

## Vein minerals from pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex

Skały Kompleksu Hatrurim są rozpowszechnione w obrębie doliny ryftowej Morza Martwego na terenie Izraela, Palestyny i Jordanii. Reprezentowane są głównie przez wysokotemperaturowe skały pirometamorficzne oraz produkty ich niskotemperaturowych przemian (Gross 1977; Geller et al. 2012; Novikov et al. 2013), którym towarzyszy hydrotermalna mineralizacja wypełniająca żyły, szczeliny, pustki i pęknięcia. Często pomijana lub tylko powierzchownie opisywana w publikacjach mineralizacja żyłowa stała się głównym tematem poniższej dysertacji, a jej autor jako główny cel przyjął charakterystykę minerałów wtórnych, ze szczególnym uwzględnieniem faz zawierających Cr.

W celu osiągnięcia postawionego celu w trakcie prac terenowych zebrane zostały próbki skał pirometamorficznych zawierające minerały żyłowe, które następnie zostały poddane szczegółowym analizom z wykorzystaniem najnowocześniejszych metod badawczych i dostępnej aparatury. Do najważniejszych metod warto zaliczyć: mikroskopię skaningową (wstępne określenie skład chemicznego, morfologii kryształów i charakterystyka asocjacji mineralnych), spektroskopię Ramanowską i podczerwień (określenie wstępnych informacji strukturalnych, obserwacja podstawień izomorficznych i pozyskanie widm faz mineralnych), dyfrakcję na monokryształach (udokładnienie struktur minerałów).

W wyniku przeprowadzonych badań w skałach pirometamorficznych kompleksu Daba-Siwaqa w Jordanii odkryto nowy minerał – siwaqait  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , który jest Cr-analogiem ettryngitu. Minerał ten występuje w żyłkach i pustkach w obrębie marmurów spurrytowych i tworzy wydłużone, heksagonalne kryształy o długości do 250  $\mu\text{m}$ , które są bardzo rzadko spotykane, a ich cechą charakterystyczną jest intensywny, kanarkowo-żółty kolor. Siwaqait krystalizuje w układzie trygonalnym, a jego parametry komórki elementarnej są następujące:  $a = 11.3640(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.4485(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 2398.78(9) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ . Minerał ten jest izostrukuralny z ettryngitem, dlatego też ich struktury są bardzo podobne. Różnią się jednak typem obsadzeniem pozycji anionowych, które w siwaqaicie zajmowane są przez  $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{SeO}_4)^{2-}$  i  $(\text{SO}_3)^{2-}$  lub molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ , a w ettryngicie tylko przez  $(\text{SO}_4)^{2-}$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Podstawienie tych pozycji przez większą ilość pierwiastków zostało potwierdzone przez badania składu chemicznego, jak również badania spektroskopowe. W oparciu o znane warunki krystalizacji faz syntetycznych podobnych do minerałów grupy

ettryngitu oraz asocjację mineralną próbki holotypowej, temperatura krystalizacji siwaqaitu została określona na około 70-80°C.

Bentoryt to kolejny minerał z grupy ettryngitu, który do tej pory został znaleziony tylko w skałach Kompleksu Hatrurim. Po raz pierwszy uzyskano dane strukturalne dla monokryształu, gdyż ze względu na restrykcyjne warunki w jakich ten minerał jest stabilny do tej pory nie znaleziono dobrej jakości kryształów. Badania strukturalne na monokryształach wykazały, że on również jest izostrukтурalny z ettryngitem, a różnica ma związek z obsadzeniem pozycji oktaedrycznej przez jony  $\text{Cr}^{3+}$ . Analizy spektroskopowe ewidentnie wskazują na różnice w widmie Ramanowskim bentorytu i ettryngitu, a obecność niektórych pasm np. w okolicach  $537\text{cm}^{-1}$  i  $757\text{cm}^{-1}$ , związanych z drganiami symetrycznymi rozciągającymi i deformacyjnymi Cr-OH, może posłużyć do ich rozróżnienia. Wysokotemperaturowe badania strukturalne in situ przeprowadzone na kryształach bentorytu wskazują, że ich pierwsze oznaki dekompozycji mają miejsce już w temperaturze około 45°C, a produktem dehydroksylacji jest faza zbliżona do metaettryngitu.

W skałach pirometamorficznych stwierdzono także obecność roztworu stałego baryt-hashemit. Dla hashemitu po raz pierwszy uzyskano widmo Ramanowskie i przeprowadzono jego interpretację. Ponadto, w wyniku wzajemnego podstawiania S i Cr w strukturach tych minerałów zaobserwowano przesuwanie się pasm na widmie Ramanowskim. Badania strukturalne wykazały, że obsadzenie pozycji tetraedrycznej przez dwa różne pierwiastki wpływa nie tylko na długość wiązań między-atomowych czy parametry objętościowe, ale prowadzi przede wszystkim do zniekształcenia tetraedru. Ze względu na możliwość unieruchomienia szkodliwych jonów  $\text{Cr}^{6+}$  w strukturze barytu, która może następować bezpośrednio, bez redukcji stopnia utlenienia, minerały tego szeregu mogą w przyszłości być wykorzystywane jako matryce do ich inkorporacji ze środowiska.

Występowanie niebieskich kryształów afwillitu, które tworzą charakterystyczne sferyczne agregaty zostało odnotowane po raz pierwszy również w skałach Kompleksu Hatrurim. Wykonano szereg badań, aby dowiedzieć się co wpływa na takie zabarwienie kryształów. Badania składu chemicznego potwierdziły homogeniczność tej fazy, analizy strukturalne nie wykazały znaczących zmian w odniesieniu do danych już wcześniej publikowanych. Pomiar spektroskopowy wykonano zarówno dla próbki naturalnej, jak i grzanej (250°C), aby sprawdzić wpływ temperatury na molekule wody i grupy hydroksylowe w strukturze. Dopiero obecność dwóch pasm absorpcji związanych z tlenowym efektem dziurowym, najprawdopodobniej  $\text{SiO}_3^-$  wskazało główną przyczynę charakterystycznego niebieskiego zabarwienia kryształów afwillitu.