



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ
Катедра „Минералогия, петрология и полезни изкопаеми“

Ралица Николаева Събева

**ЗЛАТНО НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК,
ЗАПАДНО СРЕДНОГОРИЕ:
ХИДРОТЕРМАЛНО ПРОМЕНЕНИ СКАЛИ,
МИНЕРАЛЕН СЪСТАВ, ГЕНЕЗИС**

Научна специалност:
01.07.13. Геология и проучване на полезни изкопаеми

Автореферат
за придобиване на
образователна и научна степен “доктор”

Научен ръководител:
доц. д-р Василка Младенова

Рецензенти:
проф. д-р Страшимир Страшимиров
доц. д-р Камен Богданов

София, 2015 г.

Защитата на дисертацията ще се състои на 30.03.2015 г. (понеделник) от 15.30 ч. в аудитория 83 на СУ „Св. Климент Охридски“.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Геолого-географски факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, бул. Цар Освободител № 15, етаж 2, стая 254.

Изследванията по дисертационната работа са осъществени в Катедра „Минералогия, петрология и полезни изкопаеми“ към СУ; в Института за Науки за Земята към Университета KARL-FRANZENS в Грац, Австрия; в Института по електрохимия и енергийни системи (ЦЛЕХИТ) при БАН; в Лабораторията за лазерна аблация с маспектрометрия в индуктивно свързана плазма към Геологическия институт „Страшимир Димитров“, БАН; в лабораторията Iso-Analytical Limited, гр. Крю, Великобритания и в Катедра „Геология и проучване на полезни изкопаеми“ към Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на разширен катедрен съвет на Катедра „Минералогия, петрология и полезни изкопаеми“ на Геолого-географски факултет при СУ „Св. Климент Охридски“, проведен на 18.12.2014 г. и насочен за защита на заседание на Факултетния съвет на ГГФ при СУ на 20.01.2015 г.

Научно жури:

1. доц. д-р Камен Богданов (председател и рецензент)
2. проф. д-р Страшимир Страшимиров (рецензент)
3. проф. д-р Томас Керестеджиян
4. доц. д-р Желязко Дамянов
5. доц. д-р Василка Младенова

Характеристика на дисертационния труд

Дисертацията съдържа 180 страници текст, включващи 71 фигури, 22 таблици и 19 страници литература (общо 271 цитирани заглавия, от които 53 на кирилица и 218 на латиница).

Материалът на дисертацията е структуриран в следните глави:

Увод – 1 стр.

- 1. Геоложка и металогенна позиция на находище Милин камък** – 7 стр.
- 2. Геоложка характеристика на находище Милин камък** – 7 стр.
- 3. Материали и методика на изследване** – 10 стр.
- 4. Характеристика на вместващите и хидротермално променените скали от находище Милин камък** – 21 стр.
- 5. Характеристика на орудяването** – 42 стр.
- 6. Химизъм на пирита от находище Милин камък** – 30 стр.
- 7. Злато и сребро в находище Милин камък** – 12 стр.
- 8. Генезис на находище Милин камък** – 19 стр.

Изводи – 4 стр.

Приноси на автора – 1 стр.

Благодарности – 2 стр.

Литература – 19 стр.

Използвани съкращения в автореферата:

Act – актинолит

Adul – адулар

Alt – алтаит

Alun – алунит

Ap – апатит

Au – злато

Ba – барит

Bor – борнит

Cal – калцит

Carb – карбонати

Ch – халцедон

Chl – хлорит

Chr – халкопирит

Cov – ковелин

Do – доломит

Ep – епидот

Gal – галенит

Hs – хесит

Ht – хематит

Hz – халкоцит

Kaol – каолинит

Mz – марказит

Pl – плагиоклаз

Px – пироксен

Py – пирит

Pyr – пиротин

Pz – петцит

Qtz – кварц

Rh – родохрозит

Sb – стибнит

Ser – серицит

Sph – сфалерит

Tn – тенантит

УВОД

Златото оказва голямо влияние за развитието, перспективите и качествения показател на човешката цивилизация в продължение на хилядолетия от неговата история. Високата му цена е определящ фактор за значителния ръст в търсенето, проучването и експлоатацията на различни генетични типове златни находища.

В световен мащаб обект на научен интерес и задълбочена изследователска работа са епитермалният тип находища. Развитието на представите за генезиса им през последното десетилетие разви търсенето на този тип находища като перспективен източник на злато, сребро и други полезни изкопаеми.

У нас през последните години се провеждат търсещи работи предимно за злато и съпътстващото го сребро, също и за мед.

Златно находище Милин камък попада в рамките на Средногорската зона, като от металогенна гледна точка западната ѝ част е най-слабо изучена и сравнително неизяснена по отношение на промишлени руди. Това обяснява големия брой научни изследвания и интерес на геолого-проучвателните компании. Освен находище Милин камък, в Западно Средногорие има и редица рудопроявления като Клисуре (Кунов и др., 2000), Златуша (Фердов и Кунов, 2002), Гургулятски камък (Наков и др., 2010) и др., които са обект на изследвания и показват изгледи на бъдещи перспективни участъци.

Геолого-проучвателните работи в района на находище Милин камък започват още през 80-те години, но от 2004 г. те се извършват много по-систематично. Въпреки това в геоложката периодика има ограничен брой публикации и фондови материали, засягащи предимно минералния състав и някои проблеми по генетичната принадлежност на находището.

Основна цел на настоящата работа е определянето на мястото на находище Милин камък в съвременните генетични класификации и извеждане на типа орудяване. Тъй като е новооткрито находище, необходимо е да се дефинират основните минераложки и геохимични характеристики, които да бъдат пространствено и времево обвързани. Това налага следните основни задачи на дисертационния труд:

- Изясняване различните типове хидротермално променени скали и техния минерален състав;
- Изследване на минералния състав на орудяването в различни рудни зони и участъци на находището;
- Изясняване на формата на присъствие на златото, неговите размери, парагенези и минерали-концентратори;
- Определяне на температурата и някои физико-химични параметри на минералообразуването;
- Създаване на генетичен модел на базата на минералния състав, геохимичните характеристики и основните параметри на системата.

Находище Милин камък е обявено за такова през 2011 г., когато получава и това име. Преди това е известно като рудопроявление Бърдото (Панайотов и др., 1982), кръстено на едноименната местност, в която се намира.

1. ГЕОЛОЖКА И МЕТАЛОГЕННА ПОЗИЦИЯ НА НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК

1.1. Регионална геоложка и металогенна позиция на находище Милин камък

В геоложко и металогенно отношение находище Милин камък представлява елемент от **Апусени-Банат-Тимок-Средногорския (АБТС)** магматичен и металогенен пояс (Popov et al., 2002), който се характеризира с развитието на комплекс от горнокредни вулкански и

плутонични скали и асоцииращите с тях рудни находища. На територията на България този пояс обхваща Средногорието.

Находище Милин камък попада в рамките на **Западно Средногорие**.

Според редица автори, Средногорската зона се интерпретира като част от една островно-дъгова система, развита през късната креда (Voccaletti et al., 1974; Aiello et al., 1977; Станишева-Василева, 1980; Vassileff & Stanisheva-Vassileva, 1981; Ivanov, 1988; Dabovski et al., 1991; Дабовски и др., 2009). Тази система се образува в резултат от субдукция в североизточна посока на Вардарския палеоокеан под Сръбско-Македонския и Родопския масив и с нея е свързан интензивния магматизъм в разглеждания район.

Според други (Berza et al., 1998; Popov et al., 2000; Попов, 2002) къснокредният магматизъм и свързаната с него рудообразователна дейност са възникнали в етап на разтягане с постсубдукционен (интраколизионен) рифтинг, вследствие на което е образуван Банат-Средногорският рифт.

1.2. Геоложка характеристика на района на находище Милин камък

Според подялбата на Западно Средногорие по Иванов (1998), златно находище Милин камък попада в **Софийската тектонска единица**.

1.2.1. Петрографски и тектонски строеж

Белев (1967) характеризира петрографския и тектонски строеж на района като го ограничава в рамките на морфоструктурата Брезнишка котловина.

- *Петрография*

Брезнишката котловина е изградена от скали с горнокредна, палеогенска, плиоценска и кватернерна възраст.

Скалите на **горната креда** са с най-голямо разпространение. Те са представени основно от пясъчници с прослойки от гравийни конгломерати, мергели и алевролити. Мастрихтът е поделен на 4 хоризонта, изградени предимно от мергели, варовици, андезитови туфобрекчи, туфи и лавови разливи (Белев, 1967).

Палеогенът е представен от конгломерати, пясъчливи глини, пясъчници, мергели и варовити шисти (Цанков и др., 1960).

Плиоценът е изграден от пясъци, пясъчливи и каолинов тип глини (Белев, 1967).

Кватернерът е представен от речни наноси и почви (Белев, 1967).

- *Тектонски строеж*

Брезнишката антиклинала се разкрива в Гребен планина. Нейната ядка е изградена от скали с горнотуронска, а бедрата ѝ – от скали с мастрихтска възраст. От с. Красава до с. Расник се разкрива **Вискярската** антиклинала, чиято ядка е изградена от скали с горнотуронска възраст.

Най-голяма синклинала в Брезнишката котловина е **Красавската**, установена от Берегов (1941). Североизточно от билото на Вискяр се разкрива **Ракитската** синклинала, изградена от вулканогенно-седиментния хоризонт на мастрихта.

Най-голямата разломна структура в района е **Пернишкият** разлом.

Брезнишкият разсед минава по югозападния склон на Гребен планина и Брезнишкото Бърдо.

1.2.2. Горнокредна вулканска дейност

Дабовски и др. (2009) систематизират информацията за горнокредния магматизъм в България, чиито продуктите са обединени в т.нар. „Средногорска вулкано-интрузивна зона“. Тя е поделена на 3 магматични области: Западносредногорска, Централносредногорска и Източносредногорска вулкано-интрузивни области. Разчленяването на магмените скали в Западно Средногорие следва подхода на Байрактаров (1989), който разграничава 7 вулкански

комплекса. Един от тях е **Брезнишкият вулкански комплекс**. Той е част от горната вулканогенно-седиментна задруга и се образува през кампанския етап. В продуктите му е вместиено находище Милин камък. Брезнишкият вулкански комплекс принадлежи към андезитобазалтовата формация. В строежа на палеовулкана доминират пирокластични при незначително присъствие на лавови потоци, субвулкански тела и дайки. Югоизточно от гр. Брезник се наблюдава концентрация на грубокластични разновидности (блоково-бомбени и бомбени туфи) и лави, засегнати от интензивна аргилизация (вторични кварцити) и разсечени от няколко малки субвулкански тела и дайки (Байрактаров, 1989). Косвено те индикират мястото на вулканския център, означаван като Брезнишки вулкан (Байрактаров, 1981), Брезнишка група вулкани (Начев и др., 1981) или Брезнишки магмен център (Панайотов и др., 1982). В този участък дебелината на вулканския комплекс е най-голяма и достига 1500 – 1800 m.

Най-вероятно рудообразуването в находище Милин камък е генетично свързано с Брезнишкия вулкански комплекс, което предполага и Байрактаров (1989).

2. ГЕОЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК

2.1. История на геолого-проучвателните дейности и рудодобива в района на Бърдото, Брезник

Редица автори провеждат петрографски, геоложки и металогенни изследвания в района на Бърдото и гр. Брезник (Белев, 1967; Velinov, 1967; Велинов, 1970; Байрактаров, 1989; Байрактаров, 1994).

Между 1953-1955 г. в района се е извършвал добив на желязо от *Българско държавно минно-добивно предприятие*. *Софгеопрочване ООД* провеждат геоложки, геохимични и геофизични проучвания. Открити са меднопорфирни минерализации, за които се смята, че са потенциално перспективни (Панайотов и др., 1982). През 1985 г. и периода 1991-1993 г. се осъществява геолого-проучвателна дейност, която свидетелства за съществуването на жилно рудно тяло и златно-железни минерализации сред пропицитите със завишени съдържания на злато (Зиновиев и др., 1989; Зиновиев, 1997). Между 1997-2001 г. *БММ ЕАД* провежда комплексни геоложки, геохимични и геофизични проучвания. Установява се и ограничено развитие на високосулфиден тип минерализация (Crummy et al., 2001).

През 2004 г. „*Мартерн*“ *ЕООД* получава разрешение за търсене и проучване на полезни изкопаеми в района на Бърдото като през 2006 г. правата за геолого-проучвателни работи се прехвърлят на „*Трейс Рисорсиз*“ *ЕООД*, част от „*Евромакс Сървисиз*“ *ЕООД*. Проведени са главно канавни и сондажни работи, в резултат от които са детайлно оконтурени главните рудни зони.

От 2012 г. „*Трейс Рисорсиз*“ *ЕООД* е част от групата компании на *Асарел-Медет АД*. Обект на концесия е добивът на златосъдържащи руди в находище Милин камък.

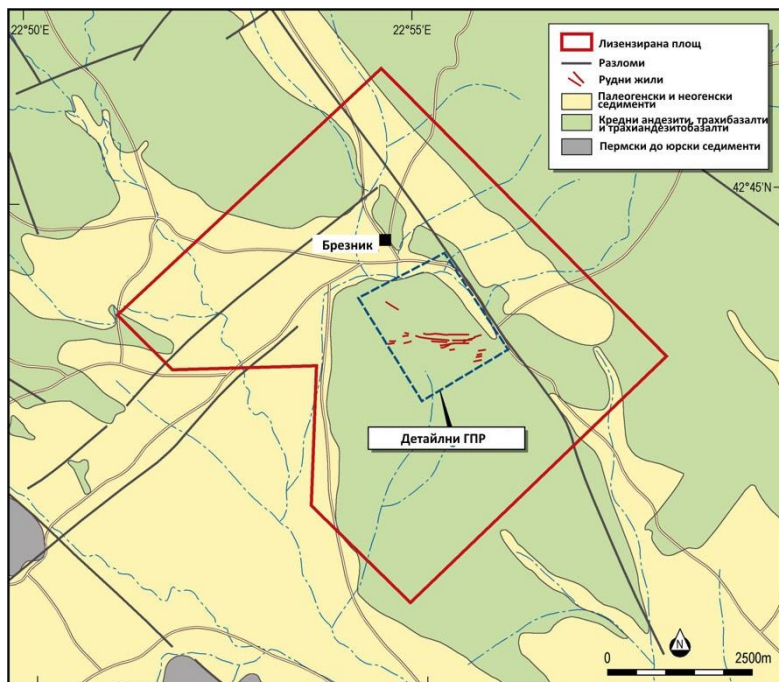
2.2. Геоложка характеристика на находище Милин камък

Находище Милин камък се намира на около 2 km южно от гр. Брезник и на 50 km от гр. София. То попада в рамките на Софийска тектонска единица в западната част на Средногорската зона от Апусени-Банат-Тимок-Средногорския пояс. Вместиено е в хидротермално променени горнокредни вулкански и вулканокластични скали с трахибазалтов и трахиандезитобазалтов състав, продукти на Брезнишкия палеовулкан (фиг. 2.1).

Основните разломни структури и зони на напукване са със северозападна и североизточна посока. Характерни са и такива с изток-западно направление, които вместиат орудяването.

В резултат от протеклите хидротермални и рудообразователни процеси, в находище Милин камък са отделени 8 рудни зони. Те са изградени от жилни тела и от по-малки

оперяващи рудни жили (апофизи) (фиг. 3.1). Рудните зони са с изток-западно направление и се вметват във вторични разломни нарушения. Дължината им варира от 400 до 1000 m, средната им дълбочина е около 80-90 m, на места до 200 m. Те затъват стръмно на юг. Широки са от десетки cm до 3-4 m, като на места достигат и 10-15 m.



Фиг. 2.1. Схематична геоложка карта на находище Милин камък (по данни на „Трейс Рисорсиз“ ЕООД)

Главната рудна зона е означена с № 1 и е с дълбочина около 200 m. Тя е най-добре проучената и е основен носител на златните запаси в находището. Най-северно разположените зони са № 4 и 8, те са сравнително отдалечени от другите рудни зони и са по-слабо проучени. Единствено в зона № 8 са установени високи съдържания на мед. Зони № 2, 3, 5 и 6 са в непосредствена близост до главната рудна зона (фиг. 3.1).

На база на получените резултати от геолого-проучвателните работи в находище Милин камък, са изчислени доказани и вероятни запаси 13.132 t Au и 59.537 t Ag при борт 2 g/t в общ обем от около 2.4 млн. t руда със средно съдържание 5.91 g/t злато и 26.78 g/t сребро (по данни на „Трейс Рисорсиз“ ЕООД от 2011 г.).

3. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

3.1. Теренна работа и материали

Взети са проби от 12 ядкови сондажа, като 10105, 10109 и 10114 са систематично опробвани през 3 до 5 m в пълния си вертикален обхват. На фиг. 3.1 са обозначени опробваните сондажи.

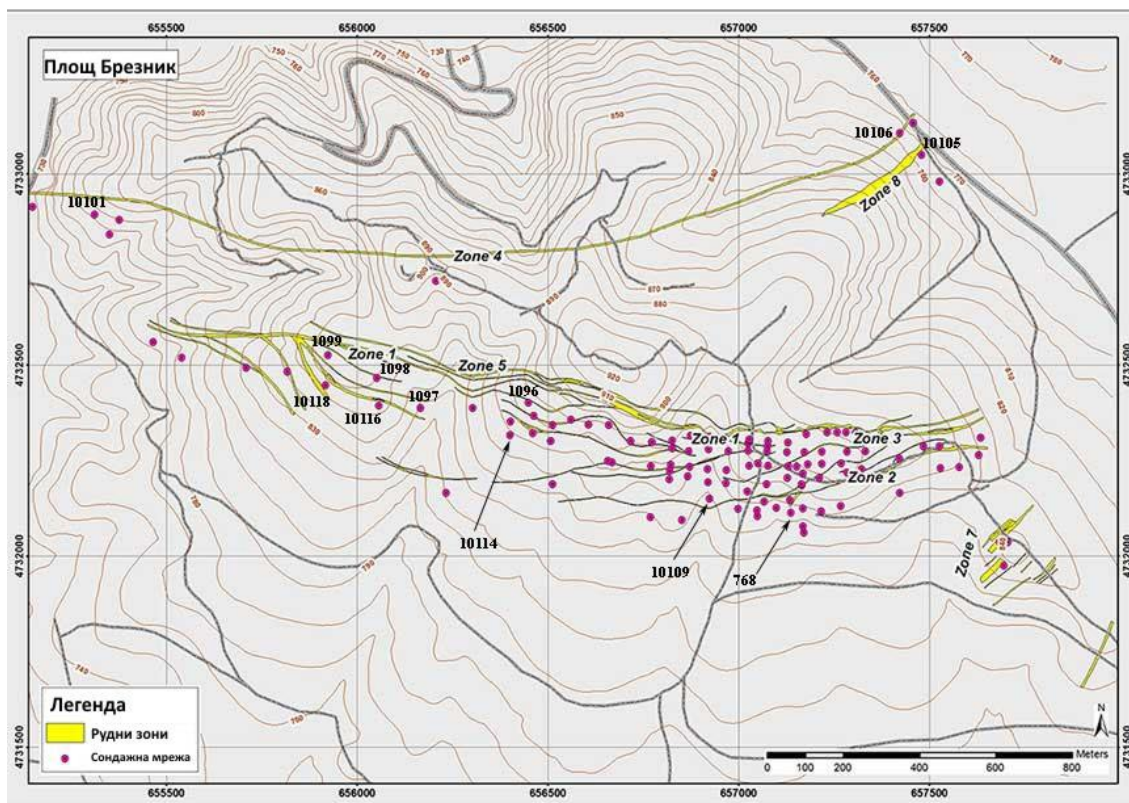
Извършено е и опробване на хидротермално променени скали от рекултивирани канали по рудна зона № 1 и от естествени разкрития.

3.2. Методика на изследване

За решаване на проблемите по дисертацията и постигане на поставените цели са използвани следните теренни и лабораторни дейности и аналитични методи:

- ✓ *Документация и макроскопска характеристика на образците*
- ✓ *Изработка на препарати за микроскопско изследване (дюншлифи, анишлифи кварцови пластинки) за провеждане на анализите*
- ✓ *Изследване в проходяща и отразена светлина*
- ✓ *Класически мокър силикатен анализ*

- ✓ Рентгенофазов анализ
- ✓ Рентгеноспектрални микросондови изследвания
- ✓ Изследвания с атомноемисионен спектрометър с източник на възбуждане индуктивно свързана плазма (ICP-AES)
- ✓ Изследвания с лазерна аблация с масспектрометрия в индуктивно свързана плазма (LA-ICP-MS)
- ✓ Изследване на стабилните изотопи на сярата
- ✓ Изследване на флуидни включения



Фиг. 3.1. Разположение на рудните зони и ядковите сондажи в проучвателната площ на находище Милин камък. Цифрово обозначени са само опробваните сондажите

4. ХАРАКТЕРИСТИКА НА ВМЕСТВАЩИТЕ И ХИДРОТЕРМАЛНО ПРОМЕНЕНИТЕ СКАЛИ ОТ НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК

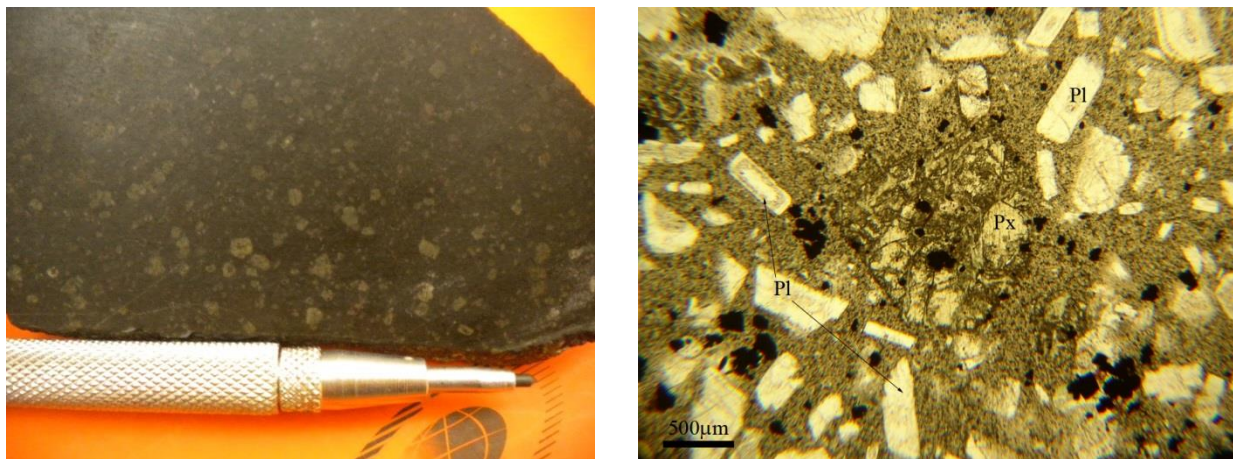
4.1. Вместващи скали

Скалите в района на Бърдото, които вместват орудяването, са продукти на Брезнишкия палеовулкан (Байрактаров, 1989). Представени са предимно от вулканокластити (пирокластити и епикластити), при подчинено присъствие на лавови потоци, субвулкански тела и дайки. Субвулканските тела, които се разполагат по северните склонове на Бърдото и юг – югозападно от гр. Брезник образуват верига със субекваториална ориентация, характеризират се с елипсоидни очертания с диаметър достигащ около 10 m и ясно изразени концентрични и радиални пукнатини на изстиване, което ги определя като магмопроводящи канали, индикиращи в съвременния релеф центъра на вулканския апарат (Velev et al., 2012).

Макроскопски вулканитите са черни, порфирни по плагиоклаза и пироксена, като плагиоклазовите фенокристали преобладават над пироксеновите (фиг. 4.1). Общо порфирната фаза съставлява около 15-20 % от обема на скалата.

Основната маса е цялостно разкристализирала и повлияна от променителни процеси (предимно карбонатизация). В по-свежи участъци се наблюдават микролитите от плагиоклаз, които често са субпаралелно ориентирани спрямо порфирите и ги обтичат.

Плагиоклазовите фенокристали са идиоморфни (фиг. 4.1 – б). Чрез оптични методи те са определени като базичен андезин. Характерни особености са сериално-порфирната структура, полисинтентните срастъци и ясно изразеният зонален строеж. В тях се наблюдават зонално разпределени топилкови включения, включения от апатит и непрогледен минерал. На места плагиоклазовите кристали са заместени от карбонати и хлорит. **Пироксеновите** порфири са почти изцяло заместени от карбонати, хлорит и епидот (фиг. 4.1 – б). В порфирната фаза много рядко се забелязват реликтови форми най-вероятно на **оливин**, който почти изцяло е заместен от вторични продукти.



а.

б.

Фиг. 4.1. Макроскопска и микроскопска характеристика на вместващите скали

а – Сравнително свежи вулканити от естествени разкрития (южен склон на Бърдото)

б – Порфирна структура по плагиоклаз и пироксен, като плагиоклазовите фенокристали количествено преобладават над пироксеновите

Чрез рентгенофазов анализ са установени предимно плагиоклази и кварц, както и единични пикове на клинопироксени и клинохлор.

Класифицирането на скалите е осъществено по TAS – класификационната диаграма на Le Maitre et al. (1989), а определянето на сериалността е извършено по диаграмата SiO_2 vs. K_2O на Recserillo & Taylor (1976). Стойностите за главните оксиди попадат на границата на трахибазалтите с базалтите. Следователно получените резултати показват известно сходство с тези, докладвани от Velev et al. (2012), които определят скалите главно като преходноалкални от висококалиево калциево-алкалната и шошонитова серия.

4.2. Хидротермално променени скали

Класифицирането на хидротермално променените скали в находище Милин камък следва подхода на Каназирски (2011).

4.2.1. Пропилитизация (пропилити)

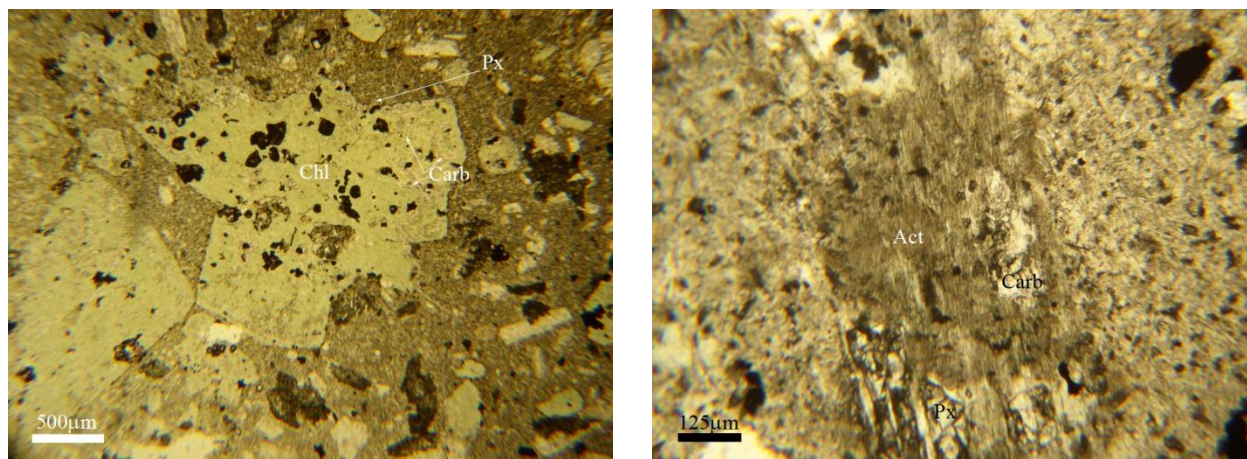
Пропилитите са най-площно представените метасоматити и засягат почти целия обем от вместващите скали в района на Бърдото. При микроскопията на пропилитизираниите скали, независимо към кой температурен фазиес принадлежат, винаги се наблюдава запазена първична структура на изходната скала.

Най-често установените минерали в пропилитите от находището, които са и типоморфни за този тип изменение, са карбонати, хлорит, епидот и пирит. По-рядко присъстват актинолит, кварц, серицит.

Карбонатите са широко разпространени и на места достигат до 50 % от обема на скалите. Характерни са за всички фазиеси на пропилитите. **Хлоритът** също е в големи количества. Оформя люспи и агрегати като замества предимно пироксен, по-рядко плагиоклаз и унаследява техните кристални форми. Често запълва миндални празнини и жилки. Въз

основа на оптичните характеристики се отделят 2 типа хлорит в пропилитите. *Хлорит тип I* се отличава със зелен до тревистозелен цвят (фиг. 4.2 – а) и аномални индиговосини интерференционни цветове и се определя като желязо-магнезиев. *Хлорит тип II* е много по-рядък и се среща като люсповидни агрегати. На цвят е много бледозелен и с по-нисък релеф. Определя се като по-магнезиален. **Епидотът** се среща сравнително по-рядко от карбонатите и хлорита. Представен е предимно от дребни хипидиоморфни до ксеноморфни зърна и радиално-лъчести агрегати с кафяво-зеленикав цвят.

Кварц – серицитови участъци в тясна асоциация с пирит се наблюдават в гнезда из цялата основна маса. **Актинолит (уралит)** е представен от нишковидни, влакнести агрегати като псевдоморфози по пироксен (уралитизиран пироксен) (фиг. 4.2 – б). Рудните минерали, предимно **пирит**, обикновено са впръснати из целия обем на изследваните образци.



а.

б.

Фиг. 4.2. Пропилитизация (пропилити)

а – Хлорит I, почти изцяло заместил пироксенов порфир, в асоциация с карбонати

б – Влакнест, нишковиден актинолит, в асоциация с карбонати, заместващи пироксен

Чрез рентгенофазов анализ са установени епидот, хлорит (клинохлор), калиев фелдшпат, актинолит (фероактинолит), карбонати, кварц, плагиоклаз, мусковит, вермикулит.

На базата на микроскопските и аналитични изследвания са изведени: **хлорит-карбонат-епидотов фацес**, който е с най-широко площно развитие и **хлорит-карбонат-епидот-актинолит фацес** – много рядък и неговото обособяване се извършва единствено на база на появата на актинолит.

4.2.2. Серицитизация (кварц-серицитови метасоматити)

Макроскопски скалите са бели с типична минерална асоциация от кварц, серицит и пирит (quartz-sericite-pyrite (QSP)) (фиг. 4.3 – а).

Цялата основна маса е изградена предимно от дребнозърнест **кварц** и серицит. **Серицитът** се наблюдава като дребни люспи, най-често около 10 до 20 μm и струпвания, като частично или напълно псевдоморфозира плагиоклазите и замества основната маса. **Пиритът** е впръснат из цялата серицитизирана маса и се отличава с предимно ксеноморфни форми с размери от 1-2 до 5 mm.

Карбонатите (калцит и доломит) се срещат в гнезда и жили заедно с останалите типоморфни минерали. На места е установен **рутил**. В кварц-серицитите вероятно присъстват реликтови зърна **адулар**.

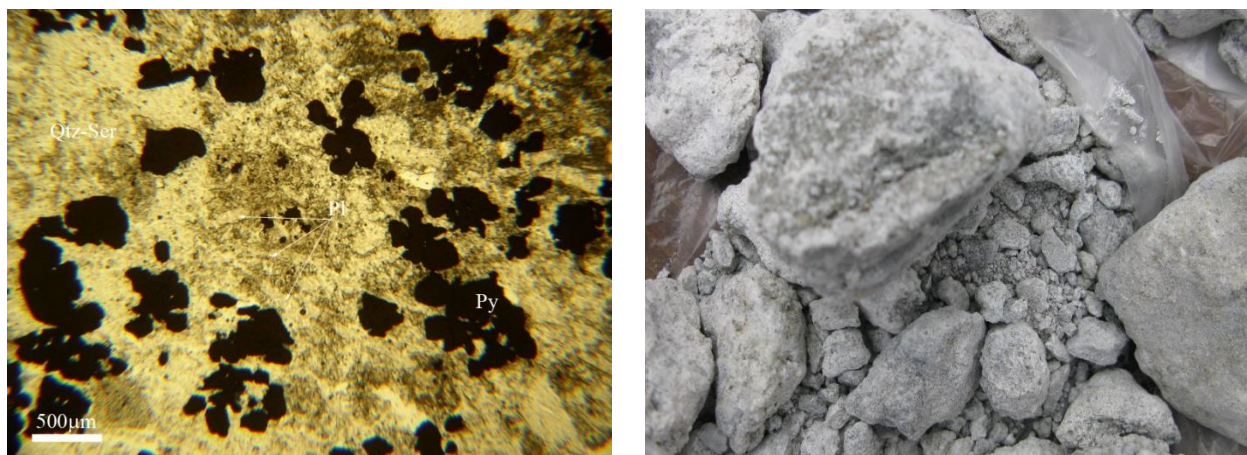
4.2.3. Умерена аргилизация (аргилизити)

Аргилизитите са с много ограничено разпространение. Наблюдават се в естествени разкрития и в интервали от сондажна ядка (фиг. 4.3 – б).

Макроскопски те са съставени предимно от глинести минерали и пирит.

Микроскопски аргилизитите не са изследвани.

Минералният състав е определен с рентгенофазов анализ. Установени са кварц, илит, мусковит, серицит, каолинит, пирит, рядко фенгит, анатаз, накрит, карбонати (калцит, доломит, рядко анкерит).



а.

б.

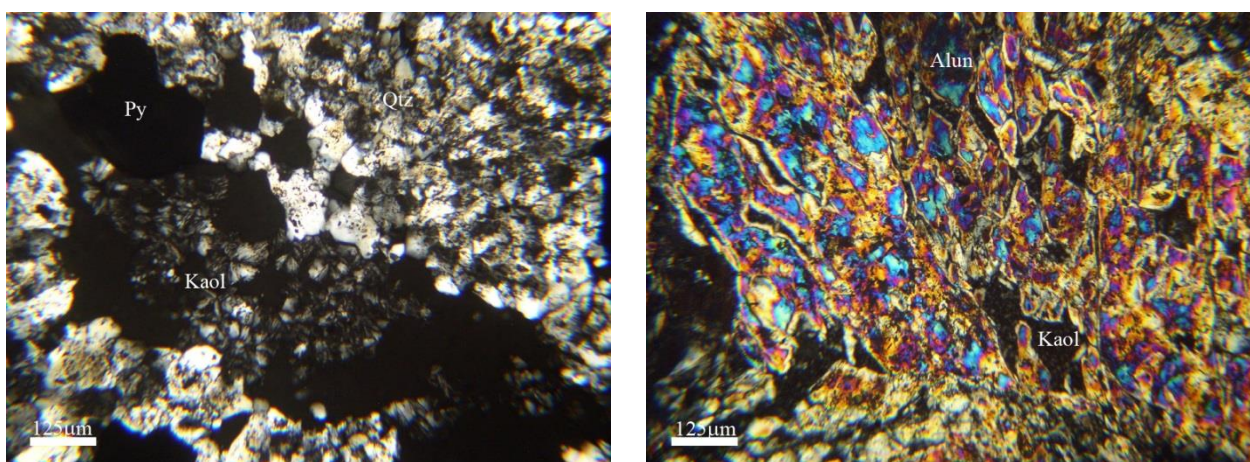
Фиг. 4.3. Кварц-серицити (серицитизация) и аргилзити (умерена аргилизация)

а – Типоморфна за кварц-серицитите минерална асоциация – QSP

б – Умерено аргилизирани скали от сондаж 768 (98-106 m)

4.2.4. *Интензивна аргилизация (вторични кварцити)*

Интензивно аргилизирани скали се наблюдават предимно в сондаж 10105, рудна зона № 8, разположена в североизточната част на находището. Тук се установяват впръснати медни сулфиди, пирит и минерали, типични за високосулфидните епитермални находища (фиг.4.4).



а.

б.

Фиг. 4.4. Вторични кварцити (интензивна аргилизация) при кръстосани николи

а – Радиално-лъчест каолинит в гнездо с пирит сред кварцовата маса

б – Едри алунинови кристали с ромбични прерези, като пространствата между тях са запълнени с радиално-лъчести агрегати от каолинит

Кварцът е основен минерал и е най-широко проявен в целия сондажен интервал. Обикновено изгражда дребно- до едрозърнести маси, но се срещат и идиоморфни, зонални кристали. В единични проби кварцът достига до 90 % и изгражда самостоятелни монокварцови зони. Най-често обаче кварцът участва в кварц-каолинитовия и кварц-каолинит-алунитовия фазиеси на вторичните кварцити. Вторият по разпространение минерал е **каолинитът**. Той е дребнолюспест, образува ветриловидни и радиално-лъчести агрегати (фиг. 4.4). Количеството му обикновено е 20-30 %. **Алуниът** се среща като много дребни кристалчета, изграждащи основната маса, но и като по-едри индивиди с ромбични прерези (фиг. 4.4 – б). В количествено отношение варира като в някои дюншлифи достига до 50 %. Асоциира с кварц и каолинит, с

които представя кварц-каолинит-алунитовия фазиес. **Пиритът и медните сулфиди** присъстват във всички изследвани препарати, като пиритът преобладава. Срещат се предимно в гнезда с каолинит (фиг. 4.4 – а). Обикновено сулфидите са впръснати, по-рядко запълват пукнатини.

Данните от рентгенофазовия анализ показват наличие на кварц, каолинит, алунит и пирит, които са и микроскопски установени. Определени само чрез този метод са накрит, дикит, серицит и алуминиеви фосфатно-сулфатни минерали (APS): *сванбергит* $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, *вудхаузеит* $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ и много рядко *флоренсит* $\text{Al}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Установени са единични зърна рутил, анатаз, калцит, анхидрит.

4.2.5. Преходен (смесен) тип хидротермално променени скали

При настоящите изследвания в района на Бърдото е отделен и **пропилитово-серицитов** тип околорудно изменение на вместващите скали.

5. ХАРАКТЕРИСТИКА НА ОРУДЯВАНЕТО

5.1. Текстури и структури на рудите

Тексурите и структурите на рудите от находище Милин камък се отличават със сравнително разнообразие (табл. 5.1). Систематизирането им се основава предимно на текстурно-структурната класификация на Исаенко (1983).

Табл. 5.1. Текстури и структури на рудите от находище Милин камък

Първични текстури	Първични структури		Вторични структури	
	Зърнести	Корозионни	Разпад на твърд разтвор	Катакластични
Текстури на запълване на кухини				
Жилна и жилкова*	Алотриоморфно-зърнеста (ксеноморфно-зърнеста)*	Структура на разяждане*	Емулсионна	Структура на раздробяване*
Впръслечна*	Хипидиоморфно-зърнеста*	Атоловидна	Зонална	
Гнездова*	Идиоморфно-зърнеста	Венечна		
Масивна				
Ивичеста				
Брекчиева				
Крустификационна				
Друзовидна				

*текстури и структури, които са с широко разпространение в находището, останалите са по-рядко срещани или спорадично проявени

5.2. Етапи и стадии на минералоотлагане

В находище Милин камък са отделени два етапа на минералообразуването – хидротермален и супергенен.

5.2.1. Хидротермален етап на минералообразуването

Хидротермалният етап включва три стадия като всеки от тях се характеризира с определена минерална парагенеза (фиг. 5.1).

- **Кварц-пиритов стадий**

Кварц-пиритовият стадий се проявява първи във времето на рудообразуването. Разпространен е повсеместно. Отличава се със сравнително прост минерален състав – пирит, пиротин, хематит; кварц.

- **Кварц-полиметален стадий**

Кварц-полиметалният стадий е застъпен почти навсякъде в рудното поле, но минерализацията е най-добре проявена в рудна зона № 1. Отличава се с разнообразен минерален състав – пирит, пиротин, марказит, арсенопирит, галенит, сфалерит, халкопирит, минерали от редицата тенантит-тетраедрит, бурнонит, телуриди (хесит, петцит, алтаит), електрум. От нерудни минерали са представени кварц и карбонати. В най-голямо количество са отложени пирит и галенит, а сфалеритът и халкопиритът са в подчинено. Последователността на отлагане е: пирит, марказит → галенит с електрум и телуриди → сфалерит → сулфосоли (тенантит-тетраедрит, бурнонит) → халкопирит. В този стадий се отлага първата генерация на *златото* в асоциация с телуриди. Тесните прораствания между тях се наблюдават само в сондаж 10116 от рудна зона № 1 на дълбочина 115.9 m.

- **Карбонат-златен стадий**

Карбонат-златният стадий също е най-добре проявен в централните участъци на находището. Парагенезата се състои от стибнит, злато, карбонати и барит. Тук се отлага втората генерация *злато*. То е установено в сондаж 10109 на дълбочина 58.1 m, 92 m, 92.5 m и 155.8 m от рудни зони № 1 и 6. Карбонатите са типоморфни за този стадий.

МИНЕРАЛИ		Руден етап		
		Кварц-пиритов стадий	Кварц-полиметален стадий	Карбонат-златен стадий
НЕРУДНИ	Кварц			
	Карбонати			
	Барит			
РУДНИ	Пирит			
	Пиротин			
	Хематит			
	Марказит			
	Арсенопирит			
	Галенит			
	Сфалерит			
	Халкопирит			
	Тетраедрит-тенантит			
	Бурнонит			
	Хесит			
	Петцит			
	Алтаит			
	Електрум			
	Злато			
	Стибнит			

Фиг. 5.1. Схема на последователност на минералообразуването в хидротермалния (руден) етап в находище Милин камък

5.2.2. Супергенен етап на минералообразуването

Супергенната зона в находище Милин камък е слабо изразена и не се отличава с голямо минерално разнообразие. Тъй като находището не е разкрито на повърхността, супергенните минерали се наблюдават в проучвателни канали и в разкрития. С най-голямо разпространение са копиапит, епсомит и гипс, много рядко ярозит. Наблюдават се също железни и манганови оксиди и хидроксида.

5.2.3. Медна парагенеза

Медната парагенеза е установена единствено в сондаж 10105 от рудна зона № 8. Тя не е включена в дотук определената стадийност в находището, наблюдавана в останалите сондажи поради липсата на взаимоотношения с минералите от другите стадии на рудообразуване. Орудяването е представено от пирит и медсъдържащи минерали – халкоцит, ковелин, борнит и редки зърна халкопирит. Само аналитично са установени гиирит, спионкопит и енаргит. Представени са още марказит, хематит, рядко пиротин, а от нерудните – кварц и каолинит.

5.3. Характеристика на рудните минерали от хидротермалния етап

5.3.1. Пиритът FeS_2 е в най-голямо количество и е единственият сулфиден минерал, който е отлаган продължително. В главните стадии на рудообразуването е представен в две генерации. *Пирит I* от кварц-пиритовия стадий се отлага предимно като хипидиоморфни и ксеноморфни зърна, по-рядко като идиоморфни кристали с кубична и октаедрична форма сред кварц (фиг. 5.2 – а). *Пирит II* от кварц-полиметалния стадий се наблюдава като хипидиоморфни до ксеноморфни кристали, които се кородират от галенит (фиг. 5.2 – б) и сфалерит. Много характерна особеност на пирит II от находището е поръзната му морфология, която се дължи на свиване в обема в резултат от псевдоморфозирването на марказит от пирит (Бонев, 1966; Murowchick, 1992).

От двете генерации пирит ясно се разпознава само пирит I от кварц-пиритовия стадий, който в сравнение с пирит II по-често е идиоморфен и без празнини. При налагането на главните рудообразователни стадии един върху друг, разпознаването на пирита от двете генерации става почти невъзможно.

5.3.2. Арсенопирит $FeAsS$ се установява рядко като дребни зърна (сондаж 768 – 89 m). Резултатите от микросондовите анализи се преизчисляват близо до теоретичната формула на минерала: $Fe_{0.98}As_{0.99}S_{1.03}$.

5.3.3. Пиротин $Fe_{1-x}S$ се наблюдава сравнително рядко. Запазени зърна се срещат като включения в пирит, но често са и изцяло псевдоморфозирани от марказит (фиг. 5.2 - а).

5.3.4. Марказит FeS_2 се наблюдава рядко. Образува самостоятелни ксеноморфни зърна или иглести кристалчета по периферията на пирита, както и псевдоморфоза по плочести кристали от пиротин (фиг. 5.2 – а).

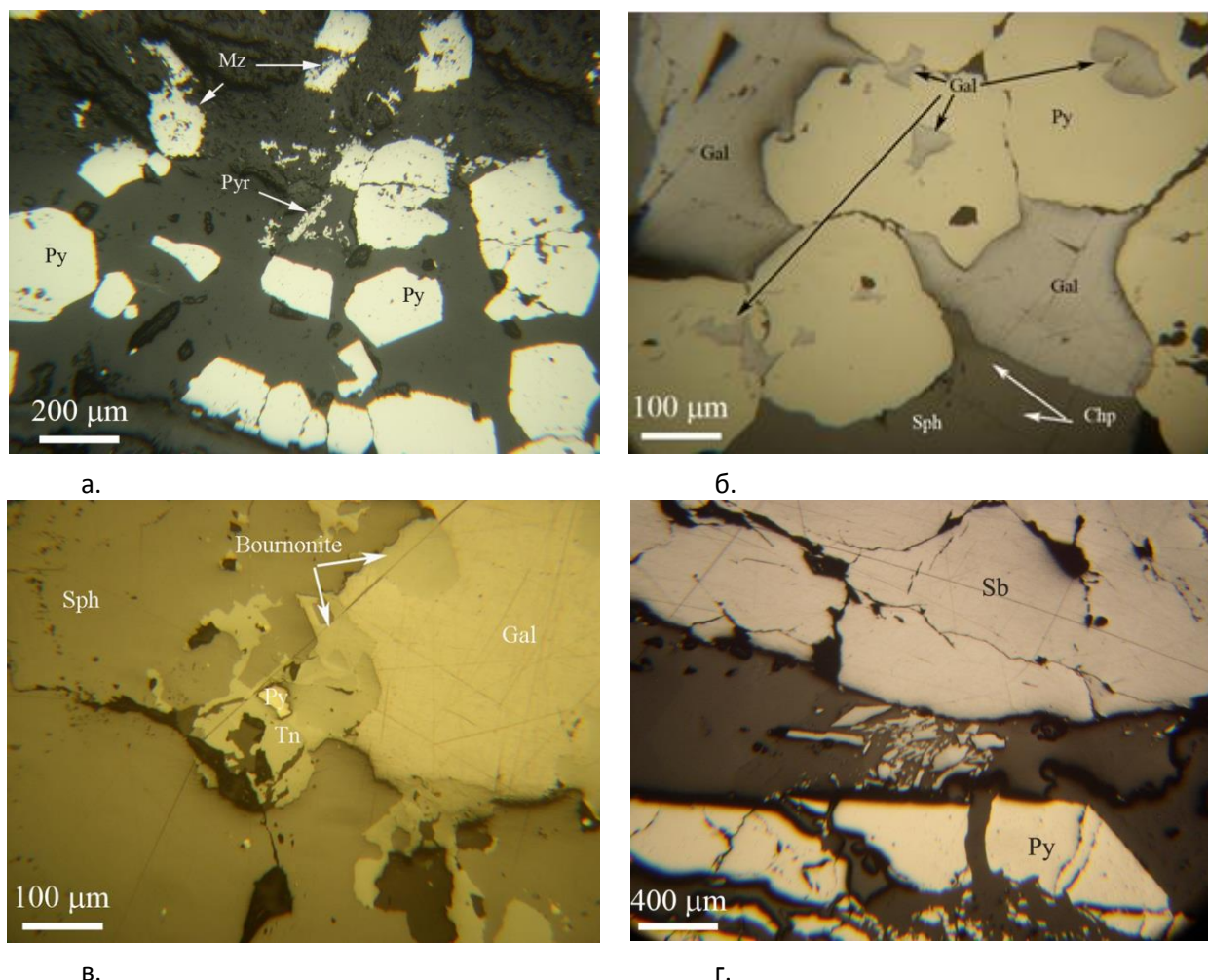
5.3.5. Галенитът PbS е втори по разпространение руден минерал след пирита и е отложен в кварц-полиметалния стадий от хидротермалния етап. Наблюдава се както като кристали с микроскопски размери, така и като гнезда, достигащи до 2-3 cm. Асоциира с всички рудни минерали (фиг. 5.2 – б, в).

При микросондовия анализ, от елементите-примеси са установени As, Fe, Cd, и по-рядко Zn и Cu. Те са присъщи за галенита, като повечето от тях присъстват в него най-вероятно под формата на включения от други минерали (Blackburn & Schwendeman, 1977). Сребро се установява в много ниски съдържания (0.40 – 0.49 wt%).

В проба от сондаж 10116 на дълбочина 115.9 m в галенита са установени многобройни овални включения от тясно прораснали електрум и телуриди (фиг. 5.3).

5.3.6. Сфалеритът ZnS е отложен в кварц-полиметалния стадий и е в почти еднакви количествени съотношения с галенит. Наблюдава се предимно като гнезда до 1-2 cm, понякога и като жилки сред или заедно с останалите сулфиди. Обикновено сулфосолите го оконтурват или секат (фиг. 5.2 – в). В сфалерита много често се наблюдават включения от халкопирит – „халкопиритова болест“ (фиг. 5.2 – б).

В сфалерита от находище Милин камък съдържанията на Fe са от 0.16 до 0.91 wt%, като само в един от анализите стойностите достигат 8.16 wt%. Следователно сфалеритът от находището се определя като нискожелезист. Бедният на Fe сфалерит е присъщ за умереносулфидния тип епитермални орудявания (Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003). Кадмий се установява от под 0.2 до 0.42 wt%. Злато се установява в три от анализираниите препарата със съдържания от 0.66 до 0.70 wt%. Съдържанията на Cu са спорадични и най-вероятно се дължат на микровключения от халкопирит в сфалерита.



Фиг. 5.2. Взаимоотношения на рудни и нерудни минерали от трите стадия на хидротермалния етап на минералообразуване

а – Идиоморфни и хипидиоморфни пиритови кристали и псевдоморфоза на марказит по плочести кристали от пиротин (сондаж 768 – 122.2 m); кварц-пиритов стадий

б – Галенит като включения в хипидиоморфен пирит и запълващ интерстициите между пиритовите зърна (сондаж 10118 – 89.6 m); „халкопиритова болест“; кварц-полиметален стадий

в – Тенантит и бурнонит, отложени между галенит и сфалерит; кварц-полиметален стадий

г – Част от по-дебела стибнитова жила и иглести кристали с по-малки размери, оформящи гнездо в карбонат (сондаж 10114 – 112 m); карбонат-златен стадий

5.3.7. Халкопиритът $CuFeS_2$ се наблюдава като неправилни зърна, малки гнезда или жилки сред по-големите пиритови агрегати или в нерудните минерали (обикновено кварц и карбонати). Най-често той присъства като дребни включения в сфалерита („халкопиритовата болест“) (фиг. 5.2 – б). Характерно е също, че често се среща в асоциация с минерали от редицата тетраедрит-тенантит, които обикновено го обхващат. На редки места се забелязват и обратни отношения.

Кристалохимичната формула на база на микросондовите анализи се преизчислява близо до теоретичната на минерала: $Cu_{1.00}Fe_{1.01}S_{1.98}$.

5.3.8. Минералите от редицата тетраедрит-тенантит $(Cu,Ag)_{10}(Fe,Zn)_2(Sb,As)_4S_{13}$ са най-разпространени от групата на сулфосолите в находище Милин камък. Те са по-късни от главните рудни минерали на кварц-полиметалния стадий. Обикновено се срещат като включения в сфалерит и заедно с халкопирита, с който взаимно се заместват и пресичат, обхващат по-ранните минерали от стадия. В сондаж 10116 на дълбочина 115.9 m се срещат и в асоциация с бурнонит (фиг. 5.2 – в).

Чрез рентгеноспектрални микросондови анализи на база „50%-ното правило“ (Nickel, 1992) са определени като *цинкови тенантити*.

В анализираниите от Милин камък представители на редицата са установени отклонения в стехиометрията, съответно за анализ 10109-92.5m/ 1 са $Me_{12+0.05}PMe_{4-0.23}S_{13+0.20}$ и за анализ 10106-93.4m/ 2 – $Me_{12+0.06}PMe_{4-0.68}S_{13+0.58}$. Следователно, разглеждайки системата метали – полуметали – сяра, най-малки отклонения от формулните единици се наблюдават при металите, докато при сярата и полуметалите се достигат екстремумите (Мозгова, 1985).

Микросондовите анализи на тенантит установяват Au (0.60 и 0.63 wt%) и Ag (1.25 и 0.8 wt%).

5.3.9. Бурнонитът $CuPbSbS_3$ се среща само в сондаж 10109 на дълбочина 92.5 m от рудна зона № 1. Той се отлага като ксеноморфни агрегати най-често на границата между галенит и сфалерит заедно с тенантит и запълва празнини в сфалерита, което доказва по-късното му отлагане в кварц-полиметалния стадий (фиг. 5.2 – в).

Преизчисляването на микросондовите анализи установяват отклонение от стехиометричния състав и изоморфно заместване на антимона от арсен. Стойностите на отношението $As/(As+Sb)$ в бурнонита са съответно 0.21 at% при 3.83 wt% As и 0.38 at% при 6.51 wt% As, което позволява те да бъдат определени като As-съдържащи представители на бурнонит-селигманитовата изоморфна редица (Wu & Birnie, 1977). В него присъстват още Zn, Cd и Ag.

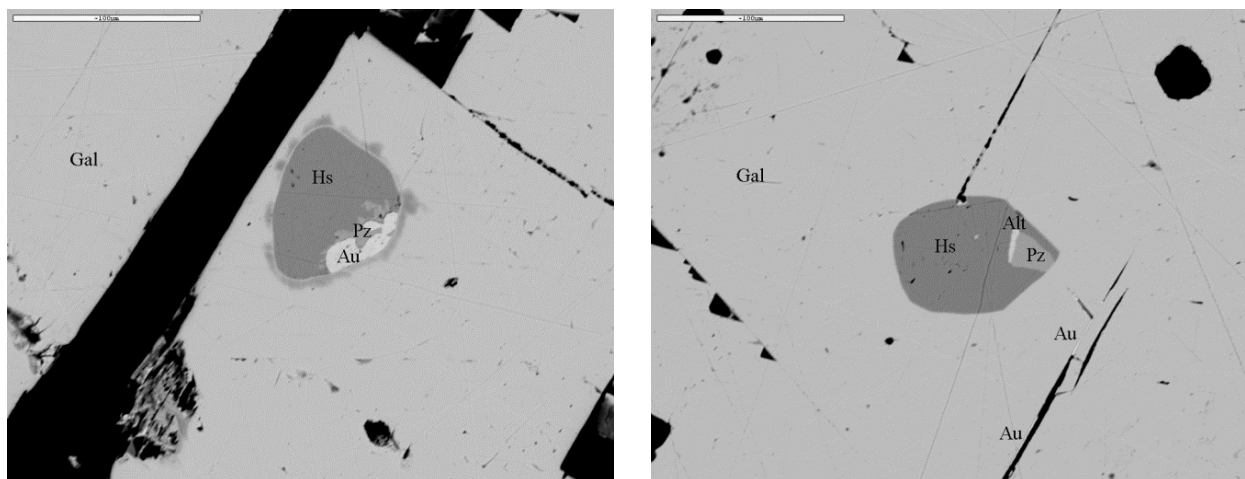
5.3.10. Телуридите са установени за първи път в находище Милин камък и са представени от хесит, петцит и алтаит. Наблюдават се като овални включения в галенита с размери до 75 μm в сондаж 10116 от рудна зона № 1, дълбочина 115.9 m (фиг. 5.3).

Хеситът Ag_2Te е в най-големи количества и винаги тясно асоциира с петцит. **Петцитът Ag_3AuTe_2** е по-рядък от хесита и микроскопски много трудно се отличава от него. Обикновено обхваща алтаита (фиг. 5.3 – б) или електрума (фиг. 5.3 – а) в овалните включения. **Алтаитът $PbTe$** е най-рядко представен от групата на телуридите, но ясно се отличава от тях по високата си отражателна способност, която е по-близо до тази на електрума, отколкото на хесита и петцита (фиг. 5.3 – б).

Рентгеноспектралните микросондови анализи показват, че анализираниите телуриди са със състав близък до стехиометричния (табл. 5.2). В един от анализите на хесит се установяват 0.92 wt% Au, а в алтаита – 4.74 wt% Ag. Занижените суми в някои от анализите най-вероятно се дължат преди всичко на дребните размери на минералните зърна, в резултат от което анализът се повлиява от химизма на съседните минерали.

5.3.11. Стибнит Sb_2S_3 се наблюдава единствено в последния карбонат-златен стадий в тясна парагенеза с карбонати и самородно злато. Установява се в сондажи 10109 и 10114 от рудна зона № 1. Той се среща основно като иглести кристали и често образува гнезда предимно сред карбонатите. По-рядко се наблюдава като по-дебели жилки достигащи най-много до 0.5-1 cm, видими и с просто око (фиг. 5.2 – г).

В стибнита се установяват съдържания на Au от 0.50 до 0.69 wt%.



а.

б.

Фиг. 5.3. Асоциация на телуриди и електрум в галенит при обратно отразени електрони (BSE) в сондаж 10116 – 115.9 m

а – Овално включение от хесит, петцит и електрум; петцитът обхваща електрума

б – Овално включение от хесит, петцит и алтаит, и електрум отложен в цепителните повърхнини на галенита в близка пространствена връзка с телуридите

Табл. 5.2. Представителни резултати от рентгеноспектрален микросондов анализ на телуриди от сондаж 10116 – 115.9 m

№ сондаж m/ № проба	10116 115.9m/ 1	10116 115.9m/ 2	10116 115.9m/ 3	10116 115.9m/ 4	10116 115.9m/ 5
минерал	алтаит	хесит	хесит	петцит	петцит
S wt%	bdl	0.39	bdl	bdl	bdl
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cu	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Zn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ag	4.74	60.72	62.70	39.93	41.52
Cd	0.52	bdl	bdl	bdl	bdl
Sb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Te	35.91	32.96	34.95	29.45	30.92
Au	bdl	0.92	bdl	21.96	22.45
Pb	57.60	bdl	bdl	3.39	4.78
Bi	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Total:	<u>98.77</u>	<u>94.99</u>	<u>97.65</u>	<u>94.73</u>	<u>99.67</u>

bdl – below detection limit – под границата на откриваемост

Кристалохимични формули:

10116-115.9m/ 1 $(Pb_{0.91}Ag_{0.14})_{1.05}Cd_{0.02}Te_{0.93}$

10116-115.9m/ 2 $(Ag_{2.00}Au_{0.02})_{2.02}(Te_{0.92}S_{0.04})_{0.96}$

10116-115.9m/ 3 $Ag_{1.99}Te_{0.94}$

10116-115.9m/ 4 $Ag_{3.09}Au_{0.93}Pb_{0.14}Te_{1.92}$

10116-115.9m/ 5 $Ag_{3.14}Au_{0.93}Pb_{0.14}Te_{1.98}$

5.3.12. Хематит Fe_2O_3 се наблюдава като впръслечи и гнезда из цялата нерудна маса от кварц и серицит. Установен е само в кварц-пиритовия стадий от хидротермалния етап на минералообразуване.

5.4. Характеристика на нерудните (гангови) минерали от хидротермалния етап

В находище Милин камък най-разпространените нерудни минерали, съпътстващи орудяването, са кварц, карбонати и барит.

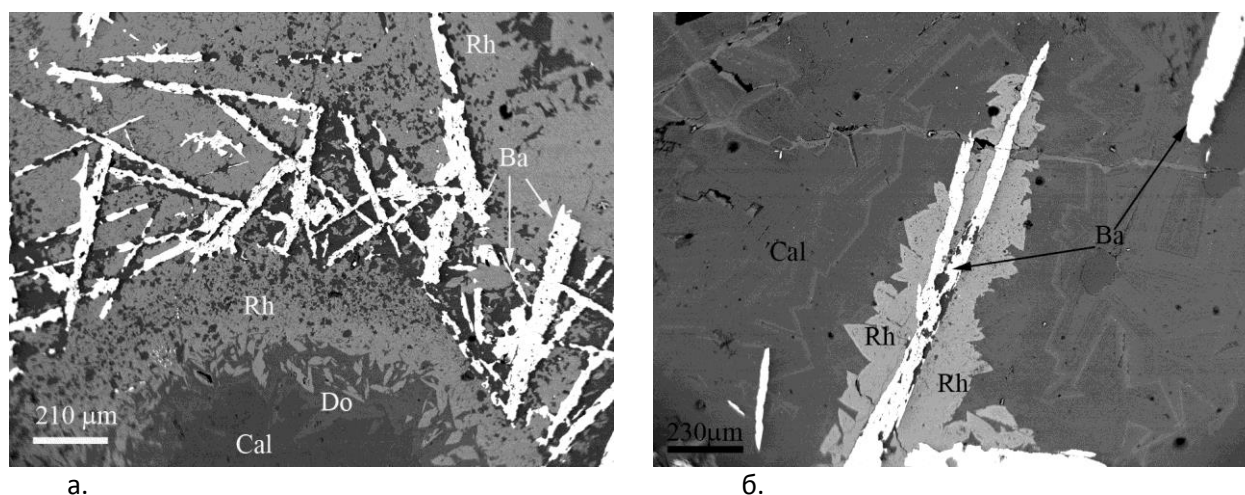
5.4.1. Кварц SiO_2 освен като основен минерал в предрудната метасоматоза на скалите, се отлага и през цялото време на рудообразувателния процес. Той е основен неруден минерал в първите два стадия от хидротермалния етап и е представен в две генерации. **Кварц I** е образуван по време на кварц-пиритовия стадий. Изгражда предимно масивни агрегати, които включват и кородират пирит I. **Кварц II** от кварц-полиметалния стадий се отличава с разнообразие от структури и асоциира с различни рудни минерали. Обикновено е дребно- до едрозърнест и запълва пукнатини и празнини. Рядко формира друзи. В отделни жили е установен *халцедон* в асоциация с кварц и карбонати.

5.4.2. Карбонатите са широко разпространени в находище Милин камък. Те се отлагат предимно в карбонат-златния стадий на минералообразуването, където са в парагенеза с втората генерация злато, но присъстват и в кварц-полиметалния стадий.

Те често запълват празнини заедно с барит (фиг. 5.4 – а) или образуват налепи от родохрозит по кристалите на барита (фиг. 5.4 – б). Срещат се в тясна парагенеза със самородно злато и стибнит (фиг. 7.2).

Чрез микросондови анализи са определени калцит, доломит и родохрозит (фиг. 5.4). **Калцитът $CaCO_3$** е най-разпространен. В празнините, които запълва заедно с доломит и родохрозит, е представен в най-големи количества. За него са характерни примеси от Mg, Mn и Fe. Манганът в **родохрозита $MnCO_3$** се замества от малки количества Fe, Ca и Mg, което е много типично за него (Костов, 1993). **Доломитът $CaMg(CO_3)_2$** е най-слабо представен.

За карбонатите е характерно зонално отлагане, което най-ясно се установява в празнини и каверни. От периферията към центъра се наблюдават: родохрозит → доломит → калцит (фиг. 5.4 – а).



Фиг. 5.4. Изображения в обратно отразени електрони (BSE) на взаимоотношения между родохрозит, доломит, калцит и барит в сондаж 768

а – Горна част на каверна, в която ясно се наблюдава зонално отлагане на карбонати

б – Нараствания от родохрозит по баритови кристали

5.4.3. Баритът $BaSO_4$ е отложен като плочести и призматични, рядко иглести кристали предимно сред родохрозит и доломит. Размерите на кристалите достигат до 1-2 mm. По-едрите индивиди се наблюдават в празнини и каверни, запълнени и с по-едрозърнести карбонати. По повечето от тях се наблюдава нарастване от родохрозит (фиг. 5.4).

Освен главните елементи на барита, рентгеноспектралният микросондов анализ установи съдържания на Sr (3.42; 2.76 wt%), което го определя като богат на стронций барит (Hanor, 2000).

5.5. Характеристика на минералите от супергенния етап

В повърхностни разкрития на хидротермално променени скали в близост до минералния извор „Желязната вода“ се среща асоциацията копиаптит, епсомит и гипс. В канави тези минерали не се наблюдават. **Копиаптитът** $Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ се установява в зоната на умерена аргилизация. Образува жълти до жълто-оранжеви кори по глинестите минерали, в които на много места се наблюдават впръснати дребни кристалчета пирит (фиг. 5.5 – а). **Ферикопиаптитът** $Fe^{3+}_{2/3}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$ е установен аналитично само в една проба. **Епсомитът** $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в находището се отличава по характерния си бял цвят и образува корички или ефлорисценции отново по глинестите минерали на умерено аргилизираните скали (фиг. 5.5 – б). В находището **гипсът** $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ образува кристали най-често с размери до 1 cm, рядко по-големи, които се разполагат сред белите прашести маси от епсомит (фиг. 5.5 – б).

Ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ е установен чрез рентгенофазов анализ в една проба.

От **железните оксиди и хидроксида** се срещат хематит и гьотит. **Хематитът** Fe_2O_3 е доста по-чест. **Гьотитът** $\alpha-FeOOH$ не се наблюдава ясно на терен, но се установява чрез рентгенофазов анализ. Най-вероятно заедно с хематит образуват смесени землести маси – лимонит. **Манганооксидни** черни дендрити („цветя“) се наблюдават най-често в канави.



а.



б.

Фиг.5.5. Копиаптит и епсомит от изветрителната зона на находище Милин камък в разкритие на хидротермално променени скали в близост до минералния извор „Желязната вода“

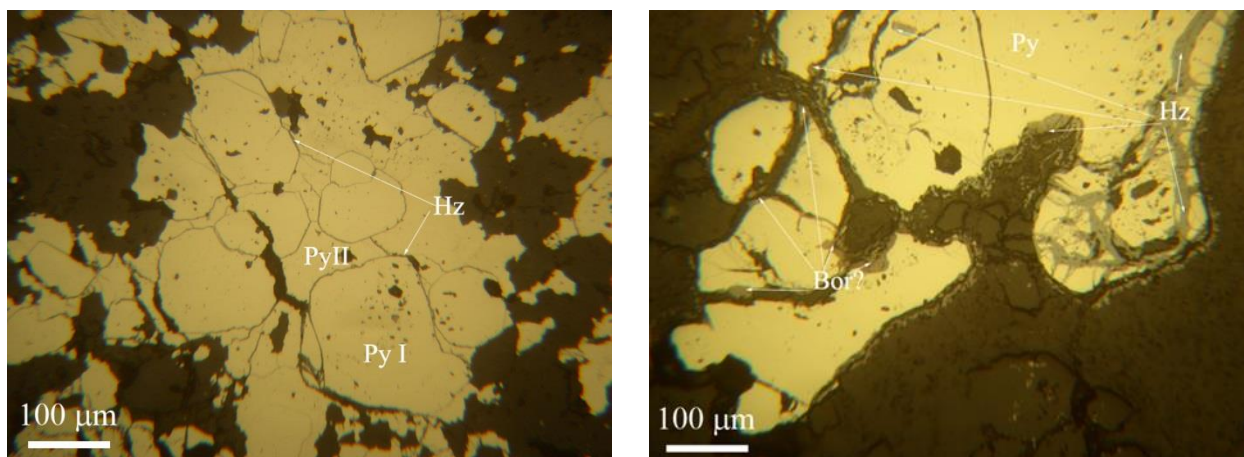
а – Копиаптит под формата на жълти кори в зоната на умерено аргилизираните скали

б – Бели кори и прашести маси от епсомит по умерено аргилизираните скали, в които се срещат и добре оформени гипсови кристалчета най-често с размери до 1 cm

5.6. Характеристика на минералите от медната парагенеза (сондаж 10105)

Пиритът от медната парагенеза обикновено се наблюдава като неравномерно разположени впръследи сред нерудната маса, по-рядко е крустификационно отложен или запълва празнини и пукнатини. На места се срещат псевдоморфози на пирит по марказит. Представен е в две генерации. **Пирит I** е отложен първи във времето. Среща се като идиоморфни до хипидиоморфни кристали (фиг. 5.6 – а). Обикновено е напукан и се отличава с наличие на множество празнини, поради което изглежда порьозен. Празнините са запълнени с по-късни медни сулфиди, които освен това го обхващат почти навсякъде. **Пирит II** запълва пространствата между зърната на пирита от първата генерация (фиг. 5.6 – а). Среща се като ксеноморфни агрегати. Подобно на пирит I се отличава с напукан, порьозен и на места катаклазиран облик.

Пиритът от медната парагенеза ясно се отделя освен пространствено в находището (единствено в рудна зона № 8), но и по химизъм. Чрез LA-ICP-MS анализите е определен като **медсъдържащ пирит**.



а.

б.

Фиг. 5.6. Пирит от медната парагенеза (сондаж 10105)

а – Ясни взаимоотношения между пирит I (идиоморфни до хипидиоморфни форми) и пирит II (ксеноморфен) и халкоцит, запълващ пространствата и пукнатините между тях (75.7 m)

б – Халкоцит и борнит, които запълват пукнатини и празнини в пирита и го обхващат; оформят бримчести и мрежести микротекстури (92.7 m)

Всички медни сулфиди тясно асоциират с пирита, като оформят мрежести и бримчести микротекстури в него (фиг. 5.6 – б). Халкоцитът преобладава, а халкопиритът, ковелинът и борнитът са редки. Обикновено са представени като жилки и/или гнезда сред нерудната маса. На много места те пресичат пирита, запълват пукнатини в него, спояват катаклазираните му зърна или го обхващат.

Данните от микросондовите анализи на медните сулфиди дават големи отклонения от стехиометричния състав. От една страна това може се дължи на дребните размери на някои от анализирания зърна, в резултат от което анализът се „замърсява“ поради навлизане на аналитичния лъч в съседни минерали, от друга страна е възможно отклоненията в състава да отразяват характерните тесни прораствания и замествания между медните сулфиди.

Аналитично и оптично са установени халкоцит, борнит и ковелин. **Халкоцитът (халкозин) Cu_2S** е основен меден минерал в парагенезата. В него се наблюдават дребни кристали от ковелин. Обикновено запълва пукнатини и празнини в пирита, образувани в резултат от процеси на катаклаза и деформация. Среща се в асоциация с борнит (фиг. 5.6 – б). **Борнит Cu_5FeS_4** се наблюдава много рядко. Асоциира с халкоцит, като двата минерала обхващат пирита и оформят бримчести и мрежести микротекстури в него (фиг. 5.6 – б). **Ковелинът CuS** в находището образува отделни люспи сред нерудната маса. Почти навсякъде замества халкоцита.

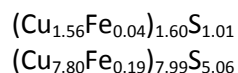
Халкопиритът е в незначителни количества и се наблюдава като дребни включения с размери от 5 до 20 μm в пирит I. Той е установен само оптично и не е изследван с аналитични методи.

Чрез рентгеноспектрални микросондови анализи в медната парагенеза с известна условност са преизчислени кристалохимичните формули на гиирит, спионкопит и енаргит. **Гииритът $Cu_8S_5/Cu_{1.60S}$** принадлежи към халкоцитовата група и има сходни структурни и оптични свойства с халкоцит (Костов, 1993). Кристалохимичната формула на гиирита се изписва по два начина: като Cu_8S_5 и по-често срещана и възприета и от Костов (1993) е формулата $Cu_{1.60S}$. **Спионкопитът $Cu_{39}S_{28}/Cu_{1.40S}$** принадлежи към ковелиновата група. Кристалохимичната формула също се представя по два начина в литературата: по Костов (1993) се изписва като $Cu_{39}S_{28}$, а по Goble (1980) – $Cu_{1.40S}$.

Представителни химични състави на гиирит и спионкопит са преизчислени и по двете формули:

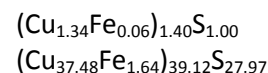
Кристалохимични формули на гиирит:

10105-76.9m/ 4



Кристалохимични формули на спионкопит:

10105-75.7m/ 7



Енаргит Cu_3AsS_4 е установен единствено аналитично, но резултатите показват сериозни отклонения в стехиометрията. В анализите се забелязват по-ниски съдържания на арсен, като в проба 10105-55.4m/ 1 са установени 14.75 wt% As и в 10105-55.4m/ 2 – 17.85 wt% As, което е в съответствие с изследванията на Maske & Skinner (1971), които също отбелязват занижени съдържания на арсен в енаргит. Освен това отклоненията в стехиометрията може да се дължат на заместването му от по-късни медни сулфиди.

На база на взаимоотношенията между всички медни сулфиди може да се изведе вероятна последователност на преобразуване им (заместване един от друг) в находище Милин камък. Най-ясни са трансформациите по линията от халкоцит до ковелин: халкоцит → гиирит → спионкопит → ковелин. Те са установени и докладвани и от други автори (Sillitoe & Clark, 1969; Hatert, 2005).

Нерудните минерали, съпътстващи орудяването в тази парагенеза, са представени основно от кварц и каолинит. Масивни кварцови жили или “vuggy” **кварц** се наблюдават в отделни интервали на сондаж 10105 в асоциация с медната минерализация. **Каолинитът** се отлага в празнини, по чиито периферии са съсредоточени медните сулфиди.

6. ХИМИЗЪМ НА ПИРИТА ОТ НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК

Пиритът е основният „заподозрян“ концентратор и носител на златото, особено в находища, бедни на други сулфиди, в които той е единственият най-широко разпространен минерал и където съдържанията на злато не се корелират с друг минерал-носител (Cabri et al., 1989; Cook & Chryssoulis, 1990). Поради тази причина на пирита в находище Милин камък е отделено специално внимание.

Проведени са 113 анализа с LA-ICP-MS на пирит от 11 аншлифа. Чрез този метод се анализират малки обеми в пирита като се установяват както главните, така и елементите-примеси (> 1 wt%) и елементите-следи (< 1 wt%) в него.

6.1. Пирит от главния хидротермален етап на минералообразуване

Честотата на присъствие на определени елементи и съдържанията, които достигат, са основни критерии за разграничаване на типовете пирит по микрохимизъм.

6.1.1 Честота на присъствие на елементи-следи в пирита

След обобщаване на всички данни, получени от LA-ICP-MS анализите на пирита, са определени елементите-следи, които се срещат в него, като са отделени в пет категории по честота на присъствие (табл. 6.1).

Табл. 6.1. Честота на присъствие на елементи-следи в анализирани пирити от хидротермалния етап на минералообразуване в находище Милин камък

Много често присъствие (70-90 %)			
	Минимални съдържания (min), ppm	Максимални съдържания (max), ppm	Средни съдържания (average), ppm
As	7.93	14 454.76	1706.99
Mn	4.82	9898.14	286.68
Co	0.14	3568.52	204.47
Pb	bdl	5835.26	170.39
Често присъствие (40-70 %)			
	Min, ppm	Max, ppm	Average, ppm
Cu	bdl	3817.38	250.46
Ni	bdl	1143.13	84.62
Sb	bdl	267.30	20.72
Zn	bdl	224.03	16.07
Bi	bdl	92.40	16.14
Рядко присъствие (в единични зърна)			
	Min, ppm	Max, ppm	Average, ppm
Au	bdl	40.65	4.07
Ag	bdl	20.58	1.91
Te	bdl	241.77	18.14
V	bdl	229.08	21.18
Много рядко присъствие (в единични точки на аблация)			
Se, Sn, W			
Без присъствие (под или около границата на откриваемост)			
Ga, Ge, Mo, Tl, Cd, In			

*bdl – below detection limit –под границата на откриваемост

Въз основа на LA-ICP-MS данните за пирита от хидротермалния етап на минералообразуването и честотата на присъствие на определени елементи, са отделени два типа пирит:

- **„Чистият“ пирит (без примеси)** е повсеместен. В него липсват елементи-примеси (> 1 wt%), а елементите-следи обикновено са със съдържания под или около границата на откриваемост. Все пак е характерно присъствие на някои елементи, като Mn, Co, As и в много редки случаи Pb, Cu и Ni, но те са в незначителни концентрации в сравнение с тези, които достигат в богатия на елементи-следи пирит (до хиляди ppm). Следователно, стойности под 50-60 ppm можем да приемем за „незначителни“. В „чистия“ пирит не се установяват нито Au, нито Ag. Наблюдава се известна зависимост между разпределението на елементите-следи и морфологията на изследвания пирит. На първо място пиритовите зърна и агрегати са без включения, в тях рядко се наблюдават празнини и пукнатини. Друга особеност е, че повечето от анализирани зърна пирит са сравнително идиоморфни до хипидиоморфни. Подобна зависимост между морфологията и разпределението на елементите-следи установяват и Cook et al. (2009).

- **Пиритът, богат на елементи-следи** се установява във всички изследвани сондажи. Микроскопски този пирит се отличава с множество празнини с различни размери, освен това повечето от тях обикновено са запълнени с по-късни рудни и нерудни минерали. Пиритът с тези морфоложки характеристики винаги е с по-високи съдържания на елементи-следи.

6.1.2. Корелации на елементите-следи в пирита

Въз основа на LA-ICP-MS данните за съдържанията на елементи-следи в пирита от находище Милин камък са изведени и някои корелационни зависимости между тях. Изчислени са коефициентите на корелация (табл. 6.2) между елементите с много често, често и рядко присъствие (табл. 6.1).

Табл. 6.2. Общи коефициенти на корелация (R) за всички анализирани пирити от хидротермалния етап на минералообразуване в находище Милин камък

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Te	Au	Pb
Co	-0.05										
Ni	0.03	0.30									
Cu	0.15	-0.04	0.05								
Zn	0.21	-0.07	0.06	0.51							
As	0.00	0.04	0.00	0.11	0.10						
Ag	0.12	-0.06	-0.03	0.09	0.03	0.37					
Sb	0.45	0.01	0.03	0.06	0.14	0.25	0.67				
Te	0.10	0.03	0.36	0.46	0.14	0.20	-0.02	0.01			
Au	0.59	-0.08	0.02	0.09	0.20	0.10	0.45	0.87	0.09		
Pb	0.08	0.03	0.02	0.03	0.01	0.38	0.77	0.46	-0.04	0.12	
Bi	0.02	0.43	0.02	0.01	-0.02	0.13	0.25	0.20	-0.07	0.02	0.30

*На база всички данни от LA-ICP-MS анализите са изчислени коефициентите на корелация. За медсъдържащите пирити от сондаж 10105 коефициентите на корелация са изчислени отделно. Статистически доказаните положителните корелации са дадени с по-тъмен шрифт

• Общи корелационни зависимости

Общите коефициенти на корелация (R) между елементите-следи в пирита от хидротермалния етап на минералообразуване се основават на данните от всички анализирани пирити.

При интерпретиране на данните за концентрациите на *златото* и други елементи, се наблюдава положителна корелация Au - Ag, Au - Mn, Au - Sb и Au - Bi. Не се установява корелация Au - As, Au - Te, Au - Cu, Au - Co, Au - Ni, Au - Pb, Au - Zn. От всички изчислени коефициенти на корелация, най-висок е този при Au - Sb (R = 0.87). За *среброто*, се установява положителна корелация с Pb, Au, Sb и As като коефициентите на корелация са по-високи при Ag - Pb (R = 0.77) и Ag - Sb (R = 0.67). *Оловото* се корелира положително с Ag, As, Sb и Bi. Няма установена корелация с Zn и Te. Коефициентът на корелация при Cu - Zn е 0.51, а освен с цинк, *медта* се корелира и с Te. За *цинка* няма други установени корелации (табл. 6.2).

• Единични корелационни зависимости

За много от елементите няма обща корелация, изчислена на база всички данни. Същите тези елементи, обаче се корелират положително помежду си в отделни сондажни интервали и проби, т.е. установяват се единични корелации.

Такъв е случаят при Au - As, които не се корелират (R = 0.10, табл. 6.2), но при изследването на пирити от сондажи на различни дълбочини 1097/64.8 m, 10109/92 m, 10109/167 m и 10114/57.5-59 m, между тези елементи се установява статистически доказана положителна корелация.

Въпреки че няма обща корелация Te - Au (R = 0.09, табл. 6.2), то в отделни сондажни интервали като 1097/64.8 m и 10109/92 m, коефициентът на корелация е съответно R = Corr (Te, Au) = **0.99** > 3σCorr(Te, Au) = 0.02 и R = Corr (Te, Au) = **0.67** > 3σCorr(Te, Au) = 0.58, т.е. установяват се единични положителни корелации. Корелации Pb - Te и Te - Ag не са установени.

В проба 10106/93.4 m и проба 10109/92 m се установява положителна корелация Cu - As.

Коефициентът на корелация при Pb - Bi, изчислен на база всички анализирани пирити е положителен, но не е отчетлив (R = 0.30, табл. 6.2). За сметка на това в отделни проби стойностите му са значително по-високи като в 1098/77.7 m – R = **0.69**, а в проба 10114/57.5-59 m – R = **0.77**.

6.1.3. Форма на присъствие на елементи-следи в пирита

От данните, получени при LA-ICP-MS анализите на пирита за всяка отделна аблационна точка, може да бъде наблюдаван характерен дълбочинен спектър на всеки един елемент. Тези спектри изобразяват разпределението на елемента в дълбочина с навлизане на аблационния

лъч в пиритовото зърно. Флукуациите на сигнала дават насоки за формата на присъствие на елементите-следи в пирита – дали са структурно-свързани или са под формата на микровключения.

Постоянният LA-ICP-MS спектър на даден елемент, успореден със спектъра на желязото, в повечето случаи доказва, че той е структурно-свързан в решетката на пирита. Непостоянният сигнал, илюстриран с т.нар. спайкове или пикове, обикновено отразява силно изразени разлики в концентрацията. Те от своя страна индикират нехомогенност в точката на аблация и предполагат наличие на микровключения от минерали, които съдържат този елемент.

Сами за себе си тези дълбочинни спектри не могат да дадат категорични доказателства и да се тълкуват еднозначно. За да се направи логична интерпретация на характера на разпределение на елементите, е необходим набор от познания за геохимичното им поведение, необходимо е проследяване на корелационните зависимости, както и обвързване с геологията и минералогията на находището.

Според най-характерната си формата на присъствие в пирита от находище Милин камък елементите-следи са разгледани в 2 групи:

- **Структурно-свързани елементи-следи в пирита**

Изовалентното заместване в структурата на пирита се осъществява само от елементи с много близки йонни радиуси до тези на Fe и на S. Такива замествания са възможни от Co и Ni за сметка на желязото и от Se и Te за сметка на сярата.

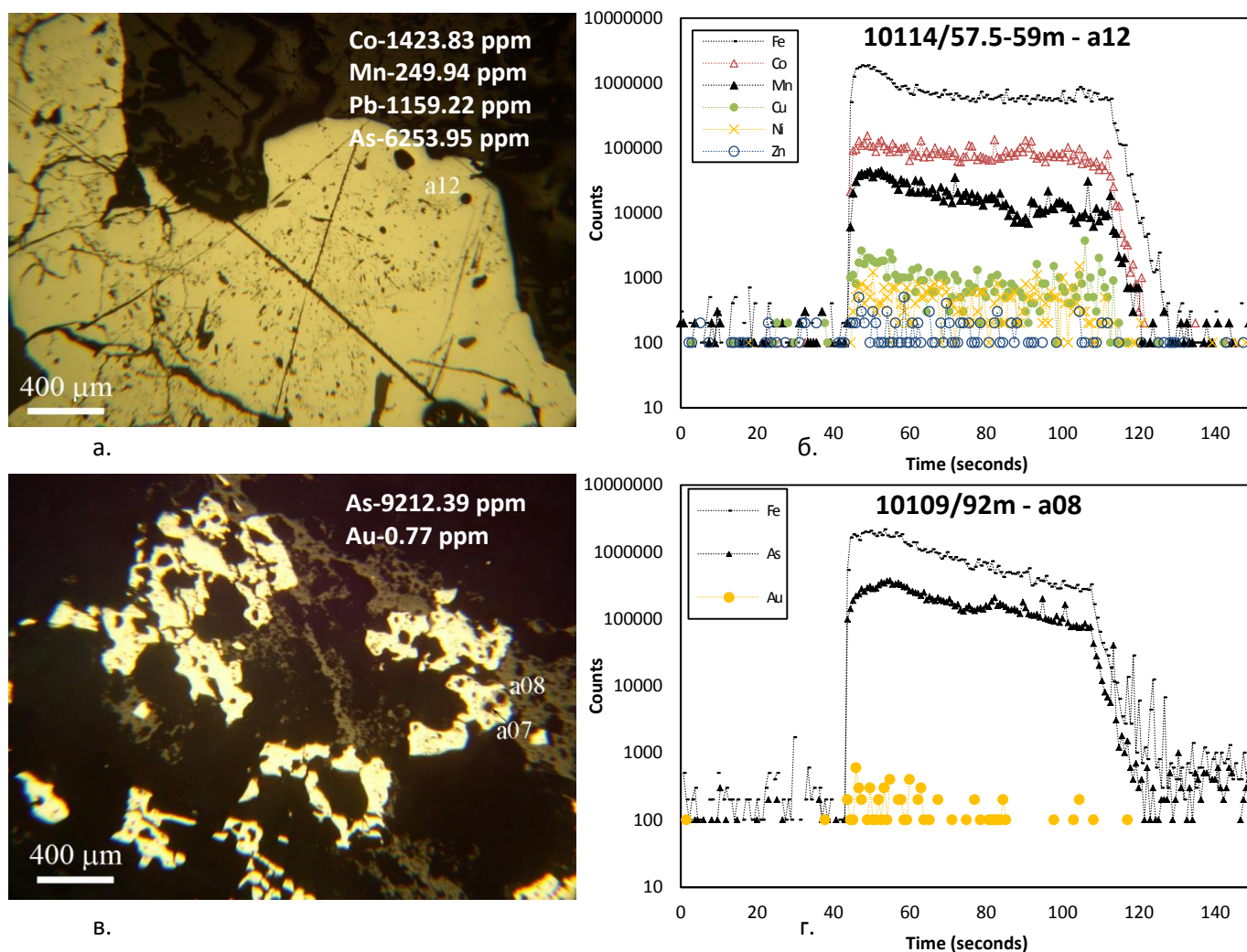
Както **кобалтът (Co)**, така и **никелът (Ni)** заместват желязото в пирита по схемата: $Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ или $Fe^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$. Дълбочинните спектри на Co и Ni са сравнително гладки и се корелират с тези на Fe и най-вероятно са структурно-свързани (фиг. 6.1 – а, б). Тези елементи се характеризират с вариращи концентрации. Кобалтът има средни съдържания 210.30 ppm, а никелът – 84.55 ppm. Средното Co/Ni отношение за находището е 2.49, което определя хидротермален произход на пирита ($1 < Co/Ni < 5$) (Bralia et al., 1979; Raymond, 1996).

Заместване в решетката на пирита се осъществява и на S_2^{2-} анион от Se и Te под формата на SeS^{2-} , Se_2^{2-} , TeS^{2-} и Te_2^{2-} аниони. Максималните съдържания на **телур (Te)** достигат 241.77 ppm, но тези стойности са много редки, и в повечето анализи не надвишават 30 ppm. Все пак този елемент е по-характерен за пирита в находище Милин камък в сравнение със **селена (Se)**, който се установява много рядко.

Хетеровалентните замествания в решетката на пирита се осъществяват от йони или атомни групи с различен заряд или полярност от тези на Fe и S. Арсенът е един от най-разпространените елементи, които се включват в кристалната решетка на пирита както като примес (> 1 wt%), така и като елемент-следа (< 1 wt%). Най-често той замества S_2^{2-} . При това заместване балансът на заряда се нарушава, пиритът се зарежда отрицателно и от n-тип става p-тип полупроводник (Mironov et al., 1981). Нарушеният заряд може да се компенсира от Au^{3+} . Освен този тип заместване, който е най-чест, възможно е и включване на Sb по същия механизъм, а като тривалентни елементи – Tl^{3+} и Mo^{3+} . Следователно в пирита се извършва едновременно заместване в анионната и катионната част по схемата: $S_2^{2-} \rightarrow AsS^{3-}$ (SbS^{3-}) и $Fe^{2+} \rightarrow Au^{3+}$ (Tl^{3+} , Mo^{3+}) (Huston et al., 1995).

Съдържанията на **арсен (As)** в пиритите от находище Милин камък показват големи вариации – от 7.93 ppm до 14454.76 ppm при средно съдържание 1706.99 ppm. Дълбочинните спектри на арсена са постоянни във всички анализирани пирити и се корелират добре с тези на желязото (фиг. 6.1 – в, г), което също указва, че той е свързан в решетката.

Съдържанията на **антимон (Sb)** са много по-ниски от тези на арсена – от под границата на откриваемост до 267.30 ppm при средно съдържание 20.72 ppm. Някои от дълбочинните му спектри показват гладки профили, което предполага структурна свързаност в пирита, но е възможно да се концентрира и като микровключения от Sb-съдържащи минерали като сулфосоли и стибнит.



Фиг. 6.1. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни спектри на пирит от сондаж 10114/57.5-59 m от аблационна точка a12 и 10109/92 m в аблационна точка a08 . По x-оста е нанесено времето, като с нарастване на секундите, нараства и дълбочината на проникване на лазерния лъч в пиритовото зърно
 а – Пиритов агрегат с точката a12 на аблация с размери около 50 µm; в ppm са нанесени високите съдържания на елементите-следи, представени с дълбочинни спектри
 б – Дълбочинни спектри на Co, Mn, Cu, Ni, и Zn (a12)
 в – Пиритов агрегат с точка на аблация (a08) с размери около 50 µm; в ppm са нанесени високите съдържания на елементите-следи, представени с дълбочинни спектри
 г – Дълбочинни спектри на As и Au (a08)

Структурно-свързаното **злато (Au)** в находище Милин камък не е повсеместно. В анализ 10109/92m - a08 (фиг. 6.1 – в, г) е установено съдържание на Au от 0.77 ppm, чийто характер на разпределение е сравнително постоянен, без особени вариации и се корелира положително със спектрите на арсена и желязото. Подобни примери за формата на присъствие на златото се установяват и в други пирити, което указва, че наличието на структурно-свързано злато не е рядко.

Една част от **медта (Cu)** в пиритите се определя като свързана в решетката им, от една страна заради гладките и постоянни аблационни профили, а от друга – заради добрата корелация Cu - As в тях. Като цяло обща корелация между мед и арсен не е установена (табл. 6.2), но все пак в някои от анализиранияте пиритови зърна се наблюдава положителна корелация между тях. В проба 10106/93.4 m коефициентът на корелация Cu - As е 0.59, а в проба 10109/92 m – R = 0.74. Подобна зависимост установяват Einaudi (1968) и Abraitis et al. (2004), които също не изключват възможността част от медта в пирита да е структурно-свързана, особено в As-съдържащи пирити.

- **Елементи-следи под формата на микровключения в пирита**

Богатият на микровключения пирит се установява най-вече в хидротермалните находища и особено в тези, образувани при ниски температури. *Микровключенията* най-често се отлагат директно от хидротермалните разтвори, но е възможно в резултат от по-късни процеси на охлаждане и разтваряне да се отсмесят от вместващия ги пирит (Palenik et al., 2004; Deditius et al., 2011). *Структурните и микроструктурните особености* на пирита също са основен фактор, определящ разпределението на микровключения в него. Пирити с дефекти в кристалната решетка, с порьозна морфология, богати на пукнатини и подложени на процеси на катаклаза и деформация, са отлична предпоставка за отлагане на по-късни минерали и съответно за високи концентрации на „чужди“ елементи, различни от главните (Cook et al., 2009). Отлагането на микрочастици по повърхността на пирита се осъществява чрез *адсорбция* (Mycroft et al., 1995; Maddox et al., 1998). Наличието на повече активни повърхнини в пирита предполага и повече микровключения. Следователно, колкото по-порьозен и напукан е пиритът, толкова по-благоприятна среда за отлагане предлага.

Съдържанията на **олово (Pb), цинк (Zn) и бисмут (Bi)** в пирита от находище Милин камък варират от под границата на откриваемост до 5835.26 ppm за Pb, 224.03 ppm за Zn и 92.40 ppm за Bi (табл. 6.1). В много от анализирани пирити дълбочинните спектри на тези елементи са постоянни, без флукуации. В такива случаи тези гладки спектри не доказват структурна свързаност в решетката, тъй като големите йонни радиуси на Pb, Zn и Bi не допускат този механизъм на заместване. По-скоро присъствието им в пирита е резултат от струпване на множество хомогенно разпределени микровключения от галенит и сфалерит. По подобен начин Cook et al. (2009) и Zhao et al. (2011) обясняват гладките и постоянни спектри на тези елементи при LA-ICP-MS изследвания на пирит от орогенни златни находища в Китай.

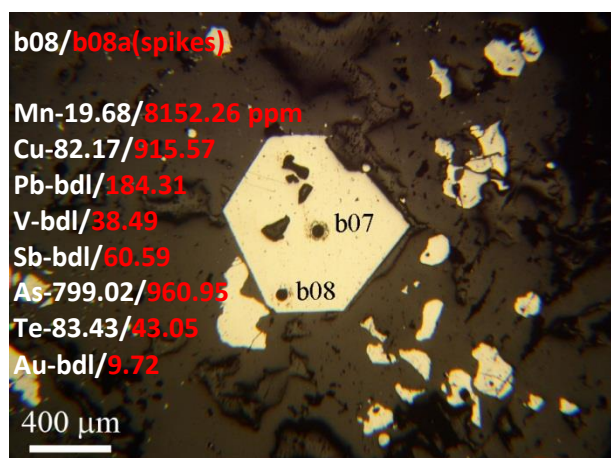
Съдържанията на **сребро (Ag)** варират от под границата на откриваемост до 20.58 ppm със средни съдържания за всички анализирани пирити 1.91 ppm. Следователно среброто не е често срещан елемент в пирита. Положителните корелации Ag - Au и Ag - Pb предполагат, че то присъства в пирита основно под формата на микровключения от електрум и Ag-съдържащ галенит.

В повечето от пиритите се наблюдава обща положителна корелация между **ванадий (V)** и титан ($R = 0.69$). Рутилът (TiO_2) е един от важните минерали-носител на ванадий (Zack et al., 2002; Klemme et al., 2005; Luvizotto et al., 2009). В находище Милин камък рутил се среща в кварц-серицитовите хидротермално променени скали. Вероятно ванадият в пирита се концентрира в микрочастици от рутил в него.

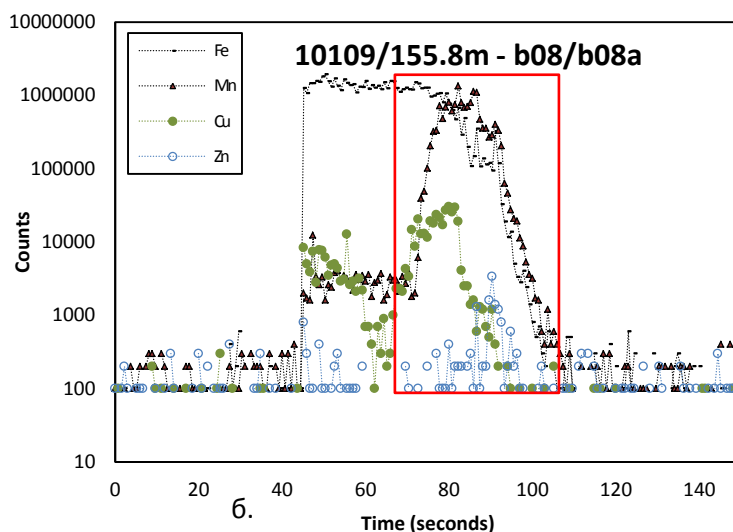
Манганът (Mn) е един от най-често срещаните елементи-следи в пирита от находището като съдържанията са от 4.82 ppm до 9898.14 ppm (табл. 6.1). Почти всички дълбочинни спектри на мангана в отделните профили на аблация са постоянни и гладки (фиг. 6.1 – б). В отделни анализи чрез спайкове се отличават ясно изразени разлики в концентрацията, които в повечето случаи индикират наличие на микровключения (фиг. 6.2 – б). Все пак гладките профили сами по себе си не са достатъчен критерий, за да се определи този елемент като структурно-свързан. Още повече такъв механизъм на включване в решетката на пирита е нетипичен за мангана. Най-вероятната причина за концентрирането му в пирита, е той да се съдържа в множество равномерно разпределени микровключения от родохрозит ($MnCO_3$) или други Mn-съдържащи карбонати, които са характерни за находището.

LA-ICP-MS дълбочинните спектри на **златото (Au)** в много от анализирани пирити са непостоянни, с добре изразени спайкове, които доказват нехомогенност в точките на аблация (фиг. 6.2 – г). В повечето случаи тези скокове в концентрацията на златото съвпадат с рязко повишаване на концентрациите и на други елементи като Pb, Sb, Bi и др. и най-вероятно то присъства като микровключения от други, съдържащи го минерали в пирита.

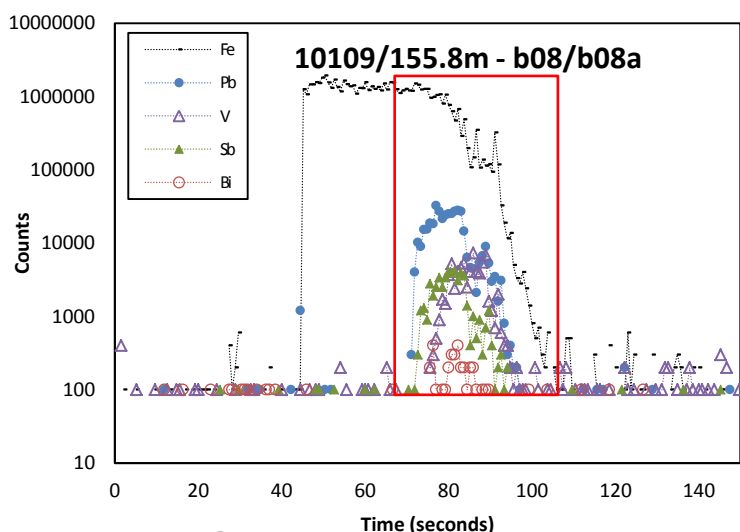
Възможно е, освен структурно-свързани, някои елементи като **мед (Cu)** и **антимон (Sb)**, да се срещат в пирита от хидротермалния етап на минералообразуване и под формата на микровключения (фиг. 6.2 – б, в).



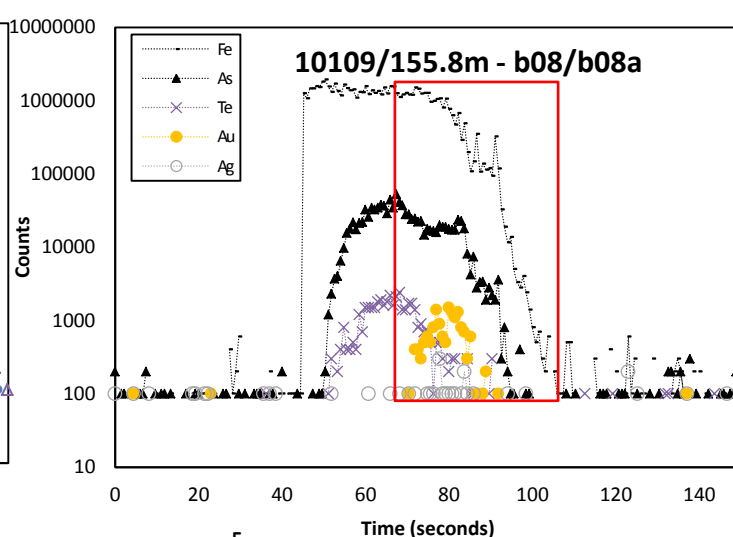
a.



б.



в.



г.

Фиг. 6.2. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни спектри на пирит от сондаж 10109/155.8 m от аблационна точка b08/b08a. При обработка на данните нетипично високите концентрации, изразени в спайкове – b08a (микровключения), се елиминират. Червените полета на фигури б, в и г очертават тези спайкове.

По x-оста е нанесено времето, като с нарастване на секундите, нараства и дълбочината на проникване на лазерния лъч в пиритовото зърно.

а – Микрофотография на пиритово зърно, в периферията на което се наблюдава точката на аблация b08 с размери около 50 μm; в ppm са нанесени по-високите съдържания на елементите-следи, представени с дълбочинни спектри със и без елиминация на спайковете

б – Дълбочинни спектри на Mn, Cu и Zn (b08/b08a)

в – Дълбочинни спектри на Pb, V, Sb и Bi в аблационна точка b08/b08a

г – Дълбочинни спектри на As, Te, Au и Ag в аблационна точка b08/b08a

6.1.4. Зоналност в разпределението на елементи-следи

Дълбочинните спектри на всеки един елемент в анализирания пирити носят и важна информация за зоналност в разпределението им. От една страна те отразяват промяната в съдържанията на елементите в дълбочината на пиритовото зърно с увеличаване на стъпката на аблация във времето. От друга страна при аблация на точки в периферията и в центъра на дадено зърно се наблюдава известна зависимост в разпределението на елементите.

- **Зоналност в разпределението на елементите-следи в дълбочина**

За ясни зоналности в дълбочина можем да говорим единствено при структурно-свързаните елементи, които освен гладки спектри, често се отличават и с флукуации в разпределението. Тези промени в концентрацията се дължат именно на преминаване на лъча на аблация през зони в пирита, обогатени или обеднени на дадени елементи. За да се установи зоналност в разпределението на определен елемент трябва да се има предвид и пререза на минералното зърно, което аблираме.

Арсенът е един от елементите, който очертава ясни зони на разнородни съдържания в пирита. Преходите между тези зони могат да са плавни или резки. В някои от анализите се наблюдава добра положителна корелация със *златото*, което следва разпределението на арсена (фиг. 6.1 – г). Това е доказателство за интерпретиране на тези спектри като резултат от наличие на зоналност в дълбочина.

При *кобалта* и *никела* подобни зависимости не се наблюдават. Техните профили на аблация са постоянни и гладки, което говори за равномерно разпределени съдържания в пиритите (фиг. 6.1 – б).

- **Зоналност център-периферия**

Повечето пирити от находище Милин камък са анализирани в центъра и в периферията на зърната като данните дават най-обща представа за промяната в съдържанията на елементите. В резултат от това се очертава ясна тенденция на обогатени на разнообразие от елементи-следи периферии със съдържания на Mn, Co, Cu, Pb, Sb, V, Bi, As, Au, Ag и Te и сравнително бедни ядра, в които се регистрират ниски съдържания само Mn, Co и As.

6.2. *Пирит от медната парагенеза*

Анализираният пирит от медната парагенеза се отличава с поръозна морфология, наличие на множество празнини и пукнатини.

6.2.1. „Чистият“ пирит се характеризира с много ниски концентрации единствено на елементи-следи като Cu, Mn, Co и Zn.

6.2.2 Медсъдържащият пирит показва положителни коефициентите на корелация с редица елементи-следи (табл. 6.3).

С най-високи концентрации се отличава **медта (Cu)**, като съдържанията ѝ варират в доста широки граници – от под граница на откриваемост до около 3 wt% и средни съдържания за всички изследвани пирити 3413.79 ppm. Гладките аблационни профили на медта указват за равномерното ѝ разпределение в пиритите като е възможно да е както структурно-свързана, така и да присъства под формата на хомогенно разпределени микровключения от медни сулфиди.

В някои от пиритите се установяват и високи концентрации на **олово (Pb)**, като с него положително се корелира **бисмут (Bi)**. Въпреки че в медната парагенеза на този етап от изследванията не се установяват минерали на Pb и Bi, все пак най-логично е те да присъстват в Cu-съдържащия пирит от находището като микрочастици от галенит и/или съдържащи ги сулфосоли.

И в този пирит, подобно на анализираниите от хидротермалния етап на минералообразуване, концентрацията на **кобалта (Co)** превишава почти двойно тази на **никела (Ni)**. Средните съдържания за Co са 89.49 ppm, докато за Ni – 48.41 ppm. Средното Co/Ni отношение за медсъдържащия пирит е 1.83, т.е. стойност, присъща за пирит с хидротермален произход (Bralia et al., 1979; Raymond, 1996).

Златото (Au) е установено във всички сондажни интервали, като в някои точки на аблация е под границата на откриваемост, но в други е в значителни количества.

Табл. 6.3. Общи коефициенти на корелация (R) за всички анализирани пирити от медната парагенеза, установена в сондаж 10105 – рудна зона № 8 в находище Милин камък

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Te	Au	Pb
Co	0.29										
Ni	0.42	0.92									
Cu	0.11	0.15	0.26								
Zn	-0.02	0.51	0.49	-0.03							
As	-0.05	-0.01	0.07	0.58	0.50						
Ag	0.67	0.71	0.74	0.44	0.38	0.23					
Sb	0.01	0.78	0.74	0.37	0.73	0.38	0.55				
Te	0.82	0.65	0.70	-0.02	0.23	-0.14	0.79	0.34			
Au	0.88	0.54	0.63	-0.03	0.16	-0.13	0.74	0.23	0.98		
Pb	-0.08	0.70	0.70	0.41	0.66	0.36	0.40	0.95	0.18	0.09	
Bi	0.42	0.89	0.81	0.00	0.46	-0.12	0.74	0.62	0.76	0.66	0.50

*Статистически доказаните положителните корелации са дадени с по-тъмен шрифт

7. ЗЛАТО И СРЕБРО В НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК

В находище Милин камък златото и среброто са главни промишлени компоненти и основна цел на бъдещ добив. Една от основните задачи на дисертационния труд е именно представянето на нова и по-подробна информация за златото и среброто в находището.

Златото в находище Милин камък се разглежда като *видимо и невидимо*.

7.1 Видимо злато

След проведените теренни и лабораторни изследвания никъде в находището не се установява макроскопски видимо злато. Злато обаче е регистрирано при оптичните изследвания и затова *под видимо злато се има предвид микроскопски установеното*.

В **главния хидротермален етап** на минералообразуване микроскопски видимото злато се отлага в **две генерации** на кварц-полиметалния и карбонат-златния стадий. Макро- и микроскопски видимо злато не се наблюдава нито в супергенната зона на находището, нито в медната парагенеза.

7.1.1. I-ва генерация злато от кварц-полиметалния стадий

Първата генерация злато се установява в сондаж 10116 на дълбочина 115.9 m от рудна зона № 1. Наблюдава се най-често *в овални образувания в галенит*, в които то е тясно прорасло с телуриди (най-често хесит и петцит, и по-рядко алтаит) (фиг. 7.1 – а, б). Отлага се и самостоятелно като запълва пукнатини, празнини и пространството между цепителните повърхнини на галенита, но почти навсякъде е в пространствена близост с телуридите (фиг. 7.1 – в, г). Следователно телуридите са основен признак, указващ наличие на злато в находището.

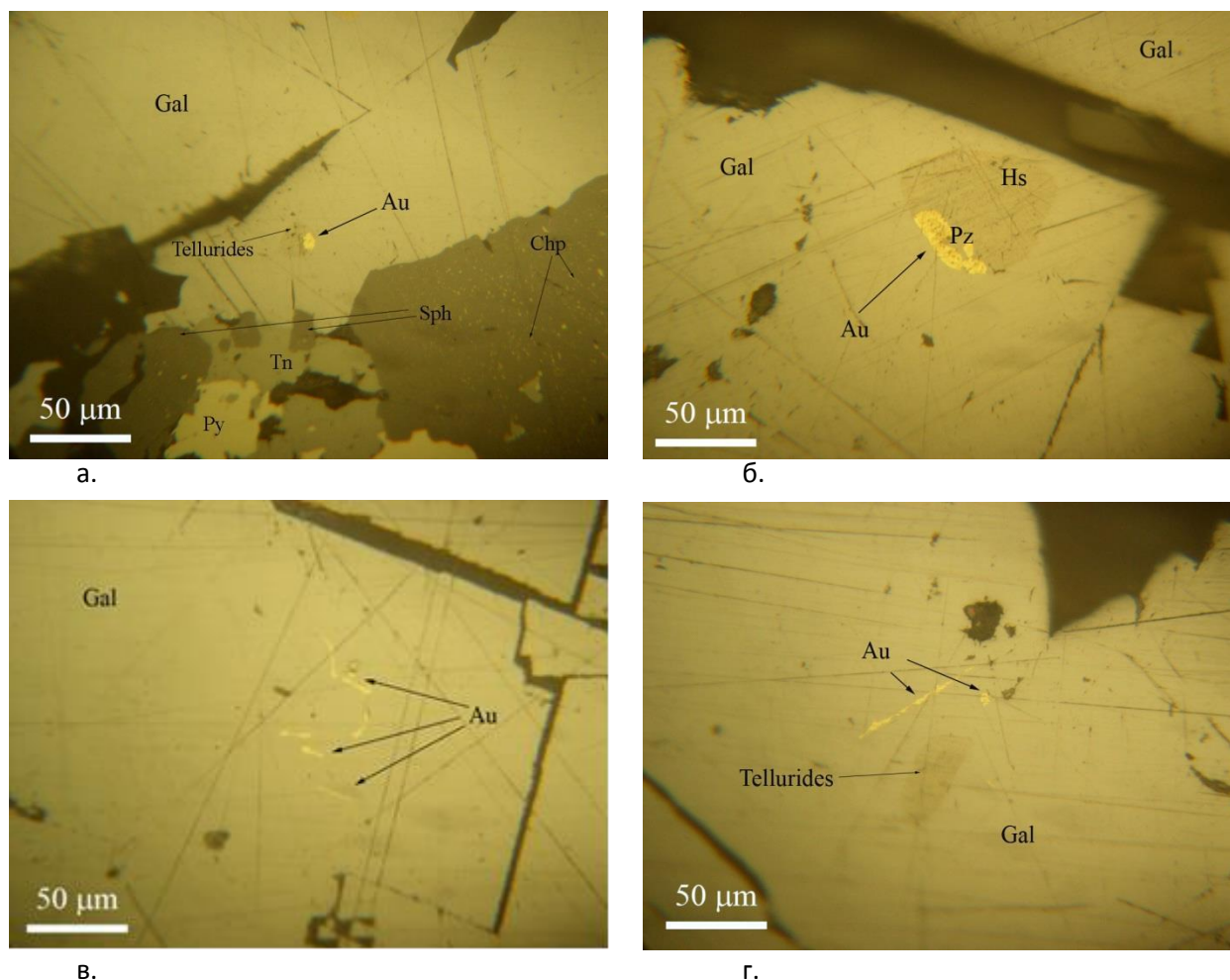
Златото се характеризира с разнообразна *морфология*. По-често е с неправилни очертания – гъбообразни, издължени, и по-рядко заоблени и капкообразни (фиг. 7.1). *Размерите* му варират най-често от 3-5 μm до около 40-50 μm в овалните включения (фиг. 7.1 – б). *Цветът* на златото от първата генерация е бледо- до млечножълт.

Злато I се отличава с ниска *пробност*. По класификацията на Петровская (1973) то се определя като **относително нископробно**, а според Harris (1990) – като **електрум**:

1. $(\text{Au}_{0.69}\text{Ag}_{0.36}\text{Pb}_{0.05})_{1.1} \rightarrow 729\%$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 21.03\text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990)

2. $(\text{Au}_{0.68}\text{Ag}_{0.35}\text{Pb}_{0.06}\text{Cu}_{0.01})_{1.1} \rightarrow 724\%$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 20.70\text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990)

Най-характерен примес в златото е *среброто*, което съществено влияе върху пробността му. *Мед* се установява в много ниски съдържания само в един от анализите (проба 2) и не влияе съществено върху химизма. Концентрациите на *оловото* достигат 6.50 и 6.81 wt% (проби 1 и 2). Тези високи съдържания най-вероятно са следствие от „замърсяването“ на анализа, поради навлизане на лъча в галенита, който вмести златото.



в.

г.

Фиг. 7.1. Електрум от полиметалната парагенеза в асоциация с телуриди и галенит (сондаж 10116 – 115.9 m)

а – Овални включения от електрум и телуриди в галенит в парагенеза с пирит, сфалерит, халкопирит и тенантит

б – Овално включение от хесит и електрум (петцитът едва се забелязва)

в – Електрум с неправилни очертания в галенита

г – Електрум, отложен в микропукнатина и микропразнина в галенит в непосредствена близост до издължено овално включение от телуриди

7.1.2. II-ра генерация злато от карбонат-златния стадий

Злато II се среща в сондаж 10109 на дълбочина 92.5 m. Наблюдава се в *карбонатите* и почти винаги е в непосредствена близост до границата на карбонатите с кварца от кварц-полиметалния стадий (фиг. 7.2). Изглежда, че с първите импулси на отлагане на карбонатите се отлага и златото като то обикновено е тясно свързано и със стибнит. Стибнит се установява сравнително рядко. Ако го смятаме като необходим минерал в парагенезата, то тя не би трябвало да е широко развита. Все пак е възможно стибнитът да не е отложен навсякъде и тогава парагенезата би имала по-широко разпространение.

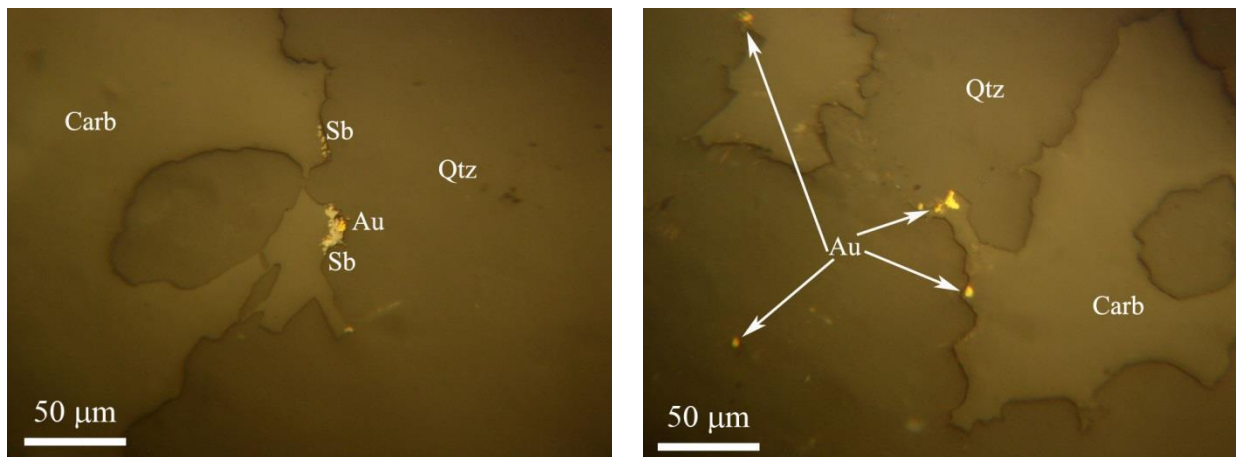
Златото II се отлага като самостоятелни зърна предимно с изометрична и заоблена форма. Размерите му са около 3-7 μm . Цветът на злато II е златножълт с много по-високо

отражение от това на злато I.

Злато II се определя като самородно злато. Характеризира се с по-висока *пробност* от злато I, което обяснява и наситено жълтия му цвят и по-високо отражение. По класификацията на Петровская (1973) втората генерация злато се отличава със **средна пробност**, а по Harris (1990) се определя като **самородно злато**:

3. $(\text{Au}_{0.83}\text{Ag}_{0.13}\text{Pb}_{0.06}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Cd}_{0.01})_{1.1} \rightarrow 838 \text{ ‰}$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 6.25 \text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990)

4. $(\text{Au}_{0.96}\text{Ag}_{0.16}\text{Pb}_{0.07}\text{Cu}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{1.21} \rightarrow 854 \text{ ‰}$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 7.78 \text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990)



а.

б.

Фиг. 7.2. Самородно злато от карбонат-златната парагенеза, отложено предимно в карбонати, на фазовата граница кварц-карбонат (сондаж 10109 – 92.5 m); кварцът е от кварц-полиметалния стадий на минералообразуване

а – Зърна от самородно злато в парагенеза със стибнит в карбонати на границата с кварц

б – Златинки, отложени на границата на карбонатите с кварца

Високата пробност на златото в най-късния карбонат-златен стадий, на който съответстват по-ниски температури на минералообразуване, вероятно се дължи на процесите на автолиза или самоочистване на златото (Петровская, 1973).

Среброто е най-типичен елемент от аналитично установените и се характеризира със съдържания от 6.25 и 7.78 wt%. *Оловото* е със съдържания от 5.64 и 6.23 wt%. В тази парагенеза галенит не се установява, следователно най-вероятно е като примес в златото. В находище Милин камък съдържанията на *желязо* са 0.41 и 0.25 wt%. В пробите от тази парагенеза е трудно да се обясни присъствието на *кадмий*, още повече, че тук не се установява и сфалерит ($\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$). Редица автори също не отбелязват наличие на кадмий като примес в златото (Петровская, 1973; Юшко-Захарова и др., 1986; Harris, 1990).

7.2. Невидимо злато

Направени са препарати от всички сондажни интервали, в които се появява злато при ICP-AES анализите. В образците с по-високи съдържания, за които се очаква, че ще съдържат видимо злато, такова не е установено, въпреки старателното микроскопиране. Едната причина е случайността на пререза. Друго обяснение за липсата на видимо злато в препаратите е *невидимото злато*.

Под термина „невидимо злато“ (*invisible gold*) се разбира злато, което не се наблюдава с оптичен микроскоп и се включва както в структурата на сулфидите, така и присъства в тях като самостоятелни включения с размери под 1000 Å (Cook & Chryssoulis, 1990).

7.2.1. Невидимо злато в пирит

Пиритът е най-разпространеният сулфид в находището. Макроскопски и микроскопски се наблюдава във всички изследвани сондажи. Данните от LA-ICP-MS анализите на пирит

потвърждават наличие на невидимо злато с вариращи съдържания – от под границата на откриваемост до 40.65 ppm и средни съдържания 4.07 ppm. Дълбочинните спектри на златото и основните корелационни зависимости доказват, че то присъства в пирита както структурно-свързано, така и като микровключения.

- **Структурно-свързано злато**

Арсенът е елемент, необходим за включване на златото в структурата на пирита, но арсенопиритът и арсенсъдържащият пирит в находище Милин камък са много редки. За As-съдържащ се приема пирит със съдържания на As от около 1 до 4-5 wt% (Cook & Chryssoulis, 1990; Deditius et al., 2008), рядко до 8 wt% (Fleet et al., 1989). Пирит с концентрации на As под 0.5 wt% се приема за „нормален“ (Cook & Chryssoulis, 1990). В пирита от находището се установява, че As присъства в него най-често под 0.5 wt%.

При включване на As в анионната част в структурата на пирита, се нарушава баланса на заряда и Fe^{2+} може да бъде заместено от Au^{3+} . Най-общо *механизмът на заместване* е следният: $Fe^{2+}S_2^{2-} \rightarrow S_2^{2-}$ от AsS^{3-} и Fe^{2+} от Au^{3+} (Cook & Chryssoulis, 1990).

В находището се установява положителна единична *корелация* As - Au, която се изобразява и чрез дълбочинните спектри на двата елемента. Следователно дори тези минимални съдържания от As в пирита спомагат включването на златото в решетката му. Най-вероятно структурно-свързаното злато е много по-рядко в сравнение с присъствието му като микровключения.

- **Злато под формата на микровключения**

Освен в кристалната решетка, невидимото злато може да се включи като микроскопични зърна (микрочастици) от самородно злато или Au-съдържащи минерали чрез *адсорбционни* процеси. Способността на пирита да адсорбира злато многократно се увеличава в зависимост от различната му проводимост. При включване на As в структурата на пирита, той се превръща в p-тип полупроводник (Mironov et al., 1981; Möller & Kersten, 1994; Möller et al., 1997), което увеличава адсорбционната му способност. От друга страна адсорбцията се улеснява и от наличието на активни повърхности, които се увеличават многократно от присъствието на празнини и пукнатини в пирита, т.е. важна е *морфологията* на пирита. Обикновено едновременно с адсорбцията действат и процеси на *редукция* на златото от хлоридните или сулфидните комплекси до формиране на метално злато (Au^0) (Mycroft et al., 1995; Maddox et al., 1998).

Дълбочинните спектри на златото от находище Милин камък много често илюстрират резки скокове в концентрацията му и те обикновено кореспондират с високи съдържания и на други елементи. В подкрепа на това са ясни положителни корелации на златото с Sb и Mn, което доказва, че част от златото в пирита най-вероятно присъства и под формата на микровключения от стибнит и Mn-съдържащи карбонати.

В пирита от *медната парагенеза* невидимо злато се установява във всички сондажни интервали, като в някои точки на аблация е под границата на откриваемост, но в други се отличава със значителни концентрации.

7.2.2. Невидимо злато в други минерали

Освен в пирита, злато се установява аналитично и в други минерали от находище Милин камък.

В *кварц-полиметалния стадий* злато се установява в сфалерит, тенантит и хесит.

В **сфалерита** златото достига съдържания от 0.66 до 0.7 wt%. Сфалеритът не е важен концентратор на структурно-свързано злато, но в много находища то присъства като включения и микровключения от самородно злато или електрум (Hurley & Crocket, 1985). За тези находища е характерно присъствие на сулфосоли и/или телуриди (Cook et al., 2009a) и пространствена връзка с халкопирит, който също може да включва злато (Hurley & Crocket, 1985).

Следователно, най-вероятната формата на присъствие на златото в сфалерита от находището е под формата на микровключения.

В **тенантита** съдържанията на злато са 0.60 и 0.63 wt%. В редица световни находища са установени включения от злато в тетраедрит и/или тенантит (Schwartz, 1944; Harris, 1990). Още Palmer & Bastin (1913) отбелязват, че от двата крайни члена на редицата тенантитът е по-подходящ вместиращ златото минерал в сравнение с тетраедрита.

В **хесита** Ag_2Te също се концентрира злато (0.92 wt%). Смята се, че от групата на телуридите, хеситът е важен носител на златото. В редица публикации, свързани с телуридите от находищата в района на Златния четириъгълник, Румъния, се докладва много често присъствие на злато в хесит (Ciobanu et al., 2004, 2004a; Cook et al., 2004).

В *карбонат-златния стадий*, освен че асоциира със златото, **стибнитът** е и негов минерал-носител. Антимонът е един от главните индикатори за златни орудявания заради доказаната връзка между двата елемента (Boyle & Jonasson, 1984). Златото в стибнита е със съдържания от 0.5 до 0.69 wt% като най-вероятно е като самостоятелна фаза. Стибнитът се отлага преди златото, в резултат от което се понижава концентрацията на H_2S в рудния разтвор, т.е. се понижава и тази на сярата. При температури под 300 °C, златото се транспортира под формата на бисулфидни комплекси – $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ (Seward, 1973; Shenberger & Barnes, 1989). Следователно тази промяна в баланса на разтвора ще индуцира дестабилизиране на тези бисулфидни комплекси на златото и ще доведе до неговото утаяване (Krupp, 1988). Този механизъм обяснява връзката между двете фази в карбонат-златния стадий на рудообразуване.

В *медната парагенеза* злато се установява в един от анализите на ковелин (1.61 wt%), а също в гиирит (0.53 wt%) и спионкопит (0.55 wt%).

Трудно е да се определи дали злато се съдържа в **ковелина** или е анализиран пиритът, в който ковелинът запълва празнини, още повече, че в данните от анализа се наблюдават завишени стойности на Fe.

Съдържанията на злато в **гиирита** и **спионкопита** също са трудни за тълкуване, тъй като и самите медни сулфиди са изведени само аналитично и с известна доза условност.

7.3. Сребро

Среброто е другият ценен компонент в находище Милин камък, което налага изясняване на формата му на присъствие.

То образува собствени минерални фази и се установява като примес в сулфиди, сулфосоли и телуриди от *кварц-полиметалния стадий*. В *карбонат-златния стадий* се среща единствено като примес в самородното злато.

Собствени минерали на среброто

Най-високи съдържания на сребро са установени в електрума и Ag-съдържащите телуриди, които са отложени в тясна парагенеза в галенита от кварц-полиметалния стадий.

В **електрума** се съдържат 20.70 и 21.03 wt% Ag. Собствено-сребърни са и **хесит** със съдържания 60.72 и 62.70 wt%, и **петцит** – 39.93 и 41.52 wt%.

Сребро като примес в други минерали

В **самородното злато** от карбонат-златния стадий среброто достига 6.25 и 7.78 wt%.

Среброто е един от елементите с ясно изявен афинитет към **галенита** и много често се среща в него под формата на Ag_2S (Рамдор, 1962; Sharp & Buseck, 1993). В галенита от находище Милин камък сребро се установява само в два от анализите и е в много ниски съдържания (0.40 и 0.49 wt%).

В **тенантит** също се установява сребро със съдържания 1.25 и 0.8 wt%. То е по-присъщо за другия краен член в редицата – тетраедрита, в който по-често се наблюдава увеличаване съдържанията на среброто за сметка на медта. При нарастване на антимоновата компонента,

расте и възможността за заместване на медта от среброто (Warren, 1934; Miller & Craig, 1983; Мозгова, 1985). Тенантитите от находището обаче се отличават със сериозни отклонения в стехиометрията, особено при полуметалите и съответно за тях са характерни завишени съдържания на Sb. В такъв случай присъствието на сребро в тенантит е напълно логично и обосновано.

Среброто е типичен примес и в **бурноните** като в находище Милин камък в него се установяват 0.35 wt% Ag.

Високи съдържания на сребро са присъщи и за **алтаит** – 4.74 wt%. В много от румънските умереносулфидни находища също се наблюдава наличие на сребро в алтаит, например в Roşia Montană са установени от 0.59 до 0.91 wt% Ag (Tămaş et al., 2006).

Среброто се отличава с рядко присъствие в **пирита** като достига максимални съдържания до 20.58 ppm при средни съдържания 1.91 ppm. Наличието му се обуславя от микровключения от собствено-сребърни минерали като електрум и/или телуриди и съдържащи го минерали като галенит, тенантит и бурнонит.

8. ГЕНЕЗИС НА НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК

8.1. Епитермален тип находища – основни характеристики

Терминът „**епитермален тип**“ е въведен от Lindgren (1933) за находища, формирани при ниска температура (200 – 50 °C) и ниско налягане (малка дълбочина). Според съвременната интерпретация и номенклатура (Evans, 1993; White & Hedenquist, 1995; Pirajno, 2009) към този тип се отнасят находища, образувани при ниски до средни температури, вариращи между 300 – 50 °C, според Pirajno (2009) до 350 °C. Епитермалните находища се формират при ниски налягания (< 500 bar), отговарящи на малка дълбочина (< 1 – 1.5 km), предимно от метеорни води с ниска до умерена соленост (< 1 до 5-15 wt% NaCl_{eq}). Преобладаваща част от тези находища са вмествени предимно във вулкански скали и са ясно свързани с магматизъм (Evans, 1993; White & Hedenquist, 1995; Pirajno, 2009).

8.1.1. Генетични типове епитермални находища

Berger & Eimon (1982) отделят **горещо-изворен тип** (hot-spring) епитермални орудявания. Те се формират на повърхността и за тях са характерни силициеви шапки (sinters) и хидротермални брекчи. Доминиращата геохимична асоциация е Au–Ag–As–Sb–Hg–Tl с второстепенно значение на Cu–Pb–Zn. С увеличаване на дълбочината обикновено *преминават в един от разгледаните по-долу находища от отворено-жилен тип*.

В епитермалните системи от **отворено-жилен тип** (open-vein) (Berger & Eimon, 1982) минералоотлагането се осъществява на по-дълбоки нива, отличава се по по-високите съдържания на сулфиди и главни метали. Доминират Au–Ag–As асоциации с вариращи количества Se, Te, Cu, Pb и Zn.

Според степента на окисление на сулфидите (sulfidation, sulfidation state) са определени двата крайни члена на епитермалните находища: **високосулфиден** (high-sulfidation – HS) и **нискосулфиден** тип (low-sulfidation – LS) (White & Hedenquist, 1995; Einaudi et al., 2003). Те са известни съответно и като кисело-сулфатен (acid-sulfate) и адулар-серицитов тип (adularia-sericite) (Heald et al., 1987). Тези епитермални типове находища се отделят главно въз основа на характерните си минерални асоциации и свързаните с тях хидротермално променени скали. Поделянето се базира още на вариациите във физико-химичните параметри на рудообразуването, в т.ч. химичен състав на флуидите, соленост, pH, Eh, температура (Heald et al., 1987; Arribas, 1995; White & Hedenquist, 1995; Cooke & Simmons, 2000).

Умереносулфидният тип епитермални находища (intermediate-sulfidation – IS) се отделя по-късно и затова е по-слабо изучен (Hedenquist et al., 2000; Einaudi et al., 2003). Както се предполага и от самото име, този тип находища се отличават с междинни характеристики и степен на окисление на сулфидите между двата крайни типа.

Повечето находища от този тип се срещат в калциево-алкални андезит-дацитови дъги. По-големите от тях се образуват в дъги с неутрален до екстензионен режим, въпреки че не са изключени и обстановки на компресия. Характерна е сравнително близката им пространствена и генетична връзка с *магматизма*, въпреки че не винаги е така очевидна както при високосулфидните находища (Sillitoe & Hedenquist, 2003).

Характерно е, че обикновено по-малките умереносулфидни находища, без значение със или без *пространствена връзка* с високосулфидни, в горните си части често са засегнати от процеси на интензивна аргилизация (имат шапки от вторични кварцити). Съществуват и много случаи, в които се наблюдава ясна пространствена и времева обвързаност между високо- и умереносулфидни находища или асоциират с порфирни системи (Sillitoe, 1989; Sillitoe & Hedenquist, 2003).

Най-типичната *хидротермална промяна* на вместващите скали е серицитизацията. Адуларът не е присъщ, но не е изключено на места да се среща. За външните зони са характерни пропицити (Einaudi et al., 2003).

Умереносулфидните находища се образуват от почти неутрални (pH ~6), редукционни *разтвори* при температури 300 – 150 °C (Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003). Солеността варира според съдържанието на металите и отношението Ag/Au. Повечето умереносулфидни находища се характеризират предимно с ниска соленост ($\leq 2 \text{ wt\% NaCl}_{\text{eq}}$) (Sillitoe & Hedenquist, 2003) и големи вариации на *металното съдържание*. По състав могат да са Au-Ag, Ag-Au и Ag-полиметални (Einaudi et al., 2003).

Орудяването е представено от пирит, галенит, *нискожелезист* сфалерит, минерали от тетраедрит-тенанитовата редица, халкопирит, електрум и самородно злато. Жилите са кварцови с Mn-съдържащи карбонати и силикати, които са присъщи, дори изобилни в този тип находища (Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003). Уточненията за съдържанията на желязо в сфалерита са важни, тъй като промените в молните съдържания (mol%) на FeS в *сфалерит* в равновесие с пирит и пиротин отразяват променливата степен на окисление на сулфидите в дадена система. Поради това FeS mol% в сфалерит са една от опорните точки при класифициране на типовете епитермални находища (Scott & Barnes, 1971; Czamanske, 1974; Einaudi et al., 2003). В умереносулфидните системи съдържанията варират от < 1 до 10, но е възможно да достигнат и 20 (Einaudi et al., 2003).

8.1.2. Форма на миграция и отлагане на златото

В епитермалните системи **златото** се транспортира като Au^+ и много по-рядко като Au^{3+} . Образоването на комплекси с хлоридите е от съществена роля за миграцията на златото във *високосулфидни системи*. AuCl_2^- комплексите са стабилни при температури над 250 °C, като според Stefansson & Seward (2003) играят важна роля за транспорта на златото в кисели хлоридни хидротермални разтвори при температури по-високи от 400 °C. Тиосулфидното комплексобразуване $\text{Au}(\text{HS}^-)_2$ е един от доминиращите механизми за миграция на златото в *нискосулфидните системи* (Seward, 1973). Тиокомплексите на Au са стабилни до 300 °C, 1500 bar и pH 3-10 и са по-характерни, отколкото тези със сребро, което предполага и ниско Ag/Au отношение.

Среброто се транспортира под формата на Ag^+ . В кисели и окислени разтвори среброто се пренася в хлоридни комплекси AgCl_2^- . Ролята на тези комплекси нараства с увеличаване на температурата. Най-често среброто се отлага под формата на Ag^0 или Ag сулфид. При неутрални до алкални редукционни условия и температура < 300 °C във флуидите доминират тиосулфидните комплекси $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$.

Основните механизми на отлагане на златото и среброто са **кипенето и смесването на разтворите** с кисели сулфатни флуиди или с окислени метеорни води (Seward, 1989; Gammons & Barnes, 1989). Много други фактори също спомагат този процес.

8.2. Флуидни включения

8.2.1. Типове флуидни включения в находище Милин камък

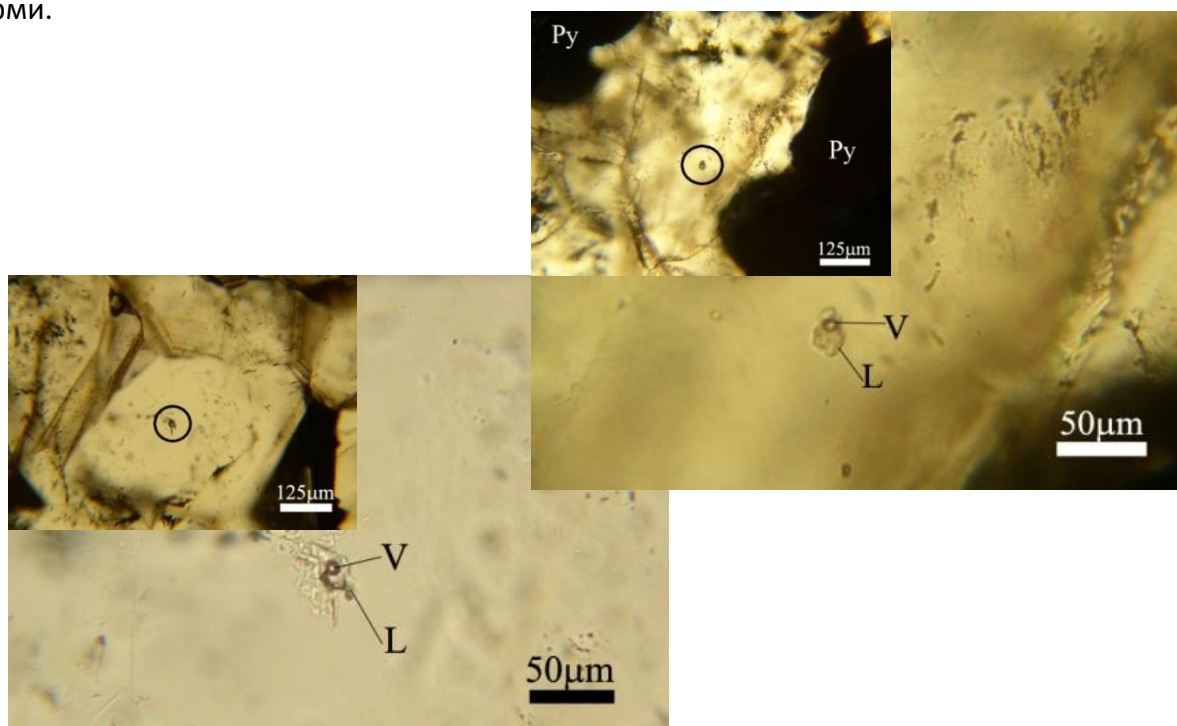
Най-подходящ за изследване на флуидни включения прозрачен минерал в находище Милин камък е **кварцът**. От проведените оптични изследвания става ясно, че флуидните включения са много **редки** и с **малки размери**. Флуидни включения са установени в сондажи 1097/64.8 m и 10109/167 m от рудна зона № 1.

При стайна температура се наблюдават **първични двуфазови** и по-рядко **вторични двуфазови** флуидни включения. Псевдвторични включения, както и такива с по-малко или повече от две фази не са установени.

Вместващият включенията кварц е в тясна парагенеза с **пирит**. Дори много от включенията са в кварцови кристали, тясно прораснали с пирит (фиг. 8.1 – б). Най-общоприето е правилото, че щом първичните включения са вместени в неруден минерал, който е тясно прорасъл с рудните минерали, то тези включения са представителни и носят информация за рудообразувания флуид.

- **Първични двуфазови** флуидни включения

На база на критериите за произход в единичен кварцов кристал без да са налице ясни зони на растеж или посока на растеж, повечето от наблюдаваните флуидни включения в находище Милин камък са определени като първични **интракристални** (фиг. 8.1). Размерите им варират слабо и повечето от тях са под 10 μm , рядко до 20 μm . Обикновено са със заоблени форми.



а.

б.

Фиг. 8.1. Микроскопски снимки на първични включения в кварц от сондажи 10109 – 167 m (а) и 1097 – 64.8 m (б) от находище Милин камък. V – vapor (газова фаза); L – liquid (течна фаза)

а – Първично включение в кварц, на по-малкото увеличение се наблюдава разположението на включението в кварцовия кристал

б – Първично включение в кварц, на по-малкото увеличение се наблюдава разположението на включението в кварцовия кристал и тясната парагенеза на кварца с пирит

- **Вторични двуфазови** флуидни включения

За вторични флуидни включения се приемат такива със силно издължена форма и с много малки размери, които най-често се срещат в група с други включения, разположени по определени направления.

И първичните, и вторичните включения в находище Милин камък са **двуфазови** – с течна и газова фаза. Най-често отношенията течност-газ са сравнително близки, но все пак количеството на течната фаза превишава това на газовата. Газовата фаза е 20 до 30 % от целия обем на включението. Такива взаимоотношения между фазите, когато газовата фаза е под 50 % ги определя като газопо-течни (Ермаков, 1972). Не се наблюдават дъщерни фази.

8.2.2. Микротермометрични изследвания

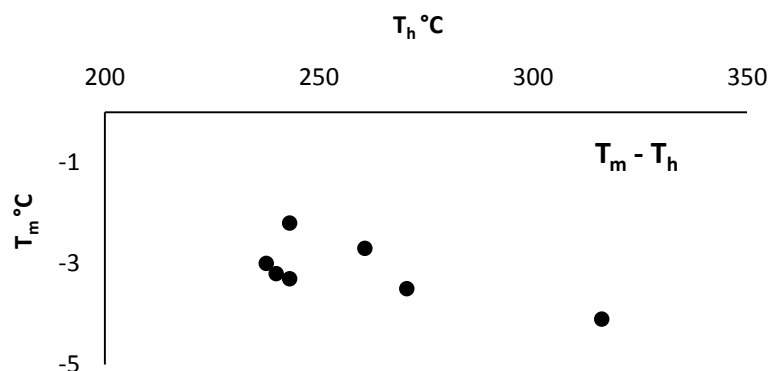
Измерванията са проведени на първични флуидни включения.

- **Температура на хомогенизация**

Измерени са температури на хомогенизация на 13 първични флуидни включения. За да се избегне субективизма при определяне на T_h , нагряването е осъществено повече от веднъж.

Отчетените T_h са в интервала **345 – 238 °C** (фиг. 8.2). При повечето от включенията измерените температури на хомогенизация са в интервала 273 – 238 °C като само при три от измерванията са регистрирани температури > 273 °C.

Температурата е основен параметър за изясняване на генезиса на едно находище. Епитермален тип хидротермални находища се образуват при ниски до средни температури от 50 до 300 °C (Evans, 1993; White & Hedenquist, 1995), а според Pirajno (2009) до 350 °C. Следователно температурите, които са отчетени в кварца от находището, попадат в температурния интервал, посочен от авторите и според съвременните генетични класификации златно находище Милин камък се определя като **епитермално находище**.



Фиг. 8.2. Диаграма на температурата на хомогенизация спрямо температура на топене на леда (соленост) (T_h vs. T_m)

- **Соленост**

Замразени са същите включения, за които е измерена температура на хомогенизация, но резултати са получени само за 7 от тях и за 3 включения, за които няма данни за T_h . Направени са многократни опити да се определи T_e при последващо нагряване, но това събитие не се наблюдава ясно и е невъзможно да се отчете акуратно (с много условност са регистрирани T_e , които варират от -25 до -30 °C).

На отчетените температури на топене на леда от **-4.1 до -2.2 °C** (фиг. 8.2) отговаря **соленост** съответно от **6.6 до 3.7 wt% NaCl_{eq}**. Соленостите са определени по ревизираното уравнение на Bodnar (1993). Установените стойности за солеността в находище Милин камък говорят за **относително разреждени хидротермални разтвори** и са присъщи и за трите типа епитермални находища (Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003; Pirajno, 2009).

В по-ранни публикации са изложени данни за T_h , както и солева концентрация на флуидни включения от находище Милин камък (Stoykov et al., 2007; Moritz et al., 2007). И двата авторски колектива посочват $T_h \sim 400$ °C на включения в кварц с магматичен произход. Stoykov et al. (2007) докладват соленост в интервала 20.7 – 26.6 wt% NaCl_{eq}, също и T_h на включения в по-късни карбонати в интервала 58 – 76 °C. Moritz et al. (2007) отчитат T_h в интервала 334 – 339 °C при соленост 12.2 до 16.2 wt% NaCl_{eq} и 170 – 176 °C при соленост 0.5 – 1.1 wt% NaCl_{eq}. Най-общо авторите обясняват отчетените температури на хомогенизация с наличие на

порфирна система в дълбочина, на която отговарят по-високите температури (около 400 °C) и соленост и по-късно наложена отгоре епитермална минерализация, на която кореспондират по-ниските температури и разредените хидротермални разтвори.

На този етап от изследванията на флуидните включения в кварц от находище Милин камък **не** са измерени високи температури (~ 400 °C). Най-вероятно данните от настоящата работа и докладваните по-рано от Stoykov et al. (2007) и Moritz et al. (2007) не са идентични поради различно пространствено положение на опробването. Stoykov et al. (2007) и Moritz et al. (2007) провеждат изследванията си предимно в района на вторичните кварцити, като кварцът асоциира с пирит, енаргит и тетраедрит/тенантит. При геофизичните изследвания в района е установена и геофизична аномалия. Следователно ако отчетем вероятността за наличие на интрузивно тяло в дълбочина и развитие на порфирна система, заедно с характерната минерална асоциация, данните за температурата и солеността, посочени от двата колектива, изглеждат обосновани.

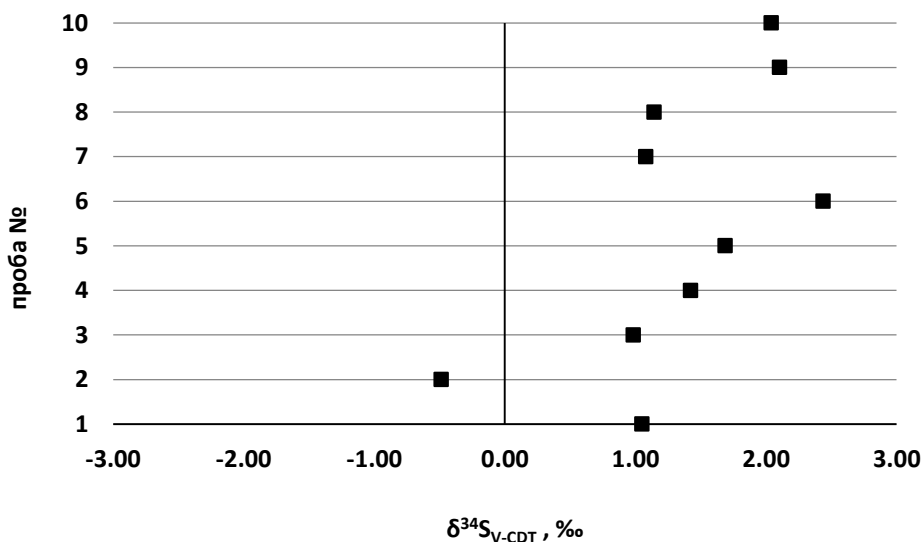
8.3. Стабилни изотопи на сярата

В находище Милин камък са изследвани стабилните изотопи на сярата в пирит в проби от сондажи 10105, 10109 и 10114 (рудни зони № 8, 6 и 1) (фиг. 8.3).

Изотопните съдържания на сярата в хидротермалните минерали зависят от стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ в източника на самите хидротермални разтвори и физико-химичните условия (Ohmoto, 1972; Ohmoto & Rye, 1979; Ohmoto & Goldhaber, 1997). В находище Милин камък S-съдържащи са сулфидите, което свидетелства за редукционна обстановка. Сярата в разтворите най-вероятно е представена под формата на HS^- и S^{2-} . Следователно стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ в пирита трябва да са аналогични на стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ в рудообразувания флуид (Ohmoto, 1972; Ohmoto & Rye, 1979) и по този начин анализирайки пирита получаваме пряка информация за самите разтвори.

Смята се, че изотопният състав на сярата в мантията е $0 \pm 2 \text{‰}$, сходен до този на метеоритите (Thode et al., 1961). Съществуват много примери, които доказват хетерогенния изотопен състав в сулфиди от мантийни ксенолити ($\delta^{34}\text{S} = 1.3 \pm 3.8 \text{‰}$), в сулфиди от базалти от COX (MORB; $\delta^{34}\text{S} = -0.3 \pm 2.3 \text{‰}$) и островно-дъгови базалти (OIB; $\delta^{34}\text{S} = 1.0 \pm 1.9 \text{‰}$) (Seal, 2006). В по-ранни публикации се посочва по-широк интервал на $\delta^{34}\text{S} = 0 \div \pm 5 \text{‰}$ (Ohmoto & Rye, 1979).

В находище Милин камък стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ са в интервала от **-0.49 до +2.44 ‰** при средна стойност $\delta^{34}\text{S} = 1.35 \text{‰}$ (фиг. 8.3). Резултатите от тези изследвания на този етап доказват **магмен източник на сярата** в хидротермалните рудообразувания разтвори или флуиди, генетично свързани с магмена камера (Seal, 2006).



Фиг. 8.3. Графично илюстриране на стойностите на $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ в промили (‰) в пирит

8.4. Обсъждане на резултатите и генетична интерпретация на рудообразуването

8.4.1. Сравнителна характеристика на високосулфиден и умереносулфиден тип епитермални находища и находище Милин камък

Основните белези като структурно положение, вместиращи скали, форма на находището и текстури, характерни метасоматични асоциации, рудни и нерудни минерали, както и специфичната геохимична асоциация за високо- и умереносулфидния тип епитермални системи, са изведени по данни на различни автори (Hayba et al., 1985; White & Hedenquist, 1995; Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003). В същия ред са дефинирани и особеностите на находище Милин камък. Този подход на сравнителна характеристика между обобщените представи и конкретно установените данни за находището дава по-голяма яснота и спомага за логично представяне на фактите и изясняване на генетичните параметри на системата (табл. 8.1).

Находище Милин камък е вместиено във вулканити с **трахибазалтов и трахиандезитобазалтов** състав, продукти на Брезнишкия **палеовулкан** (Байрактаров, 1989). Той е част от развитата **островно-дъгова система** на Средногорието, резултат от субдукцията на неотетиска океанска литосфера на север под Сръбско-Македонския и Родопски масив (Дабовски и др., 2009). Магмопроводящите канали, индикиращи центъра на вулканския апарат, се намират по северните склонове на Бърдото (Velev et al., 2012).

При геофизичните изследвания в района на Бърдото е установена геофизична аномалия (по данни на „Трейс Рисорсиз“ ЕООД), скалите над която са засегнати от процеси на интензивна аргилизация (вторични кварцити). Голяма е вероятността за наличие на интрузивно тяло в дълбочина и свързана с него порфирна система (Stoykov et al., 2007; Moritz et al., 2007).

В района на находището са налице редица признаци, които сочат за съществуването на **високосулфиден тип епитермално орудяване** (табл. 8.1). В настоящето изследване в североизточните участъци на находището (**сондаж 10105, рудна зона № 8**), както и северно от рудна зона 8 се установяват **интензивно аргилизирани скали** в кварц-каолинитовия и кварц-каолинит-алунитовия (APS) фацис. Тази хидротермална промяна съответства на **кисело-сулфатния тип изменение** (Heald et al., 1987) и индикира въздействие на флуиди, богати на H_2SO_4 , както и много кисела и окислителна обстановка (Hemley et al., 1969). Рудата е предимно **впръсната**, представена от пирит и **сулфиди на Cu** – халкоцит, борнит, ковелин (с условност гиирит, спионкопит и енаргит). Пространственото положение на високосулфидното орудяване в района на Бърдото също е доказателство за генезиса му, тъй като то се намира най-близо до вулканския апарат на Брезнишкия палеовулкан и най-вероятно е генетично свързано с предполагаемото интрузивно тяло в дълбочина и прилежащата му порфирна система. Следователно високосулфидния тип минерализация се образува в близост до магмения източник и вероятно е генетично свързана с порфирна система, което съвпада с вижданията на Sillitoe & Hedenquist (2003).

Във всички останали изследвани рудни зони, в т.ч. № 1, 2, 4 и 6, които са разположени предимно по южните склонове на Бърдото и сравнително по-отдалечени от центъра на вулканския апарат, са налице признаци (табл. 8.1), които обуславят **умереносулфиден тип епитермално орудяване**. Орудяването е вместиено предимно в **серицитизирани скали (QSP)** при **липса на адулар**. Рудата е представена под формата на **жили, жилки и щокверк** като се наблюдава сравнително **разнообразие от текстури и структури**. Основни рудни минерали, освен пирит, са **галенит, нискожелезист сфалерит, тенантит и халкопирит**. Златото и среброто са под формата на **самородно злато, електриум, невидимо злато и Ag и Ag-Au телуриди**. Типоморфни за умереносулфидното орудяване са изобилието от **карбонати**, особено **Mn-съдържащите** (родохрозит и Mn-съдържащ калцит), заедно с **барит**, както и наличието на **телуриди**. Главни метали от типичната геохимична асоциация са **Au и Ag**.

Табл. 8.1. Сравнителна характеристика на високосулфиден и умереносулфиден тип епитермални находища (по Nayba et al., 1985; White & Hedenquist, 1995; Einaudi et al., 2003; Sillitoe & Hedenquist, 2003) и находище Милин камък

	Високосулфиден тип	Умереносулфиден тип	Находище Милин камък	
			Рудни зони 1, 2, 4, 6	10105, рудна зона 8
Структурно положение	свързани с интрузивни центрове, рядко калдери	Са-алкални андезит-дацитови дъги	висококалиево Са-алкална дъга, вероятен интрузив в дълбочина и свързана с него порфирна система	
Вместващи скали	предимно риодацити андезити до риодацити	андезити до риодацити (риолити)	калиеви трахибазалти и шошонити, трахиандезитобазалти	
Форма на находищата и текстури на рудите	структурно контролирани		структурно контролирани	
	впръсната руди, руди на заместване еднообразни текстури: масивни, рядко жилни и брекчови	жили на запълване разнообразни текстури: крустификационни, ивичести, гребеновидни, друзови, брекчови	жили на запълване, щокверки разнообразни текстури	впръснати руди руди на заместване масивни текстури
Дефинитивни метасоматични асоциации	кварц-алунит/APS; кварц-пирофолит/дикит	серицит, няма адулар илил ± адулар*	Предимно серицитизация няма адулар	кварц-каолинит кварц-каолинит-алунит (APS)
Дефинитивни рудни минерали *пирит - повсеместен	енаргит, лузонит, фаматинит, ковелин	сфалерит, галенит, тетраедрит-тенантит, халкопирит нискожелезист сфалерит*	галенит, нискожелезист сфалерит, тенантит, халкопирит	халкоцит, борнит, ковелин, халкопирит, гиирит, спионкопит, енаргит
Злато и сребро	самородно Au, електрум-рядко	самородно Au, електрум, самородно Ag	самородно злато, електрум „невидимо“ злато Ag и Ag-Au телуриди	само „невидимо“ злато
Нерудни минерали				
Si минерали	масивна силификация и “vuggy” кварц	жилен крустификационен и гребеновиден кварц	жилен крустификационен и гребеновиден кварц	“vuggy” кварц
карбонати	няма карбонати	карбонати-присъщи + Mn разновидности	карбонати-доста + родохрозит и Mn-съдържащ калцит	няма карбонати
други нерудни	късен барит	барит ±Mn-съдържащи силикати	барит	няма барит
Геохимична асоциация				
Главни метали	Au-Ag, Cu, As-Sb предимно Cu + Au-Ag	Au-Ag, Ag-Au, Ag-полиметални, полиметално-Ag-Au, Ag, Zn, Pb, Cu	Au-Ag	Cu, Au
Второстепенни метали	Zn, Pb, Bi, W, Mo, Sn, Hg	As, Sb, Mo	Pb, Zn, Cu, As, Sb, Mn	As?
Te и Se	телуриди-присъщи ± селениди	телуриди-много характерни, селениди липсват	телуриди-характерни, селениди липсват	телуриди и селениди липсват

*Където има припокриване на данните от различните автори, са посочени само различията!

8.4.2. Генетичен модел на рудообразуване на находище Милин камък

Вулканската дейност и предполагаемото интрузивно тяло в дълбочина обуславят хидротермалната циркулация в района на Бърдото (фиг. 8.4). Първоначално в резултат от тези процеси се развива площна зона на пропилитизация, която по-късно е повлияна от процесите на интензивно излужване и рудоотлагане. Рудната минерализация идва с по-късните серицитизирани и интензивно аргилизирани скали. Основните фацисии на пропилитите в находище Милин камък са хлорит-карбонат-епидотовият фацис, който индикира температура от 250 до 150 °C и много рядко хлорит-карбонат-епидот-актиноливиет фацис, указващ температура над 250 °C (Жариков и Омелъяненко, 1978).

Интерпретацията за формирането на **високосулфидния тип орудяване** в находище Милин камък не е окончателна и изчерпателна, тъй като са необходими още теренни и аналитични изследвания. На този етап от работата най-правдоподобното тълкуване на осъществилите се в района процеси на хидротермална промяна и рудообразуване се основава на модела, предложен от Arribas (1995). В резултат от интензивното киселинно излужване от магматичните газове, върху пропилитите в находище Милин камък се налагат кисело-сулфатния тип хидротермално променени скали (вторични кварцити). За източник на тези магматичните газове, както и на дълбочинни магматични флуиди, обуславящи тези процеси, се приема неразкритото интрузивно тяло. С напредване на времето магматичните газове се разтварят в циркулиращите нагreti метеорни води и формират кисели флуиди. Тези флуиди и/или първичните магматични разтвори се издигат до зоната с интензивна аргилизация, където при смесването си с по-студените метеорни води отлагат високосулфидното орудяване, установено предимно в рудна зона № 8 в находище Милин камък (фиг. 8.4).

Основната минерална асоциация в интензивно аргилизираната зона на находище Милин камък се състои от кварц, каолинит, алунит, пирит, също и алуминиевите фосфатно-сулфатни (APS) минерали, представени в кварц-каолинитовия и кварц-каолинит-алунитовия фацисии. Алунитът се образува при температура до 500 °C, висока активност на SO_4^{2-} , висок кислороден потенциал и стойности на рН от 0.3 до 5.3 (Hemley et al., 1969). APS минералите се образуват в условия на висока активност на PO_4^{3-} йони, висок кислороден потенциал, рН от 3 до 8 и са стабилни до около 400 °C при флуидно налягане около 1 kbar (Dill, 2001). Присъствието на алунит, съвместно с APS минерали в находището индикира рН условия на минералообразуване в границите от 3 до 5. Присъствието на каолинит в асоциация с тези минерали предполага температура на минералообразуване около 200 °C (Corbett & Leach, 1998).

Следователно според минераложките данни, интензивно аргилизираните скали в находище Милин камък се образуват при температура предимно около 200 °C и рН интервал от 3 до 5. Редките монокварцови зони ("vuggy quartz") сред вторичните кварцити предполагат локални по-ниски стойности на рН (1 – 2) (Наковник, 1968; Каназирски, 2011).

За формирането на **умереносулфидния тип орудяване** в другите рудни зони (главна рудна зона № 1, също 2, 4, 6) от находището, основна е ролята на флуиди, които най-вероятно също се генерират от предполагаемия интрузив.

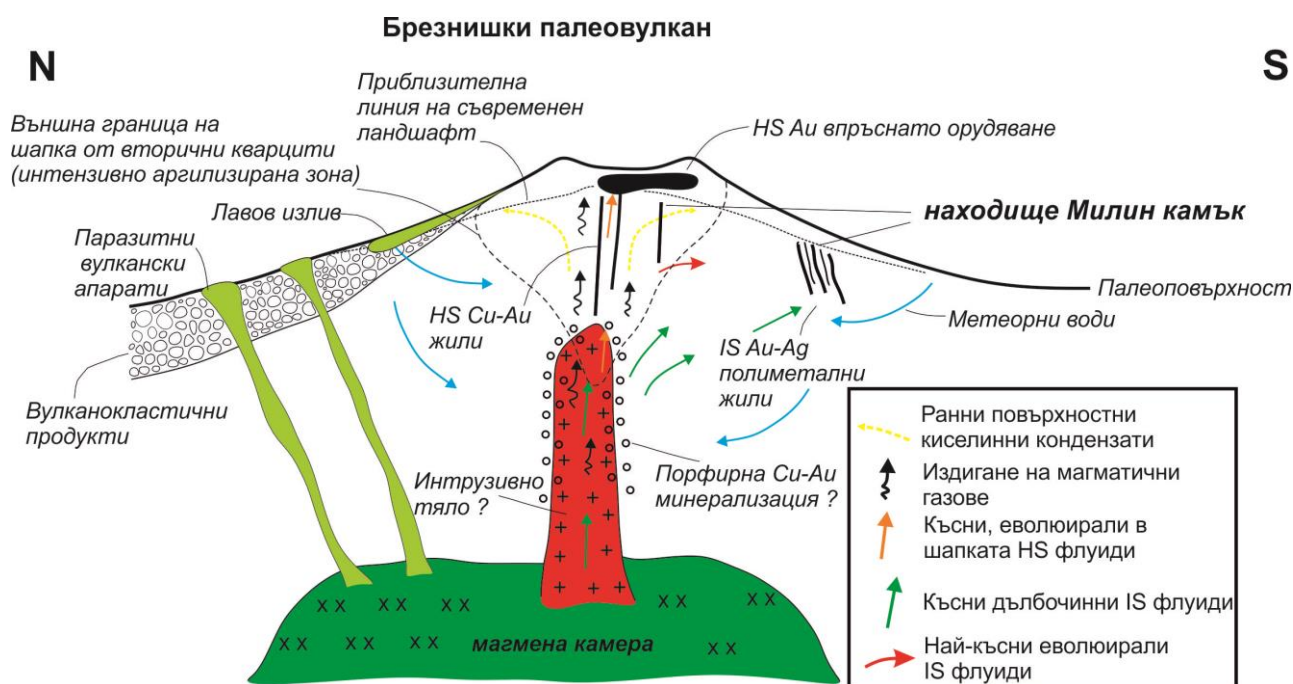
Според Einaudi et al. (2003) и Sillitoe & Hedenquist (2003) преди рудоотлагането тези флуиди еволюират по два начина:

✓ Най-късните еволюирали умереносулфидни (IS) флуиди, които първоначално са генерирани от интрузива, пряко *взаимодействат* с по-рано образуваните вторични кварцити и попадайки в тази кисела и окислителна обстановка променят рН и Eh параметрите си (фиг. 8.4). След това при по-нататъшното взаимодействие със скалите извън интензивно аргилизираната зона, под въздействието на процеси на неутрализация и редукция, тези еволюирали разтвори

отново възвръщат умереносулфидното си състояние, отлагайки рудни жили. Следователно за развитието на хидротермалната система и формирането на умереносулфидното орудяване пряко влияние оказва и интензивно аргилизираната зона в находището.

✓ Възможно е обаче късните дълбочинни IS флуиди да не взаимодействат с интензивно аргилизираните скали (вторични кварцити), а директно при смесване с метеорни води да отлагат на известно разстояние умереносулфидния тип минерализация (фиг. 8.4).

В находище Милин камък е възможно миграцията на разтворите да се осъществява и по двата механизма, но на този етап представите са все още предварителни.



Фиг. 8.4. Схематичен генетичен модел, указващ вероятните взаимоотношения между високо- и умереносулфидните орудявания в находище Милин камък и генетичната връзка с Брезнишкия палеовулкан, предполагаемото интрузивно тяло в дълбочина и свързаната с него порфирна система. Продуктите на Брезнишкия палеовулкан по северните склонове на Бърдото са по данни на Velev et al. (2012). Представени са вероятните механизми на миграция и еволюция на флуидите (по Sillitoe & Hedenquist (2003) с изменения и допълнения)

*HS – високосулфиден; IS – умереносулфиден

Механизмите за движението на разтворите може да не са напълно изяснени, но в настоящата работа са получени данни за *температурата и солеността на рудообразуващите разтвори*, отложили умереносулфидното орудяване в главната рудна зона № 1. Хидротермалните разтвори са относително разредени с ниска до умерена соленост 6.6 до 3.7 wt% NaCl_{eq} (фиг. 8.2). Тези стойности са сходни на отчетените от Yilmaz et al. (2010) (6.9 до 4.3 wt% NaCl_{eq}) в умереносулфидно находище Sahinli, Западна Турция.

Във флуидни включения в кварц от умереносулфидното орудяване в находище Милин камък са регистрирани и температурите на хомогенизация, които варират от 345 до 238 °C и също наподобяват температурите, установени в находище Sahinli, Западна Турция (322 – 220 °C) (Yilmaz et al., 2010).

Друг косвен индикатор, който допълва данните за температурата на флуидите, са хидротермално променените скали, вместиращи рудата – кварц-серицитите. Серицитизацията, която съпътства умереносулфидните орудявания, също се свързва с въздействието на по-студени (250 – 350 °C) хидротермални разтвори с ниска соленост (Sheppard et al., 1969).

Ниската до умерена соленост и ниската температурата на рудообразуващите флуиди в

находище Милин камък на този етап от изследванията сочат за доминиращо участие на метеорни води и подчинено на магматични флуиди. По-точното определяне на различните типове води в хидротермалните разтвори става чрез установяване на изотопните характеристики на водород и кислород (Evans, 1993).

Друг важен параметър е *pH на разтворите*. В находището се установява постепенно увеличаване на pH стойностите. В началния стадий хидротермалните флуиди са или първично кисели, или изкиселяват при взаимодействието си с вторичните кварцити. Те въздействат предимно в района на рудна зона № 8 и отлагат високосулфидния тип минерализация. Постепенно характерът на разтворите се променя до почти неутрален и алкален към края на рудообразователния процес, за което свидетелства образуването на карбонатната минерализация (карбонат-златен стадий). Почти неутралните до алкални разтвори образуват умереносулфидното орудяване в находище Милин камък.

Ниските температури (< 345 °C) и почти неутралния характер на разтворите в находище Милин камък обуславят миграцията на златото и среброто най-вероятно под формата на тиокомплекси $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$. Основна причина за отлагане от тези комплекси изглежда е предимно смесването на хидротермалните разтвори с окислени метеорни води и вероятно осъществяване на процеси на кипене. За утаяване на златото влияние оказват още морфологията и полупроводниковите свойства на пирита, които спомагат предимно процесите на адсорбция и отлагането на златото като микрочастици в него.

В находище Милин камък в ясна пространствена връзка се установяват умереносулфиден тип орудявания, както и отделни участъци с високосулфидни орудявания.

На този етап от работата, генетичната обвързаност между двата типа епитермални орудявания също изглежда логична и сравнима със световни находища. Например умереносулфидните находищата Асирап и Antamos в ивицата Багио, Филипините са пространствено и времево свързани с вторични кварцити – Vaguio lithosap, с високосулфидни орудявания – Kelly deposit и с порфирна минерализация – Ampucao porphyry (Aoki et al., 1993; Cooke & McPhail, 2001; Cooke et al., 2011). За да се потвърди с по-голяма категоричност генетичната връзка между двата типа орудявания в находище Милин камък са необходими обаче още изследвания.

С предстоящата експлоатация на находище Милин камък ще се получат нови данни за пространствените взаимоотношения между рудата и вместващите хидротермални променени скали, както и между различните доказани и предполагаеми типове орудявания и ще бъде възможно и изготвяне на още по-точен генетичен модел на находището.

ИЗВОДИ

Хидротермално променени скали

Пропилитите са най-плотно представените хидротермално променени скали в района на находище Милин камък. От фациесите на пропилитите най-разпространен е хлорит карбонат-епидотовият, а хлорит-карбонат-епидот-актиноливиет фациес е много рядък.

Другите типове метасоматити са наложени върху пропилитите и се образуват в резултат от еволюцията на разтворите. **Кварц-серицитовата промяна** е структурно контролирана и ясно обособена в изучавания район. Предимно с нея се свързва промишленото орудяване. Процесите на **аргилизацията** засягат сравнително малък обем от вместващите скали. Пропилитово-серицитовият тип хидротермално променени скали се определят като **преходен тип** изменение и се отделят на границата на пропилитите с кварц-серицитите. **Вторичните кварцити** (продуктите на интензивната аргилизация) са представени основно в рудна зона № 8, в която единствено са установени специфични минерали и високи съдържания на мед.

Орудяване

Рудообразуването в находището е поделено на два етапа – хидротермален и супергенен.

Хидротермалният етап включва три стадия с присъщите им парагенетични минерални асоциации:

Кварц-пиритовият стадий се проявява първи във времето на рудообразуването и е повсеместен. Минералният състав е представен от пирит, пиротин, хематит; кварц. Характеризира се с преобладаване на кварца над пирита.

Кварц-полиметалният стадий е застъпен почти навсякъде в рудното поле, но минерализацията е най-добре проявена в централните участъци на находището, особено в рудна зона № 1. Този стадий се отличава с разнообразие от минерали – пирит, пиротин, марказит, арсенопирит, галенит, сфалерит, халкопирит, тенантит, бурнонит, телуриди (хесит, петцит, алтаит), електрум. Последователността на отлагане е: пирит, марказит → галенит с електрум и телуриди → сфалерит → сулфосоли (тенантит, бурнонит) → халкопирит. Нерудните минерали, съпътстващи орудяването, са кварц и карбонати.

Карбонат-златният стадий също е най-добре проявен в централните участъци на находището. Парагенезата на този стадий се отличава със сравнително прост състав – стибнит, злато, а от нерудните минерали – карбонати и барит.

Медната парагенеза е установена само в един сондаж – 10105. Тя не може да бъде вместена в стадийността на рудообразувателния процес поради липса на ясни взаимоотношения с минералите от останалите стадии. Орудяването е представено от пирит и медсъдържащи минерали – халкоцит, ковелин, борнит, гиирит, спионкопит и енаргит и редки зърна халкопирит. Установени са още пиротин, марказит, хематит, а от нерудните – кварц и каолинит.

Супергенната зона в находище Милин камък е слабо изразена и не се отличава с голямо разнообразие. Най-чести са желязосъдържащите сулфати от копиапитовата група (копиапит и ферикопиапит) и много рядко от ярозитовата група (ярозит). От магнезийсъдържащите сулфати е установен само епсомит. Често се среща и гипс. Наблюдават се също железни и манганови оксиди и хидроксидаи.

Разпространение на минералите

С повсеместно разпространение е само пиритът, а всички останали минерали са в подчинено и вариращо количество в различните сондажи.

Пирит

Пиритите в находище Милин камък са отделени и по химизъм. Определени са 3 типа:

„Чистият“ пирит се среща както в хидротермалния етап на минералообразуването, така и в медната парагенеза.

Пиритът, богат на разнообразие от елементи-следи, е характерен за главния хидротермален етап на минералообразуване.

Медсъдържащият пирит се установява единствено в медната парагенеза.

За пирита са определени следните зависимости и характеристики:

Много често присъстващи и с най-високи съдържания са As, Mn, Co и Pb. Елементите Cu, Ni, Sb, Zn и Bi също са чести, но в отделни зърна или аблационни точки напълно липсват или са в много ниски концентрации. Те и V са редки и липсват в повечето пирити. В тази група попадат златото и среброто и въпреки че са с ограничено разпространение, те са със съществено промишлено значение за находище Милин камък. Много рядко се установяват Se, Sn и W.

Положителни общи корелации са установени между Au - Ag, Au - Mn, Au - Sb, Au - Bi, между Ag - Pb, Ag - Sb, Ag - As. Оловото се корелира положително с Ag, As, Sb, Bi, а медта – с Zn и Te. Характерни са и единични корелации в отделни сондажни интервали като с най-голямо значение е положителната единична корелация Au - As.

В пирита е доказано наличието на невидимо злато със съдържания от под границата на откриваемост до 40.65 ppm при средни съдържания за всички анализирани пирити 4.07 ppm. Установеното в пирита сребро е от под границата на откриваемост до 20.58 ppm при средни съдържания 1.91 ppm.

Според най-характерната си формата на присъствие в пирита, елементите-следи се разглеждат в 2 отделни групи. Структурно-свързани в решетката на пирита са Co, Ni, Te, As, Sb, Au и Cu. Преобладаващата форма на присъствие на елементите в пирита е като микрочастици от минерали, съдържащи Pb, Zn, Bi, Cu, Sb, Ag, V, Mn, Au.

Установява се обща закономерност в разпределението на елементите. Периферните участъци на пиритите са обогатени на елементи-следи като Mn, Co, Cu, Pb, Sb, V, Bi, As, Au, Ag и Te, докато централните части са по-бедни и в тях се установяват концентрации само на Co, As и Mn.

Морфологията на пирита е водещ фактор, определящ присъствието и съдържанията на елементите-следи в него. Най-голямо разнообразие и високи концентрации се установяват в напукания, деформиран и богат на празнини пирит.

Въз основа на химизма категорично се отделя единствено медсъдържащият пирит, който освен това е обособен пространствено само в медната парагенеза. За различните генерации пирит от хидротермалния етап на минералообразуване трудно могат да се дадат окончателни критерии за разграничаване, т.е. пирит I и II не могат ясно да се дефинират по химизъм.

Злато и сребро

Златото е отлагано продължително в минерализационния процес.

Видимото злато е представено в две парагенези: полиметална и карбонат-златна. Златото от полиметалната парагенеза е с по-големи размери (до 50 µm в овалните включения), но е с по-ниска пробност – електрум. Златото от карбонат-златната парагенеза е с по-дребни размери (до 7 µm), но то има по-висока пробност и се определя като самородно злато.

Невидимото злато е представено най-вече като микровключения предимно от златосъдържащи минерали в пирита. Злато е установено в сфалерит, тенантит и хесит от кварц полиметалния стадий и в стибнит от карбонат-златния стадий. Структурно-свързаното в кристалната решетка на пирита злато се среща значително по-рядко.

Най-вероятно в находище Милин камък златото присъства основно под формата на *невидимо злато* в най-широко разпространения минерал – пирита. Следователно *пиритът е главен фактор за разпределението на златото в находището*.

Среброто в находището съпътства златото като най-високи съдържания достига в собствени минерали – *електрум, хесит и петцит*.

Генезис на находище Милин камък

Находище Милин камък е пример за *умереносулфиден тип епитермално находище*. В подкрепа на това са следните аргументи:

- Рудата е представена под формата на **жили, жилки и цокверк** като се наблюдават **разнообразие от текстурни** и структури.
- Орудяването е вместино предимно в **серицитизирани** скали при **липса на адулар**.
- Основни рудни минерали, освен пирит, са **галенит, нискожелезист сфалерит, тенантит, халкопирит**.
- Златото и среброто са под формата на **самородно злато, електрум, невидимо злато и сребърни и сребърно-златни телуриди**.
- Типоморфни за типа орудяване са изобилието от **карбонати**, особено **Mn-съдържащите** (родохрозит и Mn-съдържащ калцит), заедно с **барит**, както и наличието на **телуриди**.
- Главни метали от типичната геохимична асоциация са **Au и Ag**.
- Характерна е **пространствена връзка с високосулфиден тип епитермални орудявания**.
- Температурите на рудообразуване са в интервала **345 – 238 °C**.
- Установените стойности за солеността (**6.6 до 3.7 wt% NaCl_{eq}**) в находище Милин камък говорят за **относително разредени хидротермални разтвори**.
- Стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ са в интервала от **-0.49 до +2.44 ‰** при средна стойност $\delta^{34}\text{S} = 1.35 ‰$. Тези резултати доказват **магмен източник на сярата** в хидротермалните рудообразуващи разтвори.

Направените изводи за находище Милин камък са въз основа на материали от канали и сондажи. В близко бъдеще се предвижда подземен добив и паралелни геолого-проучвателни работи, които ще разкрият по-ясно взаимоотношенията между рудните зони, ще се изясни връзката между високосулфидния и умереносулфидния тип орудяване и различните типове хидротермални изменения. Новите факти ще доразвият и обогатят представите за генетичния модел на находището.

ПРИНОСИ НА АВТОРА

Публикуваните за находището данни са малко на брой и се базират на факти и материали от началния етап на търсещо-проучвателните работи в района. Поради тази причина всички резултати от настоящата работа са принос както в научен, така и в приложен аспект.

Основните приноси в дисертационния труд са следните:

1. Определени са основните *типове хидротермално променени скали*, тяхното разпространение, минерален състав и връзката им с орудяването.
2. Установени са основните характеристики на орудяването. Определени са *2 етапа и 3 стадия* на минералообразуването. Подробно изучен е *минералният състав*. Получени са *нови данни* за галенит, сфалерит, тенантит, бурнонит, карбонати и барит.
3. За първи път се установяват *петцит, хесит и алтаит*. Други нови минерали за находището са *стибнит, копиапит и епсомит*.
4. Чрез LA-ICP-MS метода е изследвано разпределението на различните *елементи-следи* в пирита от находище Милин камък, с *акцент върху златото и формата му на присъствие*.
5. За първи път се изясняват *минералните парагенези, размери и химичен състав, както и формата на присъствие на златото и среброто* в находище Милин камък.
6. Установени са основни *генетични параметри* за находището. Получени са нови данни за *температурата* на рудообразуването и *солеността* на разтворите. За първи път са направени изследвания на *стабилните изотопи на сярата*.
7. Определена е *генетичната принадлежност* и е направен първоначален схематичен *генетичен модел* на находище Милин камък.

БЛАГОДАРНОСТИ

Благодаря на първо място на **научния си ръководител доц. д-р Василка Младенова**, която още като първокурсник събуди интереса ми към геологията, както и за оказаната подкрепа този научен труд да бъде факт. Благодаря най-вече, че никога не изгуби вяра в способностите ми и даде свободата да излагам собствените си виждания по проблемите, които сме дискутирали. Благодаря Ви за търпението, за отделеното време, за безкрайната енергия и за споделената емоция.

Огромен поклон за фирма **Euromax Resources Ltd.**, по-специално на Димитър Димитров – геолог и изпълнителен директор, както и на всички геолози и служители на фирмата. Благодаря им сърдечно за възможността да работя с тях, да се запозная с геологията на района, както и за всички предоставени материали, данни и финансови средства, без които тази работа нямаше да се осъществи.

Участието ми в **програма СЕЕПУС** позволи извършване на голяма част от аналитичната работа за тази дисертация. Благодаря на проф. д-р Абера Могеси и Юрген Нойбауер от Института за Науки за Земята към Университета KARL-FRANZENS в Грац, Австрия за възможността самостоятелно да проведе микросондовите изследвания.

Големи благодарности на доц. д-р Росен Недялков за консултациите при определяне на основните типове хидротермално променени скали. Благодаря на доц. д-р Параскев Петров за полезните дискусии за флуидните включения. Благодаря на проф. д-р Страшимир Страшимиров от ГППИ, МГУ за съветите и осигуряване на техническата база за изследванията на флуидните включения. Много благодаря на гл. ас. д-р Димитрина Димитрова от ГИ при БАН за помощта при анализиране на пирита с LA-ICP-MS, както и за насоките и съветите при интерпретацията на данните. Благодаря на доц. д-р Виктория Вангелова и на доц. д-р Цвета Станимирова за помощта и полезните дискусии. Благодаря на гл. ас. д-р Таня Стоилкова, на Веселина Накова, Радка Пеева, Петя Ботева, Васка Георгиева, на ас. Цветослав Илиев от ЦЛЕХИТ при БАН за осъществяване на голяма част от лабораторната и аналитична работа.

Специално благодаря на ас. Стефан Велев, на Билгин Видинли, на Антоанета Маринова, Елена Нейкова, Анка Русинова и ас. Данаил Йовчев за полезните дискусии, за съветите, моралната подкрепа и приятелството.

Издавам почитания и благодарност на семейството ми и на приятелите за вярата, че ще стигна до този ден, дори и аз самата да съм изпитвала понякога съмнения. Благодаря, че преживяхте всяка крачка по пътя с мен и че винаги съм се чувствала обичана и подкрепяна във всяко начинание!

БЛАГОДАРЯ!

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА:

- Sabeva, R., V. Mladenova, M. Krumova.** 2011. **Mineralogy of Milin kamak gold deposit – Breznik, Western Srednogorie.** – In: Proceedings of National Conference with international participation “Geosciences 2011”. Sofia, BGS, 29-30.
- Sabeva, R., D. Dimitrova, V. Mladenova, A. Mogessie.** 2012. **Trace elements in pyrite from the Milin Kamak epithermal gold deposit, Western Srednogorie: A LA-ICP-MS study.** – In: Proceedings of National Conference with international participation “Geosciences 2012”. Sofia, BGS, 31-32.
- Събева, Р., В. Младенова.** 2014. **Минерален състав на епитермално златно находище Милин камък, Западно Средногорие.** Год. СУ, Геол.-геогр. фак. – в печат.