

Značilnosti kristalov fluorita s severnih pobočij Blegoša

Characteristics of fluorite mineralization from the Mt. Blegoš

VESNA ŠROT¹, ALEKSANDER REČNIK¹, BREDA MIRTIC² & TADEJ DOLENEC²

¹Odsek za nanostrukturne materiale, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

²Oddelek za geologijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

Received: September 10, 2003 Accepted: September 15, 2003

Izvleček: Na širšem območju Blegoša zasledimo pojav fluoritne mineralizacije, ki je opazna predvsem v prertrih kamninah na prelomnem kontaktu med glavnim dolomitom in vulkanoklastičnimi kamninami. Poleg fluorita smo na blegoških nahajališčih določili še dolomit, apatit, kalcit, antimonit, halkostibit, valentinit, romeit in pirit. Najpomembnejša je fluoritna mineralizacija na pobočjih Osojnika, kjer fluorit nastopa v pravilno oblikovanih kristalih po votlinicah okremenjenega luknjičavega dolomita. Fluorit se pojavlja v dveh barvnih različkih in sicer kot vijoličen in zelen različek, najdemo pa tudi prozorne ploskovno bogate kristale fluorita. Zaporedje pojavljanja in temperatura homogenizacije tekočinskih vključkov kažejo, da je vijoličen fluorit kristaliziral prej in pri višji temperaturi kot zeleno obarvani fluorit.

Abstract: Fluorite mineralization occurs in the broader region of the Blegoš mountain at the contact of dolomite with volcanoclastic rocks, especially in tectonically shattered rocks. In addition to fluorite also dolomite, apatite, calcite, stibnite, chalcostibite, valentinite, romeite and pyrite were also determined in the Blegoš localities. The mineralization of fluorite is the most evident in the Osojnik area, where fluorite crystals with well developed faces can be found in the voids of silificated dolomite. Fluorite appears in two different colours, as purple and green coloured crystals. Transparent crystals with many well developed faces can also be found. The mineral sequence and the homogenization temperature of the fluid inclusions indicate that the purple fluorite crystalized first and at a higher temperature than the green coloured one.

Ključne besede: mineralogija, Slovenija, fluorit, tekočinski vključki, morfologija kristalov

Key words: mineralogy, Slovenia, fluorite, fluid inclusions, crystal morphology

UVOD

Fluorit (CaF_2) je ekonomsko pomemben nekovinski mineral. V jeklarski industriji ga uporabljajo za zniževanje temperature taljenja, znižanje površinske napetosti in zbiranje nečistoč v obliki žindre. Pogosto je prisoten v paragenezi z različnimi rudnimi minerali in je lahko pri raziskavah rudnih nahajališč pomemben vir podatkov o

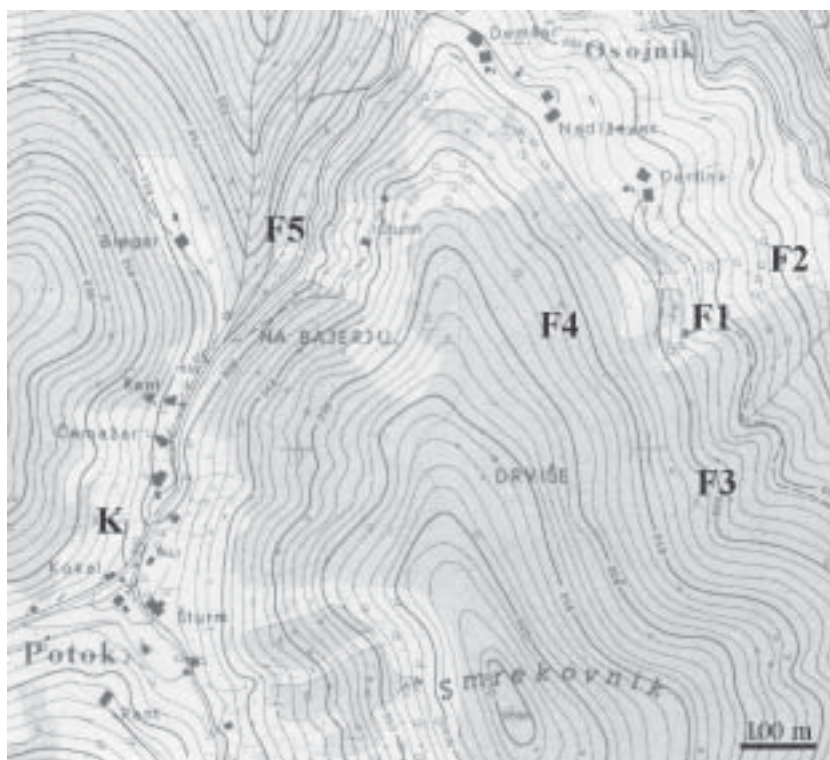
razmerah v času nastanka rudnih mineralov. Mineralizacijo s fluoritom v okolici Blegoša sta prva opisala RAMOVŠ IN LAMOVŠEK (1991). ŽORŽ ET AL. (1992) navajajo na teh nahajališčih poleg fluorita, kremenca in kalcita še najdbe antimonita, valentinita in stibikonita. Kasnejša analiza sekundarnega minerala stibikonita je pokazala, da gre za mineral romeit (MEDEN ET AL., 1993). ŽORŽ IN REČNIK (1998) sta opredelila, da je kremen

z blegoških nahajališč hidrotermalnega izvora. TOMC IN REČNIK (2000) podajata širši pregled nahajališč v okolici Blegoša in najdenih mineralov.

Severno pobočje Blegoša sestavljajo kamnine triasne starosti, ki spadajo v okvir Hrušiškega pokrova. Področje sta opisala že PLACER IN ČAR (1997). Mineralizacija s fluoritom je opazna na prelomnem kontaktu med glavnim dolomitom in vulkano-klastičnimi kamninami. Ker je bila kamnina na kontaktih močno pretirna, so po razpokah lahko pritekale hidrotermalne raztopine.

IZBIRA VZORCEV IN EKSPERIMENTALNE METODE

Nekaj sto kosov kamnine smo nabrali na šestih lokacijah, ki so označene na karti (slika 1). Vzorce smo najprej pregledali z lupo in stereomikroskopom in določili pojavne oblike vijoličnih, zelenih in brezbarvnih kristalov fluorita. Z optičnim mikroskopom smo v poliranih zbruskah in v kosih fluorita katerih debelina je omogočala opazovanje v presewni svetlobi določili trdne in tekočinske vključke. Vzorce smo



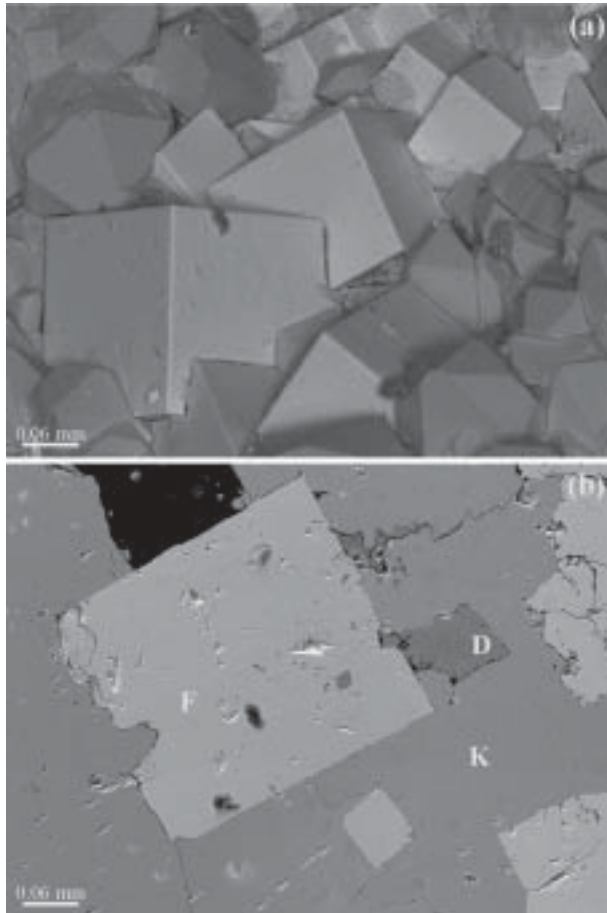
Slika 1. Topografska karta z označenimi lokacijami odvzema vzorcev. (Vir: Temeljni topografski načrt merila 1:10 000, Geodetska uprava Republike Slovenije, 1971).

Figure 1. Topographical map of the mineralised area with sampling locations. (Source: Topographical map at 1:10 000 scale, Surveying and Mapping Authority of the Republic of Slovenia, 1971).

pregledali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) in z energijsko disperzijsko spektroskopijo (EDS) določili sestavo trdnih vključkov. Na conarno raščenih kristalih fluorita smo izmerili temperaturo homogenizacije tekočinskih vključkov. Geokemične analize so bile opravljene na vijoličnem in zelenem različku fluorita v laboratorijih Acme (Ontario, Kanada).

REZULTATI

Pretрте kamnine na prelomnem kontaktu med glavnim dolomitom in vulkanoklastičnimi kamninami so omogočile dotok hidrotermalnih raztopin in mineralizacijo na širšem območju Blegoša. Transportni medij rudososnih raztopin je voda, ki je lahko meteorskega, morskega, sedimentnega,



Slika 2. a) Kockasti kristali fluorita na kremenu, lokacija Osojnik. SEM posnetek, odbiti elektroni. b) Zrno dolomita (D) in zrna fluorita (F) obdana z zrna calcita (K), lokacija Potok. Polirana površina, SEM posnetek, odbiti elektroni.

Figure 2. a) Fluorite crystals with well-developed cube faces covering quartz crystals, Osojnik location. SEM image, backscattered electrons. b) Dolomite grain (D) and fluorite grains (F) surrounded by calcite grains (K), Potok location. Polished surface, SEM image, backscattered electrons.

metamorfnega oz. magmatskega izvora (EVANS, 1993). V obdobju kristalizacije mineralov so razmere spremenljive. Eden izmed razlogov je lahko tudi mešanje različnih rudonosnih raztopin.

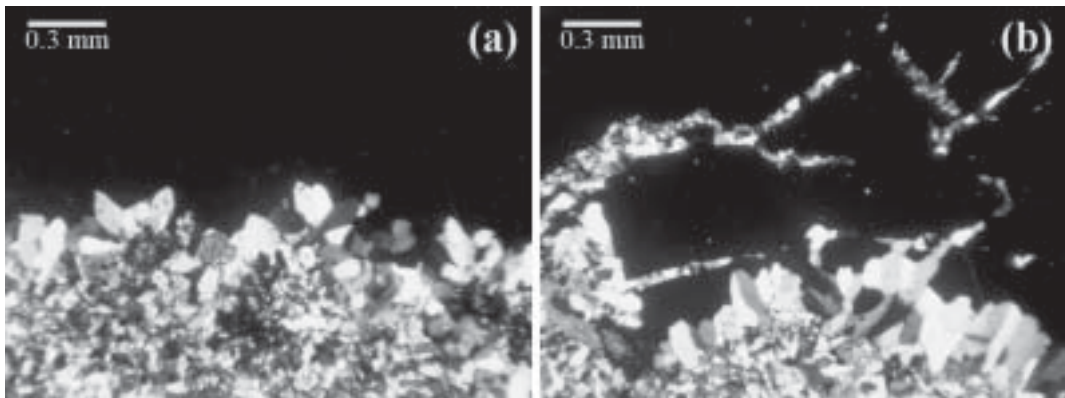
Pri vasi Potok se v tektonsko močno pretretim, temneje sivem dolomitu pojavljajo do meter široke žile drobljivega fluorita vijolične in zelene barve. Kristali fluorita so tukaj precej redki. Na Osojniku na severnem pobočju Smrekovnika so precej bolj pogosti vijolični, zeleni in brezbarvni kristali fluorita z dobro razvitimi ploskvami, katere smo uporabili za raziskave. Manjšim pojavom drobnih belih korodiranih kristalov fluorita, ki se nahajajo v votlinicah močno okremenjenega dolomita, sledimo še preko Malega Blegoša do Romovca.

Fluoritna mineralizacija v okolici Blegoša

Na pobočjih Osojnika nastopa fluorit v pravilno oblikovanih kristalih (slika 2a) po

votlinicah okremenjenega luknjičavega dolomita. Opazimo tudi pretret in drobljiv fluorit, ki se pojavlja v okremenjeni kamnini brečastega izgleda sestavljeni iz dolomitnih klastov in vulkanoklastičnih kamnin ali pa kot zapolnitev praznih prostorov v okremenjeni kamnini. V kamnolomu v vasi Potok se fluorit pojavlja skupaj s karbonati v obliki večjih in manjših leč v pretretim in zaglinjenem dolomitu. Le v teh vzorcih so zrna dolomita obdana in že delno nadomeščena z zrni fluorita, vse skupaj pa obdajajo večja polja kalcita (slika 2b). Z EDS analizo smo v kalcitu določili tudi mineral apatit.

V okremenjeni kamnini smo z EDS analizo potrdili kovinski mineral antimonit ter drobna zrna pirita predvsem v kosih tufa. Trdni vključki so v nekaterih dovolj presevnih kristalih fluorita vidni že s prostim očesom. Kjer so kristali fluorita rastle na podlagi, je pred kristalizacijo fluorita v vseh opaženih



Slika 3. a) in b) Na okremenjeni kamnini je odložena plast izometričnih zrn kremenca, ki so z daljšo osjo raščena pravokotno na podlago, sledi fluorit. Ponekod se vmes pojavljajo pasovi kremenca, ki so se odlagali na površini kristalov fluorita b). Polirana površina, presečna svetloba, navzkrižna nikola.

Figure 3. a) and b) Isometrically-shaped quartz grains oriented perpendicular to the silified rock, overgrown by fluorite. Quartz crystals deposited on the surfaces of fluorite crystals and overgrown by subsequent fluorite layers b). Polished surface, transmitted polarized light, crossed nicols.

primerih na kamninski podlagi najprej kristalila tanka plast kremenca (slika 3).

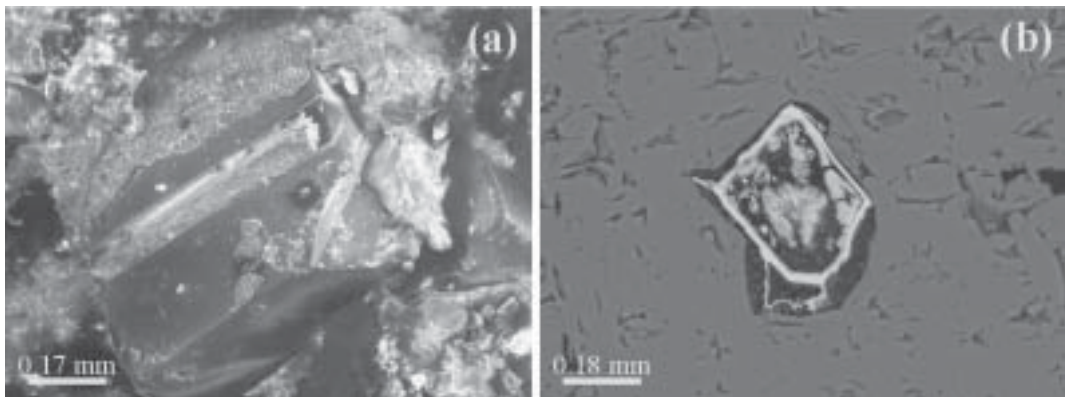
Ta zrna kremenca so podolgovatih oblik in so raščena z daljšo osjo navpično na podlago. To nam nakazuje, da so imela zrna prostor za neovirano rast. Na kamninski podlagi so raščeni tudi razvejani kristali minerala antimonita. Romeit tvori po antimonitu psevdomorfoze in povsem prevzame zunanjo obliko kristalov antimonita. Vijolični kristali fluorita pogosto preraščajo kristale antimonita (slika 4a), ki so v notranjosti še precej sveži, pri površini fluoritovih kristalov pa so že oksidirani v romeit (slika 4b).

V osrednjih predelih nahajališča na Osojniku pogosto naletimo na kremenove perimorfoze (slika 5), ki kažejo oblike kristalov fluorita ali antimonita, ki so jih prekrivale, kasneje pa so se kristali fluorita pod kremenovo skorjo izlužili, antimonit pa je oksidiral. Redko v razpokah okremenjenega dolomita

najdemo svetlorjave kristale antimonovega oksida valentinita (slika 6).

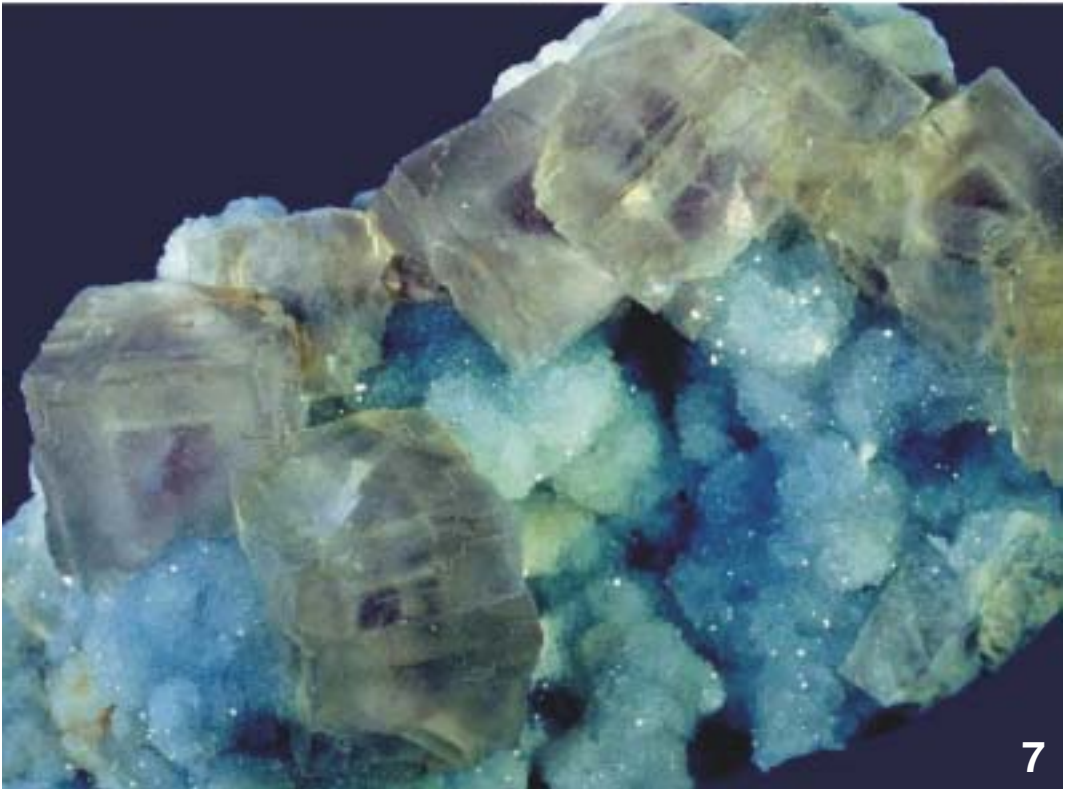
Obarvanost kristalov fluorita

Fluorit je mineral, ki se pojavlja v številnih barvnih različkih. Čisti CaF_2 je brezbarven, do obarvanja pa lahko pride zaradi napak v njegovi kristalni strukturi (ALTHAUS, 1977; DEER ET AL., 1992). Med segrevanjem kristalov fluorita se kristalna struktura uredi in kot posledica se kristali fluorita razbarvajo (NASSAU, 1980). Do urejanja defektov in tako do razbarvanja lahko pride že, če so kristali dalj časa izpostavljeni sončni svetlobi. Vijolična obarvanost kristalov fluorita je običajno posledica oblikovanja barvnega centra v kristalu, ki nastane ko elektron zasede mesto fluorovega iona (ALTHAUS, 1977; NASSAU, 1978 in 1980). Takšen barvni center v fluoritu, ki povzroči vijolično obarvanost kristalov fluorita se imenuje F-center. Do deficita fluorovih ionov lahko pride pri rasti



Slika 4. a) Vijolični kristal fluorita prerašča oksidiran kristal antimonita. SEM posnetek, odbiti elektroni. b) Proti površini fluorita so kristali antimonita oksidirani v romeit. Polirana površina, SEM posnetek, odbiti elektroni.

Figure 4. a) Oxidised stibnite crystal is overgrown with a purple fluorite crystal. SEM image, backscattered electrons. b) When approaching the surface stibnite crystals are oxidised into mineral romeite. Polished surface, SEM image, backscattered electrons.



kristalov v prisotnosti prebitnega kalcija, poleg tega pa tudi pri izpostavljanju kristala visoko energijskemu obsevanju, ali pri uporabi električnega polja (NASSAU, 1980). Nastanek barvnih centrov, ki povzročajo obarvanje kristalov fluorita v modrih in zelenih odtenkih pa naj bi bila pretežno povezana z vgradnjo elementov redkih zemelj, ki se večinoma pojavljajo v trovalentni obliki in nadomeščajo Ca^{2+} ione, naboj pa se izravna tako, da se dva elektrona preselita v eno anionsko vrzel (ALTHAUS, 1977).

Kristali fluorita se na blegoških nahajališčih pojavljajo v dveh barvnih različnih in sicer kot vijoličen in zelen fluorit (slika 7). Poleg teh najdemo tudi bele prosojne kristale fluorita. Prozorni ploskovno bogati kristali fluorita, ki so lahko šibko obarvani v rožnatih, modrikastih ali svetlo zelenih odtenkih, se običajno pojavljajo v manjših zaprtih razpokah skupaj s kristali kremenca (brezbarvni kristali fluorita), lahko pa jih najdemo tudi med/na vijoličnih kristalih fluorita (šibko obarvani kristali). Kristali pri dnevni svetlobi kažejo bolj intenzivno obarvanost kot pri umetni svetlobi.

Morfologija kristalov fluorita

Različne kristalne ploskve imajo zaradi različne kemijske vezi in sestave različno prosto površinsko energijo, in zato tudi različno hitrost rasti pri določenih pogojih. Različna hitrost rasti posameznih kristalografskih ploskev tako neposredno vpliva na končno obliko kristala (HOCHHELLA IN WHITE, 1990). Če se, pri danih razmerah, kubični kristal preferenčno gradi po ploskvah oktaedra, zelo malo materiala pa se odlaga na ploskve kocke, je rezultat kockast kristal. Hitro rastoče ploskve tako dobesedno izginejo in jih zato redkeje opazimo. Počasi rastoče, nižje energetske ploskve, ki imajo v splošnem nižje Millerjeve indekse so zato izrazitejše od hitreje rastočih ploskev (BORCHARDT-OTT, 1995). Raznolikost ploskev je torej odvisna od hitrosti rasti kristalov. Pri manj nasičenih raztopinah je raznolikost večja, ker je hitrost rasti kristalov manjša, pri bolj nasičenih raztopinah pa bi pri rasti kristalov lahko prišlo do pojava, ko hitro rastoče ploskve na robovih in ogliščih prerastejo same sebe in tako izginejo, počasi

Slika 5. Perimorfoza kremenca po kristalih antimonita. V procesu oksidacije so se kristali antimonita raztopili in izlužili, kremenova skorja pa je ostala. Velikost vzorca 3 cm. Zbirka G. Tomc.

Figure 5. Quartz crystals forming a perimorph after stibnite crystals. Stibnite crystals were dissolved and leached during the process of oxidation, however the quartz cover remained. Specimen size is 3 cm. G. Tomc collection.

Slika 6. Kristali svetlorjavega antimonovega oksida valentinita. Velikost skupka je 1 cm. Zbirka A. Rečnik.

Figure 6. Light-brown valentinite (stibnite oxide) crystals. Diameter of crystals is 1 cm. A. Rečnik collection.

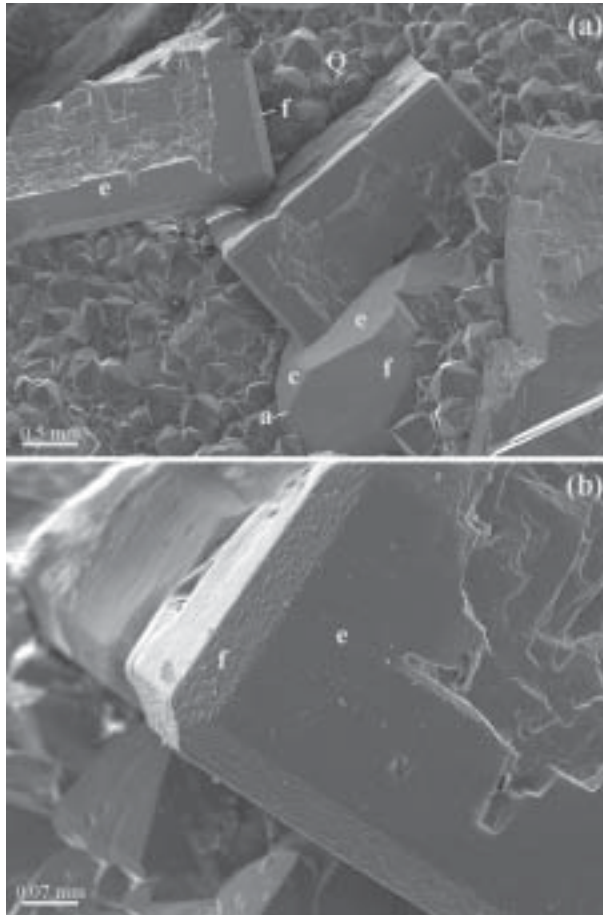
Slika 7. Zeleni kristali fluorita s ploskvami kocke {100}. V notranjosti so vidni vijolični kristali fluorita, ki imajo po robovih kremenove prevleke. Velikost kristalov je 1,5 cm. Zbirka A. Rečnik.

Figure 7. Green-coloured fluorite crystals with developed cube faces. The purple crystals whose edges are covered with quartz coatings are visible in the interior of green crystals. The largest crystal is 1.5 cm on edge. A. Rečnik collection.

rastoče ploskve pa s svojo rastjo nadaljujejo (KLEIN IN HURLBUT, 1985; HOCELLA IN WHITE, 1990).

Kristali vijoličnega fluorita se na blegoških nahajališčih pojavljajo v votlinicah

okremenjenih dolomitov. Vijolično obarvani kristali nastopajo pretežno v obliki kocke, redkeje pa na njih poleg ploskev kocke opazimo še ploskve rombododekaedra. Pojav rombododekaedra na njih in odsotnost teh

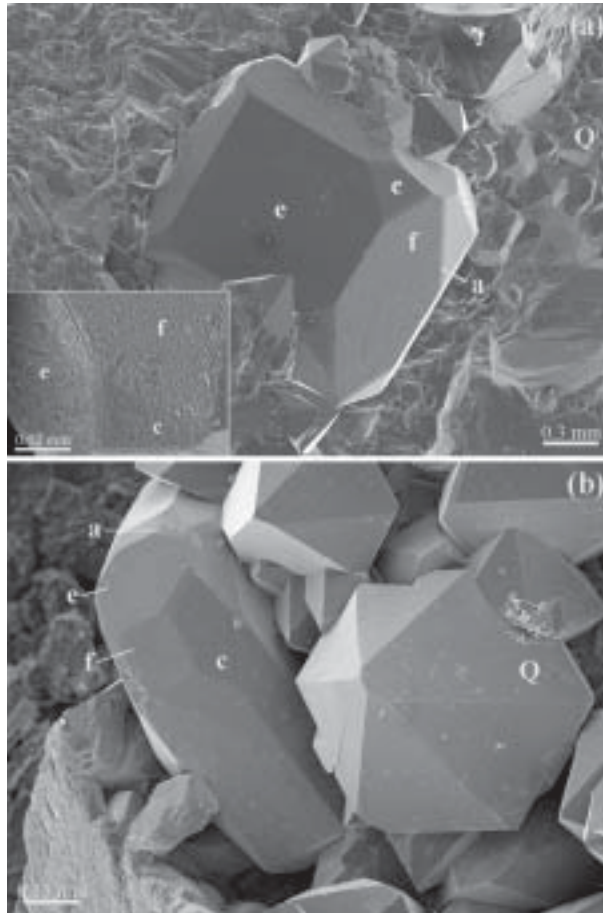


Slika 8. a) Skeletna kristala fluorita z razvitimi ploskvami kocke $e \{100\}$ in rombododekaedra $f \{110\}$. Sredina spodaj kristal fluorita s ploskvami kocke $e \{100\}$, rombododekaedra $f \{110\}$, tetragontrioктаedra $c \{311\}$ in heksakisoktaedra $a \{421\}$. Okolico sestavljajo kristali kremena (Q). SEM posnetek, sekundarni elektroni. b) Kristal fluorita z razvitimi ploskvami kocke $e \{100\}$ in rombododekaedra $f \{110\}$. Nazorno je vidna skeletna rast kristala in izrazita hrapavost ploskev rombododekaedra. SEM posnetek, sekundarni elektroni.

Figure 8. a) Cube $e \{100\}$ and dodecahedron $f \{110\}$ faces developed on skeletal fluorite crystals. Fluorite crystal with cube $e \{100\}$, dodecahedral $f \{110\}$, tetragon-trioctahedral $c \{311\}$ and hexoctahedral $a \{421\}$ faces, see bottom. Quartz crystals (Q) forming the surrounding. SEM image, secondary electrons. b) Fluorite crystals with developed cube $e \{100\}$ and dodecahedral $f \{110\}$ faces. Skeletal growth of the crystal and rough surfaces of dodecahedral faces is evident on the SEM image. SEM image, secondary electrons.

ploskev na drugih kristalih vijolične barve je lahko povezan s spremembo v temperaturi in pH raztopine (KIRYANOVA IN GLIKIN, 1999).

Velikost vijoličnih kristalov fluorita na Blegošu redko presega 2 cm. Le redki kristali so izrazito temno vijolični in nepresevni. Pri



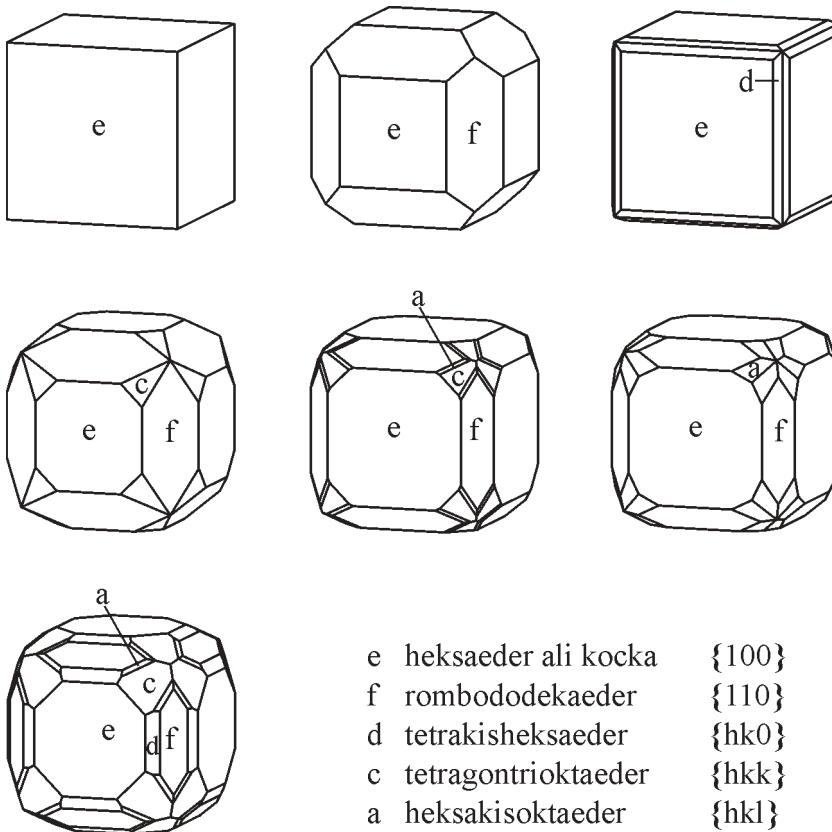
Slika 9. a) Kristal fluorita z razvitimi ploskvami kocke $e \{100\}$, rombododekaedra $f \{110\}$, tetragontrioктаedra $c \{311\}$ in heksakisoktaedra $a \{421\}$. V okolici so kristali kremen (Q). SEM posnetek, sekundarni elektroni. Levo spodaj oblika površin ploskev kocke $e \{100\}$, rombododekaedra $f \{110\}$ in tetragontrioктаedra $c \{311\}$ kažejo na njihovo različno rast. SEM posnetek, sekundarni elektroni. b) Kristal fluorita s ploskvami kocke $e \{100\}$, rombododekaedra $f \{110\}$, tetragontrioктаedra $c \{311\}$ in heksakisoktaedra $a \{421\}$. Okolico sestavljajo kristali kremen (Q). SEM posnetek, sekundarni elektroni.

Figure 9. a) Fluorite crystals with developed cube $e \{100\}$, dodecahedral $f \{110\}$, tetragontrioctahedral $c \{311\}$ and hexoctahedral $a \{421\}$ faces. In the surrounding there are quartz crystals (Q). SEM image, secondary electrons. Different growth conditions of cube $e \{100\}$, dodecahedral $f \{110\}$ and tetragon-trioctahedral $c \{311\}$ faces is recognised by the surface of faces, see left bottom. SEM image, secondary electrons. b) Fluorite crystals with developed cube $e \{100\}$, dodecahedral $f \{110\}$, tetragon-trioctahedral $c \{311\}$ and hexoctahedral $a \{421\}$ faces. Quartz crystals (Q) in the surrounding. SEM image, secondary electrons.

vijoličnem različku pogosto opazimo skeletne kristale z nepopolno razvitimi ploskvami kocke. Pri takšnih kristalih je rob lepo razvit, ploskve kocke pa so proti sredini izrazito vdrte (slika 8a). Razlog nastanka tako imenovanih skeletnih kristalov je hitra rast iz zelo koncentriranih/prenasičenih raztopin. Ker ploskve kocke nastajajo kot zadnje, lahko pri zelo hitri rasti ostanejo nerazvite. Na hitro rast iz prenasičenih raztopin kaže tudi motnost ploskev hitreje rastočega rombododekaedra, medtem ko imajo počasi rastoče ploskve kocke gladke površine (slika

8b). Pri nekaterih vijoličnih kristalih z razvitimi ploskvami kocke so v notranjih conah še dobro vidne oblike rombskega dodekaedra, ki so kasneje zaradi hitrejše rasti kristala izginile. Vijolični kristali so pogosto conarno obarvani vzporedno s ploskvami kocke.

Na blegoških nahajališčih so največji zeleni kristali fluorita, ki se pojavljajo v rumenozelenem in sivozelenem odtenku in lahko merijo do 4 cm. Na zelenih kristalih fluorita opazimo le ploskve kocke. Zeleni



Slika 10. Oblike kristalov fluorita najdenih na blegoških nahajališčih (slike narisane z računalniškim programom SHAPE).

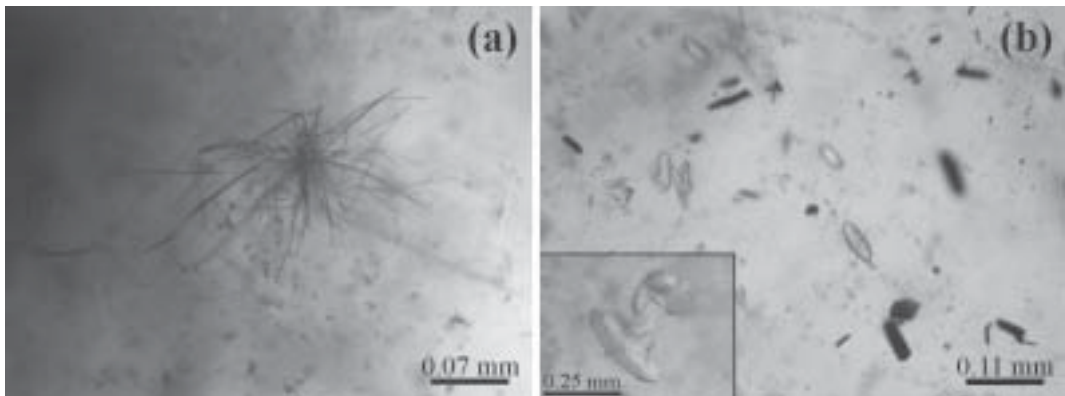
Figure 10. Fluorite crystal forms found in the Blegoš area. (Crystals are illustrated using the SHAPE program).

kristali so podobno kot vijolični rastli iz visoko nasičenih raztopin, na spremenljive pogoje med rastjo pa kaže njihova conarna obarvanost, ki je dosti manj izrazita kot pri vijolično obarvanem različku. Tako pri vijoličnih, kot tudi pri zeleno obarvanih kristalih je na ploskvah kristalov do določene mere izražena stopničasta rast.

Poleg preprostih kockastih kristalov opazamo manjše ploskovno bogate brezbarvne ali šibko obarvane kristale (slika 9), ki ne presegajo velikosti 1 cm. Glede na njihovo pojavljanje lahko rečemo, da so nastajali v celotnem obdobju kristalizacije fluorita. Na teh kristalih smo določili ploskve kocke $\{100\}$, rombododekaedra $\{110\}$, tetragontrioктаedra $\{hkk\}$, tetrakisheksaedra $\{hk0\}$ in heksakisoktaedra $\{hkl\}$. Pri kristalih so najpogosteje opažene naslednje kombinacije ploskev (slika 10): $\{100\}$ in $\{110\}$; $\{100\}$ in $\{310\}$; $\{100\}$, $\{110\}$, in $\{311\}$; $\{100\}$, $\{110\}$, $\{311\}$ in $\{421\}$; $\{100\}$, $\{110\}$ in $\{421\}$; $\{100\}$, $\{110\}$, $\{210\}$, $\{311\}$ in $\{421\}$.

Trdni vključki v kristalih fluorita

Kot prvi med vsemi različki fluorita je na blegoških nahajališčih kristaliziral vijolični fluorit. Ponekod so spodnji deli tega fluorita pretrti, vmes se pojavljajo nepovezane plasti kremenovih kristalov (slika 3b). V vijoličnem fluoritu se le v posameznih zrnih pojavljajo vključki zrn karbonatov in kremenca. Karbonatna zrna z romboederskimi preseki pripadajo dolomitu (slika 2b), kremenova zrna so podolgovata. Zrna obeh mineralov so usmerjena vzporedno z rastjo kristala in se medsebojno ne prepletajo ali dotikajo. Vključke karbonatnih zrn smo opazili le v vzorcih kristalov fluorita iz kamnoloma pri vasi Potok. Poleg teh smo v kristalih fluorita vijolične in zelene barve pod optičnim mikroskopom opazili lasasta zrna črnega neprozornega minerala (slika 11a). Z EDS analizo smo ugotovili da vključki pripadajo kovinskemu mineralu halkostibitu. Vijolične kristale fluorita pogosto prekrivajo posamični kristali kremenca ali pa se kristali



Slika 11. a) Lasasti kristali halkostibita v vijoličnem fluoritu. Presevna svetloba, vzporedna nikola. b) Zrna kremenca (svetla) in antimonita (temna) v zelenem fluoritu. Presevna svetloba, vzporedna nikola.

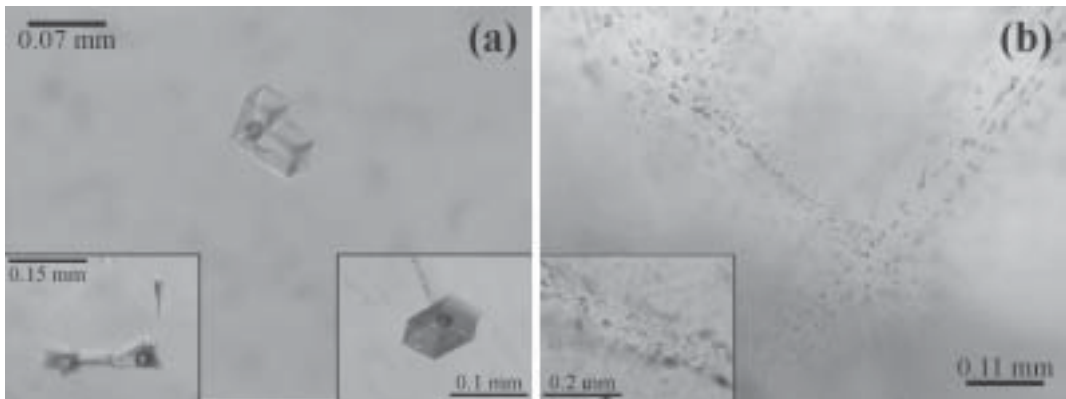
Figure 11. a) Sprays of chalcostibite crystals in purple-coloured fluorite. Transmitted polarized light, parallel nicols. b) Stibnite (dark-coloured grains) and quartz (light-coloured grains) inclusions in green-coloured fluorite. Transmitted polarized light, parallel nicols.

kremena pojavljajo v obliki pasov oz. prekrivajo celotno površino kristalov. Tej fazi sledi postopen prehod vijoličnega fluorita v zelen fluorit. Zeleni kristali fluorita rastejo na vijoličnih kristalih fluorita pri čemer lahko tudi preko relativno debelih kremenovih prevlek ohranijo orientacijo spodaj ležečega vijoličnega kristala. Če so zeleni kristali dovolj presevni, lahko vijolične kristale s prevlekami kremenovih kristalov v njihovi notranjosti vidimo s prostim očesom (slika 7). Poredko so tudi zeleni kristali prekriti s tankimi prevlekami kremenena. V zelenih kristalih fluorita lahko s prostim očesom opazimo prisotnost nepresevnih vključkov, katerih EDS analiza kaže na mineral antimonit. Paličasta zrna antimonita in številna pravilna podolgovata zrna kremenena so pogosto skoncentrirana v pasovih, ki so ali vzporedni barvnim conam ali pa so zrna postavljena pod različnimi koti, kar lahko

kaže da so kristali kremenena in antimonita precipitali iz prenasitčenih raztopin in se posedli po kristalih fluorita (slika 11b).

Tekočinski vključki v kristalih fluorita

Tekočinski vključki so manjše količine raztopine, ki so se med rastjo kristala ujele v kristal. Med primarne tekočinske vključke uvrščamo zajetja raztopine v kristal gostitelj v času njegove rasti in so običajno nanizani paralelno s conami rasti kristala. Sekundarni tekočinski vključki pa nastanejo v primeru celjenja razpok v kristalih, ki so nastale po tem ko je bil kristal že formiran, pri čemer raztopina v teh vključkih ni v povezavi z raztopino iz katere je mineral kristalil (ROEDDER, 1984; SHEPHERD ET AL., 1985). S tekočinskimi vključki lahko v povezavi z drugimi metodami ugotavljamo razmere v času rasti kristalov.



Slika 12. a) Primarni dvofazni tekočinski vključek, bogat s tekočo fazo (sredina, desno spodaj). Opazimo tudi primarne dvofazne tekočinske vključke z negativno obliko kocke, ki je nepopolno razvita (levo spodaj). Presevna svetloba, vzporedna nikola. b) Sekundarni tekočinski vključki sledijo razkolnim razpokam po ploskvi $\{111\}$. Presevna svetloba, vzporedna nikola.
Figure 12. a) Primary two-phase liquid-rich fluid inclusions (middle, right corner). In the left corner there is an imperfectly-formed primary two-phase fluid inclusion with negative cubic-crystal shape. Transmitted polarized light, parallel nicols. b) Secondary fluid inclusions lined along octahedral fractures. Transmitted polarized light, parallel nicols.

Tekočinski vključki so v kristalih fluorita iz blegoških nahajališč precej pogostejši kot trdni vključki. Primarni tekočinski vključki (slika 12a) so v kristalih razporejeni vzdolž barvnih con, torej vzporedno s ploskvami kocke, medtem ko sekundarni tekočinski vključki (slika 12b) v večji meri sledijo razkolnim razpokam, ki so v fluoritu vzporedne s ploskvijo oktaedra. Primarni in sekundarni vključki so dvofazni in bogati s tekočo fazo $\approx 80\%$. Primarni vključki kažejo negativne oblike kocke. Vključki so pravokotnih oblik, so stopničasto ali razpotegnjeno rastle, in imajo daljšo stranico orientirano vzporedno ali pravokotno na ploskev cone rasti. Manjkajoči deli vključka so najverjetneje izginili zaradi procesov med samo rastjo kristala (slika 12a). Vključki se lahko zaključijo tudi z bolj ali manj dolgim repom, razpotegnjenim v smeri cone rasti. Vzrok za takšen zaključek vključka ni znan, pojav pa omenjajo tudi drugi avtorji (ROGERS, 1978).

Primarni dvofazni tekočinski vključki so v vijoličnih kristalih fluorita z Blegoša redkejši, precej bolj pa so zastopani v zunanjih conah zeleno obarvanih kristalov fluorita, kar je verjetno posledica še hitrejše in zato nepravilne rasti kristalov. Temperatura homogenizacije primarnih dvofaznih tekočinskih vključkov (ŠROT, 2000; ŠROT ET AL., 2001; MIRTIČ ET AL., 2001), bogatih s tekočo fazo v vijolično obarvanih kristalih z razvitimi ploskvami kocke in rombododekaedra je med $172\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura homogenizacije primarnih dvofaznih tekočinskih vključkov v zeleno obarvanih kristalih fluorita z razvitimi ploskvami kocke pa je nižja in sicer med $95\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$, kar kaže da se je hidrotermalna raztopina v času med kristalizacijo vijoličnih in zeleno obarvanih kristalov ohladila.

Temperatura homogenizacije je običajno najnižja vrednost temperature nastanka kristala. Ta temperatura sicer ne dokazuje temperature kristalizacije minerala, ki vsebuje merjeni vključek, saj bi bilo potrebno zaradi stisljivosti tekočine dodati še popravek zaradi povišanega tlaka (ROEDDER, 1984). Glede na znane geološke razmere v nahajališču pa lahko sklepamo, da so kristali nastajali na stiku meteornih in hidrotermalnih raztopin. Zato je bil tlak le malo povišan in so popravki temperature verjetno minimalni.

Kemična sestava fluorita in prikamnine

Analize elementov redkih zemelj so učinkovita rešitev za ugotavljanje izvora kamnin. Elementi redkih zemelj (REE) pogosto nadomeščajo elemente v hidrotermalno nastalih mineralih. Že zgodnje raziskave na mnogih nahajališčih fluorita so pokazale, da porazdelitev REE lahko služi kot geokemijski indikator geneze fluorita (SCHNEIDER ET AL., 1975). Porazdelitev REE v večji meri kaže na procese, ki so vplivali na sestavo raztopine iz katere je fluorit kristalil. Kristalno kemijske značilnosti ki temeljijo na relativni razliki v ionskih radijih in naboju pomembnejših velikih kationov v strukturi fluorita in nadomeščajočih redkih zemelj pogojujejo vsebnost in razmerje redkih zemelj (ARMBRUSTER ET AL., 1996).

Preliminarne geokemična analize (dostopne pri avtorjih) kažejo, da je vsebnost REE v mineralih fluorita v povprečju desetkrat večja kot v prikamnini. To dejansko kaže na kristalizacijo fluorita iz raztopin relativno obogatenih z REE. Izvor REE najbrž ne predstavljajo okolne kamnine pač pa hidrotermalne raztopine. V obeh različnih fluoritov in v prikamnini se kaže povišana

vsebnost lahkih elementov redkih zemelj v primerjavi s težkimi elementi redkih zemelj. V obeh vzorcih fluoritov je negativna Eu anomalija. Eu lahko obstaja v +II in +III oksidacijskih stanjih. V primeru nizkega parcialnega tlaka kisika pride do redukcije Eu^{3+} v Eu^{2+} , ki ima večji radij in lahko nadomešča Ca^{2+} v strukturi fluorita (ARMBRUSTER ET AL., 1996; HENDERSON, 1996). Negativna Eu anomalija v splošnem kaže na redukcijske pogoje med kristalizacijo fluorita. V zgodnji fazi nastanka fluorita lahko pride do odstranitve REE z večjimi ionskimi radiji in manj stabilnimi fluoridnimi kompleksi in tako do odstranitve Eu^{2+} (ARMBRUSTER ET AL., 1996). Vijolično obarvani kristali fluorita in prikamnina z blegoških nahajališč kažejo pozitivno Pr anomalijo, medtem ko pri zeleno obarvanih ta anomalija ni bila opažena. Vsebnost Pr v vijoličnih fluoritih je za velikostni razred višja kot v prikamnini zato lahko sklepamo, da prikamnina ni bila izvor Pr. Vzrok za povišano vsebnost Pr ni znan. Pozitivna Pr anomalija v vijoličnem fluoritu, ki je kristalil pri višji temperaturi bi lahko kazala na kasnejše mešanje in razredčenje hidrotermalnih raztopin z meteorsko vodo iz katerih je pri nižjih temperaturah kasneje kristalil zeleno obarvani fluorit. Razmeje Tb/Ca-Tb/La lahko v fluoritu služi kot kriterij za določevanje geneze minerala (SCHNEIDER ET AL., 1975; MÖLLER ET AL., 1976). Za blegoške fluorite lahko glede na razmerje Tb/Ca-Tb/La potrdimo hidrotermalni nastanek.

RAZPRAVA IN SKLEPI

S preiskavami vzorcev iz blegoških nahajališč smo poleg fluorita določili še dolomit, apatit, kalcit, antimonit, halkostibit,

valentinit, romeit in pirit. Dolomit, kalcit in apatit smo opazili le v kamnolomu v vasi Potok kjer kristale dolomita obraščajo zrna fluorita, kot zadnji pa je kristalil kalcit, ki že delno nadomešča dolomit in fluorit. Na pobočjih Osojnika je fluorit kristaliziral v votlinah pretprtih kamnin na kontaktu glavnega dolomita in vulkanoklastičnih kamnin. Kamnine so najprej okremenjene, temu sledi kristalizacija antimonita in nato fluorita vijolične barve ter minerala halkostibita, ki je prisoten kot vključek v vijoličnem fluoritu. Pri ponovni fazi okremenitve so kristali kremenca oblikovali različno debele prevleke na kristalih fluorita. Temu sledi postopen prehod v fluorit zelene barve. Kasneje je prišlo še do oksidacije antimonita in do nastanka valentinita in romeita. Vijolični kristali so rastle hitro in iz nasičenih raztopin, na kar kažejo skeletni kristali in tudi motne ploskve rombo-dodekaedra. Pojav rombo-dodekaedrskih ploskev v notranjih conah vijoličnih kristalov kaže na počasnejšo rast v začetni fazi (razredčene raztopine), kasneje pa prevladajo ploskve kocke, ali pride celo do pojava skeletnih oblik, kar kaže na hitrejšo rast v zaključni fazi rasti vijoličnih kristalov (prenasičene raztopine). Podobno kot vijolični, so tudi zeleni kristali, ki se pojavljajo le v obliki kocke, rastle iz relativno nasičenih raztopin. Glede na njuno zaporedje pojavljanja in temperaturo homogenizacije lahko ugotovimo, da je vijolični različek kristaliziral prej in pri višji temperaturi kot zeleni različek. Pojavljanje oblik kristalnih ploskev v odvisnosti od temperature nastanka sovпада z literaturnimi podatki (LEDDER, 1979; GLIKIN, 1981; NIKOLOV 1993; KIRYANOVA IN GLIKIN, 1999) in sicer je pri nižjih temperaturah obstojna oblika kocka, z višanjem temperature pa prihaja bolj do

izraza oblika rombododekaedra. Conarna obarvanost pri vijoličnih in manj izrazito pri zelenih kristalih je posledica spremenljivih geoloških razmer v času rasti. Zato domnevamo, da je prihajalo do mešanja raztopin z različno sestavo in temperaturo. Različna intenzivnost obarvanja vijoličnih pasov bi lahko kazala na različno hitrost rasti ali tudi na različno količino prebitnega kalcija v raztopini. Pojav brezbarvnih in šibko obarvanih ploskovno bogatih kristalov bi lahko bil povezan z mešanjem nasičenih hidrotermalnih raztopin z meteorsko vodo oz. z manj koncentriranimi raztopinami. Ker se ploskovno bogati prozorni kristali pogosto pojavljajo v zaprtih votlinah, bi lahko pričakovali, da so raztopine iz katerih so kristalili difundirale v notranjost, kar je omogočilo počasno rast kristalov. Nekoliko bolj obarvani, ploskovno bogati kristali, ki se pojavljajo na površinah obstoječih kockastih kristalov fluorita pa so lahko nastali tudi s kristalizacijo iz raztopin, ki so raztapljale že obstoječe kristale fluorita. Dokaz za raztapljanje so kremenove perimorfoze po fluoritu, ki jih najdemo v nekaterih delih nahajališča. Menimo, da so ploskovno bogati kristali rastle v celotnem obdobju kristalizacije fluorita, vendar iz precej bolj osiromašenih oz. razredčenih raztopin kot vijolični in zeleni kristali fluorita. Zaradi svoje relativno počasnejše rasti imajo ti kristali posledično bolj bogato morfologijo.

SUMMARY

The fluorite mineralization in the Mt. Blegoš area with an emphasis on the correlation between crystal morphology and the homogenization temperature of fluid inclusions found in fluorite crystals is described. The fluorite crystals from the Blegoš deposit can be purple, green or transparent. Cube, dodecahedron, tetrahexahedron, tetragon-trioctahedron and hexoctahedron faces were discovered on the fluorite crystals. Cube faces occasionally truncated by dodecahedral faces are the most common combination on the fluorite crystals from the Blegoš deposit. The variety of face combinations is above all typical for the transparent variety of fluorite crystals from this locality, however these crystals occur much more seldom than the purple- and green-coloured varieties. The homogenization temperature measurements on primary fluid inclusions in fluorite crystals show that the temperature of homogenization in the purple-coloured fluorite with developed cube and dodecahedral faces was found to be between 172 and 200 °C, whereas in the green-coloured crystals with developed cube faces the temperature drops to 95-100 °C. Measured homogenization temperatures indicate that the crystal shape correlates with the temperature of the crystallization which is also in accordance with other authors. Regarding to the sequence of fluorite crystals and the homogenization temperature of primary fluid inclusions we can conclude that the purple fluorite from the Blegoš deposit crystallized first, and later, at lower temperatures crystallized the green-coloured fluorite.

LITERATURA

- ALTHAUS, E. (1977): Farben aus Fehlern. *Lapis*. 2, pp. 8-9.
- ARMBRUSTER, TH., KOHLER, TH., MEISEL, TH., NÄGLER, TH. F., GÖTZINGER, M. A. & STALDER, H. A. (1996): The zeolite, fluorite, quartz assemblage of the fissures at Gibelsbach, Fiesch (Valais, Switzerland): crystal chemistry, REE patterns, and genetic speculations. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 1996: 76, 131-146.
- BORCHARDT-OTT, W. (1995): Crystallography, *Springer, Münster*, 307 p.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. IN ZUSSMAN, J. (1992): An introduction to the rock-forming minerals, *Longman Scientific & Technical, Essex*, 696 p.
- EVANS, A. M. (1993): Ore geology and industrial minerals, *Blackwell Scientific Publications, Oxford*, 389 p.
- Geodetska uprava Republike Slovenije, Temeljni topografski načrt, Bohinjska Bistrica – 25, *Ljubljana*, 1971
- GLIKIN, A. E. (1981): Effect of flux components on CaF₂ crystal habit. *Journal of Crystal Growth*. 52, pp. 98-103.
- HENDERSON, P. (1996): The rare earth elements: introduction and review. *Rare earth mineral chemistry, origin and ore deposits, The mineralogical society series 7*, pp. 1-19.
- HOCELLA, JR. M. F. IN WHITE, A. F. (1990): Mineral-water interface geochemistry. *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington*, 603 p.
- KLEIN, C. IN HURLBUT, C. S. (1985): Manual of mineralogy, *John Wiley & Sons, New York*, 596 p.
- KIRYANOVA, E. V. IN GLIKIN, A. E. (1999): The laws of fluorite and calcite habit formation in terms of the morpho-genetic structural-chemical concept. *Journal of Crystal Growth*. 198/199, pp. 697-703
- LEEDER, O. (1979): Fluorit, *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig*, 1979, 266 p.
- MIRTIČ, B., ŠROT, V. IN REČNIK, A. (2001): Characterization of Fluorite crystals from Blegoš deposit (Slovenia). *International Conference »Crystallogenesi and Mineralogy«, Sankt Petersburg*, pp. 255-256.
- MÖLLER, P., PAREKH, P. P. IN SCHNEIDER, H.-J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis. *Mineralium Deposita*: 11, pp. 111-116.
- MEDEN, A., REČNIK, A. IN KAUČIČ, V. (1993): Rietveld analysis of natural antimony oxide (Sb_(1-x)O_x, 0.65 < x < 0.70) related to synthetic Sb₆O₁₃ and mineral stibiconite (Sb₃O₆OH). *Material science forum*: 133/136, pp. 709-714.
- NASSAU, K. (1978): The origin of color in minerals. *American Mineralogist*: 63, pp. 219-229.
- NASSAU, K. (1980): The causes of color. *Scientific American*: 243, pp. 106-123.
- NIKOLOV, I. K. (1993): Mineralogija, *Izdateljstvo "Tehnika", Sofija*, 734 p.
- PLACER, L. IN ČAR, J., Zgradba Blegoša med Notranjimi in Zunanjimi Dinaridi. *Geologija*: 40, pp. 305-323.
- RAMOVŠ, A. IN LAMOVŠEK, S. (1991): O fluoritu in njegovih najdiščih v Selški dolini. *Proteus*: 54, pp. 18-24.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid inclusions, *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Blacksburg*, 644 p.
- ROGERS, P. J. (1978): Fluid inclusion studies on fluorite from the Askrigg Block. *Transactions Inst. Mining & Metall (Sect. B: Applied Earth Science)*: pp. 125-131.
- SCHNEIDER, H.-J., MÖLLER, P., PAREKH, P. P. (1975): Rare earth elements distribution in fluorites and carbonate sediments of the east-alpine mid-triassic sequences in the Nördliche Kalkalpen. *Mineralium Deposita*: 10, pp. 330-344.
- SHEPHERD, T. J., RANKIN, A. H. IN ALDERTON, D. H. M. (1985): A practical guide to fluid inclusions studies, *Blackie, New York*, 239 p.
- ŠROT, V. (2000): Značilnosti fluorita v okolici Blegoša, *Diplomsko delo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana*, 101 p.
- ŠROT, V., MIRTIČ, B., REČNIK, A. IN JERŠEK, M. (2001): Correlation between the temperature of homogenization of liquid inclusions in fluorite crystals and crystal shape. *J. conf. abstr. (European Union of Geosciences XI)*: 6 (1), p. 544.

- TOMC, G. IN REČNIK, A. (1992): Fluorit - speči zaklad izpod Blegoša, *Škofja Loka*, 20 p.
- ŽORŽ, M., REČNIK, S., MIKUŽ, V., VIDRIH, R., KOBLER, G. (1992): Antimonovo orudenje v Selški dolini. *Proteus*: 55, pp. 22-27.
- ŽORŽ, M. IN REČNIK, A. (1998): Kremen in njegovi pojavi v Sloveniji, *Galerija Avsenik, Ljubljana*, 63 p.