

ГЕОХИМИЯ, ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 550.428:552.53

Новые данные по геохимии газов калийных месторождений

И.И. Чайковский^a, О.В. Иванов^b

^a Горный институт УрО РАН, 614007, Пермь, ул. Сибирская 78а

E-mail: ilya@mi-perm.ru

^b Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 614000, Пермь, Комсомольский пр., 29а

E-mail: miner@mi-perm.ru

(Статья поступила в редакцию 31 октября 2014 г.)

Рассмотрен состав газовой фазы соляных пород из ряда европейских (Верхнекамское, Старобинское, польский цехштейн) и азиатских (Тюбегатанское, Жиланское, Сатимولينское) месторождений, что позволило разделить их на две группы. В азиатских объектах происходило формирование только аутигенных сухих газов за счет диагенетического разложения органики. Структурная открытость этих залежей привела к окислению метана и водорода и обогащению углекислым газом. Верхнекамское и Старобинское месторождения в структурном отношении были закрыты для процессов окисления, но открыты во время соленакопления, когда в бассейн седиментации происходил подток тяжелых углеводородов с нижних горизонтов. В истории формирования газового режима Верхнекамского месторождения могут быть выделены три этапа: 1) сингенетичный захват глубинных газов и аутигенной органики, преобразованной при диагенезе до метана, доля которого постепенно возрастает за счет увеличения мощности флюидоупорной соляной залежи; 2) «прорыв» глубинных газов в бассейн при накоплении верхов карналлитовой зоны и покровной каменной соли; 3) соскладчатая мобилизация флюидов, рассеянных в газовой-жидких включениях и, вероятно, подток тяжелых углеводородов с углекислым газом, способствующий формированию зон вторичных солей. «Замещение» карналлитовых пластов приводит к высвобождению изоморфного иона аммония и образованию водорода.

Ключевые слова: *Верхнекамское месторождение, состав газов, первичные и вторичные соли.*

Введение

Проблема газоносности солей Верхнекамского месторождения возникла еще в процессе разведочного бурения, когда из первых скважин наблюдалось бурное выделение газов. Она стала весьма актуальной и в процессе подземной разработки,

сопровождающейся многочисленными газодинамическими явлениями с выбросом породы в горные выработки. Исследованием природы газов и их состава занимались специалисты пермского и ленинградского институтов галургии. Практически с самого начала изучения существовало несколько взглядов на их природу.

Так, Ю.В. Морачевский с соавторами [6] предполагал их захват во время садки солей из рассолов. Значительная часть исследователей связывала возникновение газов с преобразованием сингенетично захваченного органического вещества [1, 4, 9, 13], химического [2] или радиогенного [8] разложения карналлита. Известно также устное высказывание П.А. Софроницкого о том, что газы в соляную толщу поступали из нижележащих нефтеносных залежей, что находило последующее подтверждение в работах З.Н. Несмеловой и С.Д. Гемпа [7], А.И. Кудряшова [5], Бачурина и Борисова [3]. Выполненный Э. Реддером обзор позволил показать, что, несмотря на относительную непроницаемость солей, в них установлены как первичные, в различной степени преобразованные, так и эпигенетические включения, весьма различающиеся по составу газов [14].

В соляных пластах выделяют свободный и связанный газ. Первый локализован в глинистых прослоях, межзерновом пространстве и способен активно мигрировать в процессе тектонического или техногенного влияния на залежь. Считается, что он имеет полигенную природу. К связанным газам относят включения в зернах солей, которые могли захватываться в процессе роста и перекристаллизации. Предполагается, что их состав может отражать условия термального преобразования седиментационной органики, а также состав флюидов, вызывающих перекристаллизацию и формирование вторичных солей. В статье обсуждаются более 120 анализов состава связанных газов, полученных по керну 7 скважин Половодовского участка на газовом хроматографе Varin Inc. CP-450 GC в ПНИПУ. Для сравнения и интерпретации результатов привлекались полученные на этом же приборе анализы солей Старобинского месторождения (Республика Беларусь, $n=20$) и калийных руд ($n=100$) Прикаспийской впадины (Жилянское, Сатимولينское) и отрогов

Гиссара (Тюбегатанское). Последние были любезно предоставлены сотрудниками ООО «ЗУМК-Инжиниринг» [10].

Метан и его гомологи

Корреляционный анализ показал, что для Верхнекамского месторождения по пространственному сонахождению могут быть выделены три группы углеводородных газов: 1) метан и его простые гомологи (C_1-C_3); 2) изобутан и изопентан; 3) *n*-бутан и *n*-пентан [11]. Построение диаграммы с учетом выявленных связей позволило показать, что по соотношению углеводородов может быть выстроен следующий ряд исследованных месторождений – от наиболее «сухих» богатых метаном к наиболее «жирным», существенно изобутан-изопентановым: Тюбегатанское, Сатимولينское, Жилянское, Старобинское и Верхнекамское (рис. 1).

Незначительная доля тяжелых углеводородов в азиатских месторождениях может являться результатом незначительной деградации собственного органического вещества на стадии диагенеза. Предполагается, что глубина их залегания составляла от 300 до 1300 м. Однако такие же глубины характерны для соляных пород Старобинского и Верхнекамского месторождений, которые существенно обогащены тяжелыми углеводородами.

Иная картина наблюдается для газово-жидких включений из галита нижнепермских эвапоритов польского цехштейна, залегающего на глубине 2,3-3,2 км; предполагается как его связь с нижележащими месторождениями нефти и газа, так и аутигенное образование [13].

Доля тяжелых углеводородов в них в несколько больше, чем в азиатских месторождениях, что может говорить о более высокой температуре трансформации органики, однако связь с нефтяными месторождениями представляется маловероятной.

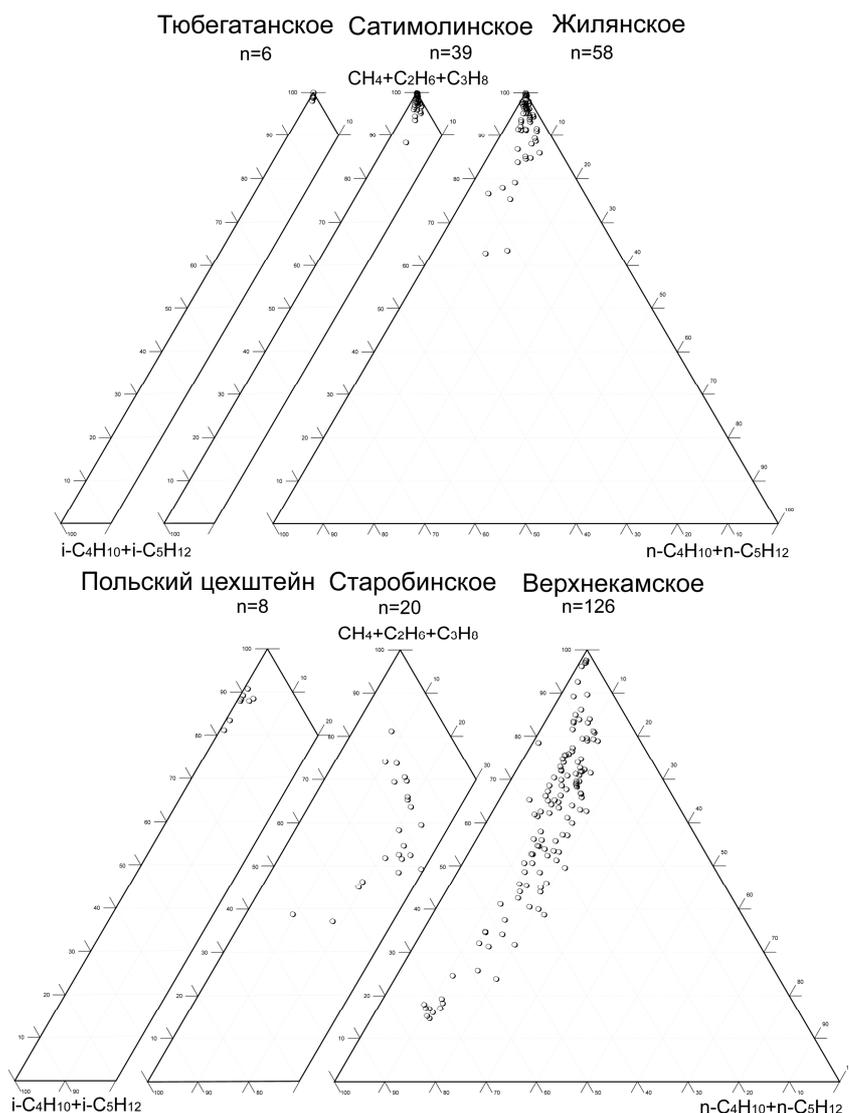


Рис. 1. Вариации состава газов в некоторых месторождениях Азии и Европы

Анализ распределения геохимических параметров газов Верхнекамского месторождения по разрезу (рис. 2, таблица) позволил показать, что доля метана в солях возрастает от подстилающей каменной соли до последнего мощного карналлитового пласта Е, а затем снижается. Близкое поведение метана и в меньшей мере этана, в частности, их рост от пласта КрIII до АБ и последующее снижение к пласту В-Г было установлено С.С. Андрейко с соавторами [1] и связано с возникновением двух эффектов: «хроматографического», проявленного в концентрировании легкоподвижного метана в верхней части залежи, и миграционного, обусловленного

выносом метана из карналлитовой толщи в зоны повышенной трещиноватости.

Практически всеми исследователями, изучавшими потоки рассеяния нефтяных месторождений, отмечается, что изобутан характеризуется более высокой летучестью и подвижностью по сравнению с п-бутаном.

Обратная по отношению к метану тенденция поведения изобутана и изопентана в разрезе месторождения и его максимальные содержания в низах соляной толщи дают основание предполагать, что в процессе накопления солей в осадочный бассейн происходил подток глубинных углеводородов нефтяной природы.

Средний состав газовой фазы первичных и вторичных солей Верхнекамского месторождения, об %

Газы	Порода / толща*						
	первичные			вторичные			
	галитит ПКС	карналлитит КЗ	сильвинит СЗ	галитит ПдКС	сильвинит по карналлититу КЗ	галитит по карналлититу КЗ	галитит по сильвиниту СЗ
N ₂	88,43	84,38	87,34	86,66	87,68	90,14	88,35
H ₂	0,24	0,27	0,15	0,23	0,45	0,10	0,18
CH ₄	3,66	11,41	4,33	3,94	4,51	0,76	1,71
C ₂ H ₆	0,81	0,78	1,97	0,85	1,81	0,26	0,62
C ₃ H ₈	0,75	0,56	1,30	1,01	1,03	0,53	0,84
i-C ₄ H ₁₀	2,61	0,94	1,10	2,95	1,07	3,83	3,25
n-C ₄ H ₁₀	1,25	0,51	1,03	0,97	0,85	0,64	0,89
i-C ₅ H ₁₂	1,20	0,33	1,54	2,22	1,63	2,88	3,03
n-C ₅ H ₁₂	0,64	0,22	0,68	0,61	0,39	0,39	0,60
CO ₂	0,40	0,60	0,55	0,56	0,58	0,48	0,54
n	9	15	28	4	55	6	9

*Примечания: ПКС – покровная каменная соль, КЗ – карналлитовая зона, СЗ – сильвинитовая зона, ПдКС – подстилающая каменная соль.

По мере увеличения мощности соляной залежи происходило уменьшение ее флюидопроницаемости, что сказалось на снижении доли глубинных газов и увеличении роли аутигенного метана. Последовавшее в верхней части соляной толщи увеличение изобутана и изопентана может быть связано с тектонической перестройкой, которая и могла вызвать смену отложения мощных (7-8 м) карналлитовых пластов маломощными (0,5-1,5). Предполагается [3], что миграция углеводородов могла происходить как вдоль вертикальных ореолов рассеяния, связанных с зонами повышенной трещиноватости в периоды активизации тектонического режима, так и в настоящее время за счет высвобождения газов из деформированного породного массива в процессе отработки нефтяных или калийных залежей.

Накопление изобутана и изопентана во вторичных солях, для которых в большинстве случаев установлен тектонический контроль [12], позволяет предполагать, что в процессе складчатости могло происходить как высвобождение захва-

ченных солями газов и недосыщенных рассолов с отгоном в тектонически ослабленные зоны, так и возобновление глубинной миграции.

Водород и углекислый газ

Сопоставление исследованных месторождений по соотношению водорода, метана и углекислого газа также показало принципиальное различие этих двух типов месторождений (рис. 3). Линейная локализация анализов азиатских объектов показывает проявившееся на них «замещение» метана и водорода углекислым газом, что может говорить об их открытости для процессов бактериального окисления.

Анализ геологической ситуации показывает, что эти месторождения, в отличие от европейских, являются открытыми и в структурном отношении. Так, соляная залежь Тюбегатанского месторождения выходит на земную поверхность в эродированном ядре крупной антиклинальной

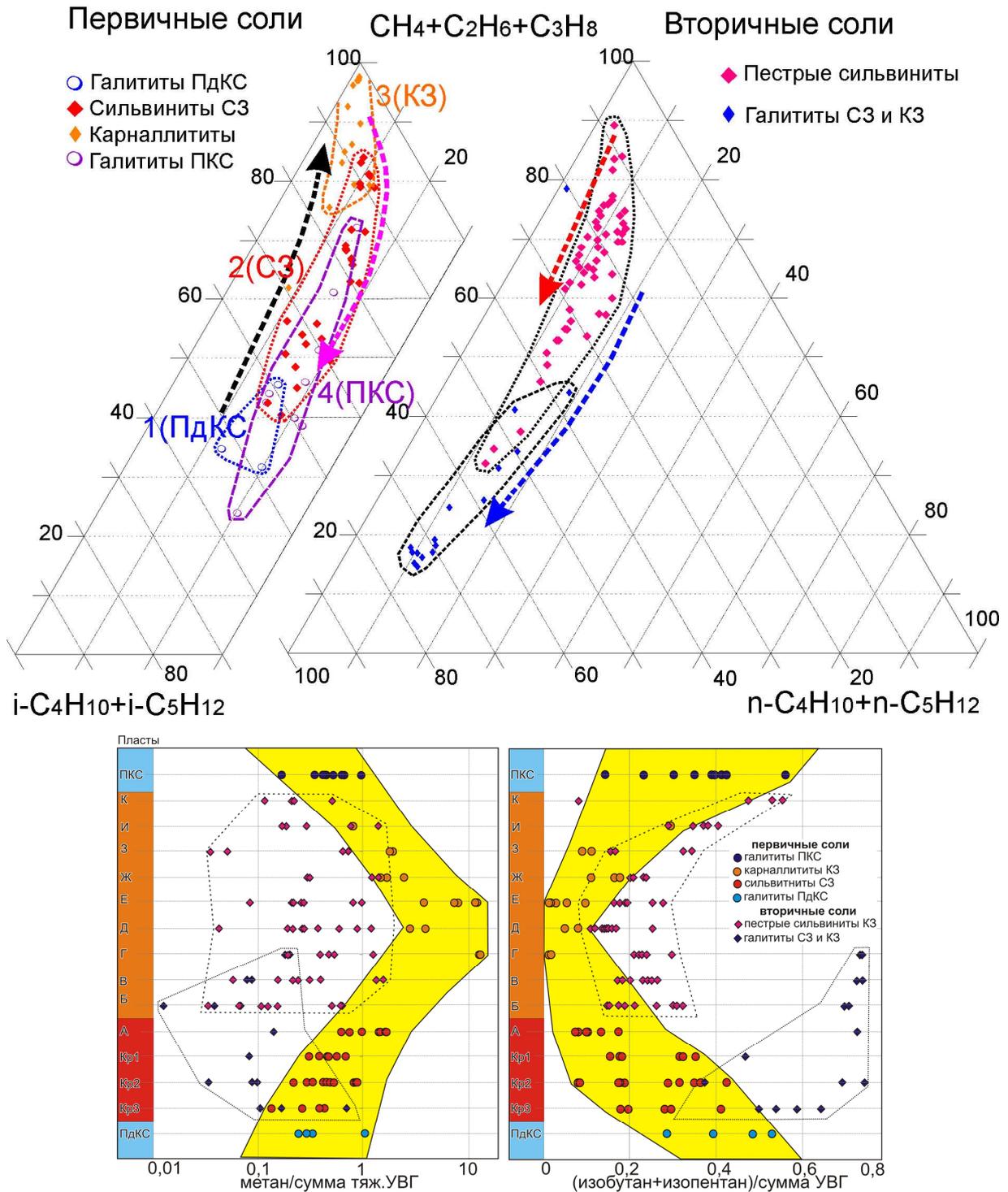


Рис. 2. Общее распределение состава газовой фазы в первичных и вторичных солях Верхнекамского месторождения по толщам и разрезу. Стрелками показаны тренды седиментационной и эпигенетической эволюции, желтым цветом – область первичных соляных пород; ПКС – покровная каменная соль, КЗ – карналлитовая зона (пласты Б-К), СЗ – сильвинитовая зона (пласты Кр1-Кр3). ПдКС – подстилающая каменная соль

структуры. Продуктивные пласты Сати-молинского месторождения залегают под крутым углом в купольной структуре, по-

верхность которой нивелирована и перекрыта остаточными гипсово-глинистыми породами и мезо-кайнозойскими образо-

ваниями. Жилианское месторождение локализовано в крыле протяженной брахантиклинальной структуры. Все они локализованы в присводовой части положитель-

ных структур, для которых типично формирование субвертикальных трещин отрыва, благоприятных для дегазации соляных массивов.

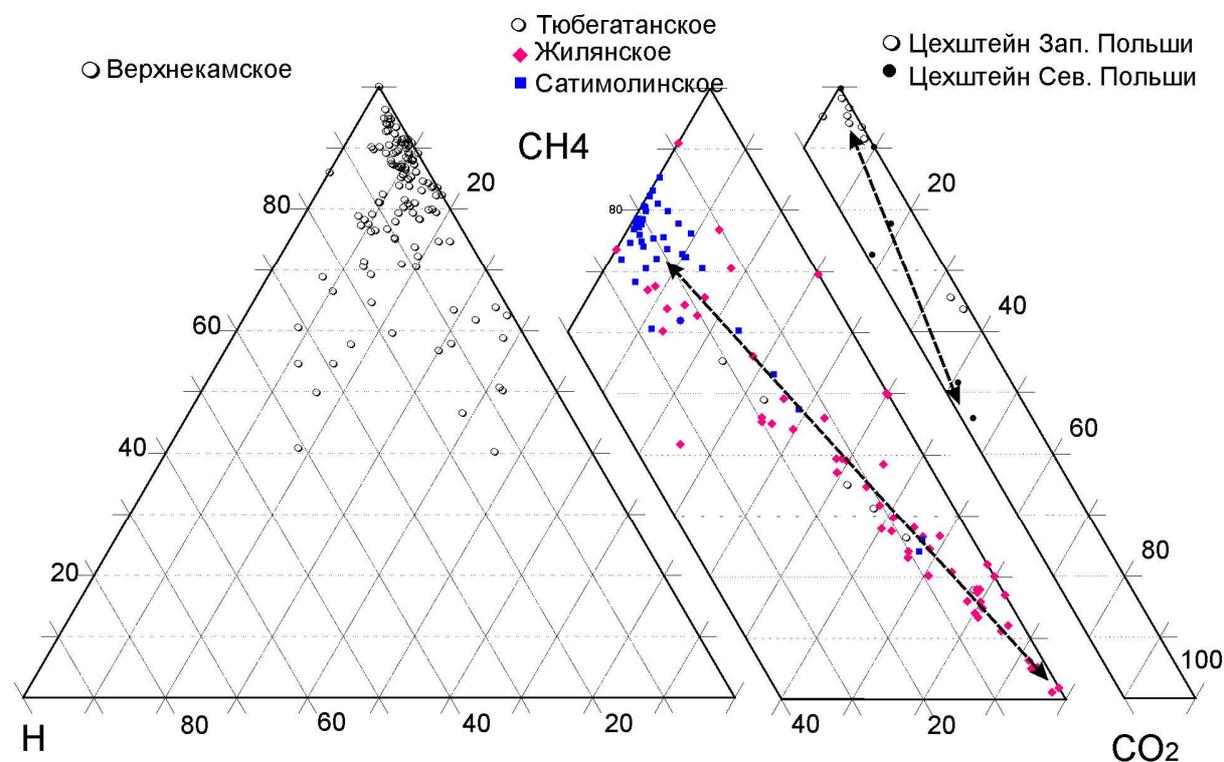


Рис. 3. Соотношение водорода, метана и углекислого газа в солях различных месторождений

На Верхнекамском месторождении картина соотношения H, CH₄ и CO₂ принципиально другая и существенно различается в первичных и вторичных солях (рис. 4). Так, в неизменном разрезе снизу-вверх происходит незначительное увеличение доли метана за счет водорода и углекислого газа. Некоторое обогащение покровной каменной соли углекислым газом может говорить об относительной «открытости» верхней части залежи.

Однако во вторичных галититах, развивающихся по сильвинитам сильвинитовой и карналлитам карналлитовой зон, происходит существенное накопление углекислого газа. Залегающие выше по разрезу карналлититы замещаются пестрыми сильвинитами, обогащенными водородом. Подобная ситуация говорит о том, что углекислый газ может иметь глубинную природу или быть связан с активизацией биогенной сульфатредукции, минеральные продукты которой в большом количе-

стве отмечаются в зонах вторичных солей. Разложение карналлита приводит к существенной трансформации поступивших снизу газов за счет высвобождения и распада иона аммония, входившего изоморфно на место калия в кристаллической структуре карналлита [2].

Выявление глубинной, по отношению к месторождению, природы изобутана и его поведение по разрезу Верхнекамского месторождения позволяют предполагать, что тяжелые углеводороды поступали в бассейн седиментации, где захватывались формирующимися солями. Постепенное увеличение доли метана вверх по разрезу может говорить о росте мощности флюидоупорной соляной залежи, затрудненном поступлении изобутана и образовании газов главным образом за счет диагенетического разложения органики.

Обогащение покровной каменной соли изобутаном может говорить о появлении проницаемых структур и возобновлении

глубинного подтока в бассейн. Следующим этапом проникновения глубинных флюидов в соляную залежь можно назвать время складкообразования, когда формируются зоны замещения [12].

Другая картина отмечается для солей цехштейна, особенно его северной части, где фиксируется «замещение» метана углекислым газом с примесью водорода. Подобное соотношение газов позволяет предполагать их глубинный подток.

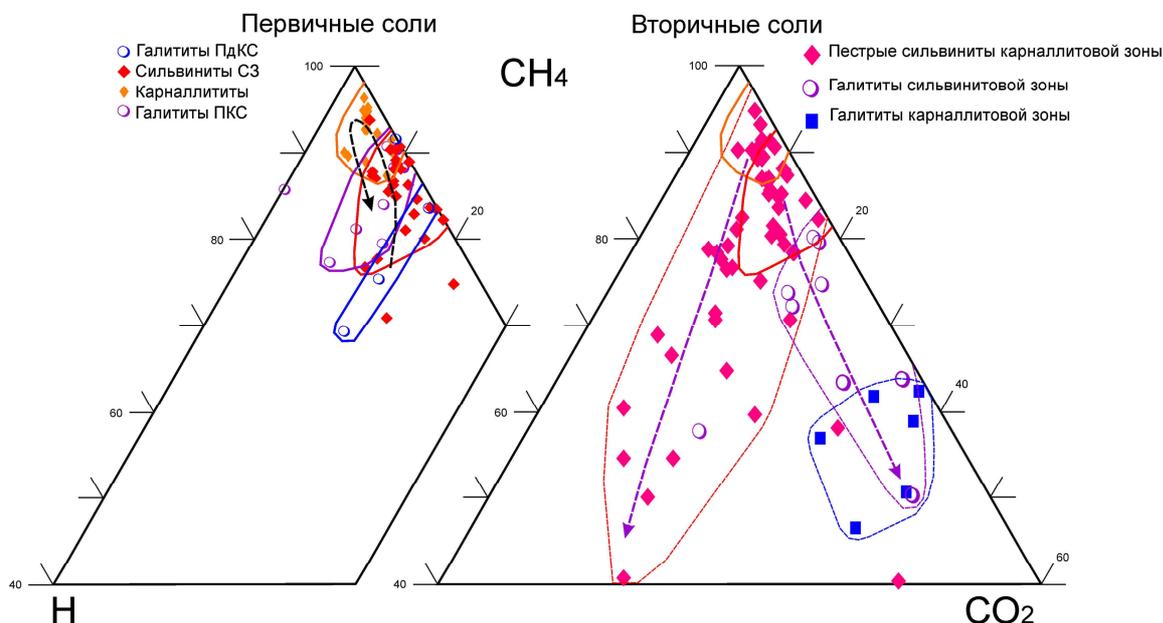


Рис. 4. Соотношение водорода, метана и углекислого газа в первичных и вторичных солях Верхнекамского месторождения. Стрелками показаны тренды изменения состава

Заключение

Рассмотренные месторождения можно условно разделить на две группы. В азиатских объектах происходило формирование только аутигенных сухих газов за счет диагенетического разложения органики. Структурная открытость этих залежей привела к окислению метана и водорода и обогащению углекислым газом.

Европейские калийные месторождения также относятся к малоглубинным, не претерпевшим существенного катагенетического изменения. В структурном отношении они являются относительно закрытыми для процессов окисления, но были открытыми во время соленакопления, когда в бассейн седиментации происходил подток тяжелых углеводородов с нижних горизонтов. Подобное явление газового обмена земных недр с атмосферой названо В.И. Вернадским «газовым дыханием Земли».

В истории формирования газового режима Верхнекамского месторождения могут быть выделены следующие этапы:

1 – синседиментационное накопление аутигенной органики преобразованной при диагенезе до метана, доля которого постепенно увеличивается за счет возрастания мощности флюидоупорной соляной залежи, а также захвата просачивающихся снизу глубинных тяжелых газов;

2 – тектоническая перестройка во время отложения верхней части соляной залежи и увеличение подтока глубинных газов в бассейн осадконакопления во время накопления верхов карналлитовой зоны и покровной каменной соли;

3 – складчатая мобилизация флюидов, рассеянных в газовой-жидких включениях, и, вероятно, очередной глубинный подток тяжелых углеводородов и углекислого газа, приводящий к формированию зон вторичных солей. Преобладающий в нижних частях таких зон углекислый газ

может поступать из подсолевых толщ или формироваться в процессе сульфатредукции при «замещении» солей. В верхних частях зон трансформации солей, где формируются пестрые сильвиниты, существенным компонентом газовой фазы становится водород (и азот), который связывается с разложением аммонийсодержащего карналлита.

Среди европейских объектов особняком стоят эвапориты польского цехштейна, которые, находясь в условиях более значительных глубин, содержат более измененное аутигенное органическое вещество. Влияние на состав их газовой фазы могли оказать не флюиды нижележащих нефтяных и газовых месторождений, а углекислый газ, связываемый с подтоком из фундамента.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта № 12-И-5-2026 «Минеральные, флюидные и органические включения в природных солях: генезис, индикаторное и поисковое значение, технологические проблемы, практическое использование».

Библиографический список

1. Андрейко С.С., Галкин В.И., Шаманский Г.П. Некоторые особенности распределения углеводородных газов по разрезу Верхнекамского месторождения калийных солей // Разработка соляных месторождений: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. Пермь, 1980. С. 82-87.
2. Апполонов В.Н. Происхождение азота в месторождениях калийных солей // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления. Новосибирск: Наука, 1982. С. 153-157.
3. Бачурин Б.А., Борисов А.А. Газогеохимические методы контроля процессов техногенеза в геологической среде Верхнекамского месторождения // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 6. С. 144-151.
4. Галкин В.И. Некоторые особенности распределения и формирования газов Верхнекамского месторождения калийных солей // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления. Новосибирск: Наука, 1982. С. 172-174.
5. Кудряшов А.И. Верхнекамское месторождение солей / ГИ УрО РАН. Пермь, 2001. 429 с.
6. Морачевский Ю.В., Самарцева А.Г. Черепенников А.А. Газоносность толщи калийных солей Верхнекамского месторождения // Калий. 1937. № 7. С. 24-31.
7. Несмелова З.Н., Гемп С.Д. Вероятная модель формирования газовой составляющей соляных пород калийных месторождений // Нефтегазоносность регионов древнего соленакопления. Новосибирск: Наука, 1982. С. 162-171.
8. Сметанников А.Ф. Об образовании водорода при радиолизе кристаллизационной воды карналлита и возможные следствия этого явления // Геохимия. 2011. № 9. С. 971-980.
9. Трубочанинов В.В. О геологических аспектах проблем газодинамических явлений на Верхнекамском месторождении // Калийная промышленность: науч.-техн. реф. сб. М.: НИИГЭХИМ, 1979. Вып. 2. С. 35-37.
10. Фортунатов Г.А., Красюк Н.Ф., Земсков А.Н., Иванов О.В. Газоносность соляных пород калийных месторождений Жилинское и Сатимола (Казахстан) // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2014. № 11. С. 88-98.
11. Чайковский И.И., Одицова Т.А., Иванов О.В. О зональном распределении органического вещества в одной из зон эпигенетической трансформации солей на Верхнекамском месторождении // Горное эхо. Вестник ГИ УрО РАН. 2012. № 3(49). С. 29-32.
12. Чайковский И.И. Тектонический контроль зон разубоживания на Верхнекамском месторождении солей // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. / ГИ УрО РАН. Пермь, 2013. Вып. 11. С. 3-5.
13. Kovalevych V. M., Peryt T. M., Shanina S. N., Wieclaw D., Lytvyniuk S. F. Geochemical aureoles around oil and gas accumulations in the Zechstein (Upper Permian) of Poland: Analysis of fluid inclusions in halite and bitumens in rock salt // Journal of Petroleum Geology. 2008. Vol. 31. P. 245-262.
14. Roedder E. Fluid inclusions. Reviews in mineralogy // Mineralogical Society of America. 1984. Vol.12. P. 646.

New data on the Geochemistry of Gases in the Potash Deposits

I.I. Chaykovskiy^a, O.V. Ivanov^b

^a Mining Institute Ural Branch of Russian Academy of Sciences. 78A Sibirskaya Str., Perm 614007, Russia. E-mail: ilya@mi-perm.ru

^b Perm National Research Polytechnic University. 29 Komsomolskiy Pr., Perm 614990, Russia E-mail: miner@mi-perm.ru

The composition of the gas phase of salt rocks from a number of potash deposits located in Europe (Verkhnekamskoe, Starobinskoe) and Asia (Tubegatanskoe, Zhylyanskoe Satimolinskoe) was studied. It allowed dividing them into two groups. In Asian deposits, only authigenic dry gases were formed by diagenetic decomposition of organic matter. Structural exposure of these deposits led to the oxidation of methane and hydrogen and enrichment by carbon dioxide. European deposits were not structurally exposed to the oxidation process, but were exposed during salt rock formation. They experienced influx of heavy hydrocarbons from the underlying strata. The history of the formation of gas regime at the Verkhnekamskoe potash deposit could be divided into three stages. First stage may be characterized by a syngenetic capture of deep gases and authigenic organic matter converted during diagenesis to methane, which percentage gradually increases with an increase of the thickness of impermeable salt strata. Then the deep gases invaded the salt formation during sedimentation of the upper carnallite layers and top salt rock. Third stage was associated with folding processes accompanied by a mobilization of fluids scattered in the gas-fluid inclusions, and with probable influx of heavy hydrocarbons and carbon dioxide resulted in formation of the secondary salt zones. Replacement of carnallite layers leads to the release of isomorphous ammonium ion and formation of a hydrogen.

Key words: *Verkhnekamskoe deposit, hydrocarbonic gas, secondary salt.*

Библиографический список

1. Andreyko S.S., Galkin V.I., and Shamanskiy G.P. 1980. Nekotorye osobennosti raspredeleniya uglevodorodnykh gazov po razrezu Verkhnekamskogo mestorozhdeniya kaliynykh soley [Some particularities of hydrocarbon gases distribution in formations of the Upper Kama potash deposit]. In *Razrabotka solyanykh mestorozhdeniy*. Perm, Perm Polytechnic Institute, pp. 82-87.
2. Appolonov V.N. 1982. Proiskhozhdenie azota v mestorozhdeniyakh kaliynykh soley [Nitrogen origin in the potash deposits]. In *Neftegazonosnost regionov drevnego solenakopleniya*. Novosibirsk, Nauka, p. 153-157.
3. Bachurin B.A., Borisov A.A. 2011. Gazo-geoхимические методы контроля процессов техногенеза в геологической среде Verkhnekamskogo mestorozhdeniya [Gas-geochemical methods of control of the technogenesis processes in geological medium of Upper Kama deposit]. *Fiziko-tehnicheskie problem razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 6: 144-151.
4. Galkin V.I. 1982. Nekotorye osobennosti raspredeleniya i formirovaniya gazov Verkhnekamskogo mestorozhdeniya kaliynykh soley [Some particularities of distribution and formation of gases of the Upper Kama potash deposit]. In *Neftegazonosnost regionov drevnego solenakopleniya*. Novosibirsk, Nauka, pp. 172-174.
5. Kudryashov A.I. 2001. Verkhnekamskoe mestorozhdenie soley [Upper Kama salts deposit]. Perm, GI UrO RAN, p. 429.
6. Morachevskiy Yu.V., Samartseva A.G., and Cherepennikov A.A. 1937. Gazonosnost tolshchi kaliynykh soley Verkhnekamskogo mestorozhdeniya [Gas content of potassium salts strata of the Upper Kama deposit]. *Kaliy*, 7: 24-31.
7. Nesmelova Z.N., Gemp S.D. 1982. Veroyatnaya model formirovaniya gazovoy sostav-

- lyayushchey solyanykh porod kaliynykh mestorozhdeniy [Possible model of formation of gas component of salt rocks of potash deposits]. In *Neftegazonosnost regionov drevnego solenakopleniya*. Novosibirsk, Nauka, pp. 162-171.
8. *Smetannikov A.F.* 2011. Hydrogen generation during the radiolysis of crystallization water in carnallite and possible consequences of this process. *Geochemistry International*, 49: 916–924.
 9. *Trubchaninov V.V.* 1979. O geologicheskikh aspektakh problem gazodinamicheskikh yavleniy na Verkhnekamskom mestorozhdenii [About the geological aspects of problem of gas dynamic events at the Upper Kama deposit]. In *Kaliynaya promyshlennost*. Moskva, NIITEKHIM, Vyp. 2, pp. 35-37.
 10. *Fortunatov G.A., Krasnyuk N.F., Zemskov A.N., and Ivanov O.V.* 2014. Gazonosnost solyanykh porod kaliynykh mestorozhdeniy Zhilyanskoe and Satimola (Kazakhstan) [Gas content of salt rocks of the potash deposits Zhilyanskoe and Satimola (Kazakhstan)]. *Vestnik PNIPU*. 11: 88-98.
 11. *Chaykovskiy I.I., Odintsova T.A., and Ivanov O.V.* 2012. O zonalnom raspredelenii organicheskogo veshchestva v odnoy iz zon epigeneticheskoy transformatsii soley na Verkhnekamskom mestorozhdenii [About the zonal distribution of the organic matter in a zone of salt rocks epigenetic transformation at the Upper Kama deposit]. *Gornoe Echo. Vestnik GI UrO RAN*. 3 (49): 29-32.
 12. *Chaykovskiy I.I.* 2013. Tektonicheskiy control zon razubozhivaniya na Verkhnekamskom mestorozhdenii soley [Tectonic control of barren zones at the Upper Kama salts deposit]. In *Strategiya I protsessy osvoeniya georesursov. Sbornik nauchnykh trudov*. Vyp. 11. Perm. GI UrO RAN. pp. 3-5.
 13. *Kovalevych V. M., Peryt T. M., Shanina S. N., Wieclaw D., and Lytvyniuk S. F.* 2008. Geochemical aureoles around oil and gas accumulations in the Zechstein (Upper Permian) of Poland: Analysis of fluid inclusions in halite and bitumens in rock salt. *Journal of Petroleum Geology*, 31: 245–262.
 14. *Roedder E.* 1984. Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy*. Mineralogical Society of America, 12: 646.