtarandytowe od typowych skarnów różnią się brakiem strefowości skarnowej, natomiast od rodingitów – bardzo słabą przeróbką pierwotnych (skarnoidowych) tekstur i struktur. Poza tym skały achtarandytowe charakteryzują się wysoką porowatością.

Szczegółne cechy teksturalno-strukturalne oraz skład mineralny skał wskazują na to, że progresywne skarnowanie pierwotnego protolitu osadowego w stadium magmowym odbywało się przez dłuższy czas, przy braku znaczących ilości fluidów (proces izochemiczny), co pozwoliło na zachowanie warstwowości i składu chemicznego skał pierwotnych. Skały achtarandytowe naśladują pierwotną warstwowość skał ksenolitu skarnowanego, co określa powstawanie skał cienkowarstwowych, kontrastujących z sobą pod względem składu, takich jak: serpentynity, rodingitoidy, chlorytowe, fassaitowe i inne typy skał, w których zachowały się minerały reliktywne wczesnych etapów. Na granicach warstw, rzadko zaś wewnątrz warstw notowano strefowość, która prawdopodobnie wiąże się ze zjawiskami dyfuzyjnymi (rys. 26a).

6.3. Fenomenologia wzrostu minerałów skał achtarandytowych

6.3.1. Autodeformacyjny mechanizm rozszczepienia kryształów

6.3.1.1. Wprowadzenie w problematykę

Nieuporządkowana struktura Si-deficytowego wezuwianu niskotemperaturowego *P4/nnc* była uwarunkowana jego krystalizacją w reżymie kinetycznym, co znalazło również odzwierciedlenie w ładnych, rozszczepionych formach kryształów (rys. 82c, d, f, 85, 86; Galuskin, Galuski, 2001a; Galuskin *et al.*, 2003a, c). Si-deficytowy wezuwian krystalizował wspólnie z hibszytem i chlorytem (rys. 82e, 86a) podczas masowej hydratacji (serpentyzacji i rodingityzacji) wczesnych skarnoidów w warunkach nierównowagi termodynamicznej, w temperaturze poniżej 350°C (Galuski *et al.*, 2001).

Zjawisko rozszczepienia kryształów bardzo często towarzyszy wzrostowi kryształów w warunkach naturalnych (Ульянова *и др.*, 1974, 1977; Григорьев, Жабин, 1978; Пунин, 1981, 1998; Попов, 1984). Formy rozszczepione wskazują na niestacjonarne warunki wzrostu, w których kryształ traci stabilność morfologiczną i przekształca się w agregat. Rozszczepienie kryształów zwykle rozpatruje się w ramach dwóch procesów: właściwego rozszczepienia z powstawaniem subindywiduów oraz rozrastania (uosobienia) subindywiduów podczas interakcji z głównym kryształem (Пунин, 2000, 2002). Autodeformacje powstałe wskutek heterometrii kryształu mogą doprowadzać do naprężeń, których relaksacja objaśnia postaci kryształów skreconych, rozszczepionych i zbliżonych (Пунин *и др.*, 1991, 2000; Пунин, 2002).

Granice międzysektorowe są źródłem silnych naprężeń, których redystrybucja na froncie wzrostu kryształu doprowadza do powstania gradientów naprężeń w obszarze granicy sektorowej. W rezultacie granice sektorowe mają podwyższoną zdolność do generowania defektów autodeformacyjnych każdego typu: dyslokacje, mikro- oraz mezobloki, subindywidua rozszczepienia i zbliżenia (Пунин, 2002).

Zauważono, że forma kryształów zależy od charakteru defektów autodeformacyjnych, związanego ze zmianami naprężeń wewnętrznych w zależności od budowy sektorowej kryształu. W eksperymencie przeprowadzonym na bipiramidalnych kryształach pentaerytrytu obserwowano rozwój ścian słupek pod wpływem domieszki di-

pentaerytrytu lub ścian pinakoidu wywołanych przez domieszki wodorotlenku wapnia. Proces ten prowadził do powstania naprężeń heterometrii o wartości do $5 \cdot 10^6$ n/m² i do ostrego nasilenia rozszczepienia kryształów (Пунин *и др.*, 1986). W przypadku naturalnych kryształów turmalinu naprężenia międzysektorowe ($\approx 6 \cdot 10^6$ n/m²) prowadziły do ostrego wzrostu stopnia blokowości kryształu na mikro- i mezopoziomach (Пунин, Горская, 1992).

Ogólne mechanizmy powstania rozszczepionych kryształów są znane, jednak w większości przypadków nie ustalono konkretnych przyczyn rozszczepienia (Григорьев, Жабин, 1978). W niniejszym rozdziale podjęto próbę ustalenia powodów i określenia mechanizmów rozszczepienia ścian oraz rekonstrukcji historii wzrostu rozszczepionych kryształów wezuwianu na podstawie danych dotyczących ich morfologii, struktury i składu chemicznego.

6.3.1.2. Rozszczepienie kryształów Si-deficytowego wezuwianu

Si-deficytowy wezuwian w skałach achtarandytowych stanowiska Wilujskiego reprezentowany jest przez formy rozszczepione, których powstanie jest związane głównie z rozszczepieniem ścian słupek {100}. Wyróżnia się dwa podstawowe typy rozszczepionych kryształów:

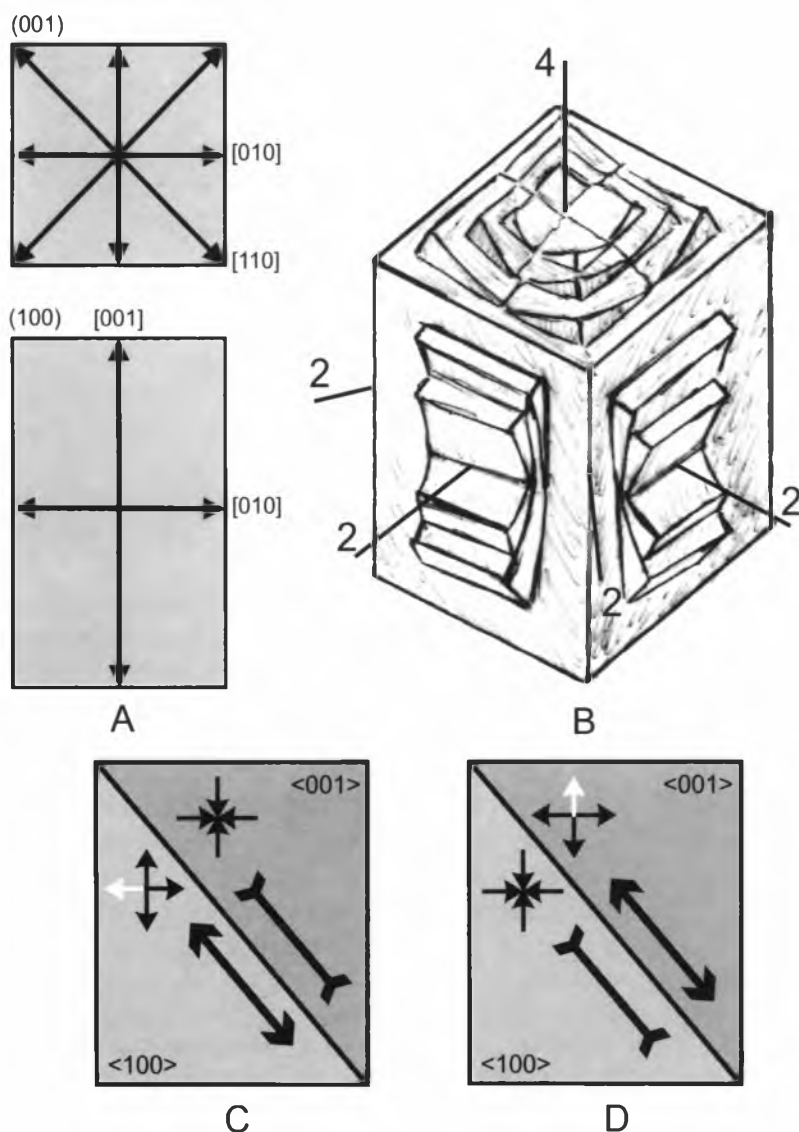
1) typ „bipiramidalny” – reprezentowany przez kryształy snopowe utworzone przez {101} i {100} (rys. 86);

2) typ „pinakoidalny” – reprezentowany przez sferolity, w których poszczególne indywidua mają ściany postaci podstawowych {001} i {100} oraz drugorzędnych – {101} (rys. 85).

Dla obydwu typów charakterystyczny jest przekrój krzyżowy określony przeważającym rozwojem subindywiduów rozszczepienia w kierunkach prostopadłych do ścian centralnego kryształu podstawowego, przy nieznacznym rozszczepieniu subindywiduów wyższych rzędów w obszarach przykrawędziowych kryształu podstawowego (rys. 85b, 86b). Gdy rozszczepienie subindywiduów wyższych rzędów zachodzi we wszystkich możliwych kierunkach, ma miejsce proces zarastania przestrzeni pomiędzy fragmentami sferolitu o pokroju krzyżowym i dochodzi do utworzenia form kulistych (rys. 85c, d). Geometria ściany (100) pokazuje, że szybszy rozrost subindywiduów rozszczepienia (o czym świadczy ich wydłużenie) zachodzi wzdłuż ściany (100), w kierunku krawędzi ze ścianą (101) lub (001) (rys. 86a, 129a).

Znaleziono również rzadkie, rozszczerzone formy kryształów z „rozszczerzeniem do wewnątrz” (rys. 90). Na ścianie (001) kierunki szybkiego wzrostu warstw wzrostowych są zgodne z przekątnymi kwadratu, co jest określone przez wyróżnienie czterech diagonalnych sektorów rozszczerzenia na kryształach o „rozszczerzeniu do wewnątrz” (rys. 90c, 129).

Opisane szczegóły budowy i morfologii wezuwianu nie odzwierciedlają samego elementarnego aktu rozszczerzenia, a jedynie proces uosobienia i rozrastania subindywiduów rozszczerzenia w warunkach wpływu krystalizacyjnego „halo” głównego kryształu. W celu ustalenia przyczyn rozszczerzenia należało odszukać formy rozszczerzone, w których zachowała się informacja o wczesnym etapie procesu rozszczerzenia.



Rys. 129. Wektory prędkości rozrastania warstw na ścianach (100) i (001) (A), schematyczny rysunek kryształu wiluitu {100} + {001} o rozszczerzonych ścianach (B); C, D – rozmieszczenie sił wzdłuż granicy sektorowej; biała strzałka wskazuje jedyny kierunek możliwego rozładowania naprężeń heterometrii sektorowej, które określa pojawienie się subindywiduów rozszczerzenia

Znaleziono rozszczerzony kryształ Si-deficytowego wezuwianu w rodingitopodobnych skałach „Lewego kontaktu”, w którym stosunkowo powolny wzrost kryształu centralnego i subindywiduów rozszczerzenia umożliwił zachowanie informacji o wczesnych etapach rozszczerzenia ścian (rys. 20).

Rozszczerzony kryształ składa się z centralnego kryształu podstawowego oraz subindywiduów rozszczerzenia, mających budowę sektorową (rys. 20). Optycznie ujemne sektory <001> wykazują szarą barwę interferencyjną i mają podwyższone zawartości Cl, Al i Ti (rys. 16, 17, 20, tab. 7). Późna cienka strefa na pinakoidzie {001} jest reprezentowana przez wezuwian o podwyższonej zawartości Fe, charakteryzuje się też większą dwójłomnością. Optycznie dodatnie sektory wzrostu <100> mają niebieskawą anomalną barwę interferencyjną i wzbogacone są w B i Mg (rys. 17, 20). Fluor w obydwu sektorach rozmieszczony jest równomiernie (rys. 20). Subindywidua rozszczerzenia cechuje taki sam skład i budowa sektorów, jak kryształ główny, ale reprezentowane przez formy półkolkowe, w których obecna jest połowa sektora wzrostu <001> i jeden sektor <100>, a granice między subindywiduami rozszczerzenia są granicami sektorowymi (rys. 20).

Analiza naprężeń na granicy sektorowej pokazuje, że w obszarze przygranicznym sektora o większych parametrach komórki elementarnej będzie zachodziło sprężenie, natomiast w sektorze o mniejszym parametrze – rozprężenie (rys. 129; Пунин, 2000; Пунин, Артамонова, 2000). Proces ten prowadzi do pojawienia się momentu obrotowego sił, który będzie określał wygięcie kryształu (deformacje plastyczne) lub odszczepienie i dezorientację bloku – „zarodka subindywiduum rozszczerzenia” (deformacje kruche) – jako wynik rozładowania naprężeń heterometrii.

Chlor, który jest obecny we wszystkich rozszczerzonych formach wezuwianu o różnych składach chemicznych, może odpowiadać za rozszczerzenie. Badania strukturalne wezuwianów dowiodły, że Cl wchodzi w pozycję O(10) znajdującą

cą się w kanale na osi 4-krotnej (Ohkawa, 1994; Galuskin *et al.*, 2003b). Na wykresach (rys. 94) wykazano, że przeważają Si-deficytowe wezuwiany o wysokiej zawartości Cl, tj. włóknista odmiana sferolitów i kryształów snopowych (rys. 88), która powstała głównie dzięki rozwojowi sektorów wzrostu pinakoidu {001}. Tłumaczy się to tym, że przy szybkim wzroście oraz odbiorze geometrycznym włókna będą rosnać przeważnie sektorami pinakoidu {001}, tymczasem sektory słupa pozostaną nieskończenie małe. W trakcie analizy mikrosondowej takiego sferolitu otrzymujemy głównie dane o składzie sektorów pinakoidu.

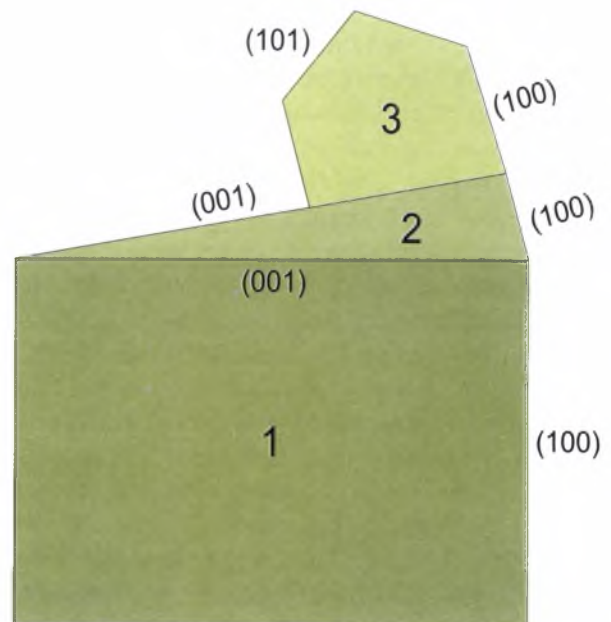
Utworzenie sektorowo-rozszczepionego kryształu Si-deficytowego wezuwianu jest związane ze zjawiskiem heterometrii międzysektorowej w kryształach. Inny skład (parametry struktury) różnych sektorów wzrostu określa powstanie naprężeń na ich granicach. Tego rodzaju naprężenia mogą być bardzo duże, a ich relaksacja może mieć odzwierciedlenie w pojawieniu się subindywiduów rozszczepienia i zbliżniaczenia oraz szczelinowatości, wygiętości itp.

Występowanie na froncie wzrostu ściany słupa wezuwianu mikrobloku o innym składzie chemicznym powoduje zaburzenie struktury kryształu wokół niego, na przykład pasożytniczy sektor wzrostu <001> w sektorze narastania <100>. Naprężenia powstające na granicach sektorów wzrostu mikrobloków pasożytniczych oraz matrycy doprowadzają do nieznacznej dezorientacji mikrobloków, które zaczynają rozrastać się wzdłuż ściany, w kierunkach zgodnych z kierunkami najwyższych prędkości rozwinięcia warstw wzrostowych. Ściany {100} kryształu podstawowego wznoszą warstwami równoległymi do (100), a prędkość ich rozpowszechnienia zależy od prędkości przemieszczenia czoła (schodka) warstwy reprezentowanej (według geometrii ściany) przez powierzchnie bliskie płaszczyznom (001) i (010). Czoło (001) warstwy wzrostu przesuwa się po ścianie najszybciej, dlatego ściana (100) jest wydłużona w kierunku [001]. Powiększenie rozmiaru mikrobloku rozszczepienia umożliwia wzrost warstwowy jego czoła, co powoduje szybkie rozrastanie się mikrobloku wzdłuż ściany podstawowej kryształu tworzącego z nim granicę fazową typu granicy indukcyjnej i przekształcenie mikrobloku w subindywiduum rozszczepienia. Krawędź subindywiduum zaczyna generować warstwy wzrostu według (100). Następne subindywiduum, które powstaje na ścianie podstawowej lub ścianie starszego subindywiduum rozszczepienia, ma możliwość wzrostu tylko wtedy, gdy jego orien-

tacja pozwala ominąć wcześniej powstałe subindywidua.

Krzyżopodobne formy są wynikiem rozszczepienia ściany podstawowej oraz odbioru geometrycznego przy nieznacznej roli subindywiduów rozszczepienia wyższego rzędu. Charakter rozrastania subindywiduów i ogólna morfologia kryształu rozszczepionego są zależne od miejsca na ścianie, w którym pojawiły się subindywidua rozszczepienia.

Dużą rolę w tworzeniu form rozszczepionych odgrywa stosunek prędkości wzrostu kryształu podstawowego i subindywiduum rozszczepienia, a także geometria i stopień odchylenia subindywiduum od kryształu podstawowego (Пунин, 1981, 1998, 2000). Przy intensywnym rozszczepieniu i słabym rozrastaniu subindywiduów rozszczepienia ściany kryształów wezuwianu przyjmują strukturę mozaikową (rys. 92f). W przypadku intensywnego rozrastania subindywiduów i stosunkowo umiarkowanego rozszczepienia tworzą się formy snopowe i formy typu „dwulistnika” (rys. 88c). Zwiększenie prędkości w przypadku rozszczepienia przy wysokiej prędkości rozrastania subindywiduów doprowadza do utworzenia sferolitów o budowie włóknistej (rys. 87a, 89a–d).



Rys. 130. Schematyczny rysunek mechanizmu tworzenia kryształów o „rozszczeniu do wewnątrz”: 1 – kryształ podstawowy, 2 – subindywiduum rozszczepienia ściany (001), 3 – zmiana formy {100} na {100} + {101}

Pinakoidalne kryształy wezuwianu z rozszczepionym pinakoidem {001} (rys. 92d) podczas regeneracji formy według schematu {001} → → {101} (rys. 130) przekształcają się w niezwykle kryształy o „rozszczeniu do wewnątrz” (rys. 92a–c, e).

6.3.2. Powstanie form atolowych

Struktury atolowe w minerałach, w których kryształ centralny (wyspa) jest odizolowany od części brzeżnej (atolu) strefą przejściową o innym składzie, są szeroko rozpowszechnione w skałach metamorficznych; często wykorzystuje się je do rekonstrukcji warunków i mechanizmów tworzenia się indywiduów mineralnych oraz odtworzenia historii rozwoju skał (Smellie, 1974; Ушакова, Усова, 1990; Galuskina *et al.*, 1998a). Powstanie struktur atolowych tłumaczy się albo wzrostem szkieletowym w przypadku ekranowania powierzchni rosnącej ściany (Ушакова, Усова, 1990; Galuskina *et al.*, 1998a), albo selektywnym zastępowaniem w nowych warunkach metastabilnej strefy przejściowej (Smellie, 1974). Granaty atolowe, o wielkości do 1–3 mm, w serpentynitach stanowiska Wilujskiego po raz pierwszy odnotował W.W. Lachowicz (Ляхович, 1954); zostały one opisane pod nazwą granaty „pierścieniowe”. Hydrogranaty atolowe o rozmiarach mikronowych opisano z szarych pseudomorfoz aichtarandytu ze skał „Brzegu wiluitowego” (Galuskina *et al.*, 1998a).

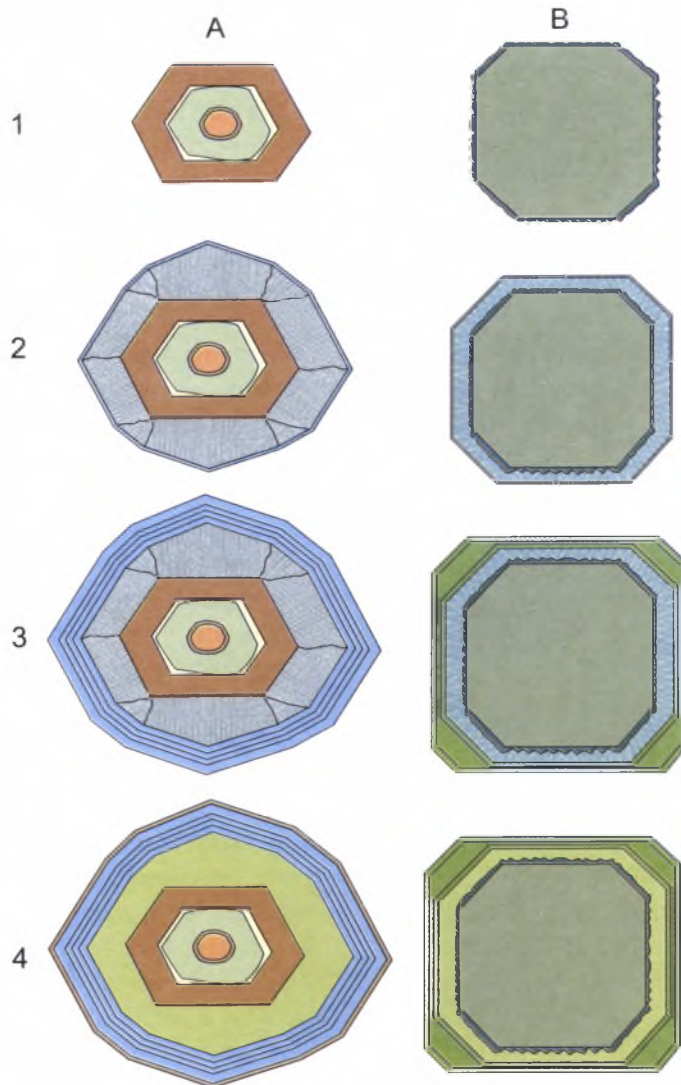
Po raz pierwszy struktury atolowe stwierdzono w dużych wiluitowo-wezuwianowych kryształach, w okazach serpentynitu ze starego zatopionego, stanowiska (rys. 96a–c). Kryształem centralnym tych struktur jest wiluit, którego ostatnie nieregularne strefy tworzące kreskowanie są wzbogacone w Ti, Cr i Fe (rys. 97, 98, tab. 54). Cienki atol zbudowany jest z Si-deficytowego wezuwianu borowego wykazującego strefowość oscylacyjną (rys. 96d, 98, tab. 54). Maksymalną miąższość strefy atolowej, do 200–300 μm , odnotowano na ścianach (110) (rys. 96c), na ścianach pozostałych postaci prostych jej miąższość nie przekracza 50–100 μm (rys. 96a, c). Dobrze widoczna jest nierówna, drzazgowata część wewnętrzna atolu, która charakteryzuje się budową tyczkową, czasem włóknistą (rys. 96c, 97c–f, 98). Strefa atolowa wezuwianu jest odizolowana od wiluitu bardzo porowatą strefą przejściową, która częściowo wypełniona jest drobnołuseczkowym chlorytem (rys. 96a, c, 97f, 98). W strefie chlorytowej często obserwuje się szwy – granice reliktowe, przypominające granice sektorowe pomiędzy piramidami regeneracji wezuwianu o strukturze tyczkowej. Wezuwian ten wypełnia pustki w wiluicie, powstałe w wyniku rozpuszczania „fassaitu” (rys. 97b, e, f). Chloryt obecny jest w strefie przejściowej wtedy, gdy sam kryształ atolowy znajduje się w serpentynicie (rys. 98). Drobne formy futerałowe wezu-

wianu rzadko są notowane w masie podstawowej skały lub w strefie atolowej kryształu wiluit-wezuwianu (rys. 96b, 97c). Trendy zmian składu wiluitu i wezuwianu skierowane są w stronę odmian bardziej żelazowych (rys. 99). Jeśli połączyć wszystkie analizy wezuwianu we wspólny schemat genetyczny, to okaże się, że w analizach strefy atolowej brakuje składów odpowiadających Si-deficytowemu wezuwianowi, najbardziej wzbogaconemu w Al i OH, który pojawia się w piramidach regeneracji narastających bezpośrednio na wiluit (rys. 97b, tab. 54, an. 18, 19).

Atolowe wiluit-wezuwiany występują razem z atolowymi granatami (rys. 96a). Granaty atolowe zbudowane są z kryształu centralnego o przeważającej formie {110} i atolu {211} (+{110}) (rys. 101). Centralny kryształ często ma granice indukcyjne z pseudomorfozami cieniowymi po forsterycie (?), co wskazuje na ich jednoczesną krystalizację. Wzrost atolu granatu zaczynał się od granicy z pseudomorfozą forsterytu (rys. 101d). Strefa przejściowa reprezentowana jest przez porowaty agregat chlorytu (rys. 101a, c, d). Atol często ma płaskie, szczelinowate pory równoległe do strefowości (rys. 101e, f), a na jego powierzchni wewnętrznej widoczne są ślady rozpuszczania (rys. 101e, f). Ogólny obraz powierzchni wewnętrznej atolu granatu przypomina obrazy otrzymane podczas modelowania rozpuszczania kryształów, gdy całkowitemu rozpuszczaniu strefy (warstwy) kryształu towarzyszy tworzenie komórkowej struktury rozpuszczania na podścielającej tę strefę powierzchni (Lasaaga, Lüttge, 2003).

W centralnym kryształach atolu granatu zwykle wyróżnia się trzy strefy (od centrum do brzegu): Al-andradyt, Zr zawierający Fe-Ti-grossular, Ti-Zr-andradyt (rys. 102–104, tab. 55). We wszystkich strefach kryształu centralnego obserwuje się tendencję do zwiększenia zawartości Fe ku brzegowi stref, a na granicach pomiędzy strefami na ogół znajdują się cienkie strefy reakcyjne (rys. 104). Strefa atolowa ma skomplikowaną budowę: część wewnętrzną atolu tworzy hydrogrossular, część zewnętrzną (cienka strefa) – andradyt (hydroandradyt) (rys. 101c–f, 102–104), który często charakteryzuje się budową szkieletową i tworzy swoistą pajęczynę na powierzchni kryształu hydrogrossularu (rys. 101b). Należy dodać, że struktury atolowe odnotowano także w granatach ze skał innych odsłoneń (rys. 61).

Synchroniczne pojawienie się w skałach form atolowych wiluitu-wezuwianu i granatu wskazuje na tę samą przyczynę genetyczną oraz bliskie mechanizmy tworzenia się struktur atolowych. Struktury atolowe powstawały w wyniku zastę-



Rys. 131. Kolejność tworzenia się form atolowych granatu (A) i wiluitu-wesuwianu (B):

1 – powstanie kryształu centralnego i kreskowania lub mikroreliefu rozpuszczania na ścianach, odpowiednio Ti-Zr-andradyt-grossularu i wiluitu; 2 – tworzenie się tyczkowatych stref regeneracji, odpowiednio hibschtu-katoitu i „hydrowesuwianu”; 3 – tworzenie się stref zewnętrznych, odpowiednio grossularu-hydrogrossularu i Si-deficytowego wesuwianu do B-wesuwianu; 4 – tworzenie się cienkich stref wzbogaconych w Fe, odpowiednio andradytu-hydroandradytu i rzadko Fe-wesuwianu, oraz częściowe rozpuszczanie i zastępowanie strefy tyczkowej chlorytem z jednoczesnym tworzeniem struktur atolowych

powania i/lub rozpuszczania stref przejściowych reprezentowanych przez najbardziej uwodnione (hydratowane) odmiany minerału. W przypadku granatu była to faza bliska katoitowi, natomiast w przypadku wesuwianu – Si-deficytowy wesuwian o wysokiej zawartości grup OH.

W tworzeniu struktur atolowych ważną rolę odgrywał tyczkowaty (niezrównoważony) charakter stref (piramid) regeneracji ścian (Асха-бов, 1979, 1984). W przypadku granatu utrata stabilności warstwowego wzrostu przez ściany formy $\{110\}$ spowodowała zastąpienie formy krystalograficznej $\{110\}$ formą $\{211\}$ i „zmusiła” ścianę $\{110\}$ do wzrostu według normalnego mechanizmu z utworzeniem tyczkowatych pira-

mid regeneracji, do momentu powstania nowej, stabilnej, płaskiej powierzchni wzrostu (rys. 131).

W przypadku wiluitu sytuacja była inna, ponieważ nie zaobserwowano znacznej zmiany habitusu, z wyjątkiem wyklinowania ścian $\{110\}$. W odróżnieniu od granatu, atolowy wiluit-wesuwian reprezentowany jest przez duże kryształy, w których regeneracja kreskowanej powierzchni centralnego kryształu wiluitu przez Si-deficytowy wesuwian doprowadziła do utworzenia stref tyczkowatych, złożonych z płaskich subindywiduów morfologicznie podobnych do opisanych poniżej (rys. 23a, b). Ogólny schemat powstawania form atolowych w minerałach stanowiska Wilujskiego pokazano na rys. 131.

6.3.3. Problem achtarandytu

Pierwsze przypuszczenia na temat natury protoachtarandytu pojawiły jeszcze na początku XIX w. Efektowna pseudomorfoza przyciągała uwagę wielu badaczy. Proponowano następujące minerały jako protoachtarandyt: granat (Rose, 1837; Heidinger, 1852; Кокшаров, 1858; Ляхович, 1952; Горохов и др., 1971; Павлушин, 2000), helwit (Breithaupt, 1853; Кокшаров, 1870; Naumann, 1873; Hintze, 1897; Doelter, 1914), danalit (Tschermak, 1884, 1915; Klockmann, 1923), tetraedryt (Des Cloiseaux, 1862), boracyt (Прендель, 1887; Жабин, Ляхович 1994), harkerit (Kleber, Pascal, 1960), glinokrzemian Ca i Mg (Бобков, Казизын, 1955). Wszystkie wymienione hipotezy uwzględniały głównie formę i ogólny skład mineralny achtarandytu.

Dla zrozumienia genezy achtarandytu najważniejsze są:

1) forma teraedryczna „kryształów” (rys. 27a, 82b–d, Galuskin *et al.*, 1995);

2) epitaksja na kryształach grossularu (rys. 82a–c, Galuskin *et al.*, 1995);

3) tworzenie się achtarandytu według monokrystalicznego mechanizmu pseudomorfizacji, co jest możliwe tylko w systemach z komponentami izomorficznymi (Гликин, Синай, 1983, 1991; Галускина, Галускин, 2000; Galuskin, Galuskina, 2002);

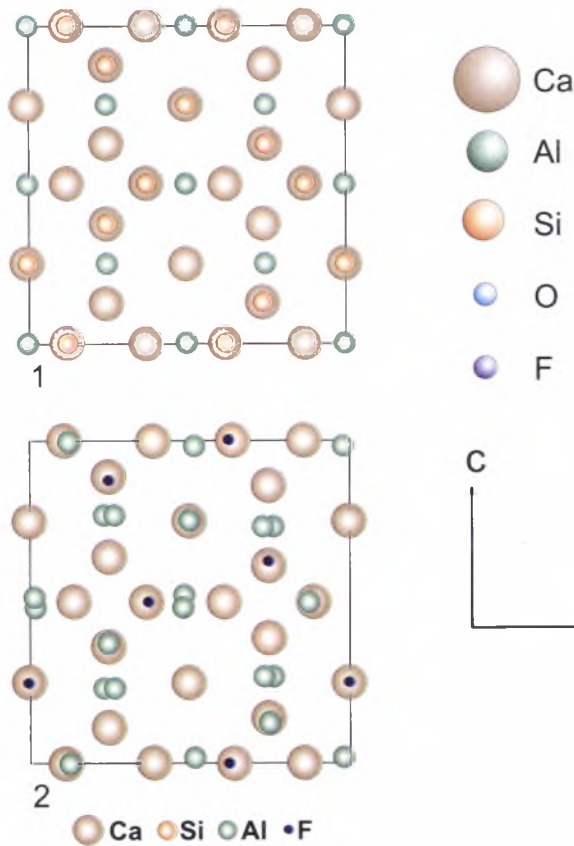
4) asocjacja z minerałami wysokotemperaturowymi charakterystycznymi dla skarnów małych głębokości (minerały grupy melilitu, diopsyd faszaitowy).

Achtarandyt był głównym obiektem badań w pracy doktorskiej I. Galuskin (Галускина, 1998). Jako protominerał achtarandytu najpierw zaproponowano mayenit $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{66}$ (*I43d*, $a \approx 12 \text{ \AA}$) (Galuskin *et al.*, 1995), później zaś wadalit (*I43d*, $a \approx 12 \text{ \AA}$) o ogólnym wzorze krystalochemicznym $\text{Ca}_6(\text{Al}, \text{Si}, \text{Mg}, \text{Fe})_7\text{O}_{16}\text{Cl}_3$ (Tsukimura *et al.*, 1993; Kanazawa *et al.*, 1997; Galuskina *et al.*, 1998a).

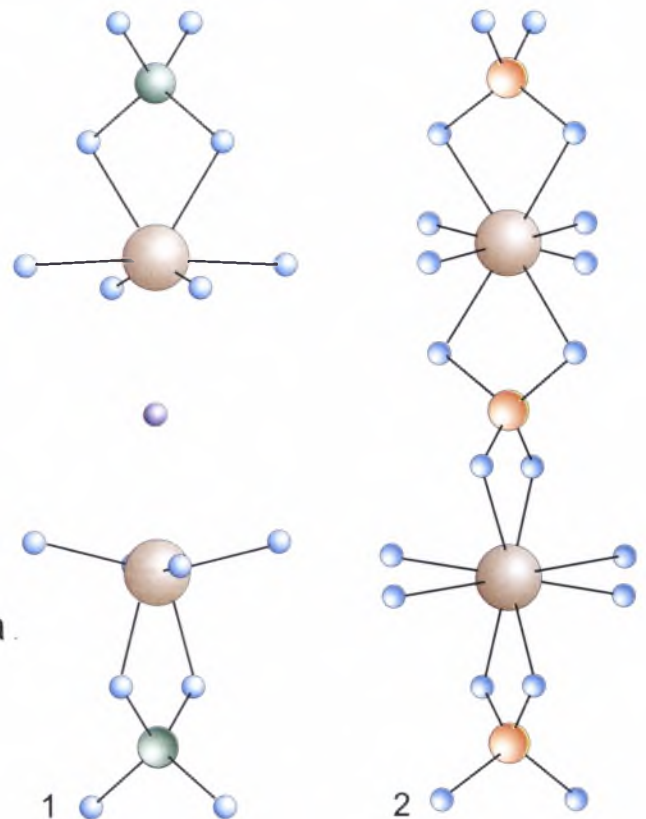
Mogłoby się wydawać, że w tej dziedzinie nie można już nic zrobić, ale nie uwzględniono, że oprócz tworzenia narostów epitaksjalnych na Fe-grossularze ($a = 11,88 \text{ \AA}$), protoachtarandyt krystalizował synchronicznie z wiluitem (rys. 27b, 36). Wiluit w wielu przypadkach można uważać za minerał bezwodny, w którym H [pozycje *H*(1,2)] zastąpiony jest przez B [pozycje *T*(1,2)] (tab. 9). Wiluit zawiera znaczące ilości F, zwykle nie przekraczają $0,5 \text{ apfu}$, i praktycznie

nie zawiera Cl (rys. 24, 33). Ogólnie, zawartość F jest kilkakrotnie niższa niż w typowych wezuwianach skarnowych (Kerrick *et al.*, 1973; Hoisch, 1985; Groat *et al.*, 1992a; Paluszkiwicz, Żabiński, 1995). W skarnach wysokotemperaturowych często notuje się minerały zawierające Cl, ale tylko w skałach wzbogaconych w Na, co ma odzwierciedlenie w powstawaniu marialitu, giuseppettitu i innych (Jamtveit *et al.*, 1997). Skały achtarandytowe charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami Na; jedynym minerałem zawierającym Na jest gehlenit, tworzący wrostki w grossularze, w którym zawartości Na_2O wahają się w przedziałach 1–1,5% wag. (tab. 48). Niskie zawartości F w wiluicie mogą świadczyć albo o niskiej aktywności F w momencie krystalizacji wiluitu, co raczej nie jest charakterystyczne dla skarnów, albo o tworzeniu się synchronicznie z nim innych minerałów zawierających F, na przykład kupidynu. Mayenitopodobne minerały są najbardziej prawdopodobnymi prekursorami achtarandytu, ale zaproponowany wcześniej wadalit (Galuskina *et al.*, 1998), będąc Cl-minerałem, nie pasuje pod względem genetycznym do grossularowo-wiluitowej paragenezy. Uwzględniając izomorfizm między F i Cl, można przypuszczać, że protoachtarandytem był F-analog wadalu, na co mogą wskazywać domieszki F w hibschycie (tab. 49, an. 16). Podobny minerał nie został jeszcze opisany w naturze, ale wśród produktów wysokotemperaturowych syntez związanych z produkcją cementów i dodatków utleniających stosowanych w procesach metalurgicznych znany jest syntetyczny analog. Okazał się nim mayenitopodobny minerał (F-mayenit) o wzorze krystalochemicznym $\text{Ca}_{12-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}(\text{CaF}_2)_x$ ($x = 1,5$) (Qijun *et al.*, 1997; Park, 1998). F-mayenit charakteryzuje nie tylko podobna do granatu struktura (rys. 132), lecz także bliski parametr komórki elementarnej: $a \approx 11,96 \text{ \AA}$, który zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości F (Park, 1998). W jednej komórce elementarnej fazy $\text{Ca}_{11}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{CaF}_2$ ($Z = 2$) obecnych jest 12 pozycji F, z których tylko 4 są obsadzone przez F. Fluor, tak samo jak część Al, w strukturze F-mayenitu zajmuje te same pozycje, co Si w strukturze grossularu (rys. 132, 133).

Ze struktury grossularu można otrzymać F-mayenit, zastępując połowę Si w tetraedrach przez Al oraz zmieniając jego koordynację na tetraedryczną, przy czym w miejsce drugiej połowy Si-tetraedrów tworzą się wakacje częściowo zajęte przez F. Ładunek całej struktury kompensuje się dodatkowymi O: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \rightarrow \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{28}\text{O}_4\text{F}_2$ (rys. 132, 133).



Rys. 132. Projekcja na płaszczyznę (001) struktur grossularu (1) i F-mayenitu (2)



Rys. 133. Rozmieszczenie atomów wzdłuż 4-krotnej osi w strukturze F-mayenitu (1), w strukturze grossularu lub blokach „granatowych” wezuwianu (2)

Uwzględniając charakter izomorfizmu w wadalicie, można przewidzieć występowanie następujących schematów izomorfizmu dla F-mayenitu: $Al^{3+} + \square = Si^{4+} + F^-$, $Al^{3+} = Fe^{3+}$, $Mg^{2+} + Si^{4+} = 2Al^{3+}$. Wzór krystalochemiczny protoachtarandytu będzie podobny do $Ca_6(Al, Si, Fe^{3+}, Mg)_7O_{16}F_3$ („fluorwadalit”), z tendencją do zwiększenia zawartości Si w tetraedrach wraz ze zwiększeniem zawartości F oraz zmniejszeniem parametru *a*. Wychodząc z reguły faz Korżyńskiego oraz uwzględniając skład kationowy grossularu i wezuwianu, fluor będzie podstawowym czynnikiem stabilizującym strukturę F-wadalitu. Otwarte zaś pozostaje zagadnienie dotyczące B, który może zastępować Al w tetraedrach F-wadalitu.

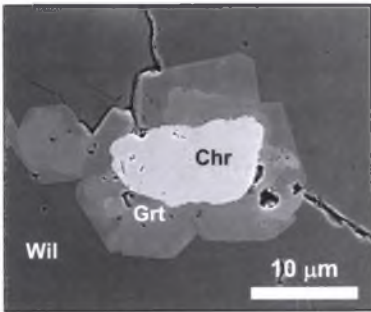
Należy zauważyć, że zaproponowany wcześniej ogólny mechanizm tworzenia się pseudomorfoz achtarandytu (Galuskin, Galuskina, 2002) nie uległ zmianom: mechanizmy orientowanego zastępowania protoachtarandytu w procesach hydratacji związane są z penetracją struktury przez kanały strukturalne, natomiast drugorzędne znaczenie ma obsadzenie pozycji kanałowych przez F lub Cl. Ciekawe, że dla mayenitu stabilnym produktem końcowym hydratacji jest faza $Ca_2Al_2(OH)_{10} \cdot xH_2O$, natomiast w przypadku F-mayenitu (w warunkach

analogicznych) – katoit (Qijun *et al.*, 1997). Oprócz tego na poziomie hipotezy należy przedyskutować zagadnienie ogólne, genetycznie związane z tworzeniem faz grupy mayenitu szeregu F-mayenitu: $Ca_{12}(Al_2O_4)_7O_4F_2 - Ca_{12}(Al_5Si_2O_{14})_2O_4F_6$. Jest to faza granatopodobna, pochodna struktury grossularu (rys. 132, 133), ale przy tym z krzemianu wyspowego tworzy się porowata struktura zeolitopodobna, składająca się ze szkieletu Al-tetraedrów, której cechą charakterystyczną jest obecność dużych luk, w których mogą się розміścić F, Cl, SO_4 , OH (Qijun *et al.*, 1997). Taka luka zeolitowa fizycznie zajmuje miejsce Si-tetraedru w strukturze grossularopodobnej (rys. 132). Wcześniej podobną lukę strukturalną określono jako defekt „mayenitowy” (Galuskin *et al.*, 1998a). Możliwe, że obecność takich defektów w strukturze hibschytu i wezuwianu może wyjaśnić obecność B w hydrogrossularach (Galuskin *et al.* 1995; Galuskina *et al.*, 1998a) oraz F w pozycji Z(1) fluorwezuwianu (rys. 133, Britvin *et al.*, 2003). Powstanie takiej porowatej, zeolitowej struktury możliwe jest tylko w warunkach wysokotemperaturowych, przy anomalnie niskich ciśnieniach i wysokiej aktywności halogenów stabilizujących strukturę oraz bardzo niskim stosunku Si/Al.

6.4. Fazy reliktowe, minerały wskaźnikowe i minerały o strefowości kontrastowej

6.4.1. Minerały grupy spineli

Minerały grupy spineli w skałach achтарыndytowych są reprezentowane przez terygeniczny magnesiochromit reliktowy ($\text{Cr}_2\text{O}_3 > 60\%$ wag.),



Rys. 134. Reliktowy magnesiochromit w granacie; BSE, HV

który zachował się w postaci wrostków w Ti-Zr-granacie (rys. 134, 135). Fazy wysokochromowe o takim składzie są charakterystyczne dla skał ultrazasadowych – kimberlitów, lamproitów i innych

(Mitchell, 1986; Вахрушев, 1988; Богатиков и др., 1991; Morris *et al.*, 1998). Do tej pory na terytorium platformy syberyjskiej nie stwierdzono obecności kimberlitów przedordowickich, chociaż, na podstawie znalezisk piropów w utworach plaż paleozoicznych, W.L. Griffin i współautorzy wskazywali na możliwość istnienia kimberlitów prekambryjskich (Griffin *et al.*, 1999).

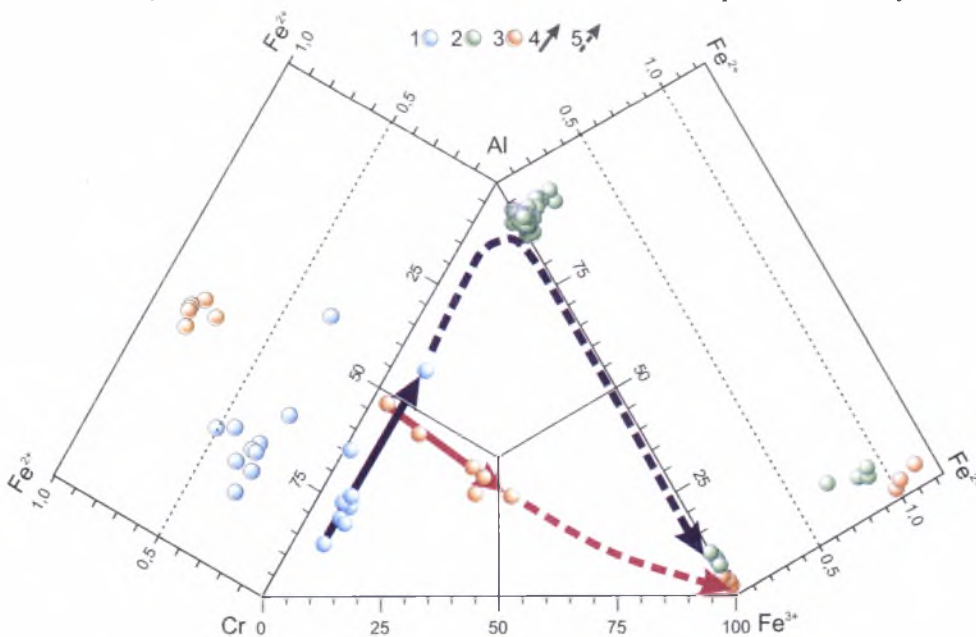
Jako wrostki w grossularze „wernerowskim” obecne są spinel oraz magnetyt. Spinel o składzie

$(\text{Mg}_{0,92}\text{Fe}^{2+}_{0,08})(\text{Al}_{1,8}\text{Fe}^{3+}_{0,2})\text{O}_4$ odpowiada magmowemu etapowi powstania skarnoidów magnezowych i znajduje się w asocjacji z „fassaitem”, który zwykle charakteryzuje się obniżonymi koncentracjami Al_2O_3 w porównaniu z „fassaitem” z odmian skarnoidów, w których spinel nie występuje (tab. 13, 32, 47). Magnetyt o składzie $(\text{Fe}^{2+}_{0,92}\text{Mg}_{0,06}\text{Mn}^{2+}_{0,02})(\text{Fe}^{3+}_{1,82}\text{Al}_{0,18})\text{O}_4$ tworzył się później niż spinel.

Minerały grupy spineli w diabazach skarnowanych mają skład typowy dla trapów i są reprezentowane przez chromit-chrommagnetyt oraz tytanomagnetyt (Рябов, Золотухин, 1977, rys. 135).

6.4.2. Minerały tytanu

W skałach achтарыndytowych stwierdzono okrucowy ilmenit reliktowy, który był źródłem tytanu dla minerałów wczesnych skarnoidów progresywnego etapu magmowego: kimzeyitu, schorlomit, perowskitu, Ti-„fassaite” (rys. 28a, 29a, 30, 62, tab. 11–13, 15). W regresywnym etapie skarnowym perowskit, ilmenit i Ti-„fassaite” są źródłem tytanu dla Ti-granatów szeregu grossular-andradyt, tytanitu i anatazu. Na etapie hydratacji (serpentyzacji) skarnoidów minerały reliktowe – perowskit, ilmenit i Ti-„fassaite”, zastępowane są uwodnionymi tytanianami: kassitem i jego analogiem Mn-kassitem, szeroko rozpowszechnionym w serpentynitach achтарыndytowych (rys. 32, tab. 15), oraz różnorakimi, nierozpoznanymi do końca tlenkami-wodorotlenkami Mn (tab. 2). Uwzględniając fakt, że pojawienie się minerałów manganu w czasie serpentyzacji kompleksów ofiolitowych zwykle wiąże się z działalnością hydrotermalną w strefach ryftowych dna oceanicznego (Dubieńska *et al.*, 2004), można przyjąć, że Mn-kassit $\text{MnTi}_2\text{O}_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jest indykato-



Rys. 135. Minerały grupy spineli ze skał stanowiska Wilujskiego:

1 – magnesiochromit i Cr-spinel – wrostki w Ti-Zr-granacie z serpentynitu; 2 – spinel i magnetyt – wrostki w grossularze „wernerowskim”; 3 – chromit i Ti-magnetyt z diabazu granatyzowanego; 4, 5 – trend zmiany składu chemicznego: 4 – w jednym ziarnie, 5 – ogólny

katorem aktywności hydrotermalnej strefy ryftowej, znajdującej się w granicach kratonu.

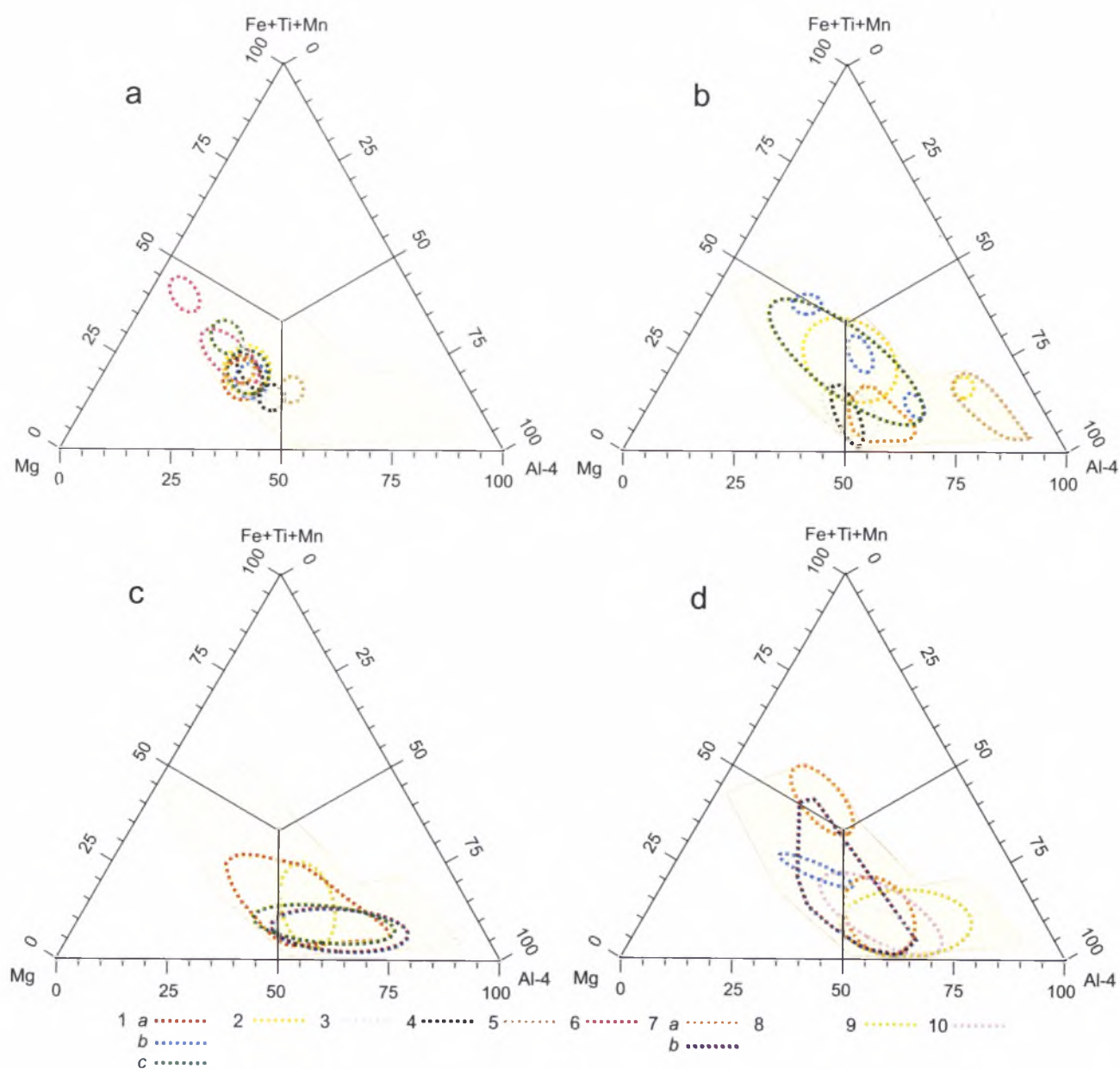
6.4.3. Strefowość i historia wzrostu minerałów grupy wezuwianu

Minerały grupy wezuwianu, mogące dopasowywać skład, strukturę i morfologię do zmieniających się warunków w systemie mineralotwórczym, krystalizowały na różnych etapach formowania się skał achtarandytowych, co pozwoliło na zaliczenie ich do grona mineralnych wskaźników genetycznych (tab. 64). Na rys. 136–138 pokazano kolejne etapy opracowywania modelu syntetycznego strefowości minerałów grupy wezuwianu ze skał stanowiska Wilujskiego.

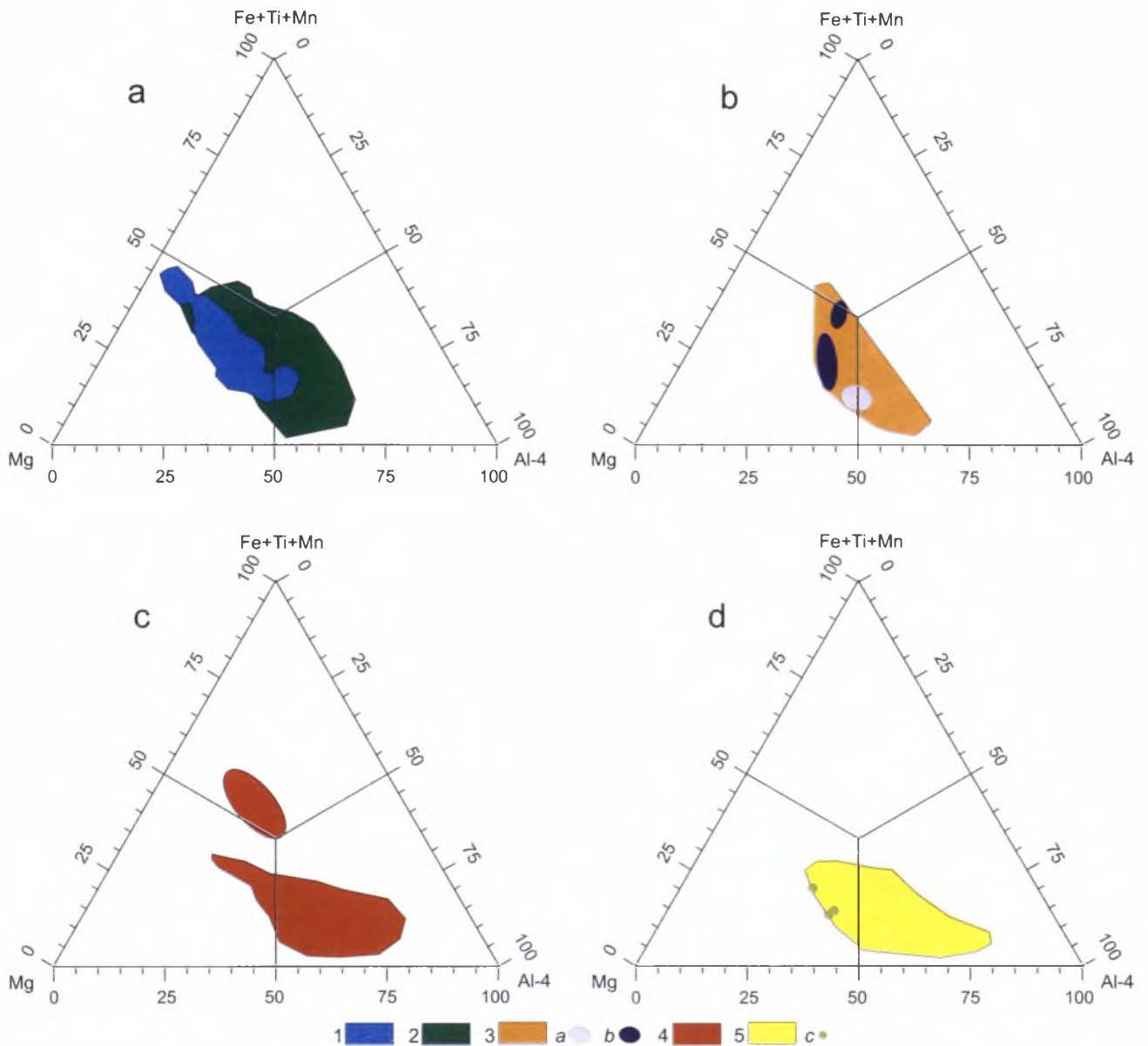
Uogólnienie wyników badań składu chemicznego minerałów grupy wezuwianu rozpoczęto od

wyróżnienia czterech głównych typów morfologicznych, z uwzględnieniem danych dotyczących każdego z badanych odsłoneń (rys. 136): 1) kryształów wiluitu, 2) późnych stref na kryształach wiluitu (B-wezuwian, Si-deficytowy wezuwian), 3) symplektytów i dendrytoidów (B-wezuwian, wiluit, Si-deficytowy wezuwian), 4) drobnych kryształów (B-wezuwian, Si-deficytowy wezuwian) oraz sferolitów (B-wezuwian, wiluit, Si-deficytowy wezuwian).

Dane te zostały podsumowane na diagramach AFM, biorących pod uwagę jedynie morfologię minerałów grupy wezuwianu (rys. 137). Fazami najbardziej magnezowymi są wiluity, a fazami najbardziej glinowymi – symplektyty i drobne kryształy wezuwianu, z wyjątkiem osobnego pola



Rys. 136. Diagramy „skład – morfologia – odsłonięcie” minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego: a – kryształy wiluitu, b – późne strefy na kryształach wiluitu, c – symplektyty, d – drobne kryształy i sferolity; 1 – „Brzeg wiluitowy”: a – „Lewy kontakt”, b – „Dajka”, c – „Prawy kontakt”; 2 – „Diabaz”; 3 – „Melanż tektoniczny”; 4 – „Ksenolit”; 5 – „Kosa”; 6 – „Brzeg fassaitowy”; 7 – „Brzeg achtarandytowy”: a – kryształy wiluitu i wezuwianu, b – sferolity; 8 – atolowy wiluit-wezuwian; 9 – „Brzeg grossularowy”; 10 – „Obóz”



Rys. 137. Pola składów wyróżnionych typów morfologicznych minerałów grupy wezuwianu na diagramach AFM:

a: 1 – kryształy wiluitu, 2 – późne strefy na kryształach wiluitu; b: 3 – sferolity wezuwianu ze strefami wiluitu z pseudomorfoz po melilicie (a), z rodingitoidów kalcytowych (b); c: 4 – drobne kryształy wezuwianu; d: 5 – symplektyty wezuwianowe, włączając poszczególne analizy wiluitu (c)

wezuwianów o podwyższonych zawartościach Ti i Fe (rys. 137). Położenie pośrednie, ząbwiąające się w znacznym stopniu z innymi typami morfologicznymi, zajmują sferolity o strefach wiluitu oraz późne strefy na kryształach wiluitu, wykluczając pole wysokoglinowego Si-deficytowego wezuwianu (rys. 137).

Następnym krokiem badań genetycznych było ustalenie charakteru strefowości poszczególnych typów morfologicznych oraz określenie ogólnych trendów ewolucji składu chemicznego minerałów grupy wezuwianu w skałach achtarandytowych. Podczas ustalania kolejności krystalizacji minerałów grupy wezuwianu pojawiły się problemy związane ze znaczną niejednorodnością kryształów i agregatów, które z kolei dziedziczyły

niejednorodność substratu. Problemy te nasilały się z powodu wielokrotnego pojawienia się w trakcie formowania się skał achtarandytowych wezuwianów o podobnym składzie kationowym. Duża ilość przeanalizowanych kryształów strefowych, z uwzględnieniem ich budowy sektorowej, pozwoliła ustalić podstawowe trendy zmiany składu chemicznego dla różnych typów morfologicznych oraz zaproponować model syntetyczny strefowości minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego (rys. 138).

Najwcześniejszym minerałem grupy wezuwianu był wiluit, który tworzył sektorowe meta-kryształy {110} + {001}. Wzrost kryształów odbywał się w masywnych, wczesnych, melilitowych, spinel-fassaitowych, spinel-forsterytowych

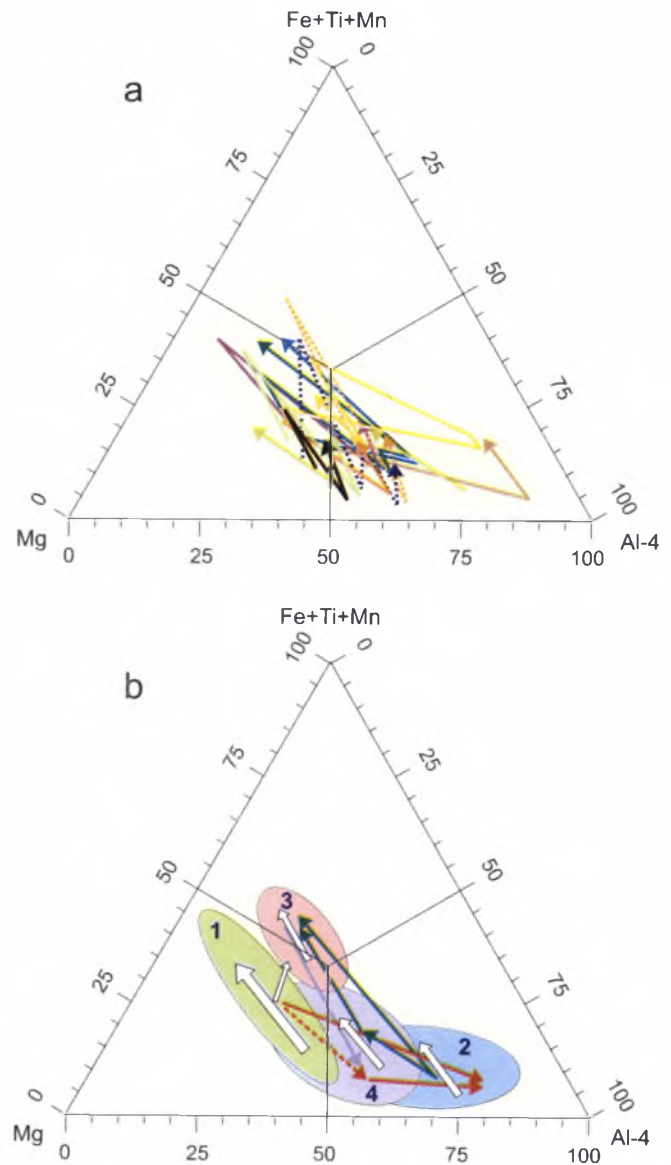
oraz peryklazowych(?) skarnoidach, w reżymie limitowanym przez szybkość transportu substancji ku powierzchni wzrastającego kryształu (Berner, 1981). Proces ten charakteryzują obecność makrostrefowości i obfite, strefowo ułożone, wzrostki spinelu, „fassaitu” i pseudomorfoz płytkowych po minerałach grupy melilitu. Wczesny wiluit praktycznie nie zawierał grup OH (tab. 8).

Pojawienie się strefowości oscylacyjnej, podkreślonej przez strefy wzbogacone w Fe i Ti, oraz komplikacja habitusu kryształów wiluitu według schematu: $\{110\} + \{001\} \rightarrow \{100\} + \{110\} + \{101\} + \{001\}$ (rys. 36), były prawdopodobnie związane z efektem otwarcia porów i międzywarstwowych szczelin (dekompresja?) oraz ze zwiększeniem składowej infiltracyjnej roztworów (fluidów) skarnujących, co spowodowało zmianę reżymu wzrostu na wzrost kontrolowany przez szybkość reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni kryształu podczas jego wzrostu (Berner, 1981; Sunagawa, 1984; Зарайский, 1989; Кольцов, Костицын, 1995; Жариков *и др.*, 1998). Od tego momentu zaczyna krystalizować protoachtarandyt (F-wadallit), a spinel znikną z inkluzji w wiluicie. W tym samym czasie powstają kryształy wiluitu, grosularu i protoachtarandytu na powierzchni szczelin w diabazie, a także w strefach melanżu tektonicznego w trapach i ich tufach. Zawartość Fe i Ti w wiluitach wzrasta kosztem zmniejszenia zawartości Al, co odpowiada tak zwanej strefowości prostej w minerałach granatopodobnych i związane jest z ogólnym obniżeniem temperatury oraz zwiększeniem kwasowości fluidu (Коржинский, 1982; Власова *и др.*, 1984; Жариков *и др.*, 1998).

Dalsze zwiększenie zawartości Fe i Ti (Cr) w składzie wiluitu przy stabilnym Mg było związane z powstaniem cienkich, późnych stref, które zwykle tworzyły kreskowanie na kryształach wiluitu (rys. 98). Proces ten wskazuje na utratę stabilności wzrostu warstwowego (tangencjalnego) na ostatnich etapach powstawania kryształów wiluitu, tj. na zmianę reżymu wzrostu na transportowo-kontrolowany, podczas regresywnego etapu tworzenia skarnoidów (Чернов *и др.*, 1980; Berner, 1981).

Należy dodać, że w tym samym czasie wiluit i B-wezuwian także tworzyły formy ksenomorficzne, sferolityczne oraz symplektytopodobne, które miały wyraźną naturę pseudomorficzną i w odróżnieniu od metakryształów powstały kosztem melilitopodobnych minerałów z zachowaniem fragmentów ich struktur.

Na kryształy i agregaty wiluitu skarnowego, zarysowując ostrą granicę, narastał Si-deficytowy



Rys. 138. Strefowość minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego:

a – uproszczony schemat strefowości kryształów wiluitu-wezuwianu (linia ciągła), kryształów i sferolitów wezuwianu (linia przerywana); kolorowe oznaczenia linii jak na rys. 134; b – ogólny model syntetyczny strefowości minerałów grupy wezuwianu ze skał stanowiska Wilujskiego oraz trendy ewolucji składu chemicznego wewnątrz dużych stref (białe strzałki): 1 – pole wiluitu; 2 – pole Si-deficytowego wezuwianu; 3 – pole Fe-Ti-wezuwianu borowego; 4 – pole B-wezuwianu. Cienkie linie odpowiadają rewolucyjnym zmianom składu: czerwona – wiluit \rightarrow Si-deficytowy wezuwian, zielona – Si-deficytowy wezuwian \rightarrow (B-wezuwian) \rightarrow Ti-Fe-wezuwian borowy, fioletowa – Ti-Fe-wezuwian \rightarrow B-wezuwian; linia przerywana – przypuszczalny trend wiluit \rightarrow B-wezuwian, prawdopodobnie istniejący w symplektytach oraz na granicach reakcyjnych pomiędzy wiluitem i Si-deficytowym wezuwianem

wezuwian (rys. 43, 45, 46), który także tworzył formy rozszczepione wewnątrz pseudomorfoz achtarandytu (rys. 84, 87, 88, 129). Powstawanie Si-deficytowego wezuwianu w reżymie kinetycznym, w warunkach nieurównoważonych, znalazło odzwierciedlenie w jego nieuporządkowanej strukturze o symetrii $P/4nnc$, w budowie sektorowej kryształów o znaczących różnicach w składzie

chemicznym sektorów wzrostu oraz tyczkowatym charakterze stref regenerujących powierzchnię wiluitu (rys. 20, 23, tab. 57). W Si-deficytowym wezuwianie, tak samo jak w innych kryształach minerałów grupy wezuwianu, obserwuje się podwyższenie zawartości Fe ku brzegowi kryształu, któremu towarzyszy podwyższenie koncentracji Si, co prowadzi do składów wezuwianu zawierających ok. 18 *apfu* Si (rys. 77, 98, tab. 43). W odróżnieniu od ostrej granicy wiluit – Si-deficytowy wezuwian, granica Si-deficytowy wezuwian – B-wezuwian w wielu przypadkach jest granicą bardzo rozmytą. W B-wezuwianie obserwuje się strefowość oscylacyjną, czasem wyróżnia się kilka cykli podwyższenia Fe w końcu każdego cyklu (rys. 45).

W późnym B-wezuwianie wyróżnia się wąską, osobną strefę o wysokich zawartościach Ti i Cl, która pojawia się w drobnych kryształach i sferolitach skał „Brzegu achtarandytowego” (rys. 77e, 78, 79). Strefa ta jest dobrze widoczna tylko w sektorach $\langle 001 \rangle$ wezuwianu i wiąże się z późnymi, stosunkowo niskotemperaturowymi etapami krystalizacji. Charakter strefy dowodzi, że jej tworzenie było związane z dostarczeniem z zewnątrz nowych, kontrastowych pod względem składu chemicznego, porcji fluidu do systemu minerałotwórczego podczas krystalizacji B-wezuwianu. Fluid ten mógł być związany z późnymi generacjami dajek diabazów formacji trapów.

Podsumowując niniejszy rozdział, należy odnotować, że minerały grupy wezuwianu w skałach achtarandytowych tworzyły się w systemach minerałotwórczych o dominującej roli fluidów. We wczesnym, wysokotemperaturowym stadium (początek regresywnego stadium skarnowania) w płytkich skarnoidach, które utworzyły się kosztem gigantycznego ksenolitu węglanowo-ilastych skał osadowych, krystalizowały wiluity o niedużych domieszkach F i nieznacznie obniżonych zawartościach Si. Ich wzrost rozpoczynał się we względnie zamkniętym systemie, gdzie dyfuzja w roztworach porowych oraz wzdłuż granic ziaren była podstawowym sposobem transportu substancji do rosnącego kryształu. Proces ten jest podkreślony przez częste tworzenie się kryształów wiluitu na dyfuzyjnych granicach warstw o składzie kontrastowym (rys. 26a). Niskie P_{H_2O} , P_{CO_2} oraz wysoka aktywność B określały krystalizację minerałów borowych grupy wezuwianu (Плюснина *и др.*, 1992; Плюснина, Лихойдов, 1993). Ostre różnice w składzie skał protolitu wczesnych magnezowych skarnoidów etapu magmowego, dziedziczących warstwowanie pierwotnego protolitu osadowego, określały strefowe rozmieszczenie kryształów wiluitu w skałach.

Interesujące, że w warstwach o podwyższonych zawartościach Ca, Al, Si równocześnie (ale w różnych miejscach) z wiluitem krystalizował grossular, który tworzył kryształy szkieletowe (Галускина, 1998). Obniżenie temperatury, podwyższenie ciśnienia P_{H_2O} w czasie regresywnego stadium skarnowego, a także ruchy tektoniczne doprowadziły do otwarcia dla fluidów szczelin oraz granic pomiędzy warstwami skarnoidów. Procesy metasomatyczne zachodzące przy udziale fluidów nie ograniczały się już tylko do skał ksenolitu, ale obejmowały również otaczające trapy oraz ciała dajkowe. Na granicach warstw skarnoidów, a także na powierzchni szczelin w trapach tworzyły się szczotki kryształów wiluitu, grossularu i protoachtarandytu. W stadium infiltracyjnym dochodzi do komplikacji morfologii wiluitu, natomiast grossular szkieletowy zostaje pokryty monokrystaliczną otoczką zewnętrzną, tworząc struktury typu orzecha włoskiego (Galuskin, Galuskina, 1998).

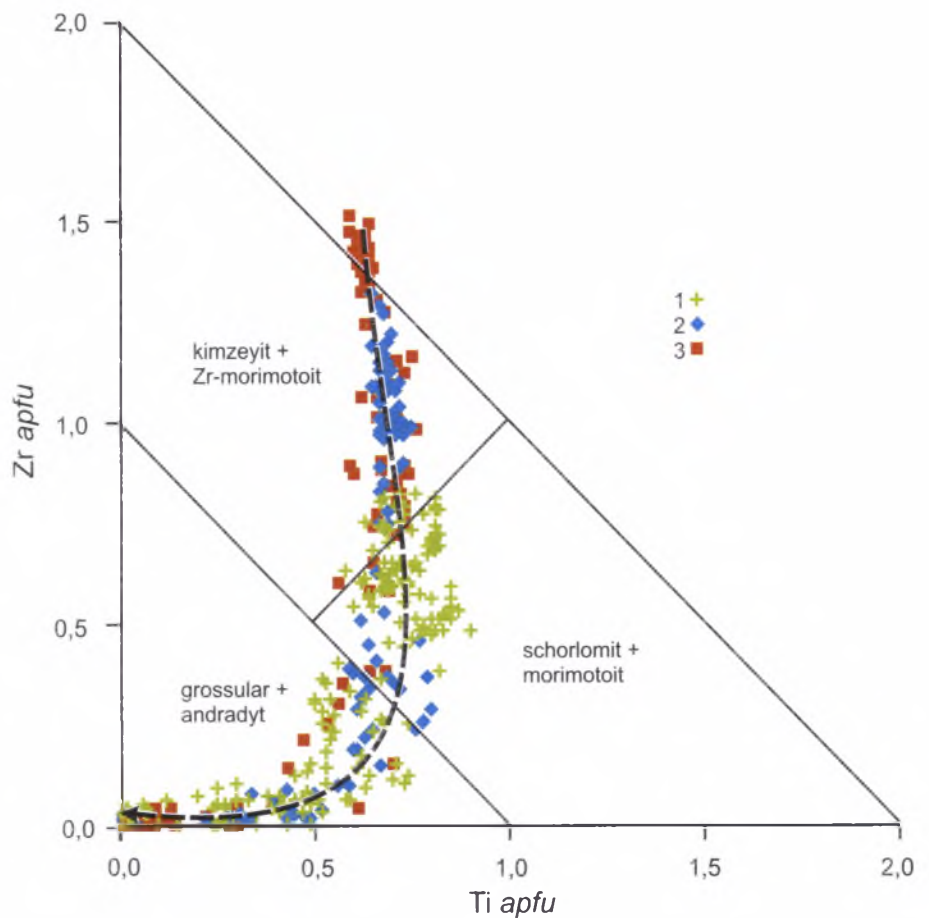
Dalszy rozwój wydarzeń geologicznych miał prawdopodobnie charakter *quasi*-katastroficzny. Skarnowany ksenolit, który znajdował się w długo „żyjącej” strefie ryftowej, wraz z ogromnymi masami trapów zaczął się pogrążyć, co na tle obniżania temperatury doprowadziło do znaczącego spowolnienia reakcji metamorficznych oraz wygaszenia procesów skarnowania. Widocznie było to związane z barierą kinetyczną metamorfizmu kontaktowego, która występuje w skomplikowanej zależności z ciśnieniem fluidu wodnego, definiowanego przez ogólną głębokość i temperaturę (Перцев, 1977). Prawdopodobnie pogrążeniu terytorium towarzyszyło wprowadzenie do systemu dużych ilości wody morskiej, której dostarczanie do strefy ryftowej mogło mieć charakter *quasi*-katastroficzny. Wysokie P_{H_2O} , niskie X_{CO_2} , niedosycenie systemu w Si i początkowo alkaliczny charakter roztworów określiły procesy serpentyzacji i rodingityzacji wczesnych skarnoidów (Honnorez, Kirst, 1975; Плюснина, Зарайский, 1991; Лихойдов, Плюснина, 1992; Плюснина *и др.*, 1993; Hékinian *et al.*, 1993; Li *et al.*, 2004; Palandri, Reed, 2004). Analogicznie do rodingitów, w przypadku skał stanowiska Wilujskiego niskotemperaturowy proces zastępowania pierwotnych Mg-Ca-Al skał można określić jako metasomatozę dna morza w strefie ryftowej kratonu, możliwej na granicy dwóch terranów formujących platformę syberyjską (Coleman, 1977; Dubińska, 1997; Розен, Федоровский, 2001; Kravchinski *et al.*, 2002; Dubińska *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004). Niezrównoważony charakter procesu, odbywającego się

przy dużych szybkościach zachodzących reakcji chemicznych, określił utworzenie niestacjonarnych form morfologicznych minerałów asocjacji rodingitowej: chlozyt – hydrogrossular – Si-deficytowy wezuwian – diopsyd (+ serpentyn). Obecność w systemie wody morskiej potwierdza podwyższenie koncentracji Cl w Si-deficytowym wezuwianie (rys. 20, 22, 37d, 57, tab. 6, 7). Zwiększenie, z czasem, w składzie fluidów składowej magmowej miało wpływ na podwyższenie ich kwasowości i w rezultacie na ługowanie wczesnych, najbardziej uwodnionych minerałów grupy granatu i wezuwianu (tworzenie form atolowych) oraz tworzenie późnych faz żelazistych (rys. 61, 96, 129).

Dalszy rozwój procesów geologicznych na wskazanym terytorium był widocznie związany z późnymi generacjami dajek formacji trapów i ogólnym podniesieniem obszaru (iniekcja nowych porcji magmy trapowej?). Etap hydrotermalnego przeobrażenia wczesnych skał znalazł odzwierciedlenie w utworzeniu drobnych kryształów i sferolitów oraz późnych stref B-wezuwianu na wcześnie powstałych kryształach wiluitu (rys. 27c, 38e, 50c, 57, 75b, c, 96a, c).

6.4.4. Strefowość Ca-granatów

Strefowe granaty, tak jak minerały grupy wezuwianu, krystalizowały na wszystkich etapach powstawania skał achtarandytowych (tab. 64). Strefowość granatów atolowych została przedstawiona we fragmencie pracy poświęconym omówieniu mechanizmów tworzenia się form atolowych (rys. 104). Rozpatrzmy teraz ogólny trend zmian składu granatów (rys. 139). Wczesne kimzeyity i Zr-schorlomity tworzyły się w wysokich temperaturach w magmowym etapie skarnowania; znajdowano je jako wrostki w centralnych częściach granatów o złożonej strefowości (rys. 28b, 30a, b). Protoachtarandyt krystalizował jednocześnie z Fe-grossularem (grossular „wer-

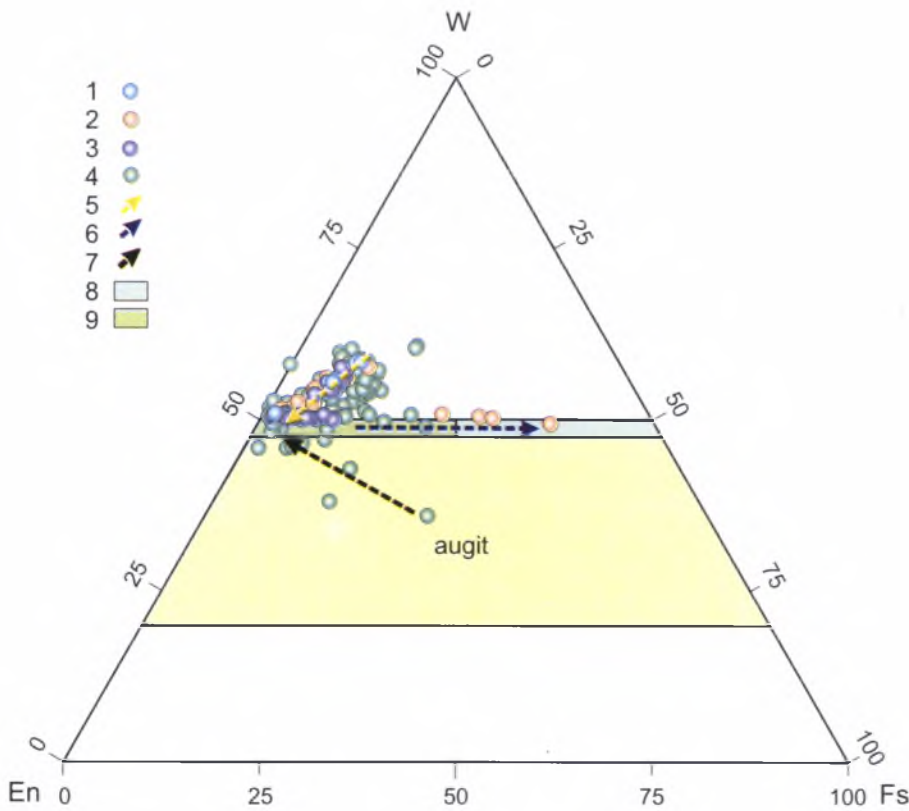


Rys. 139. Składy strefowych granatów ze skał achtarandytowych na diagramie Ti apfu – Zr apfu:

1 – z serpentynitów i serpentynitów-rodingitoidów, 2 – z wezuwianowo-granatowych rodingitoidów, 3 – ze skał fassaitowych. Główny trend: kimzeyit → schorlomit → grossular-andradyt

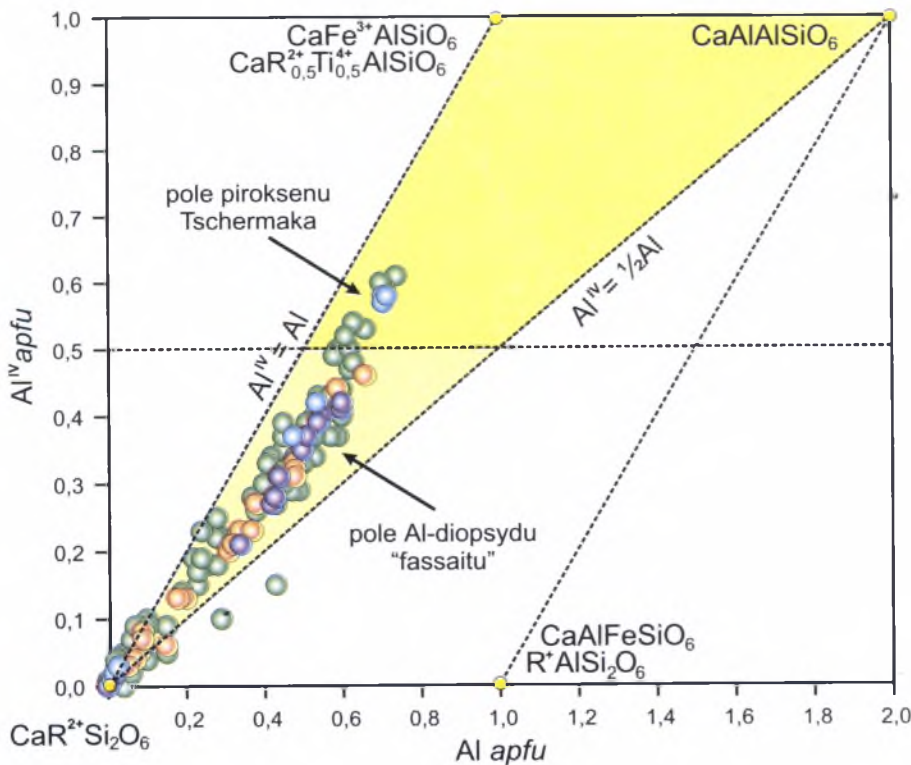
nerowski”), tworząc z nim zrosty epitaksjalne (Galuskin *et al.*, 1995).

Na podstawie badań strefowości minerałów grupy granatu można wyróżnić cztery podstawowe etapy ich krystalizacji oraz odpowiadające im gatunki mineralne: 1) wczesny etap skarnowy (magnezowe skarnoidy stadium magmowego) – kimzeyit, Zr-schorlomit; 2) późny etap skarnowy (magnezowo-wapniowe skarnoidy stadium pomagmowego) – Ti-grossular-andradyt; 3) etap hydratacji (serpentynizacja i rodingityzacja) – hydrogranaty: hibscht, „hydroandradyt”, „hydro-schorlomit”; 4) hydrotermalny etap – grossular (hydrogrossular)-andradyt. Trzeba podkreślić, że granaty o wysokich zawartościach Zr występują rzadko i w większości przypadków są notowane w karbonatytach (Бородин, Быкова, 1961; Milton *et al.*, 1961; Kortnig *et al.*, 1978; Platt, Mitchell, 1979; Munno *et al.*, 1980; Lupini *et al.*, 1992; Schingaro *et al.*, 2001), natomiast kimzeyity o koncentracjach ZrO₂ sięgających 30% wag. w skałach kontaktowych rozpoznano tylko w skarnach Chihuahua, Meksyk, ale niestety znalezisko to nie zostało jeszcze szczegółowo opracowane (M a u g e r, 2001).



Rys. 140. Składy Ca-piroksenów ze skał achtarandytowych na diagramie klasyfikacyjnym enstatyt (En) – ferrosyllit (Fs) – wollastonit (W) oraz trendy ich zmian:

1 – diopsyd strefowy z serpentynitu, „Prawy kontakt”; 2, 3 – diopsydy ze skał „Brzegu fassaitowego”: 2 – pseudopiramidalne kryształy tworzące szczotki, 3 – kryształ strefowy zmieniający habitus pseudopiramidalny na słupowy (rys. 71f); 4 – pirokseny z różnych skał, EDS; 5 – trend „fassait” → diopsyd; 6 – trend diopsyd → hedenbergit; 7 – trend augit (relikty w diabazie skarnowanym) → diopsyd; 8 – pole hedenbergitu; 9 – pole diopsydu



Rys. 141. Punkty analiz mikrosondowych piroksenów ze skał achtarandytowych na diagramie $Al(\sum Al^{VI} + Al^{IV}) - Al^{IV}$.
Objaśnienia jak na rys. 138

6.4.5. Minerale grupy piroksenu

Minerale grupy Ca-piroksenów jednoskośnych są szeroko rozpowszechnione w skałach stanowiska Wilujskiego. Augit, minerał skałotwórczy trapów, zachował się w postaci reliktyw w endoskarnach. W skałach achtarandytowych strefowe kryształy piroksenu diopsydowego z jądrami „fassaitowymi” oraz powstające po nim chlorytowe pseudomorfozy wzbogacają poszczególne warstwy serpentynitów i skał rodingitopodobnych (rys. 15a, 30c). Na diagramach klasyfikacyjnych punkty składowe „fassaitów” są rozmieszczone powyżej pola diopsyd-hedenbergit, co jest określone przez wysoką koncentrację minalu: Tschermaka – $CaAlAlSiO_6$, esseneitu – $CaFe^{3+}AlSiO_6$, „Ca-neptunitu” – $CaR^{2+}_{0,5}Ti^{4+}_{0,5}AlSiO_6$ (rys. 140). W większości analizowanych „fassaitów” $Al^{IV} < 0,5$ apfu, dlatego powinno się je zaliczyć do Al-diopsydów (Morimoto *et al.*, 1988). W kilku analizach $Al^{IV} > 0,5$ apfu; powoduje to rozmieszczenie punktów analiz diopsydów w polu piroksenów Tschermaka (rys. 141), przy tym zawartości $Mg > 0,5$ apfu, co jest związane ze znacznymi domieszkami minalu „Ca-neptunitu” (tab. 13, rys. 30 c-h, 141).

Na dużych kryształach pseudopiramidalnego „fassaitu” z utworów żyłowych w skałach „Brzegu fassaitowego” obserwuje się późne igielkowe kryształy hedenbergitu z domieszkami Na_2O do 1% wag. (tab. 32).

Uproszczoną strefowość kryształów piroksenu można przedstawić w następujący sposób: Al-diopsyd („fassait”) lub augit w endoskarnie → diopsyd–Fe-diopsyd → hedenbergit (rys. 30c–h, 61f). Pseudopiramidalny Al-diopsyd sektorowy przekształca się w diopsyd słupowy o strefowości oscylacyjnej podkreślonej rozmieszczeniem Fe (rys. 61f). Piroksen fassaitowy jest wczesnym wysokotemperaturowym minerałem etapu progresywnego, w trakcie którego tworzą się skarnoidy magnezowe. W etapach regresywnych jest on intensywnie zastępowany przez późny diopsyd, a także chloryt i hydrogranat (rys. 30a).

We wczesnym piroksenie ze skał achtarandytowych zawartość Al osiąga bardzo wysokie wartości ok. 18% wag. Al_2O_3 . Anomalne zawartości Al_2O_3 (do 20–21% wag.) notowano w piroksenach z granulitów zawierających rubin, ze skał piromorficznych i meteorytów (Dowty, Clark, 1973; Huckenholz *et al.*, 1974; Simon *et al.*, 1991; Kabalov *et al.*, 1997; De Grave *et al.*, 2002; Sutherland *et al.*, 2003). Charakterystycznym minerałem skarnów magnezowych jest piroksen fassaitowy, ale zmierzona w nim zawartość Al_2O_3 rzadko przewyższa 7–8% wag. (Шабынин, 1974; Перцев, 1977). Nie tak dawno w skarnach Rumunii stwierdzono Ca-piroksen o anomalnie wysokich zawartościach Al_2O_3 wynoszących do 20% wag. (Pascal *et al.*, 2001; Kátóna *et al.*, 2003).

Podczas rodingityzacji wczesnych skarnoidów tworzy się czysty diopsyd, który razem z Si-deficytowym wezuwianem sporadycznie obserwuje się w pseudomorfozach achtarandytu.

6.5. Model genetyczny powstawania skał achtarandytowych

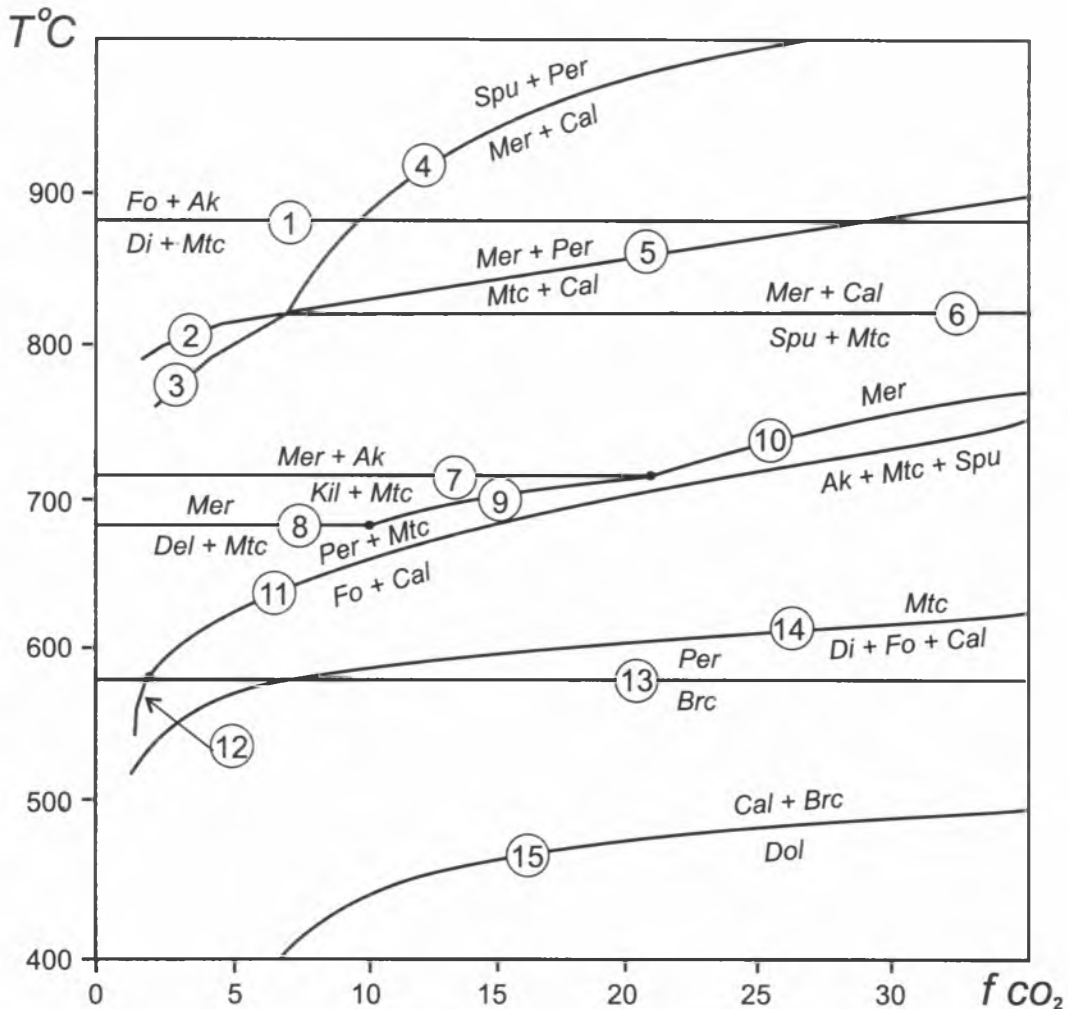
Charakterystyka etapów formowania się skał achtarandytowych została już częściowo przedstawiona. W trakcie rekonstrukcji historii wzrostu minerałów grupy wezuwianu szczegółowo rozpatrzono etapy tworzenia skarnoidów pomagmowych oraz rodingitoidów i serpentynitów. Z tego względu w tej części pracy szczegółowo zaprezentujemy etap, w którym zostały utworzone skarnoidy magnezowe etapu magmowego.

Pierwszy zespół mineralny skał achtarandytowych reprezentują rzadkie reliktove ziarna okruczowe pierwotnych minerałów skał osadowych ilasto-węglanowych: magnesiochromit, almandyn, ilmenit, cyrkon (tab. 65). Skały osadowe ilasto-węglanowe serii ust'-kutskiej najprawdopodobniej odegrały rolę protolitu pierwotnego skał achtarandytowych.

Drugi zespół to kryształy: „fassaitu”, perowskitu, kimzeyitu i Zr-schorlomu, szeroko rozpowszechnione w skałach achtarandytowych. „Fassait” jest minerałem skałotwórczym, którego zawartość w poszczególnych warstwach dochodziła do 50%. Oprócz tego w metakryształach granatu, wiluitu i perowskitu razem z „fassaitem” i fluorapatytem znaleziono kryształy spinelu, gehlenitu magnezowego (melilitu) i pirotynu. W jednym przypadku zdołano znaleźć wrostki akermanitu w wiluicie.

Protolitem skarnoidów magnezowych były skały ilasto-węglanowe z przewagą dolomitu. Na wczesnym etapie tworzyły się paragenezy wysokotemperaturowych Mg-Ca-Al-minerałów charakterystycznych dla skał facji sanidynitowej (Fyfe *et al.*, 1958; Файф *и др.*, 1981; Philpotts, 1992). Anomalnie wysokie temperatury progresywnego etapu skarnowania (~900–1000°C) znalazły odzwierciedlenie w krystalizacji kimzeyitów o wysokich zawartościach Zr oraz diopsydu fassaitowego o zawartościach Al_2O_3 ok. 18% wag. Dolomitowy skład protolitu ilasto-węglanowego wskazuje na możliwość pojawienia się we wczesnej asocjacji skarnów magnezowych takich minerałów, jak: monticellit, merwinit, peryklaz, forsteryt i innych (rys. 142, Конев, Самойлов, 1974; Перцев, 1977; Трасу, Frost, 1991; Wallmach *et al.*, 1995; Савельева *и др.*, 1996a, b; Jamtveit *et al.*, 1997; Fulignati *et al.*, 2000; Owens, 2000; Pascal *et al.*, 2001; Wenzel *et al.*, 2002; Перцев *и др.*, 2003). Krzemiany magnezowe i peryklaz przeważały w warstwach, które później zostały całkowicie zserpentyinizowane.

Na granicy ksenolitu i magmy gabroidowej na ogół powinna się pojawić plagioklazowa wysokotemperaturowa strefa reakcyjna. Jednak obserwacje terenowe nie potwierdzają jej obecności. W skarnach magnezowych etapu magmowego w innych regionach świata także nie obserwuje się stref plagioklazowych. Efekt ten opisał N.N. Percew (Перцев, 1977), który stwierdził, że prędkość rozrastania strefy plagioklazowej jest mniejsza od prędkości asymilacji tej strefy przez magmę. Sam efekt „konserwacji” fluidów przez „skorupę” plagioklazową może doprowadzić do podwyższenia ciśnienia CO_2 wewnątrz ksenolitu ilasto-węglanowego w początkowych stadiach etapu progresywnego („efekt autoklawu”). Ciekawe, że pojawienie się anomalnego „fassaitu” o zawartościach Al_2O_3 powyżej 20% wag. w wysokotemperaturowych płytkich skarnach melilitowych z Rumunii tłumaczy się lokalnym podwyższeniem ciśnienia CO_2 w poszczególnych partiach skał (Pascal *et al.*, 2001; Kátóna *et al.*, 2003).



Rys. 142. T - f_{CO_2} diagram głównych równowag mineralnych w systemie CaO - MgO - SiO_2 - H_2O przy ciśnieniu H_2O 500 barów (Перцев, 1977; Перцев *и др.*, 2003):

1 – Mg_2SiO_4 (*Fo* – forsteryt) + $2Ca_2MgSi_2O_7$ (*Ak* – akermanit) = $CaMgSi_2O_6$ (*Di* – diopsyd) + $3CaMgSiO_4$ (*Mtc* – monticellit); 2 – MgO (*Per* – peryklaz) + $3Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer* – merwinit) = $4CaMgSiO_4$ (*Mtc*) + $Ca_3Si_2O_8(CO_3)$ (*Spu* – spurryt); 3 – $2MgO(Per) + Ca_5Si_2O_8(CO_3)$ (*Spu*) + $2CO_2 = 2CaMgSiO_4$ (*Mtc*) + $3CaCO_3$ (*Cal* – kalcyt); 4 – $Ca_3Si_2O_8(CO_3)$ (*Spu*) + MgO (*Per*) + $CO_2 = 3Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer*) + $2CaCO_3$ (*Cal*); 5 – $Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer*) + MgO (*Per*) + $CO_2 = 2CaMgSiO_4$ (*Mtc*) + $CaCO_3$ (*Cal*); 6 – $Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer*) + $CaCO_3$ (*Cal*) = $Ca_3Si_2O_8(CO_3)$ (*Spu*) + $2CaMgSiO_4$ (*Mtc*); 7 – $Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer*) + $Ca_2MgSi_2O_7$ (*Ak*) = $Ca_3Si_2O_7$ (*Kil* – kilchoanit); 8 – $3Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer*) + $H_2O = Ca_6Si_3O_{11}(OH)_2$ (*Del* – dellait); 9 – $4Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer*) + $CO_2 = Ca_5Si_2O_8(CO_3)$ (*Spu*) + $Ca_3Si_2O_7$ (*Kil*) + $4CaMgSiO_4$ (*Mtc*); 10 – $3Ca_3MgSi_2O_8$ (*Mer*) + $CO_2 = Ca_2MgSi_2O_7$ (*Ak*) + $2CaMgSiO_4$ (*Mtc*) + $Ca_3Si_2O_8(CO_3)$ (*Spu*); 11 – $MgO(Per) + CaMgSiO_4$ (*Mtc*) + $CO_2 = Mg_2SiO_4$ (*Fo*) + $CaCO_3$ (*Cal*); 12 – $Mg(OH)_2$ (*Brc* – brucyt) + $CaMgSiO_4$ (*Mtc*) + $CO_2 = Mg_2SiO_4$ (*Fo*) + $CaCO_3$ (*Cal*) + H_2O ; 13 – MgO (*Per*) + $H_2O = Mg(OH)_2$ (*Brc*); 14 – $3CaMgSiO_4$ (*Mtc*) + $2CO_2 = CaMgSi_2O_6$ (*Di*) + Mg_2SiO_4 (*Fo*) + $2CaCO_3$ (*Cal*); 15 – $CaCO_3$ (*Cal*) + $Mg(OH)_2$ (*Brc*) = $CaMg(CO_3)_2$ + H_2O

Obfitość serpentynu w skale pozwala przypuszczać, że początek etapu oddziaływania termicznego ogromnych mas trapów na skały osadowe rozpoczął się wraz z rozkładem dolomitu i powstaniem peryklazu $CaMg(CO_3)_2 = CaCO_3 + MgO + CO_2$, przy temperaturze $> 580^\circ C$ (rys. 142). Część peryklazu uczestniczyła później w tworzeniu krzemianów: forsterytu, akermanitu, diopsydu, merwinitu, monticellitu. W większości przypadków nie udało się ustalić stosunków reakcyjnych pomiędzy paragenezami. Można przypuszczać, że najbardziej wysokotemperaturową paragenezą była paragoniza $Fo + Ak$, „konkurująca” z paragenezą $Di + Mtc$ (rys. 142). Zależność pomiędzy wysokoglinowym diopsy-

dem o zmiennym składzie a melilitem o zmiennym składzie może być wyrażona reakcją: $(1 - X)CaAl_2SiO_6 + XCaMgSi_2O_6 + 2CaCO_3 = (1 - X)Ca_2Al_2SiO_7 + XCa_2MgSi_2O_7 + 2CO_2 \uparrow$, tj. wysokoglinowy diopsyd może być stabilny tylko w asocjacji z akermanitem.

Podstawowym minerałem skałotwórczym wczesnego etapu skarnowego był tetragonalny(?) minerał płytkowy, po którym tworzą się wezuwianowo-granatowe pseudomorfozy symplektytopodobne, budujące porowaty szkielet współczesnych rodingitopodobnych skał achtarandytowych (rys. 12a, 13, 26f, 28a, 29a, 60, 83a). Według morfologii, minerał ten przypomina melilit (Туровцев, 2002), chociaż możliwe, że był to

inny, nieznaną Mg-Ca-minerał. Ciekawe, że w skarnach wysokotemperaturowych niejednokrotnie notowano pseudomorfozy płytkowe po nieznanym mineralu, które występowały wraz z niezmiennym melilitem (Перцев, 1977).

Ze względu na to, że akermanit $\text{Ca}_{1,92}\text{Na}_{0,08}\times\text{Mg}_{0,77}\text{Al}_{0,13}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{B}_{0,08}\text{Si}_{1,91}\text{O}_7$ występuje jako wrostek w wilucie wątpliwe staje się stwierdzenie w nim domieszki boru (tab. 27, an. 9). Najwidoczniej bor, jak w większości skarnów zawierających mineralizację borową, ma pochodzenie magmowe (Перцев, 1977; Александров, 1982; Grew *et al.*, 1999; Woodford *et al.*, 2001). Natomiast Mg-gehlenit borowy $\text{Ca}_{1,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_{0,59}\text{Mg}_{0,33}\text{B}_{0,06}\text{Fe}^{2+}_{0,02}\text{Si}_{1,47}\text{Al}_{0,53}\text{O}_7$ (tab. 48, an. 2), należący do szeregu izomorficznego okayamalit-gehlenit (Matsubara *et al.*, 1998), którego zmienione częściowo kryształy stwierdzono w kryształach grossularu, prawdopodobnie krystalizował podczas regresywnego etapu pomagmowego, z którym należy związać obecność boru w jego składzie.

Symplektytopodobny charakter pseudomorfoz płytkowych (rys. 13, 14, 28a) mógł zostać określony przez pierwotne zrastanie melilitopodobnego minerału z Mg-fazą (forsteryt, peryklaz) lub przez późniejszy rozpad minerału melilitopodobnego na dwie fazy: gehlenitową i akermanitową. Bardziej wapniową fazę zastępował grossular (wezuwian), natomiast magnezową – serpentyn. Pseudomorfozy symplektytopodobne mogą także tworzyć się w wyniku pseudomorficznego zastępowania melilitu zachodzącego przy niedobrze objętościowym nowo powstałej fazy (Гликин, Синай, 1983, 1991). Formy symplektytopodobne związane z rozpadem i zastępowaniem wczesnych faz wysokotemperaturowych są charakterystyczne dla skarnowych procesów regresywnych (Перцев, 1977; Jamtveit *et al.*, 1992, 1997; Ciobanu, Cook, 2004).

„Fassait” był prawdopodobnie najwcześniejszym minerałem, jego wrostki bowiem znajdowano w spinelu, perowskicie, granatach, wezuwianach, a także w pseudomorfozach płytkowych.

Granat kimzeyitowy, który tworzył się w warunkach piku metamorfizmu, był później zastępowany przez schorlomit. Tworzenie się schorlomit odbywało się na granicy diopsydu fassaitowego i perowskitu: $2\text{CaTiO}_3 + \text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{SiO}_6 = \text{Ca}_3\text{Ti}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{SiO}_{12}$.

Zawartość i pozycja strukturalna Al w piroksenach oraz zawartość Zr w granatach mogą służyć jako wskaźniki warunków procesu skarnowego (Зарайский, 1989; Ciobanu, Cook, 2004). Na przykład w wysokotemperaturowych skarnach tworzących się na kontakcie skał ilasto-

-węglanowych i monzonitów w permskim ryfcie, w rejonie Oslo, w pierwszym wysokotemperaturowym stadium, przy temperaturze 820–870°C, charakteryzującym się podwyższonym ciśnieniem CO_2 ($X_{\text{CO}_2} = 0,4$) krystalizował „fassait” o zawartościach $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 8\%$ wag., $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 4,6\%$ wag., $\text{TiO}_2 \approx 1,63\%$ wag. oraz kimzeyit o zawartościach $\text{ZrO}_2 \approx 18,4\%$ wag., $\text{TiO}_2 \approx 10\%$ wag. (Jamtveit *et al.*, 1997). W skałach achtarandytowych „fassaity” charakteryzują się dużą niejednorodnością. Najwcześniejsze z nich są reprezentowane przez fazy o zawartościach $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 16\text{--}18\%$ wag., $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 6\%$ wag., $\text{TiO}_2 \approx 5\%$ wag. Kimzeyit z tych skał ma w swym składzie $\text{ZrO}_2 \approx 30\%$ wag., $\text{TiO}_2 \approx 9\%$ wag. Zważywszy, że zarówno Zr, jak i Al stają się kationami bardziej ruchliwymi (bez uczestnictwa roztworów o składach anomalnych) przy temperaturach powyżej 800–850°C (Зарайский, 1989), można wyciągnąć wniosek, że proces mineralotwórczy w punkcie szczytowym skarnowania zachodził w temperaturach ok. 900–1000°C, w warunkach systemu zubożonego w Si, przy niskich ciśnieniach ($P < 500$ bar), na co wskazują relikty akermanitu (Перцев, 1977; Перцев *и др.*, 2003).

Wczesne skarny magnezowe tworzyły się na etapie magmowym, gdy podstawowym faktorem określającym przebieg reakcji metasomatycznych była temperatura. Minerale krystalizowały w warunkach reżymu „dyfuzyjno-limitowanego”, przy którym na granicy skały magmowej i ksenolitu węglanowego nie powstawały strefy skarnowe (kontakty suche), a między kontrastowymi pod względem składu warstwami skały skarnowanej (i wewnątrz warstw) nie zachodziła znaczna wymiana substancji. To zjawisko tłumaczy duże wahania zawartości Zr, Ti, Al, Fe w diopsydach i granatach odpowiadających stadium skarnów magnezowych, nawet w obrębie jednego szlifu. Wskutek iniekcji dużej intruzji trapowej Erbejskaja nastąpiło ogólne podniesienie terytorium w początkowych etapach skarnowania oraz procesów wysokotemperaturowych w warunkach bardzo niskich ciśnień. Szczegóły teksturalno-strukturalne skał, ostre różnice w składzie poszczególnych warstw oraz wysoka niejednorodność wewnątrz warstwy, brak typowej strefowości skarnowej mówią o utrudnionym transporcie substancji oraz niewielkiej roli fluidu. Niemniej jednak kryształy „fassaitu” osiągające 7–8 mm oraz płytkowe pseudomorfozy wielkości kilku centymetrów mogą wskazywać na długotrwałość progresywnego etapu skarnowania, kiedy to wysokie temperatury określały znaczną dyfuzyjną ruchliwość komponentów. Ujawnienie aktywności fluidu na tym etapie odnotowano tylko

w obrębie skał „Brzegu fassaitowego”, gdzie znaleziono utwory żyłowe „fassaitu” – szczotki pseudopiramidalnych kryształów wielkości przekraczającej 1 cm na powierzchni szczelin w skale.

Regresywny etap skarnowania jest związany z krystalizacją cząstkową dużego ciała trapowego, emanacją dużych porcji fluidu oraz zwiększeniem roli komponentów lotnych. Na tym etapie tworzą się skarnoidy protoachtarandytowe, których asocjacje odpowiadają skarnom wapniowym lub magnezowo-wapniowym stadium pomagmowego (Перцев, 1977). Wczesna asocjacja skarnoidów magnezowo-wapniowych, w zależności od warstw, po których tworzą się te skały, reprezentowana jest przez diopsyd, Ti-andradyt-grossular, B-gehlenit (melilit). Później w warstwach o podwyższonej zawartości Mg tworzy się parageneza wiluit-protoachtarandyt (F-wadalit), a w warstwach wzbogaconych w Ca – paragenezy grossular-protoachtarandyt. Dalszy rozwój asocjacji etapu regresywnego jest określany pojawieniem się odmian bardziej żelazowych w szeregach izomorficznych granatu, diopsydu, wezuwianu-wiluitu, które uczestniczą w powstawaniu późnych stref w kryształach. Ta tzw. strefowość prosta jest związana z falą kwasową skarnujących roztworów hydrotermalnych (Кожинский, 1982). W budowie i składzie kryształów wiluitu i granatu znalazły odzwierciedlenie wszystkie podstawowe etapy rozwoju skarnów magnezowo-wapniowych (rys. 138, 139).

Czwarty zespół reprezentują minerały skał serpentynitowych i rodingitowych: hydrogranaty, Si-deficytowy wezuwian, diopsyd, chloryt,

serpentyn, Mn-kassit, tlenki-wodorotlenki Mn (tab. 65). Jak już nadmieniono podczas omawiania rekonstrukcji historii wzrostu minerałów grupy wezuwianu, asocjacja ta tworzyła się w warunkach metasomatozy dna morskiego, w aktywnej magmatycznie wewnątrzkontynentalnej strefie ryftowej, w warunkach prehnit-pumpellyitowej facji, w czasie ogólnego pograżenia terytorium. Protolitem rodingitoidów i serpentynitów były skarnoidy achtarandytowe etapu pomagmowego.

Piąty zespół minerałów (tab. 65): B-wezuwian, Fe-diopsyd, grossular-andradyt, tytanit, chloryt i prawdopodobnie hydrogranaty o nieznacznych zawartościach grup OH, odpowiada późnemu stadium aktywizacji działalności hydrotermalnej związanej z iniekcją późnej serii dajkowej trapów oraz ogólnym podniesieniem terytorium.

Najpóźniejsza asocjacja (tab. 65) jest związana z późnymi procesami zeolityzacji (analcytizacji) skał, głównie skapolitytów, które pojawiają się na obrzeżach odsłonięcia „Brzeg fassaitowy”. Obecność rodingitoidów kwarcowych wiąże się z rozpuszczaniem kalcytu w agregatach płytkowych tworzących szkielet skały i jego wypieraniem przez kwarc (rys. 72a).

Różnorodne oraz różnoczasowe przeobrażenia niskotemperaturowe skał na ogół miały lokalny zasięg. Na powierzchni rodingitoidów często stwierdza się współczesne utwory mineralne – kryształy brucytu, aragonitu narastające na pozostałości roślin. W pustkach rodingitoidów kwarcowych znaleziono minerały szeregu descloizyt-mottramit.

7. Konkluzje

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań minerałów grupy wezuwianu z unikatowych skał achtarandytowych oraz zaproponowano model tworzenia się rodingitoidów achtarandytowych. Poniżej, w sposób zwięzły, wymieniono najważniejsze osiągnięcia i wnioski wysunięte na podstawie rezultatów badań:

1. Stwierdzono że, minerały grupy wezuwianu są minerałami skałotwórczymi skał achtarandytowych, reprezentowanymi przez fazy należące do szeregu izomorficznego **wiluit – wezuwian – „hydrowezuwian”** (Si-deficytowy wezuwian). Zbadano skład, morfologię oraz strukturę minerałów grupy wezuwianu z 9 odłonek unikatowych skał achtarandytowych z rzeki Wiluj.

2. W skałach achtarandytowych szeroko rozpowszechnione są Si-deficytowe wezuwiany o wyraźnym przejawie izomorfizmu typu hydrogrossularowego, o zawartości hipotetycznej molekuly „hydrowezuwianowej” do 30%.

3. Rozwiązano strukturę Si-deficytowego wezuwianu o zawartości ok. 15% defektów „hydrowezuwianowych” oraz B-wezuwianu o zawartości defektów „hydrowezuwianowych” poniżej 5%. W strukturze Si-deficytowego wezuwianu stwierdzono znaczne zwiększenie odległości międzyatomowych Si-O oraz obecność wakancji w izolowanych pozycjach tetraedrycznych Z(1) i Z(2).

4. Dla Si-deficytowego wezuwianu ustalono anomalnie małe odległości międzyatomowe O(10)-O(10) $\approx 2,4 \text{ \AA}$, co znalazło odzwierciedlenie w znacznej absorpcji w zakresie poniżej 3000 cm^{-1} na widmach IR.

5. Nieuporządkowana struktura niskotemperaturowego Si-deficytowego wezuwianu o symetrii $P4/nnc$ jest określana przede wszystkim przez niezrównoważone warunki jego krystalizacji oraz kinetykę wzrostu, co odzwierciedla się w formach rozszczepionych oraz strukturze blokowej kryształów.

6. Symetria uporządkowanego B-wezuwianu $P4/nc$ odpowiada jego niskotemperaturowej genezie i krystalizacji w warunkach niewiele odbiegających od warunków równowagi.

7. W B-wezuwianie stwierdzono obecność dodatkowych tlenów O(12), co z kolei określiło trójkątną koordynację boru w pozycji T(2), natomiast w Si-deficytowym wezuwianie pozycja T(2) jest prawdopodobnie koordynowana przez dwa aniony.

8. Negatywna korelacja pomiędzy B i Si oraz geometryczne podobieństwo tetraedrów T(1) i Z(2) wskazują na możliwość podstawień izomorficznych Si przez B w pozycjach Z(1) i Z(2).

9. W skałach achtarandytowych stwierdzono wiluity o nietypowo wysokich zawartościach Al, Fe oraz B-wezuwiany o anomalnie wysokich koncentracjach Cl, Fe, Ti.

10. Na podstawie porównania widm w podczerwieni i widm ramanowskich, wzorcowych wezuwianów o znanym składzie i strukturze ze skarnów polarnej Jakucji oraz z rodingitów Kazachstanu i Uralu opracowano metodykę interpretacji widm minerałów grupy wezuwianu w zakresie drgań grup OH z wyróżnieniem czterech podstawowych pasm: ok. 3640 cm^{-1} , 3530 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 3150 cm^{-1} , których przesunięcia od położenia podstawowych są spowodowane efektami koordynacyjnymi.

11. Dla minerałów grupy wezuwianu ze stanowiska Wilujskiego wydzielono trzy typy widm w podczerwieni i widm ramanowskich, które różnią się ilością, położeniem, intensywnością pasm i odpowiadają trzem grupom minerałów: wiluitom, Si-deficytowym wezuwianom oraz B-wezuwianom.

12. Zinterpretowano, że pasma ok. 1375 cm^{-1} i 1265 cm^{-1} na widmach IR wiluitorów odpowiadają B w koordynacji trzy, natomiast pasma poniżej 1100 cm^{-1} – B w koordynacji tetraedrycznej.

13. Zademonstrowano, że wyróżnienie wezuwianu wysokiego i niskiego, na podstawie charakteru widm IR i ramanowskich w OH-regionie, można z powodzeniem stosować tylko w przypadku wezuwianów o typowej genezie i standardowym składzie (rodingity, skarny itp.).

14. Pokazano, że spektroskopia ramanowska w zakresie grup OH może być z powodzeniem stosowana w badaniach wezuwianów.

15. Zaprezentowano model genetyczny powstania skał achtarandytowych, obejmujący następujące etapy:

a) magmowy etap tworzenia się wysokotemperaturowych płytkich skarnoidów kosztem gigantycznego ilasto-węglanowego ksenolitu skał osadowych, znajdującego się w obrębie ogromnego ciała trapowego, z zachowaniem pierwotnego warstwowania osadowego;

b) etap tworzenia się pomagmowych skarnoidów wiluitowo-grossularowo-wadaliitowych kosztem wczesnych skarnoidów i trapów charakteryzujących się dużym rozpowszechnieniem struktur symplektytowych;

c) etap hydratacji skarnoidów protoachtarandytowych z utworzeniem rodingitoidów i serpentynitów achtarandytowych;

d) hydrotermalny etap przeobrażenia skał achtarandytowych związany z iniekcją dajek późnej generacji formacji trapów;

e) etap późnej zeolityzacji i okwarcowania skał.

16. Jako protoachtarandyt zaproponowano fluorowy analog wadaliitu – swoisty glinian o strukturze zeolitowej.

17. Ustalono przyczyny rozszczepienia kryształów Si-deficytowego wezuwianu związane z heterometrią sektorową. Zaproponowano autodeformacyjny mechanizm rozszczepienia kryształów.

18. Opisano kimzeyity o zawartościach $ZrO_2 \approx 30\%$ wag. oraz diopsydy o zawartości $Al_2O_3 \approx 18\%$ wag., będące wskaźnikami genetycznymi skarnów wysokotemperaturowych, które powstają na kontakcie z magmą zasadową.

19. Zaproponowano ogólny model strefowości minerałów grupy wezuwianu na podstawie rekonstrukcji historii wzrostu ich kryształów.

W niniejszej pracy poruszono tylko niektóre zagadnienia mineralogii i genezy unikatowych skał achtarandytowych. Poza ramami opracowa-

nia zostały wyniki badań strukturalnych kimzeyitu i Zr-schorlomit, wiluitu i innych. Projektowane są badania strukturalne (udokładnienie struktury) wysokoglinowego diopsydu i nowego minerału $MnTi_2O_4(OH)_2 \times H_2O$, B-gehlenitu (jedyne znalezisko w świecie), a także wiluitów o wysokich zawartościach Fe, Al itp. W skałach achtarandytowych nie zbadano bardzo różnorodnych pod względem morfologii, składu i struktury minerałów grupy serpentynu.

Badania stabilnych izotopów w minerałach skał achtarandytowych, tworzących się na różnych etapach, pozwoliłyby na potwierdzenie „oceanicznego” charakteru serpentynizacji, a określenie wieku bezwzględnego różnoczasowych asocjacji mineralnych umożliwiłoby sprecyzowanie modelu genetycznego powstawania skał achtarandytowych.

W pracy tej nie analizowano zastosowania praktycznego otrzymanych wyników badań, które można wykorzystać na przykład podczas rekonstrukcji procesów geologicznych na platformie syberyjskiej, a także w trakcie prac geologicznych dotyczących poszukiwania kominów oraz dajek kimberlitowych.

Si-deficytowe wezuwiany-wiluity są po granatach drugą (!) grupą, która zawiera znaczne domieszki defektów hydrogranatowych. Hydrogrossular jest podstawowym komponentem cementów oraz specjalnych materiałów kompozytowych. Si-deficytowe wezuwiany stabilne są w polu stabilności hydrogranatów, mają podobny skład chemiczny i strukturę, ale w odróżnieniu od hydrogranatów mogą zawierać znaczne ilości Mg i B. Mg może pozytywnie wpływać na właściwości termiczne i wytrzymałościowe materiałów cementowych wytworzonych na bazie „hydrowezuwianów”, natomiast B może znaleźć zastosowanie do produkcji materiałów wezuwianowych, mających właściwości ekranowania rozmaitych typów promieniowania.

Literatura

- Abramov S.S. (2001): Modeling of REE fractionation in the acid melt – fluoride – chloride fluid system. *Dok. Earth Sciences*, 377, 62, 198–200.
- Allen F.M., Burnham C.W. (1992): A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth. *Can. Mineral.*, 30, 1–18.
- Andermann G., Caron A., Dows D.A. (1965): Kramers-Kronig dispersion analysis of infrared reflectance bands. *J. Optic. Soc. Am.*, 55, 1210–1216.
- Arem J.E. (1973): Idocrase (vesuvianite) – a 250-year puzzle. *Miner. Rec.*, 4, 164–174.
- Armbruster T., Gnos E. (2000a): $P4/n$ and $P4nc$ long range ordering in low-temperature vesuvianites. *Amer. Mineral.*, 85, 563–569.
- Armbruster T., Gnos E. (2000b): Tetrahedral vacancies and cation ordering in low-temperature Mn-bearing vesuvianite: indication of a hydrogarnet-like substitution. *Amer. Mineral.*, 85, 570–577.
- Armbruster T., Gnos E. (2000c): “Rod” polytypism in vesuvianite: crystal structure of a low-temperature $P4nc$ vesuvianite with pronounced octahedral cation ordering. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 80, 109–116.
- Armbruster T., Kohler T., Libowitzky E., Freidrich A., Miletich R., Kunz M., Medenbach O., Gutzmer J. (2001): Structure, compressibility, hydrogen bonding, and dehydration of the tetragonal Mn^{3+} hydrogarnet, henritermierite. *Amer. Mineral.*, 86, 147–158.
- Armbruster T., Gnos E., Dixon R., Gutzmer J., Hejny C., Döbelin N., Medenbach O. (2002): Manganvesuvianite and tweddillite, two new Mn^{3+} -silicate minerals from the Kalahari manganese fields, South Africa. *Mineral. Mag.*, 66, 137–150.
- Bellamy L.J., Owen A.J. (1969): A simple relationship between the infra-red stretching frequencies and the hydrogen bond distances in crystals. *Spectrochim. Acta*, 25A, 329–333.
- Berner R.A. (1981): Kinetics of Weathering and diagenesis. Kinetics of geochemical processes. (Eds. Lasaga A.C., Kirkpatrick R.J.). *Rev. Mineral.*, 8, 111–133.
- Breithaupt A. (1853): Achtarandit-Pseudomorphosen wahrscheinlich nach Helvin. *N. Jb. Miner. Geol. Geog. und Petr.*, 185, 596–597.
- Britvin S.N., Antonov A.A., Krivovichev S.Y., Armbruster T., Burns P.C., Chukanov N.V. (2003): Fluorvesuvianite, $Ca_{19}(Al,Mg,Fe^{2+})_{13}[SiO_4]_{10}[Si_2O_7]_4O(F,OH)_9$, a new mineral species from Pitkäranta, Karelia, Russia: description and crystal structure. *Can. Mineral.*, 41, 1371–1380.
- Ciobanu C.L., Cook N.J. (2004): Skarn textures and a case study: the Ocna de Fier-Dognecea orefield, Banat, Romania. *Ore Geol. Rev.*, 24, 315–370.
- Coleman R.G. (1977): *Ophiolites, minerals and rocks*. Berlin/Heidelberg, Germany, Springer-Verlag, 229 p.
- De Grave J., De Paepe P., De Grave E., Vochten R., Sigrid G. (2002): Mineralogical and Mössbauer spectroscopic study of a diopside occurring in the marbles of Andranondambo, southern Madagascar. *Amer. Mineral.*, 87, 132–141.
- Des Cloiseaux (1862): *Manuel de Mineralogie*. Pariz, 320 p.
- Doelter D.C. (1914): *Handbuch der Mineralogie*. Dresden und Leipzig, Band II, Hälfte 1, 848 p.
- Dowty E., Clark J.R. (1973): Crystal structure refinement and optical properties of a Ti^{3+} fassaite from the Allende meteorite. *Amer. Mineral.*, 58, 230–242.
- Dubińska E. (1989): Clinozoisitic rodingites from Naślawice near Sobótka (Lower Silesia). *Arch. Mineral.*, 44, 41–54.
- Dubińska E. (1995): Rodingites of the eastern part of the Jordanów-Gogołów serpentinite massif, Lower Silesia, Poland. *Can. Mineral.*, 33, 585–608.
- Dubińska E. (1997): Rodingites and amphibolites from the serpentinites surrounding Sowie Góry block (Lower Silesia, Poland): Record of supra-subduction zone magmatism and serpentinization. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 171, 239–279.

- Dubińska E., Wiewióra A. (1999): Layer silicates from a rodingite and its blackwall from Przemiłów (Lower Silesia, Poland): mineralogical record of metasomatic processes during serpentinization and serpentinite recrystallization. *Mineral. Petrol.*, **67**, 223–237.
- Dubińska E., Bylina P., Kozłowski A., Dörr W., Nejbort K., Schastok J., Kulicki C. (2004): U-Pb dating of serpentinization: hydrothermal zircon from a metasomatic rodingite shell (Sudetic ophiolite, SW Poland). *Chem. Geol.*, **203** (2004), 183–203.
- Dyrek K., Platonov A.N., Sojka Z., Żabiński W. (1992): Optical absorption and EPR study of Cu^{2+} ions in vesuvianite („cyprine”) from Sauland, Telemark, Norway. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 1285–1289.
- Eby R.K., Janeczek J., Ewing R.C., Ercit T.S., Groat L.A., Chakoumakos B.C., Hawthorne F.C., Rossman G.R. (1993): Metamict and chemically altered vesuvianite. *Can. Mineral.*, **31**, 357–369.
- Emsley J. (1981): Very strong hydrogen bond. *Chem. Soc. Rev.*, **9**, 91–124.
- Enraf Nonius (1983): *Structure determination package (SDP)*. Enraf-Nonius Delft, The Netherlands.
- Eßmann R. (1995): Hydrogen bonding in hexamminemetal (II) bromides $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) – sinergetic effect of M^{2+} . *J. Mol. Struct.*, **351** (1995), 91–94.
- Farmer V.C. (1974): The infrared spectra of minerals. *Miner. Soc. Monograph.*, **4**. London.
- Fitzgerald S., Rheingold A.R., Leavens P.B. (1986): Crystal structure of a non-*P4/nnc* vesuvianite from Asbestos, Quebec. *Amer. Mineral.*, **71**, 1483–1488.
- Fitzgerald S., Leavens P.B., Nelen J.A. (1992): Chemical variation in vesuvianite. *Mineral. Petrol.*, **46**, 163–178.
- Fulignati P., Marianelli P., Santacrocce R., Sbrana R. (2000): The skarn shell of the 1944 Vesuvius magma chamber. Genesis and P-T-X conditions from melt and fluid inclusion data. *Eur. J. Mineral.*, **12**, 1025–1039.
- Fyfe W.S., Turner F.J., Verhoogen J. (1958): *Metamorphic reaction and metamorphic facies*. Geol. Soc. Amer. Memoir, 73.
- Galuskin E., Galuskina I., Winiarska A. (1995): Epitaxy of achtarandite on grossular – the key to the problem of achtarandite. *N. Jb. Mineral. Mh.*, **7**, 289–305.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O. (1996): B-gehlenite and B-hydrogarnet from Yakutia's deposit of achtarandite. *Acta Miner.-Petr., Szeged*, **XXXVII**, Supplementum, 40.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O. (1998): Atoll structure and structure of “Walnut” type in the garnet metacrystals from Wiluy. *Abstracts of the International Symposium on the History of Mineralogy and Mineralogical Museums, Gemology, Crystal Chemistry and Classification of Minerals*. St. Petersburg, 1998, 151–152.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O. (2000): Wiluite $\text{Ca}_{19}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_{13}(\text{B}, \text{Al}, \square)_5\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O}, \text{OH})_{10}$, a new mineral species isostructural with vesuvianite, from the Sakha Republic, Russian Federation: discussion. *Can. Mineral.*, **38**, 763–764.
- Galuskin E., Galuskina I. (2002): Achtarandite – sponge hibschite pseudomorph after wadalite-like phase: internal morphology and mechanism of formation. *N. Jb. Mineral. Abh.*, **178**, 63–74.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O., Sitarz M., Stadnicka K. (2002): High-hydrated Si-deficient vesuvianite (“Hydrovesuvianite”) from Yakutia, Russia. *Abstracts of 18th General Meeting of the Int. Mineral. Assoc.* Edinburgh 2002, Scotland, 134.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O., Sitarz M., Stadnicka K. (2003a): Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from the Wiluy River, Yakutia, Russia. *Can. Mineral.*, **41**, 833–842.
- Galuskin E.V., Armbruster T., Malsy A., Galuskina I., Sitarz M. (2003b): Morphology, composition and structure of low-temperature *P4/nnc* high-fluorine vesuvianite whiskers from Polar Yakutia, Russia. *Can. Mineral.*, **41**, 843–856.
- Galuskin E., Galuskina I., Bzowska G., Outrequin M. (2003c): Autodeformation mechanism of splitting of Si-deficient vesuvianite crystals. *Special Papers*, Miner. Soc. Poland, 51–53.
- Galuskina I.O., Galuskin E.V., Winiarska A. (1994): Epitaxy of achtarandite on grossular. *Abstracts of the 16th General Meeting of the Int. Mineral. Assoc.*, Pisa, Italy, 1994, 133.
- Galuskina I.O., Galuskin E.V. (1998): New data about achtarandite. *Abstracts of International Symposium on the History of Mineralogy and Mineralogical Museums, Gemology, Crystal Chemistry and Classification of Minerals*. St. Petersburg, 1998, 153–154.
- Galuskina I.O., Galuskin E.V., Sitarz M.

- (1998a): Atoll hydrogarnets and mechanism of the formation of achtarandite pseudomorphs. *N. Jb. Mineral. Mh.*, Jg. **1998**(2), 49–62.
- Galuskina I., Galuskin E., Winiarski A. (1998b): An unusual clinopyroxene – early mineral of the achtarandite rocks from the Wiluy River (Yakutia). *Abstracts of the 17th General Meeting of the Inter. Mineral. Assoc.* Toronto, Canada, 1998, 102.
- Galuskina I., Galuskin E., Sitarz M. (2001): Evolution of morphology and composition of hibschite, Wiluy River, Yakutia. *N. Jb. Mineral. Mh.*, **2001**(2), 49–66.
- Galuskina I.O., Galuskin E.V., Janecek J. (2002): Kimzeyite from aposkarn rodingites, Wiluy River, Republic Sakha – Yakutia (Russia). *Abstracts of 18th General Meeting of the Int. Miner. Assoc.* (Edinburgh), Scotland, 141.
- Galuskina I., Galuskin E. (2003): Garnets of the hydrogrossular – “hydroandradite” – “hydroschorlomite” series. *Special Papers*, Miner. Soc. Poland, 54–57.
- Giuseppetti G., Mazzi F. (1983): The crystal structure of a vesuvianite with $P4/n$ symmetry. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **31**, 277–288.
- Grew E.S., Yates M.G., Adams P.M., Kirkby R., Wiedenbeck M. (1999): Harkerite and associated minerals in marble and skarn from Crestmore Quarry, Riverside Country, California and Cascade slide, Adirondack Mountains, New York. *Can. Mineral.*, **37**, 277–296.
- Grey I.E., Mumme W.G., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu. (2003): The crystal structure of chromian kassite from Saranovskoye deposit, Northern Urals, Russia. *Amer. Mineral.*, **88**, 1331–1335.
- Griffin W.L., Ryan C.G., Kaminsky F.V., O'Reilly S.Y., Natapov L.M., Witt T.T., Kinny P.D., Ilupin I.P. (1999): The Siberian lithosphere traverse, mantle terranes and the assembly of the the Siberian Craton. *Tectonophysics*, **310**, 1–35.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. (1992a): The chemistry of vesuvianite. *Can. Mineral.*, **30**, 19–48.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. (1992b): The role of fluorine in vesuvianite: a crystal structure study. *Can. Mineral.*, **30**, 1065–1075.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S., Putnis A. (1993): The symmetry of vesuvianite. *Can. Mineral.*, **31**, 617–635.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. (1994a): Excess Y-group cations in the crystal structure of vesuvianite. *Can. Mineral.*, **32**, 497–504.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S. (1994b): The incorporation of boron into the vesuvianite structure. *Can. Mineral.*, **32**, 505–523.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Rossman G.R., Ercit T.S. (1995a): The infrared spectroscopy of vesuvianite in the OH region. *Can. Mineral.*, **33**, 609–626.
- Groat L.A., Bismayer U., Güttler B. (1995b): A ferroelastic phase transition in vesuvianite. *Phase Trans.*, **55**, 217–227.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Lager G.A., Schultz A.J., Ercit T.S. (1996): X-ray and neutron crystal-structure refinements of a boron-bearing vesuvianite. *Can. Mineral.*, **34**, 1059–1070.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S., Grice J.D. (1998): Wiluite $\text{Ca}_{19}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_{13}(\text{B}, \text{Al}, \square)_5\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O}, \text{OH})_{10}$, a new mineral species isostructural with vesuvianite, from the Sakha Republic, Russian Federation. *Can. Mineral.*, **36**, 1301–1304.
- Groat L.A., Hawthorne F.C., Ercit T.S., Grice J.D. (2000): Wiluite $\text{Ca}_{19}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ti})_{13}(\text{B}, \text{Al}, \square)_5\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O}, \text{OH})_{10}$, a new mineral species isostructural with vesuvianite, from the Sakha Republic, Russian Federation: replay. *Can. Mineral.*, **38**, 765–766.
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A., Korotev R.L. (1984): The “North American Shale Composite”: its compilation, major and trace element characteristic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2469–2482.
- Gunia P. (1996): Dolnośląskie rodingity. *Acta Univ. Wratisl.*, Wrocław, No **1784**, 83–88.
- Hammer V.M.F., Libowitzki E., Rossman G.R. (1998): Single-crystal IR spectroscopy of very strong hydrogen bonds in pectolite, $\text{NaCa}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$, and serandite $\text{NaMn}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$. *Amer. Mineral.*, **83**, 569–576.
- Handke M., Mozgawa W. (1995): Model quasi-molecule Si_2O as an approach in the IR spectra description glassy and crystalline framework silicates. *J. Mol. Struct.*, **348**, 341–344.
- Handke M., Mozgawa W., Rokita M. (1997): Vibrational spectroscopy of borogermanate glasses models for aluminosilicate glasses. *Mikrochim. Acta*, **14**, 515–517.
- Haüy R.-J. (1797): Sur les pierres appelees jusq'ici hyacinthe et jargon de Ceylan. *Journ. Mines*, **5**, 260.

- Heidinger H. (1852): *Treatise of mineralogy by Mohs*, vol. 2, 352 s.
- Henmi C., Kusachi I., Henmi K. (1994): Vesuvianite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan. *Abstracts of the 16th General Meeting of the International Mineralogical Association*. Pisa, Italy, 1994, 172–173.
- Herman R. (1867): Über Achtaragdit und Granatin ein eigenthümliches Gestein. *Bull. Soc. Nat. Moscou*, 4, 481.
- Hèkinian R., Bbideau D., Francheteau J.C., Cheminée J.L., Armijo R., Lonsdale P., Blum N. (1993): Petrology of the East Pacific Rise crust and upper mantle exposed in Hess Deep (estern equatorial Pacific). *J. Geophys. Res.*, 98, 8069–8094.
- Hintze C. (1897): *Handbuch der Mineralogie*. Bd 2, Leipzig, 250 s.
- Hofmeister A.M., Cynn H., Burnley P.C., Meade C. (1999): Vibrational spectra of dense, hydrous magnesium silicates at high pressure: importance of the hydrogen bond angle. *Amer. Mineral.*, 84, 454–464.
- Hoisch T.D. (1985): The solid solution chemistry of vesuvianite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 89(2/3), 205–214.
- Honnorez J., Kirst P. (1975): Petrology of rodingites from the equatorial Mid-Atlantic fracture zones and their geotectonic significance. *Contrib. Mineral. Petrog.*, 49, 233–257.
- Huckenholtz H.G., Lindhuber W., Springer J. (1974): The join $\text{CaSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ quaternary system and its bearing on the formation of granitic garnets and fassaitic pyroxenes. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 121/2, 160–207.
- Jacobsen S.D., Smyth J.R., Swope R.J., Sheldon R.I. (2000): Two proton position in the very strong hydrogen bond of serandite, $\text{NaMn}_2[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]$. *Amer. Mineral.*, 85, 745–752.
- Jamtveit B., Bucher-Nurminen K., Stijfhoorn D.E. (1992): Contact metamorphism of layered shale-carbonate sequences in the Oslo Rift: I. Buffering, infiltration, and the mechanisms of mass transport. *J. Petrol.*, 33, 377–422.
- Jamtveit B., Dahlgren S., Austrhiem H. (1997): High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from Oslo Rift, Southern Norway. *Amer. Mineral.*, 82, 1241–1254.
- Jannasch P. (1884): Zur Kenntniss der Zusammensetzung des Vesuvians. *N. Jb. Miner. Geol. Geog. und Petr.*, Bd 1, 269–270.
- Kabalov Yu.K., Oeckler O., Sokolova E., Mironov A.B., Chesnokov B.V. (1997): Subsilic ferrian aluminian diopside from the Chelyabinsk coal basin (Southern Urals) – an unusual clinopyroxene. *Eur. J. Mineral.*, 9, 617–621.
- Kanazawa Y., Aoki M., Takeda H. (1997): Wadalite, rustumite, and spurrite from La Negra mine, Queretaro, Mexico. *Bull. Geol. Surv. Japan.*, 48(7), 413–420.
- Katona I., Pascal M.-L., Fonteilles M., Verkaeren J. (2003): The melilite (Gh_{50}) skarns of Oravița, Banat, Romania: transition to gehlenite (Gh_{85}) and to vesuvianite. *Can. Mineral.*, 41, 1255–1270.
- Kerrick D.M., Crawford K.E., Randazzo A.F. (1973): Metamorphism of calcareous rocks in three roof pendants in the Sierra Nevada, California. *J. Petrol.*, 14, 303–325.
- Kleber W., Pascal I. (1960): Über das Achtaragdit-Problem. *N. Jb. Mineral. Abh.*, 94, 1267–1276.
- Klockmann F. (1923): *Lehrbuch der Mineralogie*. Stuttgart, 667 s.
- Kolesov B.A., Geiger C.A. (1998): Raman spectra of silicate garnets. *Phys. Chem. Mineral.*, 25, 142–151.
- Kortnig S., Rösch H., Schneider A., Seifert F. (1978): Der Titan-Zirkon-Granat aus den Kalksilikatfels-Einschlüssen des Gabbro im Radautal, Harz, Bundesrepublik Deutschland. *Tschermarks Min. Petr. Mitt.*, 25, 305–313.
- Kravchinski V.A., Konstantinov K.M., Courtillot V., Savrasov J.I., Valet J.-P., Cherniy S.D., Mishenin S.G., Parasotka B.S. (2002): Palaeomagnetism of East Siberian traps and kimberlites: two new poles and palaeogeographic reconstruction at about 360 and 250 Ma. *Geophys. J. Int.*, 148, 1–33.
- Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Burns P.C., Pachomovsky Y.A., Menshikov Y.P. (2003): Cafetite, $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_5](\text{H}_2\text{O})$: crystal structure and revision of chemical formula. *Amer. Mineral.*, 88, 424–429.
- Lager G.A., Armbruster T., Faber J. (1987): Neutron and X-ray diffraction study of hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)$. *Amer. Mineral.*, 72, 756–765.
- Lager G.A., Xie Q., Ross F.K., Rossman G.R., Armbruster T., Rotella F.J., Schultz A.J. (1999): Hydrogen-atom positions in $P4/nnc$ vesuvianite. *Can. Mineral.*, 37, 763–768.
- Lasaga A.C., Lüttge A. (2003): A model for crystal dissolution. *Eur. J. Mineral.*, 15, 603–615.

- Li X.-P., Zhang L., Al Yo. (2003): Discovery and geological implication of rodingites derived from eclogites of ophiolites at Changawuzi, western Tianshan, China. *Progress in Natural Science*, **13**(12), 901–907.
- Li X.-P., Rahn M., Bucher K. (2004): Metamorphic processes in rodingites of the Zermatt-Saas ophiolites. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 28–51.
- Libowitzky E. (1999): Correlation of O-H stretching frequencies and O-H...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monat. Für Chem.*, **130**, 1047–1059.
- Lupini L., Williams C.T., Wooley A.R. (1992): Zr-rich garnet and Zr- and Th-rich perovskite from the Polino carbonatite, Italy. *Mineral. Mag.*, **56**, 581–586.
- Lutz H.D. (1995): Hydroxide ions in condensed materials – correlation of spectroscopic and structural data. *Struc. Bond.*, **82**, 85–103.
- Lutz H.D. (2003): Structure and strength of hydrogen bonds in inorganic solid. *J. Mol. Struc.*, **646** (2003), 227–236.
- Machatschki F. (1932): Zur Formel des Vesuvian. *Z. Kristallogr.*, **81**, 148–152.
- Majerowicz A. (1984): Petrografia i geneza skał rodingitowych w serpentynitach ofiolitowego zespołu Słęży. *Geol. Sudet.*, **28**, 109–139.
- Matsubara S., Miyawaki R., Kato A., Yokoyama K. (1998): Okayamalite, Ca₂B₂SiO₇, a new mineral, boron analogue of gehlenite. *Mineral. Mag.*, **62**(5), 703–706.
- Mauger (2001): Kimzeyite, Zr-bearing garnet from Chihuahua, Mexico. *An. Meet. Geol. Soc. Amer.*, **12**.
- McGee J.J., Anovitz L.M. (1996): Electron probe microanalysis of geological materials for boron. Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. (Eds. Grew E.S., Anovitz L.M.). *Rev. Mineral.*, **33**, 771–788.
- McLennan S.M. (1989): Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. (Eds. Lipin B.R., McKay G.A.). *Rev. Mineral.*, **21**, 169–200.
- Melluso L., Conticelli S., D'Antonio M., Mirco V.N.P., Saccani E. (2003): Petrology and mineralogy of wollastonite- and melilite-bearing paralavas from the Central Apennines, Italy. *Amer. Mineral.*, **88**, 1287–1299.
- Mikenda W. (1986): Stretching frequency versus bond distance correlation of O-D(H)...Y (Y = N, O, S, Se, Cl, Br, I) hydrogen bond in solid hydrates. *J. Mol. Struc.*, **147**, 1–15.
- Milton C., Ingram B.L., Blade L.V. (1961): Kimzeyite, a zirconium garnet from Magnet Cove, Arkansas. *Amer. Mineral.*, **46**, 533–548.
- Mitchell R.H. (1986): *Kimberlites: mineralogy, geochemistry and petrology*. Plenum Press, New York, 442 p.
- Mittwede S.K., Schandl E.S. (1992): Rodingites from the southern Appalachian Piedmont, South Carolina, USA. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 7–16.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K., Ginzburg I.V., Ross M., Seifert F.A., Zussman J., Aoki K., Gottardi (1988): Nomenclature of pyroxenes. *Amer. Mineral.*, **73**, 1123–1133.
- Morris T.F., Crabtree D., Sage R.P., Averill S.A. (1998): Types, abundance and distribution of kimberlite indicator minerals in alluvial sediments, Wawa-Kinniwabi Lake area, Northeastern Ontario: implication for the presence of diamond-bearing kimberlites. *J. Geoch. Explor.*, **63**(3), 217–235.
- Munno R., Rossi G., Tadini C. (1980): Crystal chemistry of kimzeyite from Stromboli, Aeolian Islands, Italy. *Amer. Mineral.*, **65**, 188–191.
- Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R.E. (1955): Stretching frequencies as a function of distance in hydrogen bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6480–6486.
- Naumann C.F. (1873): *Elemente der Mineralogie*. Leipzig, 807 p.
- Nickel E.H. (1992): Solid solution in minerals nomenclature. *Can. Mineral.*, **30**, 231–234.
- Nickel E.H. (1995): The definition of a mineral. *Can. Mineral.*, **33**, 689–690.
- Nickel E.H., Grice J.D. (1998): The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: procedures and guidelines on mineral nomenclature. *Can. Mineral.*, **36**, 913–926.
- O'Hanley D.S., Schandl E.S., Wicks F.J. (1992): The origin of rodingites from Cassiar, British Columbia, and their use to estimate T and P(H₂O) during serpentinization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 97–108.
- Ohkawa M., Yoshiasa A., Takeno S. (1992): Crystal chemistry of vesuvianite: site preferences of square-pyramidal coordinated sites. *Amer. Mineral.*, **77**, 945–953.
- Ohkawa M. (1994): Crystal chemistry and structure of vesuvianite. *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. C.*, **10**, 119–149.
- Olejniczak Z., Żabiński W. (1996): ²⁷Al NMR spectroscopic study of white vesuvianite from Piz Lunghin, Switzerland. *Miner. Polon.*, **27**(2), 41–55.

- Owens B.E. (2000): High-temperature contact metamorphism of calc-silicate xenoliths in the Kiglapait Intrusion, Labrador. *Amer. Mineral.*, **85**, 1595–1605.
- Palandri J.L., Reed M.H. (2004): Geochemical models of metasomatism in ultramafic system: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1115–1133.
- Pallas P. (1793): *Neue Nordische Beiträge*, Bd 5, 282 s..
- Paluszkiwicz C., Żabiński W. (1995): H-bonding in vesuvianite, a complex orthosilicate. *Vibr. Spectr.*, **8**, 315–318.
- Paluszkiwicz C., Żabiński W. (1999): NIR spectra of vesuvianite – a complex orthosilicate mineral. *J. Mol. Struct.*, **480–481**, 683–688.
- Paluszkiwicz C., Żabiński W. (2002): Raman spectra and structural ordering of vesuvianites. *Proceeding ICORS 2002*, 939–940.
- Paluszkiwicz C., Żabiński W. (2004): Vibrational spectroscopy as a tool for discrimination of high and low vesuvianites. *Vibr. Spectr.*, **35**, 77–80.
- Park C.-K. (1998): Characteristic and hydration of $\text{Ca}_{12-x}\text{A}_7\text{x}(\text{CaF}_2)$ ($x = 0 \sim 1.5$) minerals. *Cem. Conc. Res.*, **10**, 1357–1362.
- Pascal M.-L., Fonteilles M., Verkaeren J., Piret R., Marincea S. (2001): The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apuseni Mountains, Carpathians, Romania. *Can. Mineral.*, **39**, 1405–1434.
- Pavese A., Prencipe M., Tribaudino M., Aagaard S.S. (1998): X-ray and neutron single-crystal study of $P4/n$ vesuvianite. *Can. Mineral.*, **36**, 1029–1037.
- Philpotts A.R. (1992): *Principles of igneous and metamorphic petrology*. New Jersey, Prentice Hall, 498 p.
- Platonov A.N., Żabiński W., Sachanbiński M. (1995): Optical absorption spectra of Mn^{3+} ions in vesuvianite from Lower Silesia, Poland. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1345–1352.
- Platt R.G., Mitchell R.H. (1979): The Marathon dikes. I: Zirconium-rich titanian garnets and manganese magnesian ulvöspinel – magnetite spinels. *Amer. Mineral.*, **64**, 546–550.
- Pouchou J.-L., Pichoir F. (1985): “PAP” ($\phi\rho Z$) procedure for improved quantitative microanalysis. In *Microbeam Analysis – 1985*. San Francisco Press, California, 104–106.
- Qijun Yu., Sugita S., Xiuji E., Jinxiao M. (1997): On the preparation of single crystals of $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ and the confirmation of its crystal structure. *Cem. Conc. Res.*, **9**, 1439–1449.
- Rose G. (1837): Mineralogisch-geognostische Reise nach Ural, dem Altai und dem Kaspiischen Meere. *Miner. Geogn.*, Berlin, **1**, 48–120.
- Rossmann R.G., Aines R.D. (1991): The hydrous components in garnet: grossular – hydrogrossular. *Amer. Mineral.*, **76**, 1153–1164.
- Rucklidge J.C., Kocman V., Whitlow S.H., Gabe E.J. (1975): The crystal structure of three canadian vesuvianites. *Can. Mineral.*, **13**, 15–21.
- Schandl E.S., O’Hanley D.S., Wicks F.J. (1990): Fluid inclusions in rodingite: a geothermometer for serpentinization. *Econ. Geol.*, **85**, 1273–1276.
- Schandl E.S., Mittwede S.K. (2001): Evolution of Acipayam (Denizi, Turkey) rodingites. *Int. Geol. Rev.*, **43**, 611–623.
- Schingaro E., Scordari F., Capitanio F., Parodi G., Smith D.C., Mottana A. (2001): Crystal chemistry of kimzeyite from Anguillara, Mts. Sabatini, Italy. *Eur. J. Mineral.*, **13**, 749–759.
- Sheldrick G.M. (1997): *SHELX-97, program for crystal structure determination*. University of Göttingen, Germany.
- Simon S.B., Grossman L., Davis A.M. (1991): Fassaite composition trends during crystallization of Allende Type B refractory inclusion melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2635–2655.
- Smellie J.A.T. (1974): Formation of atoll garnets from the aureole of the Ardara pluton, Co. Donegal, Ireland. *Mineral. Mag.*, **39**, 878–888.
- Suchanek E., Peter S., Lutz H.D. (1997): Lattice vibration spectra. Part XCI. Single-crystal Raman and single-crystal neutron diffraction studies on partially deuterated $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; assignment of hydrogen bonds. *J. Mol. Struct.*, **416** (1997), 249–260.
- Sunagawa I. (1984): Growth of crystals in nature. *Mater. Sci. Earths Inter.*, Tokyo, 63–105.
- Sutherland F.L., Coenraads R.R., Schwarz D., Raynor L.R., Barron B.J., Webb G.B. (2003): Al-rich diopside in alluvial ruby and corundum-bearing xenoliths, Australian and SE Asian basalt field. *Mineral. Mag.*, **67**(4), 717–732.
- Tanaka T., Akizuki M., Kudoh Y. (2002): Optical properties and crystal structure of triclinic growth sectors in vesuvianite. *Mineral. Mag.*, **66**(2), 261–271.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985): *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell, Oxford.

- Tomkinson J. (1992): The vibration of hydrogen bonds. *Spectrochim. Acta*, 48A, 3, 329–348.
- Tracy R.J., Frost B.R. (1991): Phase equilibria and thermobarometry of calcareous, ultramafic and mafic rocks, and iron formation. Contact metamorphism. (Ed. Kerrick D.M.). *Rev. Mineral.*, 26, 207–289.
- Tricker M.J., Vaishnava P.P., Manning P.G. (1981): ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic studies of electron-hopping processes in vesuvianite. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1169–1174.
- Tschermak G. (1884): *Lehrbuch der Mineralogie*. Wien, 589 s.
- Tschermak G. (1915): *Lehrbuch der Mineralogie*. Wien und Leipzig, 738 s.
- Tsukimura K., Kanazawa Y., Aoki M., Bunno M. (1993): Structure of wadalite $\text{Ca}_6\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{Cl}_3$. *Acta Cryst.*, C49, 205–207.
- Veblen D.R., Wiechmann M.J. (1991): Domain structure of low-symmetry vesuvianite from Crestmore, California. *Amer. Mineral.*, 76, 397–404.
- Wallmach T., Hatton C.J., De Wall S.A., Gibson R.L. (1995): Retrogressive hydration of calc-silicate xenoliths in the eastern Bushveld complex: evidence for late magmatic fluid movement. *J. Afric. Earth Sci.*, 21(4), 633–646.
- Wares R.P., Martin R.F. (1980): Rodingitization of granite and serpentinite in the Jeffrey Mine, Asbestos, Quebec. *Can. Mineral.*, 18, 231–240.
- Warren B.E., Modell D.I. (1931): On the structure of vesuvianite: $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$. *Z. Kristallogr.*, 78, 422–432.
- Wenzel T., Baumgartner L.P., Bruggmann G.E., Konnikov E.G., Kislov E.V. (2002): Partial melting and assimilation of dolomitic xenoliths by mafic magma: The Ioko-Dovyren intrusion (North Baikal region, Russia). *J. Petrol.*, 43(11), 2049–2074.
- Werner A.G. (1795): On „Vesuvian”, Berlin, Klaproth’s Beitr., 1.
- Woodford D.T., Sisson V.B., Leeman W.P. (2001): Boron metasomatism of the Alta stock contact aureole, Utah: evidence from borates, mineral chemistry, and geochemistry. *Amer. Mineral.*, 86, 513–533.
- Worenka B., Freeman J.J., Grew E. (1999): Raman spectroscopic identification of B-free and B-rich kornerupine (prismatine). *Amer. Mineral.*, 84, 550–554.
- Żabiński W. (1966): Hydrogarnets. *Prace Mineral.*, O/PAN, Kraków, 70 s.
- Żabiński W., Paluszkiwicz C. (1994): Infrared spectroscopic evidence of ordering in the vesuvianite structure. *Miner. Polon.*, 25(1), 51–58.
- Александров С.М. (1982): *Геохимия бора и олова в месторождениях магнезиально-скарновой формации*. Наука, Москва, 272 с.
- Антонова И.А., Гойло Е.А. (1999): Типоморфизм везувианов из родингитов Баженовского месторождения хризотил-асбеста, Средний Урал. Вестн. С.-Петербург. Универ., Серия 7, Гелогия, География, 2(14), 78–86.
- Асхабов А.М. (1979): *Регенерация кристаллов*. Наука, Ленинград, 176 с.
- Асхабов А.М. (1984): *Процессы и механизмы кристаллогенезиса*. Наука, Ленинград, 166 с.
- Бобков Н.А., Казицин Ю.В. (1955): Об ахтарандите. *Труды Федоровской Сессии*, 1953, 127–134.
- Бобривич А.П., Гневушев М.А., Красов Л.М., Смирнов Г.И., Юркевич Р.К. (1959): *Алмазные месторождения Якутии*. Гос. Науч.-Тех. Изд. по геол., охр. недр, Москва, 527 с.
- Богатиков О.А., Рябчиков И.Д., Конова В.А., Махоткин И.Л., Новгородова М.И., Соловова И.П., Галускин Е.В., Ганеев И.И., Гирнис А.В., Еремеев Н.В., Когарко Л.Н., Кудрявцева Г.П., Михайличенко О.А., Наумов В.Б., Сапожникова Е.Н. (1991): *Лампроиты*. Наука, Москва, 301 с.
- Бородин Л.С., Быкова А.В. (1961): О циркониевом шорломите. *ДАН СССР*, 141(6), 1454–1456.
- Вахрушев В.А. (1988): *Рудные минералы изверженных и метаморфических пород*. Справочное пособие. Недра, Москва, 198 с.
- Власова Д.К., Подлесский К.В., Кудря П.Ф., Боронихин В.А., Муравицкая Г.Н. (1984): Зональность гранатов в скарновых месторождениях. *ЗВМО*, 5, 560–577.
- Выриков А.В. (1963): *Объяснительная записка к листу Р-49-ХI геологической карты, составленной в Амакинской экспедиции (фондовые материалы)*. Якутского геологического управления, 58 с.
- Галускин Е.В., Попов М.П., Винярски А.,

- Лоскутов А., Ситаж М. (1998): Хромовый везувиан и уваровит с Баженовского месторождения асбеста. *Минералогия Урала. Материалы III-го регионального совещания*. Миасс 1998, с. 89–91.
- Галускин Е.В., Галускина И.О., Павлушин А.Д. (2000а): Новые данные по генезису Вилюйского месторождения ахтарандита. *Тезисы док. Годич. Собр. Мин. Общ.*, 65–67.
- Галускин Е.В., Галускина И.О., Винярски Ф., Мальчевски Д. (2000б): Новые данные по вилуиту. *Матер. Междун. Симпоз., Минералогические музеи в XXI веке*. Санкт-Петербург, 35–36.
- Галускин Е.В., Галускина И.О. (2001а): Автодеформационный механизм расщепления кристаллов борового гидровезувиана. *Матер. Междун. Симпоз., Кристаллогенезис и минералогия*. Санкт-Петербург 2001, 118.
- Галускин Е.В., Галускина И.О. (2001б): «Желтый ахтарандит» – продукт ступенчатого замещения: вадалит–гибшит–гидровезувиан. *Матер. Междун. Симпоз., Кристаллогенезис и минералогия*. Санкт-Петербург 2001, 116–117.
- Галускина И.О. (1998): Кристалломорфология и кристаллохимия минералов ахтарандитовых пород – отражение многоэтапности становления пород Вилюйского месторождения. *Praca doktorska*. Uniwersytet Śląski, Sosnowiec 1998, 188 с. (niepublikowana).
- Галускина И.О., Галускин Е.В. (2000): Губчатые псевдоморфозы ахтарандита. *Матер. Междун. Симпоз., Минералогические музеи в XXI веке*. Санкт-Петербург, 32–33.
- Гликин А. Е., Синай М.Ю. (1983): Экспериментальное изучение генезиса монокристалльных псевдоморфоз. *ЗВМО*, 6, 742–748.
- Гликин А. Е., Синай М.Ю. (1991): Морфолого-генетическая классификация продуктов замещения кристаллов. *ЗВМО*, 1, 3–17.
- Горохов С.С., Дунин-Барковский Р.Л., Лисицина Е.Е. (1971): Экспериментальное изучение природы ахтарандита. *ЗВМО*, 4, 499–502.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г. (1975): *Онтогенез минералов*. Наука, Москва, 337 с.
- Драверт П. (1922): *Определитель важнейших минералов Сибири с указанием их места рождения*. Тр. Зап.-Сиб. Отд. Русского Геогр. Общ., 3, 58 с.
- Драверт П. (1923): Драгоценные камни Сибири. *Сибирские Огни*, 5–6, 195.
- Еремеев П.В. (1869): О гранатине и анамезите с р. Ахтаранды Якутской Области. *Зап. Минерал. Общ.*, протоколы за 1869 г.
- Жабин А.Г., Ляхович В.В. (1994): Третье столетие загадки ахтарандита: новые данные. *Минер. Журн.*, 1, 5–15.
- Жариков В.А., Русинов В.Л., Маракушев А.А., Зарайский Г.П., Омельяненко Б.И., Перцев Н.Н., Расс И.Т., Андреева О.В., Абрамов С.С., Подлесский К.В. (1998): *Метасоматизм и метасоматические породы*. Научный Мир, Москва, 489 с.
- Зарайский Г.И. (1989): *Зональность и условия образования метасоматических пород*. Наука, Москва, 341 с.
- Зверев В.Н. (1917): Отчет о работах в долине р. Вилюй и районе его левых притоков – рек Ыгетты, Каламалаха и Ахтаранды. *Известия Геол. Ком.*, 36, 1, 465 с.
- Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. (1984): *Физические методы определения строения органических соединений*. Изд. Высшая Школа, Москва, 336 с.
- Кокшаров Н. (1853): *Материалы для минералогии России*. Часть 1. Москва, 113 с.
- Кокшаров Н. (1858): *Материалы для минералогии России*. Часть 2. Москва, 31 с.
- Кокшаров Н. (1870): *Материалы для минералогии России*. Часть 5. Москва, 21 с.
- Кольцов А.Б., Костицын Ю.А. (1995): Изотопно-термодинамическая модель образования скарноидов Мурунтау. *Геохимия*, 4, 512–522.
- Конев А.А., Самойлов В.С. (1974): *Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранский щелочной интрузии*. Наука, Новосибирск, 244 с.
- Кононов О.В., Дорохова Г.И., Силаев М.В. (1998): Принципы классификации минералов семейства везувиана. *Abstracts of the International Symposium on the History of Mineralogy and Mineralogical Museums, Gemology, Crystal Chemistry and Classification of Minerals*. St. Petersburg, 1998, 61–62.
- Коржинский Д.С. (1982): *Теория метасоматической зональности*. Наука, Москва, 104 с.
- Коробков И.Г. (1989): Палеовулканические структуры ахтарандинской зоны разломов. *Базитовый магматизм Сибирской платформы и ее металлогения*. ЯНЦ СО АН СССР, 22–23.
- Кузнецова В.Г., Шафрановский И.И. (1966): Кристалломорфология ахтарандита. *Генезис минеральных индивидов и агрегатов*. Москва, 97–103.

- Кузьмина М.А., Мошкин С.В., Пунин Ю.О. (1991): Изгиб и кручение кристаллов во время роста. *Рост кристаллов*. Калинин, 1991, 24–35.
- Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Дорохова Г.И., Кононов О.В., Стефанович С.Ю. (2003): ИК-спектры высокосимметричных и низкосимметричных везувианов. *ЗВМО*, 1, 109–121.
- Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. (2003): ОН группы в везувианах из скарнов и родингитов (исследование методом ИК-спектроскопии). *ЗВМО*, 6, 54–59.
- Курбатов С.М. (1946): *Везувианы из месторождений СССР*. Изд. ЛГУ, Ленинград, 58 с.
- Лазарев А.Н. (1968): *Колебательные спектры и строение силикатов*. Наука, Ленинград, 298 с.
- Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П. (1992): Родингиты Северного Сахалина и физико-химические условия их образования. *Тихоокеан. Геол.*, 2, 53–67.
- Ляхович В.В. (1952): Новые данные об ахтарандите. *ДАН СССР*, 4, 625–628.
- Ляхович В.В. (1954): Новые данные по минералогии Виллюйского месторождения ахтарандитов. *Труды Вост.-Сиб. Фил., Сер. Геол.*, Вып. 1., 85–116.
- Ляхович В.В. (1955а): О новых разновидностях вилуита. *Мин. Сбор.*, 9, 129–144.
- Ляхович В.В. (1955б): О новой находке везувиана в Якутии. *ДАН СССР*, 3, 545–548.
- Маак Р. (1886): *Виллюйский округ Якутской области*. т. 2, 335 с.
- Малинко С.В., Халтурина И.И., Озол А.А., Бочаров В.М. (1991): *Минералы бора*. Справочник. Недра, Москва, 230 с.
- Олейников Б.В. (1979): *Геохимия и рудогенез платформенных базитов*. Наука, Новосибирск, 263 с.
- Олейников Б.В., Павлушин А.Д. (2000): Ахтарандит – минералогическая загадка с двухсотлетней историей. *Наука и Образование*. Якутск, 3, 91–94.
- Оффман П.Ф., Новикова А.С. (1955): Вулканическая трубка Эринга. *Изв. Акад. Наук СССР*, Сер. Геол., 4, 121–139.
- Павлов С.Ф. (1957): Государственная геологическая карта СССР масштаба 1:1000000, лист Р-49 (Сюльдзюкар), объяснительная записка. ГНТИ, Москва, 39 с.
- Павлушин А.Д. (2000): Природа ахтарандита и тригон-тетраэдрические скелетно-зональные кристаллы граната из ахтарандитосодержащих пород реки Виллюй. *ЗВМО*, 5, 69–75.
- Павлушин А.Д. (2002): Псевдотетраэдрические кристаллы граната – история роста. *ЗВМО*, 6, 85–89.
- Перцев Н.Н. (1972): О природе ахтарандита (по поводу заметки С.С. Горохова и др.). *ЗВМО*, 3, 381–382.
- Перцев Н.Н. (1977): *Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород*. Наука, Москва, 254 с.
- Перцев Н.Н., Конников Э.Г., Кислов Е.В., Орсов Д.А., Некрасов А.Н. (2003): Магнезиальные скарны мервинитовой фации из ксенолитов в дунитах Довыренского расслоенного массива. *Петрология*, 5, 512–523.
- Плетнев П.А., Алферова М.С., Спиридонов Э.М. (2001): Ахтарандит из района Талнахского месторождения. *ЗВМО*, 5, 74–78.
- Плюснина Л.П., Зарайский Г.П. (1991): Экспериментальное моделирование контактово-реакционных процессов в базит-ультрабазитовых комплексах. *ДАН СССР*, 2, 475–478.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я., Афанасьева Т.Б. (1992): Везувиановые равновесия: эксперимент, расчет, петрологическое приложение. *ДАН СССР*, 1, 172–175.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Зарайский Г.П. (1993): Физико-химические условия формирования родингитов по экспериментальным данным. *Петрология*, 5, 557–568.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г. (1993): Устойчивость везувиана в водном и водно-углекислом флюиде. *Геохимия*, 5, 644–654.
- Попов В.А. (1984): *Практическая кристалломорфология минералов*. Уральский Научный Центр, Свердловск, 190 с.
- Прендель Р. (1887): О вилуите. *Записки Новоросс. общества естествоиспыт.*, т.12, Вып. 2, 1–48.
- Пунин Ю.О. (1981): Расщепление кристаллов. *ЗВМО*, 6, 666–686.
- Пунин Ю.О., Иванова Т.Я. (1983): Динамика расщепления ансамбля кристаллов. *ЗВМО*, 6, 99–107.
- Пунин Ю.О., Кузьмина М.А., Ильинская Т.Г. (1986): Аномальная двуосность и дислокации в кристаллах пентаэритрита. *Физ. кристаллизации*, КГУ, 46–55.
- Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г., Чуракова И.В., Артамонова О.И. (1991):

- Деформационно-ростовой механизм двойникования сульфата калия. *Рост кристаллов*. Калинин 1991, 36–47.
- Пунин Ю.О. (1998): Геометрия разориентировки субиндивидов при расщеплении кристаллов. *Вестник СпбГУ*, Сер. 7, 3(21), 72–77.
- Пунин Ю.О., Горская М.Г. (1992): Блочная субструктура кристаллов полихромных турмалинов. *Минерал. Журн.*, 4, 520–531.
- Пунин Ю.О. (2000): Роль габитуса кристаллов в образовании автодеформационных дефектов. *ЗВМО*, 6, 1–11.
- Пунин Ю.О., Артамонова О.И. (2000): Образование изогнутых кристаллов гипса при росте из раствора. *ЗВМО*, 5, 90–94.
- Пунин Ю.О., Франке В.Д., Кенунен Д.С. (2000): Адсорбционный механизм ростовой дефектности кристаллов. *ЗВМО*, 1, 110–115.
- Пунин Ю.О. (2002): Неустойчивость монокристалльного роста и принцип максимума производства энтропии. *ЗВМО*, 3, 51–61.
- Раскин Н.М., Шафрановский И.И. (1971): *Эрик Густавович Лаксман – выдающийся путешественник и натуралист XVIII века*. Наука, Ленинград, 274 с.
- Ржонсницкий А.Г. (1924): Исследования в бассейне р. Вилюя. *Зап. Мин. Общ.*, 52.
- Розен О.М., Федоровский В.С. (2001): *Коллизионные гранитоиды и расслоение земной коры*. Научный Мир, Москва, 186 с.
- Рябов В.В., Золотухин В.В. (1977): *Минералы дифференцированных траппов*. Наука, Сиб. отдел., Новосибирск, 391 с.
- Савельева В.Б., Медведева Т.И., Петрова Г.П., Русакова В.А. (1996): Мелилитовые скарны Крестовского массива (Западное Прибайкалие). *ЗВМО*, 3, 24–37.
- Савельева В.Б., Медведева Т.И., Русакова В.А., Бондарева Г.В. (1996): Химизм, минеральные ассоциации процессы преобразования мелилита в скарнах (на примере Прибайкалья). *ЗВМО*, 6, 69–80
- Саврасов Р. (1999): Дело о редкостях или первопроходцы. *Вилюйские зори* 1999, 48–63.
- Севергин В.М. (1798): *Первые основания минералогии*. Кн. 1. Санкт-Петербург, 174 с.
- Селивестров В.А., Осипенко А.Б. (1999): *Петрология родингитов Кимчатки*. Дальнаука, Владивосток, 155 с.
- Семенов Е.И., Юшко-Захарова О.Е., Максимюк И.Е. (1981): *Минералогические таблицы*. Справочник. Недра, Москва, 398 с.
- Спиридонов Э.М., Барсукова Н.С., Антонов А.А. (1996): *Минералогия родингитов Баженовского месторождения хризотил-асбеста*. УГГГА, Екатеринбург, 94 с.
- Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Симонов О.Н., Анастасенко Г.Ф., Кулагов Э.А., Люлько В.А., Серeda Е.В., Степанов В.К. (2000): *Метавулканиды пренил-пумпеллиитовой и цеолитовой формации Норильского района Сибирской платформы*. Изд. МГУ, Москва, 212 с.
- Туровцев Д.М. (2002): *Контактовый метаморфизм норильских интрузий*. Научный Мир, Москва, 318 с.
- Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. (1980): *Современная кристаллография. Образование кристаллов*. Т. 3. Наука, Москва, 407 с.
- Чухров Ф.В., Боншедт-Куплетская Е.М., Смолянинова Н.Н., ред. (1972): *Минералогия, справочник*. III(1), *Силикаты с изолированными и двойными тетраэдрами*. Наука, Москва, 487 с.
- Ульянова Т.П., Пунин Ю.О., Петров Т.Г. (1974): Закономерности образования вторичных субиндивидов при расщеплении кристаллов. *Кристаллография и кристаллохимия*. Вып. 3. Ленинградский Университет, 193–201.
- Ульянова Т.П., Пунин Ю.О., Петров Т.Г. (1977): Основные закономерности расщепления кристаллов при росте. *Рост кристаллов*. Т. 12. Ереванский Университет, 133–138.
- Ушакова Е.Н., Усова Л.В. (1990): Атолоидные гранаты в контактном ареоле интрузии одного из районов юго-восточной Тувы. *Геол. Геофиз.*, 4, 50–59.
- Файф В.С., Прайс Н., Томпсон А.Б. (1981): *Флюиды в земной коре*. Мир, Москва, 183 с.
- Шабынин Л.И. (1974): *Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов*. Недра, Москва, 287 с.
- Щеглов Н.О. (1828): О новых сибирских минералах – ахтарандит и кулибинит. *Указат. откр. по физ. хим. естественной истор. технолог.*
- Юшкин Н.П. (1977): *Теория и методы минералогии*. Наука, Ленинград, 288 с.
- Юшкин Н.П. (1982): *Топоминералогия*. Недра, Москва, 287 с.

Evgeny Galuskin

Minerals of the vesuvianite group from the achtarandite rocks (Wiluy River, Yakutia)

Series of wiluite – vesuvianite – Si-deficient vesuvianite (“hydrovesuvianite”)
Genesis of achtarandite rodingitoids

Summary

Vesuvianite, a rock-forming mineral typical of skarns and rodingites, has been the object of various recent spectroscopic, structural and genetic investigations. This mineral is characterized by a complex composition and by a structure that reflects the conditions of its growth. Establishing the principles by which the vesuvianite group minerals, including wiluite, manganvesuvianite, and fluorvesuvianite, may be classified is likely to lead to the description of a new mineral species.

For a long time, it was considered that minerals of the vesuvianite group in the Wiluy deposit (Yakutia, Russia), the type locality of wiluite, grossular and achtarandite (occurring as a pseudomorph after wadalite), were represented solely by wiluite. The results presented here show that minerals of the vesuvianite group that formed at different stages in the evolution of their host rock are characterized by varying compositions and morphologies, and that they are the rock-forming minerals of the achtarandite rocks.

The main aims of the present work are two-fold. 1) The investigation of the morphology, crystal chemistry, structure and growth history of the vesuvianite group minerals belonging to the new isomorphic series “hydrovesuvianite” (Si-deficient vesuvianite) – vesuvianite and “hydrovesuvianite” – wiluite. 2) The actualization of an earlier genetic model for the formation of achtarandite rocks.

The achtarandite rocks are located within the Erbeyekskaya dolerite intrusion belonging to the Siberian Traps near Chernyshevsky town (Eastern Yakutia). These achtarandite rocks have no known analogues elsewhere. For this study, a substantial body of material, comprising more than 1000 rock samples and more than 15000 crystals and pseudomorphs, was collected from 9 outcrops.

Some of the achtarandite rocks have a rodingite composition. However, as these are characterized by both a mode of origin and a protolith very different from those of ophiolitic rodingites, use of the term rodingitoid is proposed.

The diversity of the vesuvianite group minerals in the metasomatic rocks of the Wiluy deposit are, in this work, investigated at the first time. It is established that Si-deficient vesuvianites (“hydrovesuvianites”), with hydrogrossular-type defects reaching 30%, are widely present in the achtarandite rocks. Wiluites

atypically enriched with Al, Fe, and boron vesuvianites characterized by anomalous contents of Cl, Ti, and Fe, also occur in these rocks.

The structure of Si-deficient vesuvianite with hydrogrossular-type defects near 15% is refined. An increase in Si-O distances, and the presence of vacancies in the isolated Z(1) and Z(2) tetrahedra, are established for this mineral. Non-ordering of the $P4/nnc$ structure of the low-temperature Si-deficient vesuvianite reflects non-equilibrium crystallization conditions in a kinetic regime – conditions which were influential in the formation of split forms and block crystals. The structure of boron vesuvianite with hydrogrossular-type defects near 5% is also refined. The $P4nc$ symmetry of this mineral reflects low-temperature crystallization under near-equilibrium conditions. In this B-vesuvianite, the position of the additional oxygen O(12) which defines the triangular coordination of boron at the T(2) site is established. In Si-deficient vesuvianite, the T(2) position appears in two-fold coordination with oxygen. In wiluite, negative correlations between B and Si, and the geometric similarity of the T(1) and Z(2) tetrahedra, point to the possibility of isomorphic substitution of Si by B at the Z(1) and Z(2) sites.

Based on comparisons of the Raman and IR spectra of standard vesuvianites in skarns from Polar Yakutia and in rodingites from Kazakhstan and the Urals, a methodical basis for the interpretation of the spectra of vesuvianite group minerals in the OH region is worked out. Displacements of main bands near 3640 cm^{-1} , 3530 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} and 3150 cm^{-1} are, on these spectra, mainly dependent on coordination effects and not on vesuvianite symmetry. For the vesuvianite-group minerals in the rocks of the Wiluy deposit, three types of IR and Raman spectra in the OH-region distinguished are responses to the wiluites, Si-deficient vesuvianites, and B-vesuvianites. It is established that IR spectral lines near 1375 and 1265 cm^{-1} are responses to boron in 3-fold coordination and that lines near 1100 cm^{-1} and lower are, likewise, to boron in tetrahedral coordination. It is shown that the discrimination of high- and low-vesuvianite on the basis of Raman and IR spectra is possible only for vesuvianite of standard composition and genesis (in rodingites, skarns etc.).

On the basis of a thorough investigation of the mineralogy of the achtarandite rocks, and of the

growth histories of the constituent vesuvianite, garnet, diopside, and spinel group minerals, a multi-stage model for the genesis of the achtarandite rocks is presented. The stages, in order of decreasing age, are: 1) Formation of high-temperature, shallow-level, melilite Mg-skarnoids from xenoliths of sedimentary clay-carbonate rocks during the magmatic stage. 2) Formation of post-magmatic Ca-skarnoids (with a wiluite – grossular – wadalite paragenesis) both in the earlier, magmatic-stage Mg-skarnoids and in the traps. 3) Mass hydration of protoachtarandite skarnoids with the formation of achtarandite rodingitoids and serpentinites as regional ambient conditions were re-established. 4) A late hydrothermal stage connected with the late injection of dykes belonging to the trap complex. 5) A final stage of zeolitization and quarzization.

Some genetic phenomena specifically related to the growth of minerals in the achtarandite rocks are addressed in this work also. Atoll crystals of wiluite-vesuvianite, the formation of which was associated with the dissolution of an intermediate zone in Si-deficient vesuvianite, is described for the first time. Splitting of Si-deficient vesuvianite by autodeformation connected with sector heterometry is demonstrated. A fluorine analogue of wadalite, not known in nature but well known as a synthetic material, is proposed as the protomineral of the pseudomorphous achtarandite.

Si-deficient vesuvianites are, after garnets, the second mineral group which displays significant hydrogrossular defects. I propose that “hydrovesuvianites” be used equally with hydrogarnets in the production of cements and composite materials.

Евгений Галускин

Минералы группы везувиана из ахтарандитовых пород (река Вилюй, Якутия)

Ряд вилуит – везувиан – Si-дефицитный везувиан («гидровезувиан»)
 Генезис ахтарандитовых родингитоидов

Резюме

Везувиан, породообразующий минерал скарнов и родингитов, в последнее время является объектом разнообразных спектроскопических, структурных и генетических исследований. Везувиан обладает сложным составом и структурой, которые могут адаптироваться к новым условиям образования, что позволяет использовать этот минерал как генетический индикатор. Разработка систематики группы везувиана, в которую, кроме везувиана, входят вилуит, манганвезувиан, флюорвезувиан, должна привести в ближайшем времени к описанию новых минеральных видов.

Долгое время считалось, что на Вилюйском месторождении (Якутия), которое является местом первого описания вилуита, гроссуляра и ахтарандита (псевдоморфоза по вадалиту), минералы группы везувиана представлены исключительно вилуитом. Результаты исследований, приводимые в этой работе, показывают, что, образующиеся на разных стадиях развития пород и разнообразные по составу минералы группы везувиана, являются породообразующими минералами ахтарандитовых пород.

Основными целями данной работы являлись: 1) изучение морфологии, кристаллохимии и структуры, а так же реконструкция истории роста минералов группы везувиана, принадлежащих к новым изоморфным сериям: «гидровезувиан» (Si-дефицитный везувиан) – везувиан и «гидровезу-

виан» – вилуит; 2) актуализация предложенной ранее генетической модели образования ахтарандитовых пород.

Не имеющие аналога в мире ахтарандитовые породы, находящиеся в поле развития Сибирских траппов, обнажаются в берегах реки Вилюй недалеко от города Чернышевский. В работе приводится большой фактографический материал по минералогии ахтарандитовых пород с 9 обнажений, на которых собрано более 1000 образцов пород и более 15 000 отдельных кристаллов и псевдоморфоз.

В работе рассмотрены также вопросы геологической терминологии. Для пород имеющих «родингитовый» состав, но особенности генезиса отличные от родингитов офиолитовых комплексов, предложено использовать термин «родингитоид».

Впервые исследовано все многообразие минералов группы везувиана из пород Вилюйского месторождения. Установлено, что в ахтарандитовых породах широко распространены Si-дефицитные везувианы («гидровезувианы») с концентрацией дефектов гидрогроссулярового типа, достигающей 30%. В ахтарандитовых породах обнаружены вилуиты с нетипично высокими содержаниями Al, Fe, а также В-везувианы с аномальными концентрациями Cl, Ti, Fe.

Решена структура Si-дефицитного везувиана с 15% гидрогроссуляровых дефектов. Отмечено увеличение межатомных расстояний Si-O, а так же

наличие вакансий в изолированных тетраэдрах $Z(1)$ и $Z(2)$. Неупорядоченная структура $P4/nnc$ низкотемпературного Si-дефицитного везувиана определялась его кристаллизацией в неравновесных условиях в кинетическом режиме, что нашло отражение в образовании расщепленных форм и блочных кристаллов. Была решена также структура борового везувиана с концентрацией гидросульфидных дефектов меньше 5 %, симметрия $P4nc$ которого отвечает низкотемпературной кристаллизации в условиях близких к равновесным. В В-везувиане определено положение дополнительных кислородов $O(12)$, что обуславливает тройную координацию бора в позиции $T(2)$. В Si-дефицитном везувиане позиция $T(2)$, видимо, координируется двумя кислородами. Негативная корреляция между В и Si в вилуитах, а также геометрическое подобие тетраэдров $T(1)$ и $Z(2)$ указывают на возможность изоморфного замещения Si на В в позициях $Z(1)$ и $Z(2)$.

На основании сравнения рамановских и инфракрасных спектров эталонных везувианов со скарнов Полярной Якутии и родингитов Казахстана и Урала, были разработаны методические основы интерпретации спектров минералов группы ОН-везувиана в области валентных колебаний групп ОН. Выделено четыре основные полосы около 3640 см^{-1} , 3530 см^{-1} , 3400 см^{-1} и 3150 см^{-1} , точное положение которых на спектрах везувианов зависит, в основном, от координационных эффектов, а не от симметрии самого везувиана. Для минералов группы везувиана из пород Вилуйского месторождения выделено три типа инфракрасных и рамановских спектров в ОН-области, которые отвечают трем группам минералов: вилуитам, Si-дефицитным везувианам и В-везувианам. Установлено, что линии около 1375 см^{-1} и 1265 см^{-1} на ИК спектрах отвечают бору в тройной координации, а линии около 1100 см^{-1} и ниже – бору в координации тетраэдрической. Показано, что разделение высокого и низкого везувианов на основании характера рамановских и инфракрасных спектров можно ис-

пользовать только для везувианов стандартного генезиса и состава (родингиты, скарны и т.п.).

На основании комплексного изучения минералов ахтарандитовых пород и реконструкции истории роста минералов, принадлежащих к группам: везувиана, граната, диопсида и шпинели; представлена многостадийная модель генезиса ахтарандитовых пород, с выделением следующих этапов: 1) образование на магматическом этапе высокотемпературных малоглубинных мелилитовых Mg-скарноидов по ксенолиту осадочных глинисто-карбонатных пород; 2) образование постмагматических Ca-скарноидов (ассоциация вилуит – гроссуляр – вадалит) как по ранним Mg-скарноидам магматического этапа, так и по траппами; 3) массовая гидратация протоахтарандитовых скарноидов с образованием ахтарандитовых родингитоидов и серпентинитов в условиях общего погружения территории; 4) гидротермальный этап, связанный с инъекциями поздних даек траппового комплекса; 5) этап поздней цеолитизации и окварцевания пород.

В работе также были затронуты более частные генетические проблемы, связанные с ростовыми эффектами минералов, образующихся в ахтарандитовых породах. Впервые описаны атолловые вилуиты-везувианы, образование которых связано с растворением промежуточной зоны Si-дефицитного везувиана. Определены причины расщепления Si-дефицитного везувиана и предложен автодеформационный механизм монокристалльного расщепления, связанный с секториальной гетерометрией кристаллов. Как протоминерал ахтарандитовых псевдоморфоз, предложен фторовый аналог вадалита, не обнаруженный в природе, но хорошо известный как синтетический материал.

Si-дефицитные везувианы являются второй группой минералов, после гранатов, которые имеют значительные примеси гидрогранатовых дефектов. Предлагается использовать «гидровезувианы», наравне с гидрогранатами, при производстве цементных и композиционных материалов.

Na okładce

Snopowy rozszczepiony Si-deficytowy wezuwian, widmo ramanowskie
wezuwianu oraz fragment struktury wezuwianu na tle oktaedrycznych
kryształów hibschytu i płytkowego chlorytu

Projektant okładki
EVGENY GALUSKIN

Redaktor
BARBARA TODOS-BURNY

Copyright © 2005
by Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 83-226-1430-6

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Nakład: 250 + 50 egz. Ark. druk. 24,0. Ark. wyd. 24,0.
Podpisano do druku w lutym 2005 r.

Cena 65 zł

Skład w wykonaniu Autora

Druk i oprawa: Zakład Poligraficzny Marian Wioska
ul. 75. Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów

Evgeny Galuskin

**Minerały grupy wezuwianu ze skał achtarandytowych
(rzeka Wiluj, Jakucja)**

Wykaz poprawek wprowadzonych przez Autora
po wydrukowaniu pracy

Strona	Wiersz		Jest	Powinno być
	od góry	od dołu		
34		4	rys. 20	rys. 21
45		5	rys. 27e, f	rys. 28e, f
75		4	rys. 59a, b, c	rys. 61a, b, c
		3	rys. 59d, a, f	rys. 61d, e, f
82		2	rys. 66c, d	rys. 68c, d
96		6	rys. 76	rys. 78
134	na rys. 110		X(3a)	X(3)
137		4	rys. 94c, d rys. 54a	rys. 96c, d rys. 56a

Cena 65 zł

ISSN 0208-6336
ISBN 83-226-1430-6