



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”

ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ

Катедра „Минералогия, петрология и полезни изкопаеми“

Билгин Наджи Видинли

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС НА ЗЛАТНО-ПОЛИМЕТАЛНИТЕ ОРУДЯВАНИЯ СРЕБРЕН И ПИСАНИ СКАЛИ, ЗАПАДНИ РОДОПИ

АВТОРЕФЕРАТ

за

придобиване на образователна и научна степен „доктор“

Професионално направление: 4.4 – Науки за земята
„Геология и проучване на полезни изкопаеми“

Научен ръководител: доц. д-р Василка Младенова

Рецензенти: доц. д-р Камен Богданов
доц. д-р Желязко Дамянов

София, 2015

Защитата на дисертацията ще се състои на от часа в аудитория 83 на Софийски университет „Св. Климент Охридски“.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите 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 Лабораторията за лазерна аблация с масспектрометрия в индуктивно свързана плазма към Геологическия институт „Страшимир Димитров“, БАН; в Катедра „Геология и проучване на полезни изкопаеми“ към Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“; в лаборатория Iso-Analytical Limited, гр. Крю, Великобритания.

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 08.07.2015г. и насочен за защита на заседание на Факултетния съвет на ГГФ при СУ на 23.09.2015г.

Научно жури:

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

Характеристика на дисертационния труд

Дисертацията съдържа 197 страници текст, включващи 67 фигури, 40 таблици и 21 страници литература (общо 257 цитирани заглавия, от които 94 на кирилица и 163 на латиница).

Материалът на дисертацията е структуриран в следните глави:

Увод – 2 стр.

I. Геоложко положение и изученост на района – 14 стр.

II. Материал и методика на изследване – 5 стр.

III. Кратка характеристика на отделните орудявания – 11 стр.

IV. Характеристика на вместващите и хидротермално променените скали – 12 стр.

V. Минералогия на орудяванията Сребрен и Писани скали – 63 стр.

VI. LA-ICP-MS изследвания на пирит и арсенопирит – 37 стр.

VII. Генезис на находище Сребрен и рудопроявление Писани скали – 24 стр.

Изводи – 5 стр.

Приноси – 1 стр.

Благодарности – 2 стр.

Литература – 21 стр.

Използвани съкращения в автореферата:

Au – злато

Ascп – акантит

Asp – арсенопирит

Bi – биотит

Chl – хлорит

Chp – халкопирит

Cov – ковелин

Cs – косалит

Gal – галенит

Hem – хематит

Jal – джалпаит

Mk – микроклин

Ms – мусковит

Pl – плагиоклаз

Pу – пирит

Sch – шеелит

Sd – шадлунит

Ser – серицит

Sph – сфалерит

Lil – лилианит

Ru – рутил

Qz – кварц

Xen – ксенотим

УВОД

Навлизането на новите технологии и методи в икономическата геология и големия интерес към благородните метали през последните години, както и покачване на цените на златото и други основни метали на фондовите борси, предизвикаха голям интерес сред инвеститорите в търсенето, проучването и добива на златни находища.

Въпреки наличието на известни още от началото на миналия век множество следи от древна минна дейност като рупи, галерии, шахти и малки кариери с явна насоченост към добива на благородни метали, геологията и ресурсите на Западните Родопи са все още сравнително слабо изучени и с явно недооценен злато-среброносен потенциал.

В последните няколко десетилетия в световен мащаб се отделя голямо внимание на златни находища, които са свързани главно с вместващите скали на определен интрузив, и които неотдавна бяха включени като отделен клас на магматично-хидротермалните системи (Lang&Baker, 2001). Тези находища през годините са разглеждани в литературата под различна трактовка, но в последно време все повече се налага терминът *свързани с интрузиви златни системи* „Intrusion-related gold systems” предложен от Lang et al. (2000) за този тип златни минерализации.

В настоящия момент този тип находища са обект на изследване от световната наука и практика. Интересът към тях се дължи основно на факта, че те в повечето случаи са големи по обем и следователно са перспективен източник на злато, сребро и други полезни компоненти.

Орудяванията Сребрен и Писани скали в Западните Родопи са известни от древността. Проучването през миналия век е правено от различни организации и фирми с прекъсване, засекретяване и възобновяването на работите по тях. Затова данните за тези орудявания са оскъдни и са разпръснати по геологопроучвателните доклади и в повечето случаи всяка организация е почвала проучването отначало без да взема предвид предишните резултати.

От тук произтича и необходимостта от извършването на нови изследвания, които да обобщат предишните резултати и с новите методики да се допълнят данните за двата обекта. Това би допринесло за развитието както на теоретическата, така и на практическата страна в изучаването както на всяко едно от тях, така и на другите златно-сребърни рудопроявления от Сребренската прогнозна площ.

Основната цел на настоящата работа е двете орудявания да бъдат всестранно характеризирани, за да се определи техния генетичен тип и връзката им с другите орудявания в Сребренската прогнозна площ, както и да се намерят достатъчно данни и критерии за перспективността на района за добив на злато.

От тази цел произтичат следните основни задачи на дисертационния труд:

- Изясняване различните типове хидротермално променени скали и техния минерален състав
- Изследване на минералния състав на различни рудни зони и участъци на двете орудявания
- Изясняване на формата на присъствие, парагенезите и минералите-концентратори на златото и среброто
- Изясняване на микрохимичния състав (елементи-примеси и следи) на някои от главните минерали за орудяванията и закономерностите на разпределението им в тях
- Определяне на някои физико-химични параметри на минералообразуването, които да дадат информация за температурите на отлагане и източникът на сярата
- Систематизиране и съпоставка на орудяванията в Сребренската прогнозна площ и тяхното място в общия схематичен модел на свързаните с интрузиви находища в Западни Родопи

I. ГЕОЛОЖКО ПОЛОЖЕНИЕ И ИЗУЧЕНОСТ НА РАЙОНА

Изследваните орудявания попадат в територията на Родопския масив, който заема южните части на България и продължава на юг в Северна Гърция. Представите за цялостната геология на Родопският масив са претърпели сериозно развитие през годините и са били обект на изследвания на редица автори (Свијиќ, 1904; Радославов, 1920; Petrascheck, 1931; Vončev, 1936; Янишевски, 1937; Яранов, 1960; Е. Бончев, 1960; Боянов и Кожухаров, 1968; Бояджиев и др., 1971; Ек. Бончев, 1971; Boyanov, 1974; Иванов и др., 1979; Р. Иванов, 1980; R. Ivanov, 1981; Гочев, 1986; Иванов, 1989; Burg et al., 1995, 1996).

Днес най-общо се счита, че Родопският масив се е образувал вследствие на конвергенцията между Европа и Африка при субдукция, осъществявана в зоната на активната окрайнина на Евро-Азиатската литосферна плоча (Robertson et al., 1996; Stampfli & Borel, 2002) и последвала заддъгова екстензия, която като цяло мигрира на юг от късната креда до днешно време. Тази конвергенция през алпийско време води до процеси на метаморфизъм и магматизъм през късната креда и терциера, и формиране на наложените терциерни понижения и къснотектонски депресии (Ivanov, 1989; Burg et al., 1990; Ricou et al., 1998). Вследствие на това сложно и продължително налагане на процеси, се образува съвременното геоложко разнообразие на различни скални единици в Родопският масив, представено от различни високостепенни метаморфити с внедрени в тях кредно-терциерни плутонични тела (Peytcheva & v. Quadt, 1995; Ovtcharova et al., 2003; Marchev et al., 2006) основно в амфиболитов фациес, изпълняващи ролята на фундамент за покриващите ги широко разпространени различни (от кисели до базични) вулканити с еоцен-олигоценска възраст (Harkovska et al., 1989; Yanev et al., 1998; Marchev et al., 2004; и др.) и разнообразните кластични и карбонатни седименти с кредно-терциерна до плиоценска възраст (Goranov & Atanasov, 1992; Boyanov & Goranov, 2001).

Западните и Централните части на масива показват известни различия в строежа си в сравнение с Източните Родопи, което подтиква Иванов (1998) да разграничи два дяла в строежа на Родопския масив – западен и източен. Западният дял на масива се характеризира с добре изразени куполни структури, една от които е Рило-Западнородопската подутина (Иванов, 1998) (Западнородопско подуване – Яранов, 1960; Западнородопски антиклинорий – Бояджиев, 1971). Куполът е изграден от метаморфити на различни литотектонски единици, като централните му най-високо издигнати части са заети от две големи интрузивни тела с гранитов и гранодиоритов състав и с къснокредна или къснокредно-терциерна възраст – Рило-Западнородопски батолит където се намират обектите на изследване, и Барутин-Буйновски плутон.

Геологията и петрографията на батолита е разгледана детайлно в статиите на Вергилов и др. (1961), Кожухаров и Иванов (1961) и Вълков (1989). През последните години в поредица от публикации (Каменов и др., 1997; Пейчева и др., 1998; Kamenov et al., 1999; v. Quadt & Peytcheva, 2005) са изложени и детайлни петроструктурни, геохимични и геохронологични данни за батолита. В тях са отделени три петрографски типа гранитоиди.

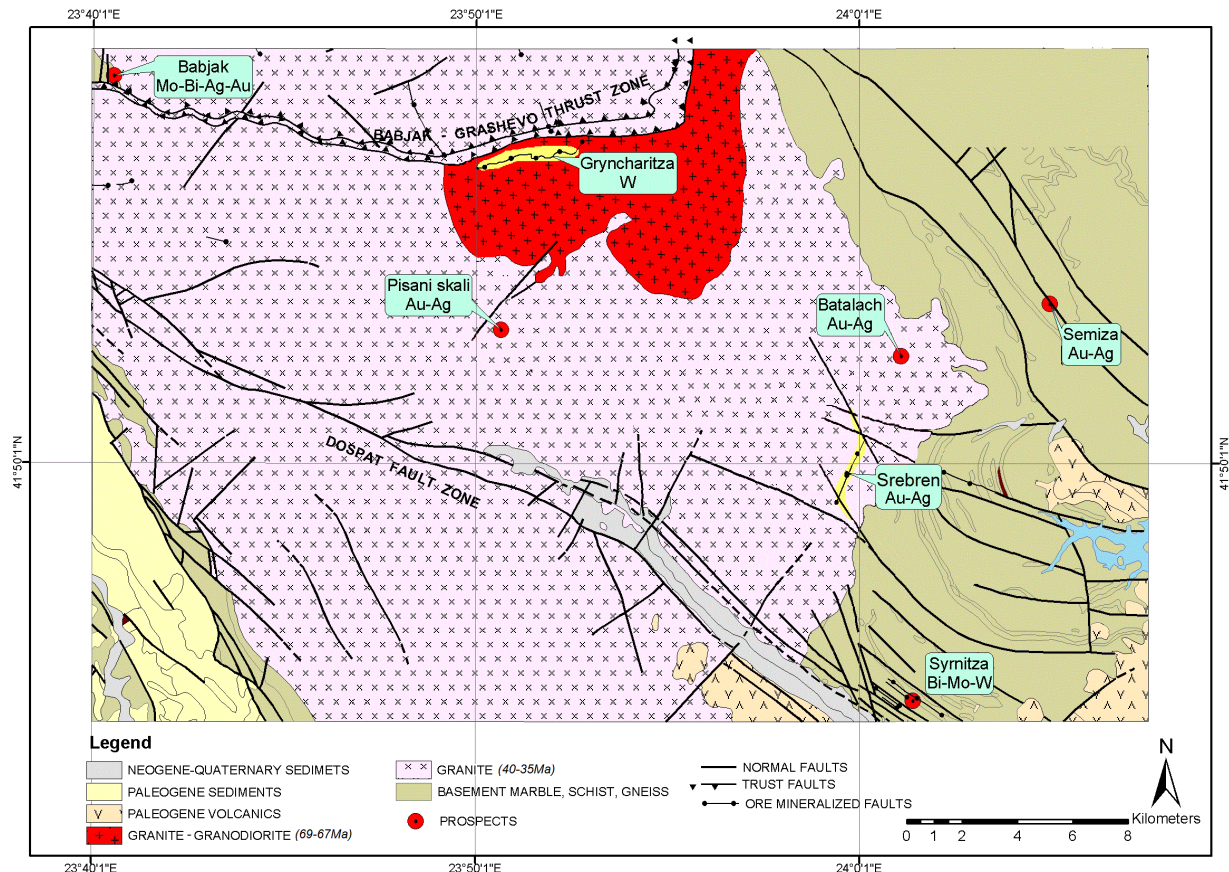
В структурно отношение скалите в районите на изследване попадат в ядката на Рило-Западнородопската подутина, в пределите на югоизточната част на Рило-Западнородопския батолит. Основни тектонски структури в района са Бабяшко-Грашовската зона на срязване (Саров и др., 2010ф) на север и Доспатският разломен сноп (Яранов, 1941, 1956, 1960) на юг (фиг. I.1).

В металогенно отношение с навлизането на идеите за плейт-тектониката, новите концепции за тектонския строеж на Родопския масив и установените конкретни данни за възрастта на магматизма в масива, налагат преосмисляне на представите за металогенията на района, която е развита доста изчерпателно в трудовете на различни автори (Манева, 1997; Георгиев и др., 2007; Георгиев, 2007а; Ivanov et al. 2000; Kolkovski & Georgiev, 2006).

Родопската металогенна провинция асоциира пространствено и генетично с Моравско-Родопската тектонска зона (Georgiev, 2004; Георгиев, 2007а, Георгиев и др., 2007), разположена върху южния борд на Европейската континентална плоча (Dabovski et al., 2002; Dabovski, 2006). Според Георгиев (2007а) металогенният облик на Родопската металогенна провинция се оформя през късноалпийската епоха, когато се формират почти всички промишлени натрупвания на полезни изкопаеми. Тези минерализации са генетично или парагенетично свързани с късноалпийския екстензионен магматизъм, скалите на който формират пояс с направление СЗ-

ЮИ, следящ се от Словения през Сърбия, Македония, България, Гърция до Европейска Турция. Harkovska et al., (1989) наричат този пояс Македоно-Родопско-Северноегейска вулканска зона. Поради това границите на Родопската металогенна провинция в най-общия случай съвпадат с ареала на разпространение на този магматизъм (Георгиев, 2007а).

Западнородопският руден район асоциира пространствено със Западнородопския комплексен купол. Според Георгиев и др. (2007) този район се отличава със значително развитие на къснокредно-еоценски орудявания и е носител предимно на литофилни орудявания (Mo, W), свързани с S и I тип гранитоиди, но не липсват и самостоятелни халкофилни находища на Au, Ag и Sb орудявания.



Фиг. 1.1. Геоложка карта на района с местоположение на основните орудявания (по данни на Euromax Resources Ltd.), актуализирана и допълнена по данни от картен лист Цветино на картировка в М 1:50000 (Саров и др., 2010ф).

В исторически план златно-сребърните орудявания в Западните Родопи са били известни още от древни времена. Системните геоложки проучвания започват през 1951г. В различни периоди във времето 1955-1978г. в находище Сребррен са проведени търсеци и проучвателни работи с минни и сондажни работи. Поради крайно неравномерно орудяване и завишени съдържанията на арсен през 1980г. проучването му е прекратено. В периода 2004-2012г. геолого-проучвателните дейности в находището са възобновени, като първоначално фирма *Мартерн ЕООД*, а в последствие *Трейс Рисорсиз ЕООД* извършват значителен обем от геологопроучвателни работи. През 2013г. е регистрирано Търговско откритие.

През 1968г. рудопроявление Писани скали е обект на проучване от СО „Редки метали“, които установяват повишени концентрации на злато. В периода 1985-1987г. се извършват значителни обеми канавни и сондажни работи, след прокарането на които се дава отрицателна оценка и се прекратява по-нататъшната геологопроучвателната дейност. От 2011г. геолого-проучвателните работи са възобновени от фирма *Евромакс Сървисиз ЕООД*.

II. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Събрани са над 150 образеца от двата обекта, така че да се покрият изцяло пространствено и темпорално литология, хидротермални промени и рудна минерализация.

Колекцията от находище Сребрен се състои от 83 образеца, включващи основно ядрови и безядрови сондажи, както и образци от халди на галерии и антични рупи.

От рудопроявление Писани скали са събрани 75 броя образци, предимно от проучвателни канали и скално-късови проби от разкрития. Взети са образци също и от халдите на две проучвателни галерии и антични рупи.

Предвид комплексният характер на темата за решаване на поставените задачи е използвана методика, съобразена с резултатите, които следва да се постигнат, включваща следните теренни и лабораторни изследвания:

- ✓ *Подбор, документация и макроскопска характеристика на образците*
- ✓ *Изработка на препарати за провеждане на анализите*
- ✓ *Микроскопия в проходяща и отразена светлина*
- ✓ *Класически мокър силикатен анализ*
- ✓ *Рентгенофазов анализи*
- ✓ *Рентгеноспектрални микроанализи*
- ✓ *Атомноемисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма*
- ✓ *Лазерната аблация с масспекрометрия в индуктивно свързана плазма*
- ✓ *Микротермометрични анализи*
- ✓ *Изследване на стабилните изотопи на сярата*

III. КРАТКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ОТДЕЛНИТЕ ОРУДЯВАНИЯ

1. Находище Сребрен

Находището е разположено на 36km южно от гр. Велинград и 10 km северно от гр. Сърница и заема билните части на едноименния връх на площ от 1km².

В геоложко отношение е изградено основно от гранити (40-35Ma) и кварц-пегматоидни жили, като често се срещат и ксенолити от биотитови гнайси, амфиболити и гранитизирани гнайси (фиг. I.1). Гранитите са дребно- и среднозърнести, на места аплитоидни. Обикновено са биотитови и рядко двуслюдени и амфиболити. Пегматитите се явяват като сечащи лещи и жили в гранита и останалите материали. Те са едрозърнести с масивна текстура, в отделни участъци преминават в аплити и с постепенен преход до гранити.

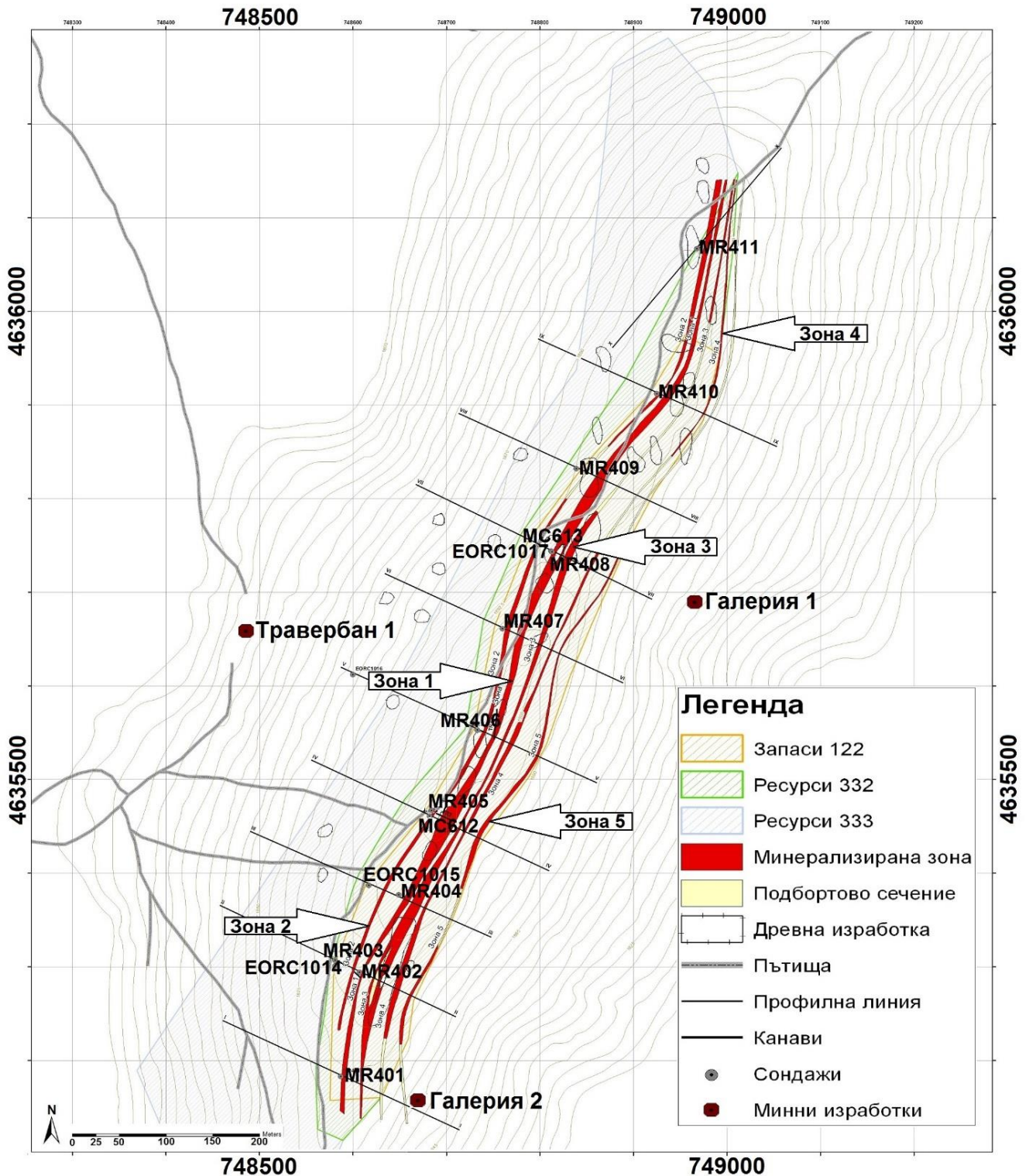
В структурно отношение находище Сребрен е част от множеството отклонения и пресичания на оперяващи разломи и зони на напукване със североизточни и север-североизточни посоки от Доспатския разломен сноп, контролиращи разположението на няколко златно-сребърни и редкометални рудопроявления в района.

В резултат на извършените геологопроучвателни работи, в находище Сребрен са отделени 5 рудни зони (фиг. III.1). Те са формирани в ивица с дължина около 1100m и ширина около 100m. Всички имат почти паралелна посока СИ 25°, изменяща се незначително в отделни участъци, като по строеж и веществен състав са почти еднакви. Формите на рудните тела са жилообразни, рядко лещообразни, на места се наблюдава интензивна тектонска обработка от следрудни движения, изразяващи се в раздробяване и деформация на рудните минерали и кварца. Орудяването в повечето случаи е впръслечно и като маломощни прожилки.

Рудна зона №1 е основната за находището и е ясно очертана на повърхността от древни изработки, които се следят на разстояние повече от 1000m. Посоката на зоната се изменя от СИ 7° до СИ 42° и запада на северозапад с ъгъл на наклона 63-78°. Дебелината на зоната се изменя от 4 до 20m, като на места, където се съединява със зони 3 и 4, общата дебелина достига 31m. Морфологията ѝ е усложнена и от факта, че на много места на повърхността зона 1 се съединява със зони 2, 3 и 4, но в дълбочина зоните пак се разделят. Диапазонът ѝ на проученост е 190m. Вещественият състав на зоната по посока и дълбочина не се изменя. Представена е от хидротермално променени гранити с пирит и по-рядко с арсенопирит, галенит, сфалерит и

халкопирит. Северозападно от нея се намира зона 2, а на югоизток – зони 3, 4 и 5, които са идентични по състав и структура и са в непосредствена близост до главната рудна зона (фиг. III.1).

На база на получените резултати от геолого-проучвателните работи в находище Сребрен, са изчислени предполагаеми ресурси възлизащи на **5,6 млн. т с 1,73g/t (311500oz) Au** и **34,7 g/t (1,94t) Ag** при борт 0,5 g/t Au (по Балтов и Дончев, 2012).



Фиг. III.1. План на извършените геолого-проучвателни работи в находище Сребрен (по данни на „Трейс Рисорсиз“ ЕООД).

2. Рудопроявление Писани скали

Намира се на 20km югозападно от Велинград и 13km западно от находище Сребрен, като заема площ от около 2km². Както и в находище Сребрен, така и тук се наблюдават древни галерии и рупи, като някои от тях са с мащабни размери.

Вместено е в средно- до едрозърнести биотитови гранити (фиг. I.1). В някои участъци се наблюдават и дребнозърнести гранити и пегматитови жили с различна дебелина.

В района са установени две групи разломни структури, част от Горелската разломна зона, която е оперяваща на Доспатския разломен сноп. Основната рудовместваща система има посока 30-60° и наклон на северозапад. Втората система е с посока изток-запад и наклон на север и е слабо представена. В някои участъци към нея е привързана уранова минерализация. Рудоносните структури пресичат билните части на върховете Писани скали (1581m) и Кълъч бурун (1589m) и подножията на междуречията Крива река – Ванилско дере – Алан дере.

Рудопроявление Писани скали се състои от една основна (зона 1) и три второстепенни зони (2, 3 и 4), разпределени в три геолого-проучвателни участъка: Писани скали, Кълъч бурун и Северен участък. Рудните тела са основно от линейно щокверков тип и зони на интензивно окварцяване, серицитизация, хематитизация и хлоритизация в различна степен.

Рудна зона 1 е основната рудоносна структура. Следи се около 3km и в трите участъка с посока 30-60° и наклон на СЗ 55-80°. Дебелината ѝ варира от 10 до 40m. На повърхността тя е ясно очертана от древни изработки. Макроскопски рудни минерали се наблюдават рядко. В зоната на окисление се наблюдават окиси и хидроокиси на желязото и медта. Установява се тенденция на увеличаване на съдържанията на злато от юг на север, като в участък Писани скали те варират около 0,5 g/t, в централната част на участък Кълъч бурун съдържанията са в рамките на 1-2 g/t, а в участък Север – около 2,5-3,5 g/t Au.

Останалите зони 2, 3 и 4 в рудопроявление Писани скали са идентични по състав и структура и са с второстепенно значение.

IV. ХАРАКТЕРИСТИКА НА ВМЕСТВАЩИТЕ И ХИДРОТЕРМАЛНО ПРОМЕНЕНИТЕ СКАЛИ

1. Вместващи скали

Рудовместваща среда и за двете орудявания са среднозърнестите левкократни биотитови гранити. На места се срещат и слаби фащиални изменения, които се характеризират с поява на мусковит, дребнозърнести или порфирни разновидности по калиев фелдшпат и плагиоклаз, увеличено съдържание на мафичните минерали. Свежите гранити в района на двете орудявания показват почти еднакви текстурно-структурни характеристики. Главни скалообразуващи минерали са плагиоклаз, кварц, калиев фелдшпат и биотит, докато мусковитът има спорадично разпространение и е установен основно в района на находище Сребрен. Като акцесорни минерали са наблюдавани магнетит, титанит, циркон, илменит и пирит.

При описанието на непроменените гранити се взимат под внимание данните на Kamenov et al. (1999), където обстойно са характеризирани гранитите от единица 2 и единица 3 (40-35Ma), които са генетически свързани помежду си фази от един посметаморфен плутон с НКСА (висококалиево-калциево-алкален) характер.

Характерно и за двете орудявания е наличието на пегматитови и аплитови жили и тела, които в района на рудопроявление Писани скали са образували и цели пегматитови полета. Изградени са основно от кварц, фелдшпат, мусковит и по-рядко гранат.

За класифицирането на скалите е използвана TAS-класификационна диаграма на Богатиков и др. (1981), а сериалността е определена по диаграма SiO₂ – K₂O на Pecerillo&Taylor (1976). Стойностите на главните оксиди от настоящето изследване са сходни със стойностите получени от Kamenov et al. (1999). Минимални отклонения в сериалността са наблюдавани в единични анализи и от двете изследвания, които попадат на границата между НКСА и SH (шошонитова) серии.

2. Хидротермални промени

Образуването на хидротермални минерални находища като правило се съпровожда от метасоматични преобразувания на вместващите скали. В настоящето изследване термините „хидротермално променени скали“ и „метасоматити“, въведен от Коржинский (1955) се използват като синоними, носещи аналогична информация. Класифицирането на хидротермално променените скали в орудяванията следва подхода на Каназирски (2011).

2. 1. Находище Сребрен

Околорудните изменения в находище Сребрен най-общо могат да се отнесат към серицитизацията (по класификацията на Meyer&Hemley, 1967), или към кварц-серицитовите метасоматити (по Жариков и Омелянченко, 1978).

Серицитизацията (кварц-серицитов тип метасоматоза) е едно от най-разпространените хидротермални околорудни изменения, среща се в почти всички типове хидротермални находища. Характерното за този тип промени е, че не се наблюдава площно разпространение, а тясна привързаност около тектонски нарушения и зони на напуканост, където обикновено асоциира със златна минерализация.

Макроскопски скалите се характеризират със сиво-бял до бледокафяв изглед и равномерно впръснат пирит. Основната маса е изградена от кварц, серицит/мусковит и впръследи от пирит. В зоната на окисление пиритът в повечето случаи е излужен.

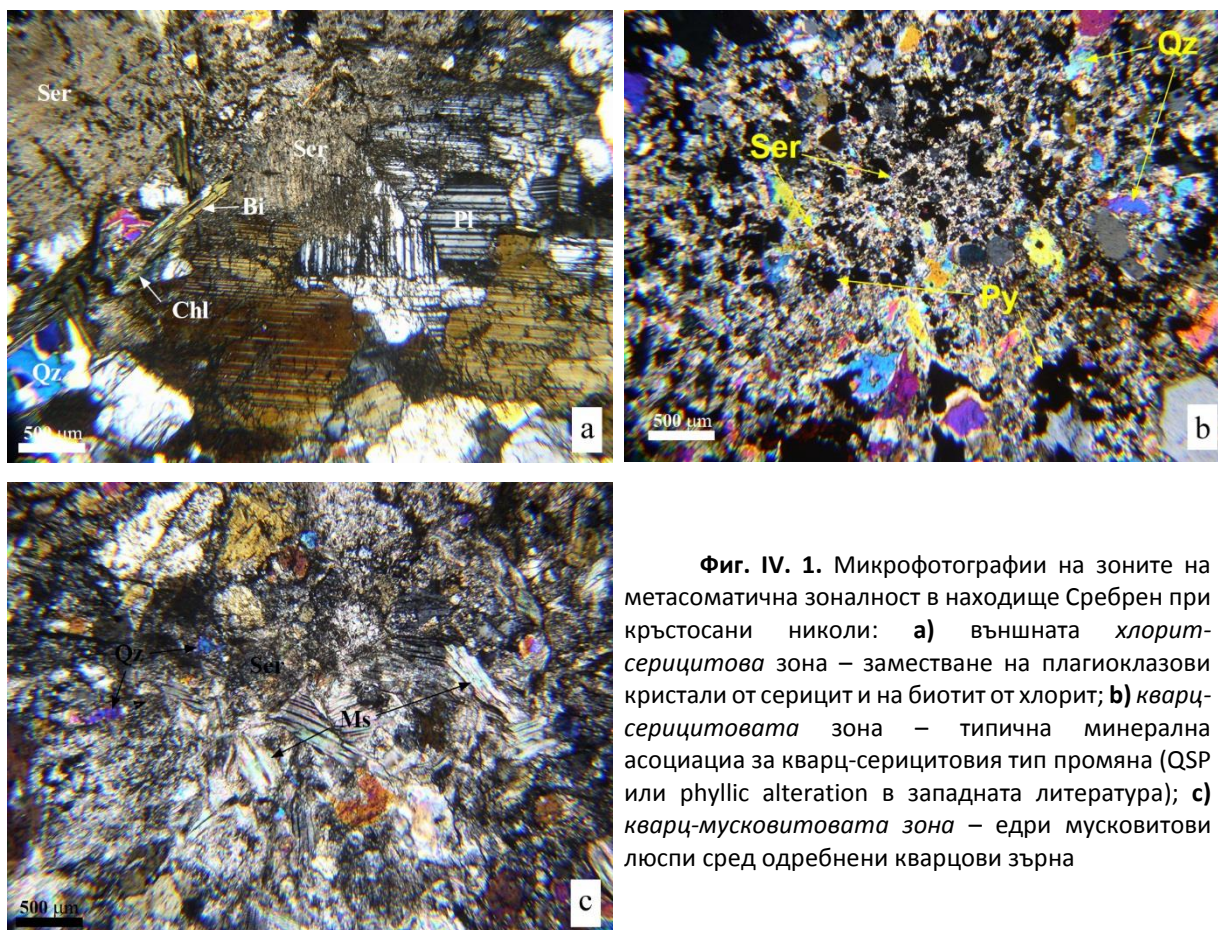
Проведените **микроскопски изследвания** показват, че основните фази на тази промяна са серицит, мусковит, кварц, пирит и хлорит. Рядко се наблюдават реликтови структури, като първичният минерален състав на изходните скали е изцяло заличен. Според направените изследвания може да се отделят няколко зони на метасоматична зоналност, представлящи последователността в процесите на изменение.

Хлорит-серицитовата зона е представена основно от слабо променени и на места катаклазирани гранити. Серицитът се развива предимно по плагиоклазовите фенокристали, като частично или напълно ги псевдоморфозира и замества основната маса на скалите (фиг.IV.1 – а). Серицитът образува и тънки прожилки, запълващи пукнатини и празнини. Хлоритът почти винаги е образуван за сметка на биотит. Кварцът е дребнозърнест с ксеноморфни очертания, а пиритът е финно впръснат с идиоморфна до хипидиоморфна форма. Първичната структура на скалата в по-голямата си част е различима с малки изключения в участъците на преход към следващата междинна кварц-серицитова зона.

Кварц-серицитовата зона е междинна, като се отличава от вътрешната кварц-мусковитова зона по наличие все още на реликти от първичния калиев фелдшпат, както и на плагиоклаз, изцяло заместени от серицит. Кварцът, пиритът и серицитът образуват равномерно впръсната маса (фиг. IV.1 – b). Серицит се наблюдава и като по-късни жилки в асоциация с пирит.

В резултат на пълното преобразуване на гранита се образува *кварц-мусковитовата зона*. Тя е представена основно от кварц и слюда, като съотношението серицит-мусковит в повечето случаи е 1:1. Мусковитът е среднолюспест с единични едри люспи, псевдоморфно развити по биотит (фиг. IV.1 – c). Не се наблюдават реликти от първични минерали и структури. Появата на по-едролюспест мусковит във вътрешните части на метасоматичната промяна указва по-високата температура на хидротермалния флуид (Corbett & Leach, 1998). Първичният кварц е представен от дребнозърнести гранобластни агрегати. В отделни места кварцът рязко преобладава над слюдата, като се срещат и мономинерални кварцови участъци.

Ограниченото присъствие на карбонати като калцит и неустановяването на анкерит, до голяма степен изключват метасоматичните промени в находище Сребрен да се отнесат към березитите. Березитизацията е широко използван термин в руската литература за метасоматичен процес, характеризиращ се с наличието на кварц, серицит, пирит и карбонати (главно анкерит), получени при ниско- и среднотемпературни изменения на кисели по състав скали (Каназирски, 2011).



Фиг. IV. 1. Микрофотографии на зоните на метасоматична зоналност в находище Сребрен при кръстосани николи: **a)** външната *хлорит-серицитова* зона – заместване на плагиоклазови кристали от серицит и на биотит от хлорит; **b)** *кварц-серицитовата* зона – типична минерална асоциация за кварц-серицитовия тип промяна (QSP или phyllic alteration в западната литература); **c)** *кварц-мусковитовата* зона – едри мусковитови люспи сред одребнени кварцови зърна

На фиг. IV.2. е представена идеализирана метасоматична колонка на кварц-серицитовите метасоматити от находище Сребрен, като при съставянето ѝ са взети предвид изследвания на Жариков (1982) за този тип хидротермални изменения. Според Каназирски и др. (2000) свързването на зоните на хидротермални изменения в единна метасоматична колонка позволява тези изменения да се разглеждат като резултат на единен петрогенен процес и метасоматите да се отнесат към определен фациес на дадена метасоматична формация.

Фиг. IV. 2. Идеализирана метасоматична колонка на зоналността на серицитовия фациес на кварц-серицитовите метасоматити в находище Сребрен

Chl	Mk	Ms	Ms	Qz
Pl	Ms	Ser	Ser	
Mk	Py	Py	Qz	
Py	Ser	Qz		
Ser	Qz			
Qz				

2. 2. Рудопроявление Писани скали

Тъй като рудопроявлението е вместиено в същия тип скали, околорудните изменения са идентични по характер и интензитет с тези описани в находище Сребрен. Затова в рудопроявление Писани скали ще бъде акцентирано главно върху разликите.

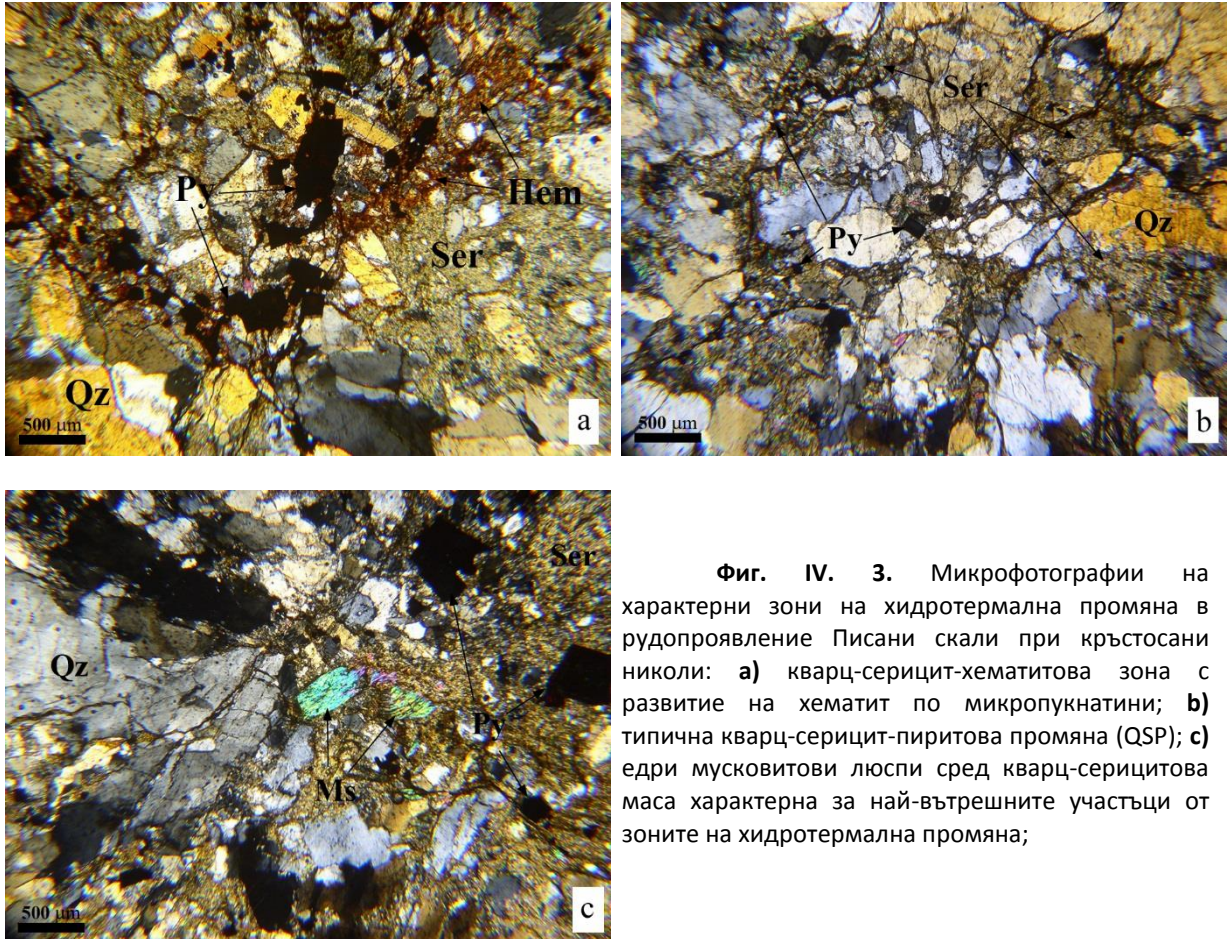
Макроскопски скалите са сиво-кафеникави, на места с червеникав оттенък, дължащ се на наложената по-късна хематитизация. Цялата основна маса е изградена предимно от кварц, серицит и редки пиритни впръследи, които на места са под форма на гнезда и тънки прожилки.

От направените **микроскопски** изследвания се отделят същите минерални фази на околорудните изменения, описани за находище Сребрен, състоящи се от хлорит, мусковит,

серицит, пирит и кварц. Идентична е и последователността в развитието на процесите на изменение, като може да се отделят същите зони на хидротермална промяна.

Отличителна черта в рудопроявлението е обилно развитата хематитизация, представена главно в междинните участъци на зоните на хидротермална промяна (фиг. IV.3 – а) дължаща се най-вероятно на супергенни изменения на финно впръснатия пирит. Сулфидната минерализация е представена главно от пирит и е доста оскъдна в сравнение с находище Сребрен. Типична минерална асоциация за кварц-серицитовия тип промяна (QSP) е показана на фиг. IV.3 – б.

Вътрешната кварц-мусковитова зона е по-слабо развитата в сравнение с находище Сребрен (фиг. IV.3 – с).



Фиг. IV. 3. Микрофотографии на характерни зони на хидротермална промяна в рудопроявление Писани скали при кръстосани николи: **а)** кварц-серицит-хематитова зона с развитие на хематит по микропукнатини; **б)** типична кварц-серицит-пиритова промяна (QSP); **с)** едри мусковитови люспи сред кварц-серицитова маса характерна за най-вътрешните участъци от зоните на хидротермална промяна;

V. МИНЕРАЛОГИЯ НА ОРУДЯВАНИЯТА СРЕБРЕН И ПИСАНИ

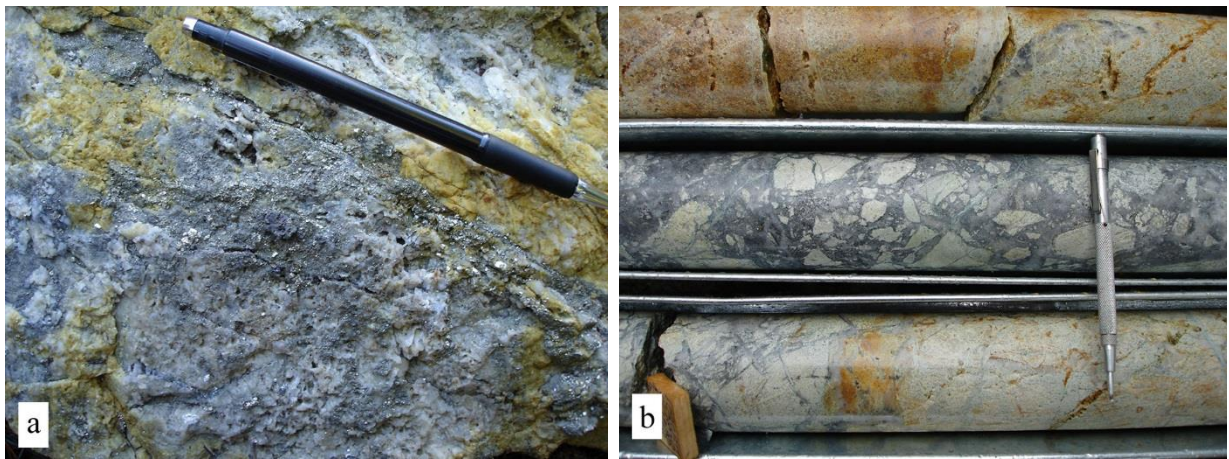
1. Находище Сребрен

В резултат на собствени изследвания в рудите на находището са установени 24 рудни и 6 нерудни минерала (таблица V.1), свързани с рудообразователния процес. От тях нови за находището са: косалит, аргентит, пиротин и шадлунит (?).

1. 1. Текстурно-структурна характеристика на рудите

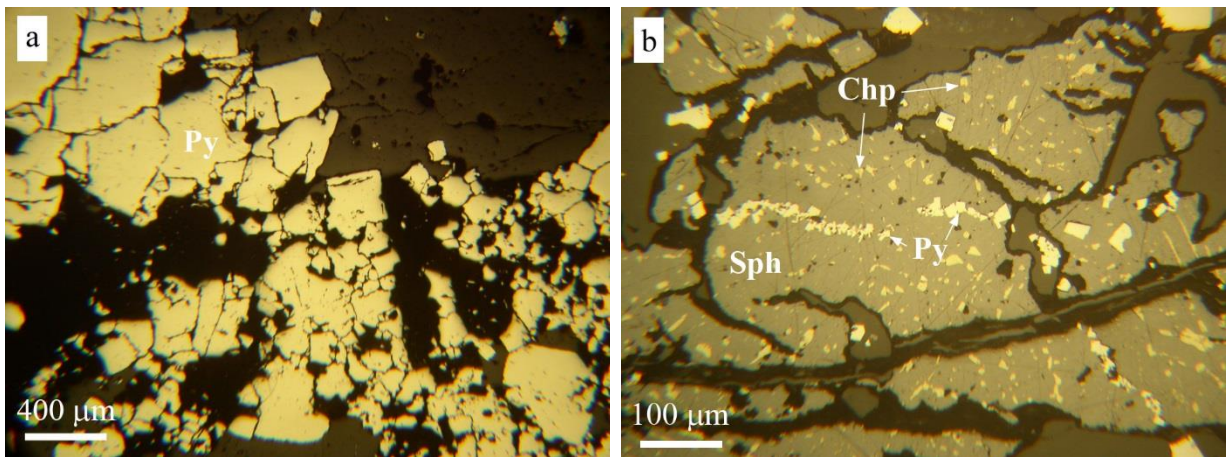
Рудите от находището се характеризират с голямо текстурно и структурно разнообразие, характерно за златните находища като цяло. При описанията им е възприета основно текстурно-структурната класификация на Исаенко (1983).

По-характерни текстури и микротекстури (фиг. V.1) за находището са: от **първичните** – впръслечна, гнездова, жилкова и текстури на пресичане, брекчиева, петниста, ивичеста, масивна и друзовидна, а от **вторичните** – скелетна, землеста, кавернозна, коломорфна и рядко корозионни микротекстури.



Фиг. V.1. Характерни текстури за находище Сребрен: а) *впръслечна* – кварц с финни призматични кристали, каверни и впръснати сулфида в типична рудна зона (халда от травербан №1); б) *брекчиева и текстури на пресичане* – късове от вместващата скала циментирани от кварц и сулфида, пресечени от по-късни карбонатни прожилки (EORC 1219 – 39,0m);

Характерни **структури** са: алотриоморфнозърнеста, хипидиоморфнозърнеста, идиоморфнозърнеста, корозионна, реликтова, графична, емулсионна и структури на заместване (фиг. V.2).



Фиг. V.2. Характерни структури за находище Сребрен: а) *хипидиоморфнозърнеста* – зърна от пирит в нерудна маса от пирит-арсенопиритовия стадий (полиран шлиф №15); б) *емулсионна* – неподредена и частично подредена емулсия от халкопирит в сфалерит (т. н. „халкопиритова болест“) с идиоморфнозърнеста пиритна жилка, пресечени от по-късни карбонатни жили (полиран шлиф №19);

1. 2. Стадии на минералообразуване

В находище Сребрен са отделени три етапа на минерализация, характеризиращи условията на минералообразуване в находището: предруден, руден и супергенен (таблица V.1).

Предрудният етап обхваща хидротермалната промяна на вместващите скали, състояща се в: хлоритизация, серицитизация, аргилизация, силификация и карбонатизация, базирайки се на класификацията на Meyer&Hemley (1967).

В **хидротермалния руден етап** са отделени три стадия: кварц-шеелитов, пирит-арсенопиритов и галенит-сфалеритов (таблица V.1). Тук се отлагат минералите, които представляват икономически интерес в находището, затова той е изследван най-пълно.

Кварц-шеелитов стадий (Qz-Sch)

Той е сравнително добре проявен. В него са отложени главно шеелит, пирит I, редки зърна от рутил, ксенотим и хематит, и кварц като неруден минерал. Визуално се характеризира с преобладаване на кварц и пирит над шеелита. Минералите се отлагат както в жили, така и в хидротермално променените вместващи скали.

Таблица V. 1. Парагенетична последователност на минералообразуване в находище Сребрен

МИНЕРАЛИ		Предруден етап	Руден етап			Супергенен етап
			<i>Qz-Sch</i> стадий	<i>Py-Asp</i> стадий	<i>Sph-Gal</i> стадий	
НЕРУДНИ	Кварц	■	■	■	■	
	Серицит	■				
	Хлорит	■				
	Мусковит	■				
	Калцит					■
	Илит					■
РУДНИ	Шеелит		■			
	Пирит		■	■		
	Пиротин		■			
	Хематит		■			
	Рутил		■			
	Ксенотим		■			
	Арсенопирит		■	■		
	Au-Ag фази		■	■		
	Сфалерит				■	
	Галенит				■	
	Халкопирит				■	
	Тетраедрит				■	
	Аргентит				■	
	Джалпаит				■	
	Косалит				■	
	Шадлунит (?)				■	
	Халкоцит					■
	Ковелин					■
	Скородит					■
	Ярозит					■
	Церусит					■
	Малахит					■

Пирит-арсенопиритов стадий (Py-Asp)

Това е най-масово отложеният стадий. Той е основен носител на златно-сребърните орудявания. Главни минерали са пирит II и арсенопирит, в които са установени златно-сребърни фази. Основен неруден минерал е кварцът.

Характерна особеност за пирит-арсенопиритовия стадий е проявата на вътрешностадийни тектонски движения, което е довело до по-голямо разнообразие във физико-химичните условия и неколккратно отлагане на основните сулфиди в различни морфоложки разновидности, наблюдаващи се като тъмни ивици от стрито рудно вещество и формиране на напълно сдробени агрегати от пирит и арсенопирит.

Сфалерит-галенитов стадий (Sph-Gal)

Този стадий е в много по-малко количество в сравнение с пирит-арсенопиритовия. Главни минерали са сфалерит и галенит, халкопиритът е в подчинено количество, тетраедрит-тенантитовите представители, джалпаитът и другите минерали са редки. В този стадий е отложена и малка част от златно-сребърните фази. Редът на кристализация е следният: пирит II → сфалерит → галенит → Au-Ag фази → халкопирит → тетраедрит-тенантит → аргентит-акантит → джалпаит → косалит → шадлунит.

Супергенният етап в находището е доста добре проявен предвид добре развитата зона на окисление, достигаща до 150m в северната част на находището по вертикала от повърхността. Включва промяната на първичните минерали и образуването на вторични такива.

1. 3. Характеристика на минералите

Поради идентичния минерален състав на всичките пет зони в находището, се дава обща характеристика на минералите за цялото находище.

1. 3. 1. Нерудни (жилни) минерали

Разглеждат се само нерудните минерали, участващи в рудообразователния процес.

Кварц SiO_2 – основен жилин минерал в находището, участващ в изграждането на рудоносните зони. Отлагането му е станало неколкостранно през рудообразователния процес, с изключение на супергенния етап, но реално ясно могат да бъдат разграничени само четири генерации.

Кварц I генерация е микро- и дребнозърнест, свързан с хидротермалната промяна на вместващите скали. Отлага се заедно със серицит, като образува тънки жилки и маломощни гнезда. *Кварц II* е най-добре застъпен (фиг. V.1 – а). Той се отлага по време на целия хидротермален руден етап, за което свидетелстват и разнообразните му текстурни взаимоотношения с другите минерали. Той е средно- до едрозърнест, като характерното за него е присъствието на някои места на макроскопски видими фини газови включения. *Кварц III* генерация е представен от млечнобял кварц с разнообразни по форма и степен на развитие кристали. Най-вероятно е отложен след основната част от сулфидите в галенит-сфалеритовия стадий. Рядко се наблюдават газови включения и рудни минерали от предходните стадии. *Кварц IV* е безцветен. Среща се рядко. Обикновено запълва кухини на излужване.

Мусковит (Серицит) $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ – широко представен в находището, образуван по време на предрудния етап на минералообразуване. Той е дребно- до среднолюспест, на места с преходи до финозърнестата си разновидност – серицит. По-рядко се наблюдават и едри мусковитови люспи (фиг. IV.1 – с). Мусковитът е характерен за централната част на метасоматичната промяна, където образува мусковит-кварцова зона.

Серицитът се наблюдава повсеместно в междинната и външна зони на метасоматична промяна с микрозърнестия кварц I. Той е вторичен минерал, образуван при метасоматичната промяната на плагиоклаз. Среща се както в парагенеза с други минерали, така и като самостоятелни фини жили и прожилки.

Хлорит $(Mg,Fe,Li)_6AlSi_3O_{10}(OH)_8$ – отлага се в най-външните зони на метасоматична промяна по време на предрудния етап под форма на алотриоморфнозърнести агрегати, жили и прожилки.

Калцит $CaCO_3$ – често срещан минерал главно в приповърхностните части, но в малки количества. В рудните зони е в ограничени количества във вид на късни маломощни жилки.

Илит $(K, H_2O)Al_2[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$ – типичен продукт на изветряне, като в находището е регистриран дифрактографски в по-голяма част от пробите.

1. 3. 2. Първични рудни минерали

Пирит FeS_2 – отлага се почти по време на целия предруден и руден хидротермален етап, с прекъсване единствено към края на сфалерит-галенитовия стадий. Най-интензивно е отложен в пирит-арсенопиритовия стадий. Пиритът е представен в четири генерации (в предрудния и рудния етап), но поради налагане на стадийте ясно различими са само две, които се отделят както по морфология и цвят, така и по химизъм. Затова пиритите от първа и втора генерация ще бъдат разгледани като пирит-I, а пиритите от трета и четвърта – като пирит-II.

Пирит I се среща като фина импрегнация сред вместващите скали и е характерен за предрудния етап и кварц-шеелитовия стадий. Тясно асоциира със серицит и хлорит. В повечето случаи не асоциира с други сулфиди.

Пирит II се отлага по време на пирит-арсенопиритовия стадий и в началото на сфалерит-галенитовия стадий. Тясно прораста с арсенопирит. Често е силно катаклазиран или кородиран от галенит и сфалерит. В пукнатините му се отлагат фини агрегати от халкопирит, сфалерит, галенит, златно-сребърни фази и други минерали (фиг. V.4 – b, c).

Данни от 35 броя микросондови анализи на пирит в образци от различни участъци от находището установиха, че той е беден на елементи примеси. Двете генерации на пирита имат различен химичен състав.

Пирит I е „чист“ без примеси или те са под чувствителността на апаратурата, като единични са анализите със съдържание на Cu до 0,80wt.%, най-вероятно дължащи се на примес.

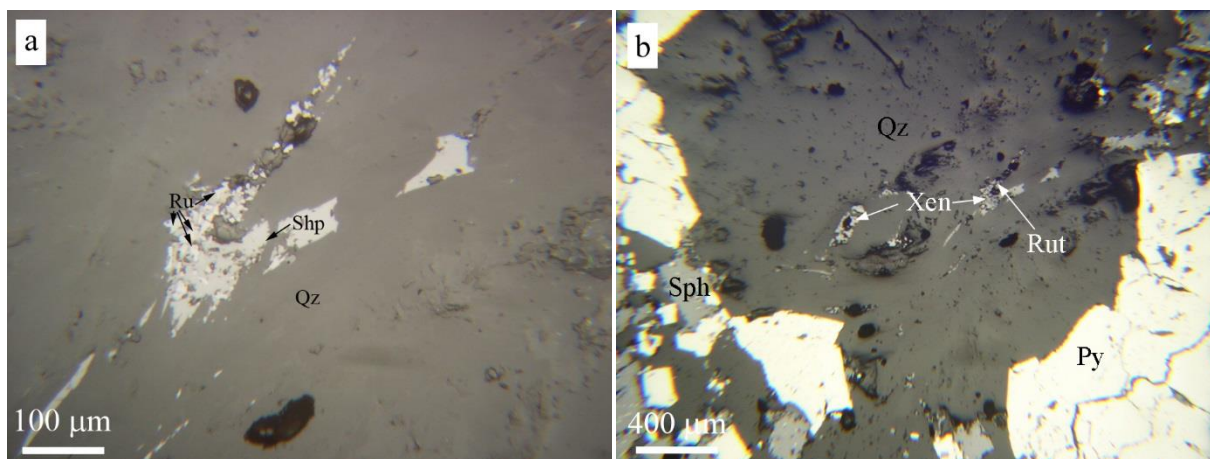
Пирит II генерация съдържа примеси от Cu, Ni и As. Съдържанията на арсен достигат до 1,49 wt.%. Медта не надхвърля 0,73 wt.%, а никелът е регистриран в единичен анализ с 0,24 wt.%.

Невисоките, но постоянни съдържания на арсен най-вероятно са резултат на изоморфното му включване в структурата на пирита. Според изследвания на Deditius *et al.* (2008), не е изключено арсенът да присъства и като As^{3+} , като замества изоморфно желязото. Наличието на мед и никел обикновено се свързва с примеси от други сулфиди, но рядкото им присъствие не изключва и изоморфното им включване в структурата на пирита. В направените анализи не са установени характерните за хидротермалния пирит елементи-примеси като Co, Bi, Pb, Zn, Se, Te и други (Deditius *et al.*, 2011).

Шеелит $CaWO_4$ – честото срещане на шеелит се потвърждава при осветяване на образци и сондажна ядка с ултравиолетова лампа. Макроскопски е млечнобял с размери на зърната му до 1 mm. Микроскопски се наблюдава като алотриоморфни зърна, фини жилки и гнездообразни натрупвания.

Пиротин $Fe_{1-x}S$ – среща се много рядко като включения в пирит I от кварц-шеелитовия стадий и в минералите от пирит-арсенопиритовия стадий с размери на зърната 5-10 μ m.

Рутил TiO_2 – наблюдаван е в единичен препарат като тесни прораствания и включения в сфалерит и като самостоятелни призматично удължени зърна в кварц с размери 2-10 μ m. Рутилът е високо температурен минерал и не е характерен за описваната парагенеза в сфалерит-галенитовия стадий. Най-вероятно той е реликтов минерал от вместващите скали или е отложен в по-ранния кварц-шеелитов стадий, а наблюдаваните взаимоотношения се дължат на обхващане на къс от кварц с рутил от по-късния сфалерит. В някои от зърната рутил са установени включения от ксенотим (фиг. V.3 – a, b).



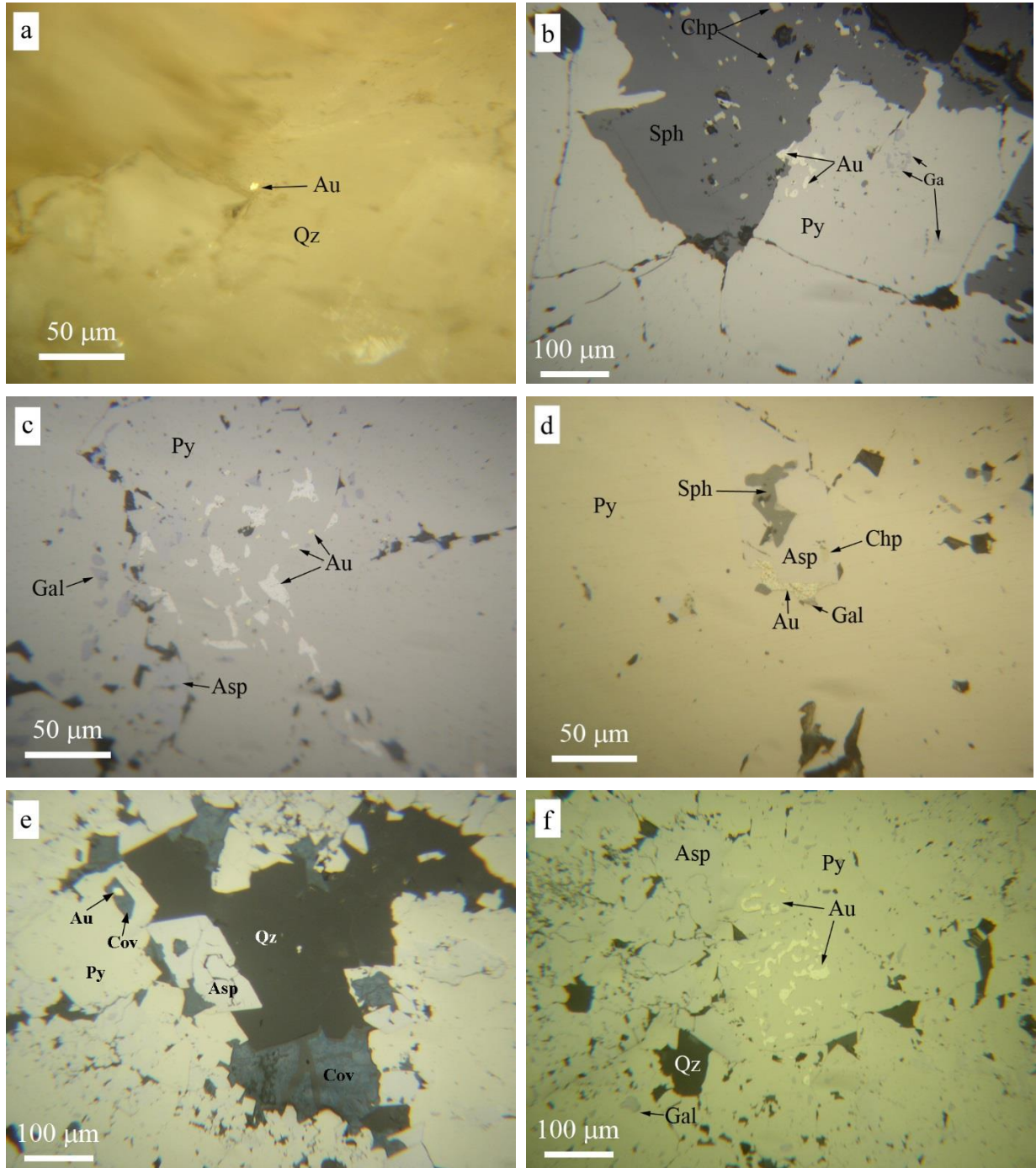
Фиг. V.3. Микрофотографии на минерали: а) прорастване на рутил и сфалерит в кварц; б) ксенотим в рутил, включени в кварц

Ксенотим $Y(PO_4)$ – наблюдаван е като зърна в рутила (фиг. V.3 – b) с размери между 2-5 μ m. Рентгеноспектралният микроанализ показва присъствие на Ti, Er, Gd, Dy и Yb въз основа на които е преизчислена кристалохимичната формула $(Y_{0.72}Yb_{0.09}Er_{0.07}Dy_{0.04}Gd_{0.11}Ti_{0.10})_{1.13}PO_{4.00}$.

Арсенопирит $FeAsS$ – вторият по-разпространение минерал в находището. Среща се под форма на масивни дребно- до среднозърнести агрегати. Образува хипидиоморфни, а на места и идиоморфни призматични кристали. В пукнатини в него се отлагат халкопирит, сфалерит, галенит и злато (фиг. V.4 – d, e, f).

Направените микросондови анализи установяват незначителни съдържания на елементи-примеси на Bi (до 1,58 wt.%), Cu (до 1,00 wt.%) и Au (до 0,79 wt.%), като в единични анализи се

наблюдават и Sb (0,21 wt.%), Zn (1,25 wt.%) и Ag (0,19 wt.%). Във всички анализи сярата е с повишени съдържания за сметка на арсена. Според химичния състав се разграничат две разновидности. Първата е с невисоки, но постоянни съдържания на бисмут и злато, които са резултат най-вероятно на изоморфното им включване в структурата на арсенопирита. Втората разновидност е с постоянни съдържания на мед, предполагащо изоморфното му включване. Единичното присъствие на антимон и сребро в анализите се дължи най-вероятно на микропримеси от сулфосоли, а това на цинк – от сфалерит, с които минералът асоциира.



Фиг. V.4. Взаимоотношение на Au-Ag фази с главните рудни минерали: **a** – идиоморфно зърно от злато в кварц; **b** – самородно злато в сфалерит и пирит и на границата на двата минерала; **c** – пререз на дендритовиден агрегат от златно-сребърни фази в пирит с включения от галенит и пресечен от арсенопирит; **d** – златно-сребърна фаза на контакта на арсенопирит с пирит, в празнина в арсенопирита са отложени галенит, сфалерит и халкопирит; **e** – ковелит в кварц, който обхваща пирита и арсенопирита или прораста с тях. В едно от зърната се наблюдава злато; **f** – пререз на дендритовиден агрегат от златно-сребърни фази в пирит, прораснал с арсенопирит

Златно-сребърни фази (злато, електрум) Au-Ag – те са установени микроскопски в препарати както от халдата на старите проучвателни изработки, така и от сондажни ядки. Наблюдавани са като единични зърна с овална или ксеноморфна форма, по-рядко с хипидиоморфни до идиоморфни квадратни прерези и струпвания от много малки зърна. Цветът им варира от светложълт до наситеножълт като разликите в цвета се установяват дори в зърна, които са в едно струпване.

В кварц-шеелитовия стадий златно-сребърните фази са наблюдавани като единични зърна с идиоморфна до алотриоморфна форма, размери до 5µm и наситен жълт цвят в кварц и пукнатини на пирит I (фиг. V.4 – a). Най-вероятно това е ранно злато с висока пробност (таблица V.2, анализи 1÷4).

Таблица. V.2. Рентгеноспектрални микроанализи на **злато и електрум** от находище Сребрен

№	Шлиф №	Минерал	Състав wt. %							Пробност %	Кристалохимична формула
			Au	Ag	Fe	Cu	As	Zn	Сума		
1	20/5	Самородно злато	79,33	18,48	-	0,77	0,92	0,28	99,78	795	(Au _{0,67} Zn _{0,01} Cu _{0,02} As _{0,02} Ag _{0,28}) _{1,00}
2	21/3	Самородно злато	77,13	21,25	-	1,11	-	-	99,49	775	(Au _{0,65} Cu _{0,03} Ag _{0,32}) _{1,00}
3	31/1	Самородно злато	67,61	31,37	0,48	0,52	-	-	99,98	676	(Au _{0,53} Fe _{0,01} Cu _{0,01} Ag _{0,45}) _{1,00}
4	34/3	Самородно злато	75,61	22,80	1,16	0,40	-	-	99,97	756	(Au _{0,62} Fe _{0,03} Cu _{0,01} Ag _{0,34}) _{1,00}
5	19/1	Електрум	51,77	45,80	0,87	1,30	-	-	99,74	519	(Au _{0,36} Fe _{0,02} Cu _{0,03} Ag _{0,59}) _{1,00}
6	20/6	Електрум	57,70	38,79	0,55	0,84	-	1,57	99,45	580	(Au _{0,42} Fe _{0,01} Cu _{0,02} Zn _{0,03} Ag _{0,52}) _{1,00}
7	20/7	Електрум	57,91	38,45	2,07	0,72	-	0,47	99,62	581	(Au _{0,42} Fe _{0,05} Cu _{0,02} Zn _{0,01} Ag _{0,50}) _{1,00}
8	20/8	Електрум	58,72	40,18	-	0,73	-	-	99,63	589	(Au _{0,44} Cu _{0,02} Ag _{0,55}) _{1,01}
9	20/9	Електрум	58,74	40,94	-	0,48	-	-	100,16	586	(Au _{0,44} Cu _{0,01} Ag _{0,55}) _{1,00}
10	21/1	Електрум	50,38	46,14	0,66	0,58	1,54	-	99,30	507	(Au _{0,35} Fe _{0,02} Cu _{0,01} As _{0,03} Ag _{0,59}) _{1,00}
11	21/2	Електрум	45,55	52,42	0,39	0,64	0,69	-	99,69	457	(Au _{0,31} Fe _{0,01} Cu _{0,01} As _{0,01} Ag _{0,65}) _{0,99}
12	21/4	Електрум	64,86	33,38	-	1,09	-	-	99,33	653	(Au _{0,50} Cu _{0,03} Ag _{0,47}) _{1,00}
13	21/5	Електрум	45,29	54,54	-	0,65	-	-	100,48	451	(Au _{0,31} Cu _{0,01} Ag _{0,68}) _{1,00}

Най-продуктивен на златно-сребърни фази е пирит-арсенопиритовият стадий. Те са включени в пирита и арсенопирита или са отложени между техни минерални индивиди. Имат разнообразна морфология. В някои участъци се наблюдава концентрация на ксеноморфни зърна с размери до около 60 µm (фиг. V.4 – f). Най-вероятно това струпване се дължи на прерези на златно-сребърни дендрити (фиг. V.4 – c, f). Най-често златно-сребърните фази са привързани към пукнатини, докато в други места липсва привързаност (фиг. V.4 – d, f). Много често различните нюанси в цвета на зърната от едно и също струпване се дължат на вариации в състава им.

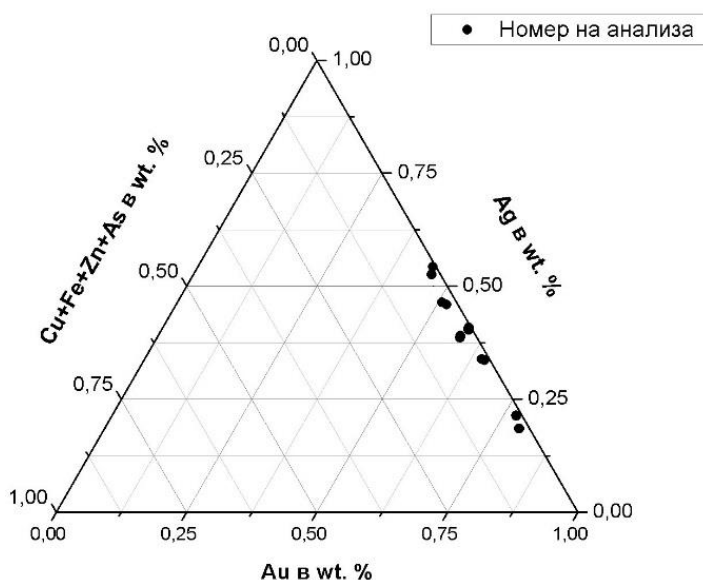
В другите два стадия златно-сребърните фази се отлагат в по-малки количества. В минерали от сфалерит-галенитовия стадий те са наблюдавани в ковелин (фиг. V.4 - e) и сфалерит (фиг. V.4 – b) като единични зърна. Размерите им рядко надвишават 10-15µm,.

Данните от ICP-AES анализите от сондажи и скално-късови проби от повърхността показват завишени концентрации на злато и сребро. В образците до стотния метър не е установявано микроскопски злато, което дава основание да се предположи, че в приповърхностните части на находището златото е във вид на финодисперсна форма като т. нар. „невидимо злато“ с размери под 1000 Å (Cook&Chryssoulis, 1990). Характерно за него е, че то вероятно се отлага с Fe, As и S по време на кристализацията на арсенопирита. Отлагането му става, когато активността на As- и Au-комплекси е висока, а активността на Sb-комплекси е ниска (Harris, 1990). Невидимото злато обикновено се среща в арсенопирита в две възможни химични форми: химично свързано в решетката на минерала-приемник (ковалентно Au⁺¹) и като елементно (Au⁰ частица с нанометрични размери) (Vaughan, 2004).

Понеже систематиката на редицата злато-сребро не е напълно уточнена, в настоящето изследване съставът им е разгледан едновременно като минерални фази в тегловни % (по Юшко-Захарова и др.,1986) и като пробност (по Петровская, 1973).

Направените 13 рентгеноспектрални микроанализи установиха два различни състава: злато и електрум (таблица V.2). Съдържанията на сребро в самородното злато варират в рамките на 18,48-31,37wt.%, а в електрума 33,38-54,54 wt. %. Химическият му състав е нанесен на диаграмата Au – (Cu+Fe+Zn+As) – Ag на фиг. V.5. Анализиранияте фази попадат в групите на нископробното,

относително нископробното и среднопробното злато, които обединяват фази с пробност 699-600, 799-700 и 899-800. По-високите съдържания на злато отговарят на фазите, които микроскопски показват по-наситено жълт цвят. На места това са самостоятелни фази в пирита с идиоморфна и хипидиоморфна морфология, а на други – такъв състав имат отделни зърна от дендритовидните прерези. Възможно е по-високопробното злато да е относително по-рано отложено, но за това няма достатъчно структурни данни. Други елементи-примеси са Fe, Zn, Cu и As, като количеството на арсена достига до 1,54 wt. %. Медта присъства във всички анализи, докато желязото, арсена и цинка са по-рядко застъпени.



Фиг. V.5. Химичен състав на златно-сребърните фази в диаграма **Au–(Cu+Fe+Zn+As)–Ag**; Номерата на анализите съответствуват на тези от таблица V.2

Сфалерит ZnS – основен минерал в орудяването. Най-често е под форма на дребни- до среднозърнести агрегати. Обикновено запълва празнини между зърната на пирита, арсенопирита и кварца. В редки случаи в сфалерита се наблюдават включения от пирит, галенит и арсенопирит (фиг. V.4 – b). Микроскопски се наблюдават две генерации.

Сфалерит I започва да се отлага непосредствено преди заключителния етап от отлагането на пирит II (фиг. V.2 – b). Включва и кородира по-ранен от него пирит и арсенопирит. Характеризира се с повсеместното присъствие на халкопиритови включения с размери от 1-4 μ m, известни като „халкопиритова болест“ (Barton, 1978; Barton&Bethke, 1987).

Отчитайки сравнително ниските съдържания на желязо в сфалерит I с халкопиритова болест (1,53-3,85 wt.%) и по-високите в сфалерит II, който е без халкопиритови включения (5,53-6,88 wt.%), най-логичното обяснение за образуването на халкопиритова болест в сфалерита от Сребрен е даденото от Vornikov et al. (1991) становище, според което заместването в сфалерита става от по-късни разтвори, съдържащи едновременно мед и желязо, и не зависи от съдържанието на желязо в сфалерита.

Сфалерит II е по-рядко наблюдаван, отложен в същия стадий. Представен е във вид на единични зърна с хипидиоморфна форма, асоцииращ с останалите главни минерали и кварца. Характеризира се с липсата на халкопиритови включения.

Двете генерации сфалерит показват почти повсеместно присъствие на елементи примеси от Fe, Cu, Cd, а в сфалерит II и на Mn. В съдържанията на желязо от двете генерации се наблюдава различие. В сфалерит I те са в интервала 1,53-3,85 wt.%, а в сфалерит II достигат до 6,88 wt.%. Не винаги високите стойности на желязото се съпътстват с високи стойности на медта. Високите стойности на желязото в сфалерита с ниски съдържания на мед се обясняват с изоморфното му включване или присъствието на желязо съдържащи минерали (халкопирит, пирит и др.). За това свидетелстват и наличието на дребни включения от пирит в него (фиг. V.2 – b). Съдържанията на кадмия са равномерни и в двете генерации и варират в интервала 0,31-0,64 wt.%. Присъствието му е свързано с изоморфно включване в структурата на сфалерита. Манганът е установен като примес в сфалерит II. Ниските му съдържания (0,05-0,15wt.%) предполагат изоморфното му включване.

Галенит PbS – главен минерал на сфалерит-галенитовия стадий. Отлага се като алотриоморфни или хипидиоморфни зърна в пукнатини на пирита и по-рядко в арсенопирита и сфалерита (фиг.V.4 – b, c).

Извършените 12 микросондови анализа показват присъствие на 8 елемента-примеси, от които най-често срещани са Fe, Cu, Ag, As, Cd и Bi, а рядко – Sb и Te.

Сравнително ниските и непостоянните съдържанията на сребро, бисмут и антимон и фактът, че при микроскопските изследвания не са наблюдавани включения от минерали съдържащи тези елементи, най-логичното им присъствие е те да са включени изоморфно в структурата на галенита. Микросондовите анализи показват присъствие на сребро в 50% от анализите със съдържания до 3,28 wt.% и на бисмут до 3,77wt.%. Предвид високите съдържания на сребро в ICP-AES анализите достигащи до 1000ppm, както и малкото присъствие на собствено сребърни минерали, най-вероятно основна част от високите съдържания на този елемент е да са концентрирани именно в т. нар. "среброносен" галенит (Wilson, 1879). Изоморфното заместване се осъществява най-вероятно по схемата $2Pb^{2+} \rightarrow Ag^+ + Bi^{3+}$ (Moëlo *et al.*, 2008). Тези съдържания на сребро са и били повод за древните рудари да кръстят находището на името на този елемент. Съдържанията на кадмий са в интервала 0,92-1,10 wt.%, което предполага по-скоро изоморфно включване отколкото като микровключения на друг минерал. Съдържанията на желязо, мед и арсен се дължат на примеси от собствени минерали, които най-вероятно присъстват под форма на микровключения. Не се изключва и изоморфното им включване в галенита, особено за медта.

Халкопирит $CuFeS_2$ – отлагането му започва след изкристилизирането на основна част от сфалерита, като частично се застъпва с кристализацията на галенита от сфалерит-галенитовия стадий. Освен като „халкопиритова болест“ в сфалерита, се наблюдава и самостоятелно като зърна и агрегати в пирит, арсенопирит и сфалерит. Всичко това предполага и отделянето му в две генерации различни ясно както под микроскоп, така и по химизъм.

Халкопирит I се наблюдава като включения в сфалерит I, най-често с размери от няколко микрона (фиг. V.2 – b) и алотриоморфна форма. В халкопирит I е установено единствено присъствие на цинк в количество 2,29 wt.%, дължащ се вероятно на включения от сфалерит.

Халкопирит II е наблюдаван като агрегати в пирит, арсенопирит и нерудна маса. Вероятно част от халкопирит II е преотложен халкопирит I след „очистване“ на сфалерита. Среброто е основен елемент-примес в халкопирит II в количества 0,14-0,22 wt.%. Ниските и постоянни съдържания на среброто и липсата на елементи-примеси като арсен, антимон и др., с които той много често корелира, предполага изоморфното му включване замествайки медта. Единичното присъствието на олово от 1,34 wt.% най-вероятно се обуславя от микровключения от галенит.

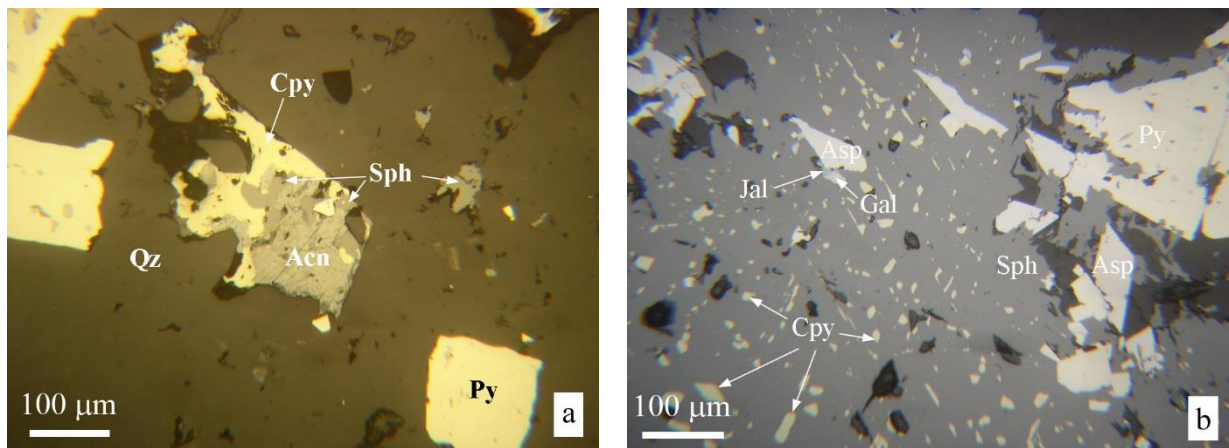
Тенантит-тетраедрит $Cu_{12}As_4S_{13}-Cu_{12}Sb_4S_{13}$ – наблюдава се като зърна с алотриоморфна форма и като включения в галенита и с размери до 10-15µm.

Съдържания на Zn (4,42 wt.%) и Fe (3,70 wt.%) надхвърлят една формулна единица, а на Ag (2,90 wt.%) и Pb (3,44 wt.%) са в рамките на 0.25-0.50 единици. Според изискванията на IMA и критериите посочени от Мозгова и Цепин (1983) и Samussikov & Gamyanin (1994) за дефиниране на минералните видове и разновидности в тетраедрит-тенантитовата серия, налице е Ag и Pb съдържащ Zn-Fe разновидност на тетраедрит. Въпреки че не беше установен арсен в състава, това не изключва присъствието както на тенантит, така и на смесени състави, но потвърждава тезата за присъствието в олово-цинковите находища главно на антимонови представители (Мозгова, Цепин, 1983; Бресковска и др., 1984).

Аргентит-акантит Ag_2S – описва се за първи път. Отложен е в сфалерит-галенитовия стадий в сфалерит и халкопирит или запълващи пукнатини в кварца (фиг. V.6 – a).

Джалпаит Ag_3CuS_2 – наблюдаван е рядко като включения в сфалерита заедно с галенит и арсенопирит като сивобели зърна с размери, достигащи около 20 µm (фиг. V.6 – b).

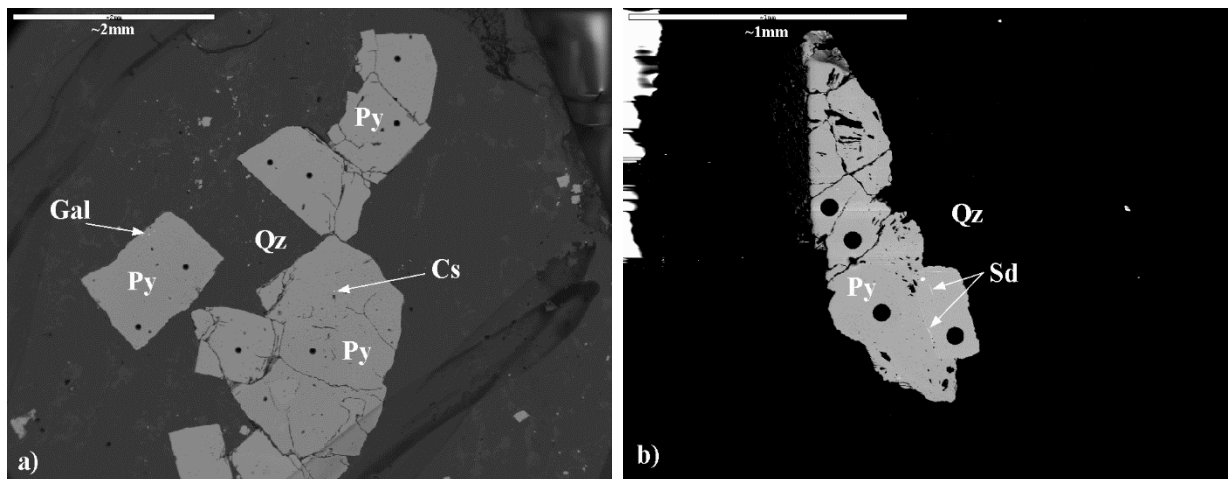
Направените микросондови анализи установиха наличието само на Cu, Ag и S. Изчислените кристалохимични формули за двата анализа са $Ag_{3.11}Cu_{0.58}S_{2.30}/Ag_{3.29}Cu_{0.46}S_{2.25}$. Отклонения от теоретичния състав най-вероятно се дължат на малките размери на изследваните зърна.



Фиг. V.6. Микрофотографии на взаимоотношения на минерали: **a** – аргентит запълващ пукнатина в кварц с халкопирит; **b** – джалпаит в пукнатина между арсенопирит и галенит, включени в сфалерит I генерация с „халкопиритова болест“

Косалит $Pb_2Bi_2S_5$ – установява се за първи път в находището. Поради малките му размери е установен чрез SEM в режим обратно отразени електрони като включение в пирит всред кварцова маса (фиг. V.7 – a).

Преизчислената кристалохимична формула на база 9 формулни единици е $(Pb_{1.58}Ag_{0.22}Cu_{0.05}Fe_{0.41}Cd_{0.07}Te_{0.02}As_{0.16}Bi_{1.90})_{4.41}S_{4.58}$. Основни елементи-примеси в състава му са Fe, Ag, As, Cd, Cu и Te. Природният косалит съдържа различни количества от Cu и Ag, като Ag замества Pb с вмъкване на Cu във вакантна позиция – $Pb + \square \leftrightarrow Ag + Cu$ (Pring et al., 1999; Pring & Etschmann, 2002). Не е изключено съдържанията на Cu, Fe и As да са и резултат от прихващане при анализиране на косалит от пирит-II, който се характеризира с елементи-примеси от Cu и As, докато Ag да се замества от олово съгласно схемата $2Pb^{2+} \leftrightarrow Ag^{+} + Bi^{3+}$ (Moëlo et al., 2008). Съдържанията на Cd (0,70 wt.%) обикновено се асоциират с микровключения от други минерални фази, но имайки предвид не много високите съдържания, по-вероятно е изоморфното му включване в структурата. В състава на косалита е установено и присъствие на Te (0,30 wt.%), който вероятно замества S.



Фиг. V.7. SEM изображения в обратно отразени електрони на косалит и шадлунит?: a) косалит в кварц в асоциация с пирит; b) шадлунит? като включения в пирит всред кварцова маса;

Шадлунит (?) $(Pb,Cd)(Fe,Cu)_8S_8$ – установява се за първи път в това изследване. Наблюдаван е като включения и много финни прожилки в пирит I с размери $< 5\mu m$ (фиг. V.7 – b). Микросондовите анализи установиха наличие на Fe, Pb, Cd и S. В теоретичния състав на минерала Cu е около 14 wt.%, но тук не е установен. Този състав е най-близък до теоретичния състав на шадлунит (?), макар че има големи разлики в стехиометрията. Кристалохимичната формула на минерала е: $(Pb_{1.11}Cd_{0.03})Fe_{4.93}S_{10.9}$.

1. 3. 3. Вторични рудни минерали

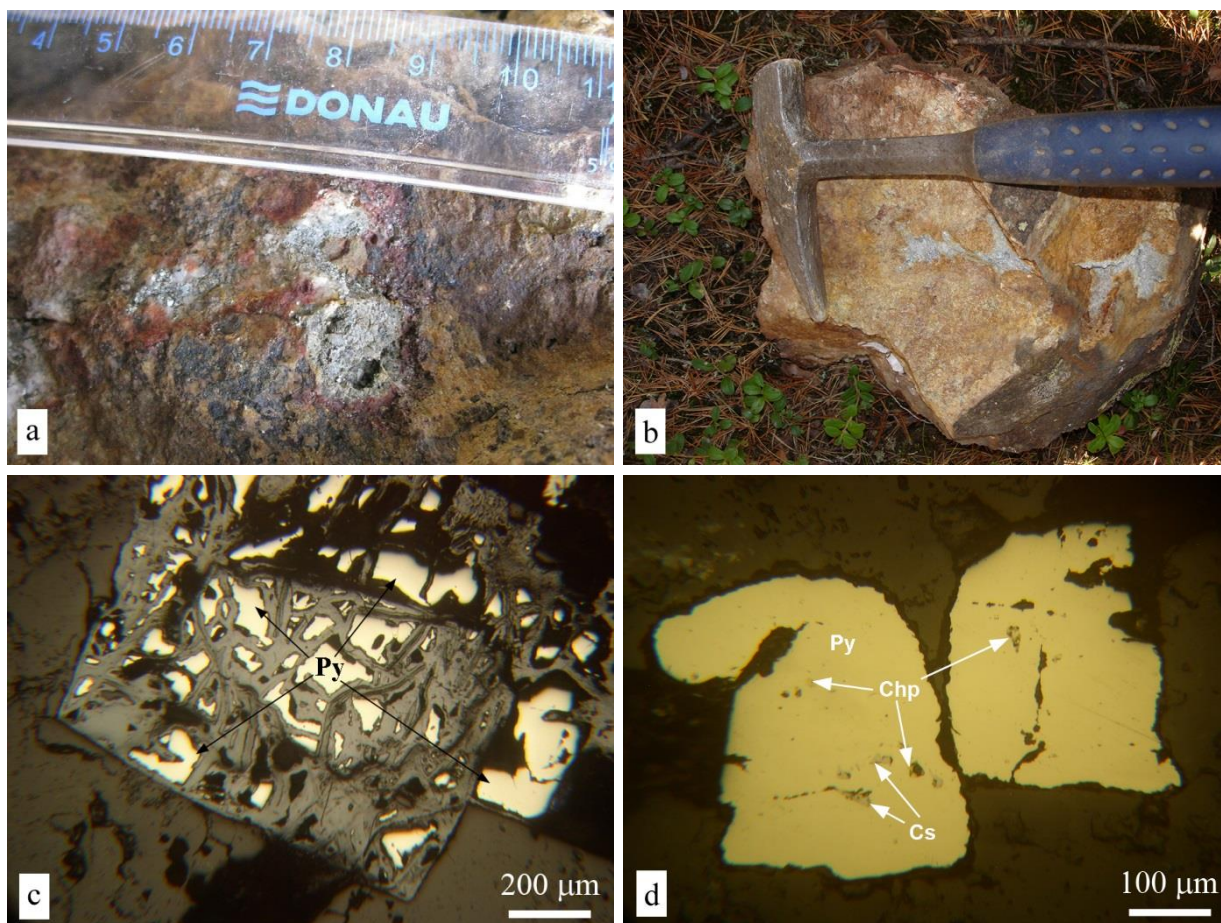
Основна част от минералите на супергенния етап са установени чрез макро- и микроскопски наблюдения. Най-честите и повсеместно представени са ярозит, скородит, хематит, малахит, железни и манганови оксиди и хидрооксиди. По рядко се наблюдават халкоцит, ковелин и церусит. Всички описани минерали се наблюдават ясно на терена и в сондажната ядка.

2. Рудопроявление Писани скали

Извършените изследвания и теренни наблюдения установиха 31 минерала (таблица V.3). От тях нови за рудопроявлението са: косалит, лилианит, пиротин, магнетит, гранат и илменит. С изключение на пирита и железните окиси и хидроокиси, останалите минерали са представени в много малки количества.

2. 1. Текстурно-структурна характеристика на рудите

Характерни *текстури* са: от *първичните* – впръслечната, гнездовата и жилкова, а от *вторичните* – землеста, кавернозна, скелетна и корозионна (фиг. V.8 – а, b, c). Сред първичните *структури* на рудите преобладават зърнестите и корозионните морфогенетични типове – алотриоморфнозърнестата, хипидиоморфнозърнестата, идиоморфнозърнестата и структури на заместване. По-рядко са наблюдавани скелетната и емулсионната структури (фиг. V.8 – d).



Фиг. V.8. Характерни текстури и структури за рудопроявление Писани скали: а) *впръслечна и гнездова текстури* – впръснат пирит и гнезда от кварц-сулфидна маса в хидротермално променени гранити с хематит, ярозит и манганови окиси (участък Север – древна галерия); б) *гнездова текстура* – гнезда от фин пирит и кварц в силно силифициран гранит (участък Кълъч бурун – канава 17); в) *корозионна микротекстура* – заместване на пирит от железни хидроокиси (полиран шлиф №2); д) *алотриоморфна структура* – алотриоморфни зърна от халкопирит и косалит в пирит (полиран препарат №8);

2. 2. Стадии на минералообразуване

Отделени са три етапа, характеризиращи условията на минералообразуване в рудопроявлението: предруден, руден и супергенен (таблица V.3).

Таблица V.3. Парагенетична последователност на минералообразуване в рудопроявление Писани скали

МИНЕРАЛИ		Предруден етап	Руден етап		Супергенен етап
			Кварц-шеелитов стадий	Кварц-полиметален стадий	
НЕРУДНИ	Кварц				
	Серицит				
	Мусковит				
	Епидот				
	Хлорит				
	Калцит				
	Илит				
РУДНИ	Хематит				
	Магнетит				
	Гранат				
	Илменит				
	Рутил				
	Шеелит				
	Пирит				
	Сфалерит				
	Галенит				
	Халкопирит				
	Арсенопирит				
	Пиротин				
	Злато				
	Косалит				
	Лилианит				
	Ярозит				
	Церусит				
	Малахит				
	Настуран				
	Торбернит				
	Отунит				

Предрудният етап обхваща хидротермалната промяна на вместващите скали в началото на рудообразувателния процес, състояща се в хлоритизация, хематитизация, серицитизация, силификация и слаба карбонатизация по класификацията на Meyer&Hemley (1967). Възникването им е предшествано от интензивно натрошаване и напукване на скалите, имащи важна роля за по-нататъшния ход на минералообразувателния процес. Характерна е много силната хематитизация, което го отличава от всички други рудопроявления и находища в Сребренската прогнозна площ и по принцип в Западните Родопи.

Хидротермален руден етап с отделени два стадия: кварц-шеелитов и кварц-полиметален. Той е най-добре изследваният етап поради факта, че в него се отлага основното промишлено златно-сребърно орудяване.

Кварц-шеелитов стадий

Стадият, подобно на находище Сребрен, Грънчарица и Бабяк и други рудопроявления в района на Западни Родопи, е добре проявен в Писани скали. Характеризира се с присъствие на пирит, шеелит, рутил, хематит и кварц като неруден минерал.

Визуално кварцът и пиритът преобладават над шеелита. Кварцът се отлага през целия хидротермален минералообразователен процес. Шеелитът и рутилът са най-ранните минерали. Пиритът се наблюдава като зърна в хидротермално променените скали.

Кварц-полиметален стадий

Главен руден минерал в него е пиритът (фиг. V.8 – d). Останалите минерали се отлагат по-късно от пирита, основно като запълват пукнатини и празнини в него и са в много малки количества. През този стадий става и отлагането на златото в пирит и в нерудната маса.

Супергенният етап е развит добре, но не се характеризира с голямо минерално разнообразие. Установени са ярозит, церусит, малахит, представители на групата на урановите окиси и фосфати (уранови чернилки, отунит, торбернит), както и манганови и железни окиси и хидроокиси (пиролузит, хематит, гьотит и др.).

2. 3. Характеристика на минералите

Поради идентичния минерален състав на четирите зони в рудопоявлението, ще се даде обща характеристика за минералите в тях.

2. 3. 1. Нерудни (жилни) минерали

Кварц SiO_2 – главен жилин минерал в рудопроявлението. Отлага се по време на целия хидротермален рудообразователен процес, но за разлика от находище Сребрен, тук не могат да бъдат разграничени отделни генерации както макро-, така и микроскопски. Обикновено е прозрачен, зърнест или добре изкристализирал. Най-често се наблюдава като фини жили и по рядко под форма на гнезда и компактна маса. В кристалите му често се наблюдават дребни сулфидни зърна (главно пиритови).

Мусковит (Серицит) $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ – среща се повсеместно в находището, както в парагенеза с други минерали от хидротермално променените участъци, така и като самостоятелни фини жили и прожилки. Характерен е за вътрешните зони на метасоматична промяна, където участва в кварц-серицит-мусковитова зона.

Епидот $Ca_2(Al, Fe)_3O(OH)[SiO_4][Si_2O_7]$ – се среща в най-външните зони на хидротермална промяна.

Хлорит $(Mg, Fe, Li)_6AlSi_3O_{10}(OH)_8$ – отлага се най-често под форма на тънки жили и прожилки по време на предрудния етап във външната зона на метасоматична промяна.

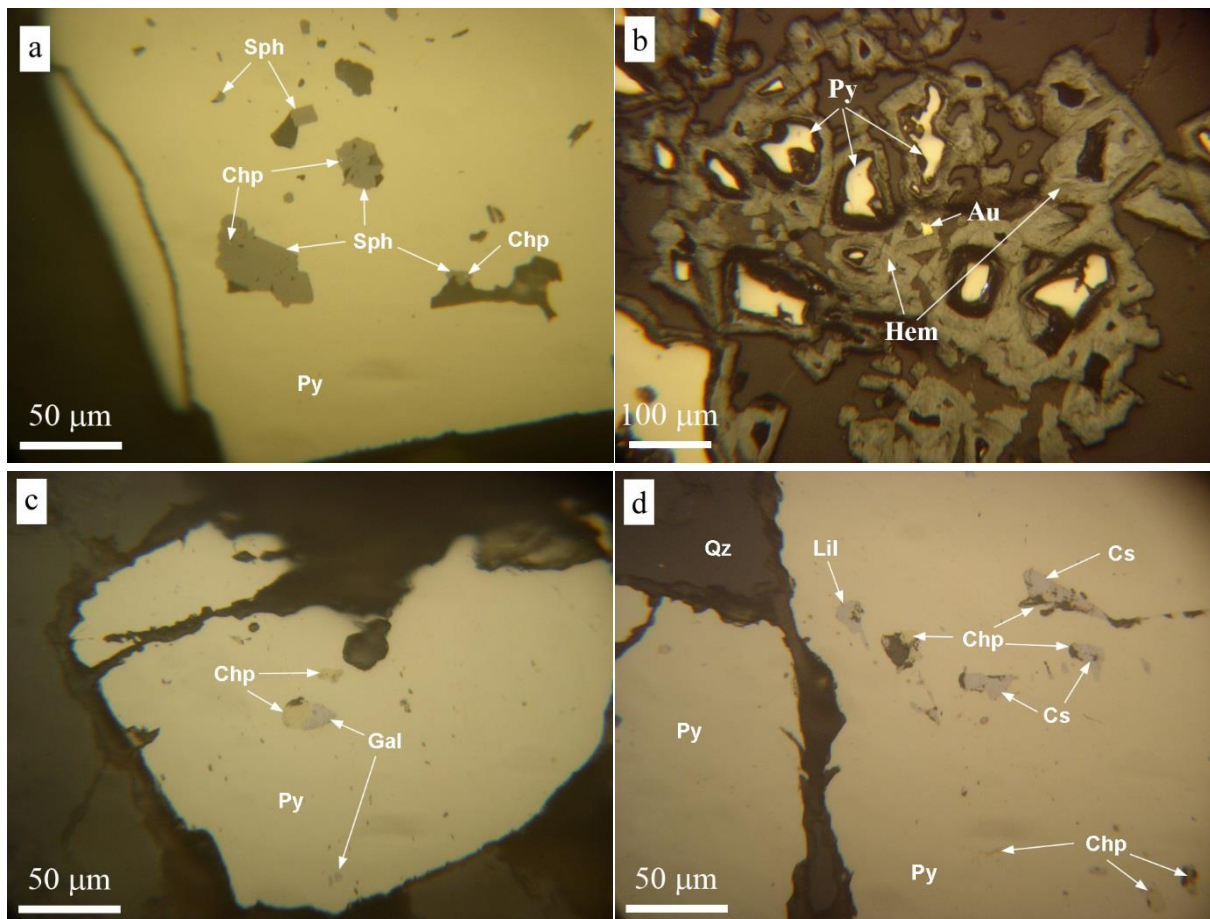
Калцит $CaCO_3$ – често срещан минерал в рудопроявлението, но в малки количества и неравномерно разпространение. Наблюдаван е в състава на хидротермално променените скали и рудоносните зони във вид на късни маломощни жилки и неправилни гнезда.

Илит $(K, H_2O)Al_2[(Al, Si)Si_3O_{10}](OH)_2$ – има повсеместно разпространение.

2. 3. 2. Първични рудни минерали

Хематит Fe_2O_3 – широко разпространен минерал, отложен в три генерации. *Хематит I* е най-обилната генерация. Широко представен е в предрудния етап, където образува междинната зона на хидротермално променените гранити. Агрегатите му са крехки, микро- до макролюспести, в повечето случаи неориентирани. *Хематит II* е по-слабо застъпен в кварц-шеелитовия стадий като микроскопични люспести впръследи в кварца. *Хематит III* е наблюдаван в супергенния етап като включения с незакономерна до радиална ориентировка. Образуван е най-вероятно при окислението на пирита (фиг. V.9 - b).

Примесите от Au, Ag, Cu и Mn не надвишават 0,94 wt% и са резултат от образуването на хематит чрез окислението на сулфидите. Al, Ca, Ti, Si и S най-вероятно са абсорбирани от вместващите скали и циркулиращите хидротермални флуиди, които са били подложени на хидротермална промяна в различна степен в продължителен период от време.



Фиг. V.9. Микрофотографии на пирит: **a)** идиоморфно пиритно зърно със сфалерит и дребни включения от халкопирит (полиран шлиф №4); **b)** хематит, образуван при окислението на пирит, в който има и зърно от злато (полиран препарат №9); **c)** галенит и халкопирит в зърно от пирит (полиран шлиф №8); **d)** халкопирит, косалит и лилианит в пирит от рудопроявление Писани скали (полиран шлиф №8);

Магнетит Fe_3O_4 – установен е основно с микроскопски изследвания, той тясно асоциира с хематит I, но спрямо него е в много подчинени количества. Обикновено е наблюдаван в централната част на добре оформени псевдохексагонални хематитови кристали като зърна с размери до 10 μ m. В единични случаи е наблюдаван и в пирит от кварц-шеелитовия стадий с хипидиоморфна форма, в който е установен и гранат (със спесартинов състав по микросондови анализи). Най-вероятно в тези случаи магнетитът и гранатът, които са акцесорни минерали за вместиращите скали в района, са заграбени от по-късния пирит.

Гранат $X_3Y_2(SiO_4)_3$ [$X = Ca, Fe$ и др.; $Y = Al, Cr$ и др.] – наблюдаван е като единично зърно с хипидиоморфна форма.

Илменит $FeTiO_3$ – среща се рядко като плочести кристали сред кварц и нерудна маса с размери надхвърлящи на места 400 μ m. Освен характерния за природните илменити примеси на Mn (Caspar&Wyllie, 1983), съдържанието на който в анализите достига до 10,89 wt.%, са регистрирани и микропримеси на Ni, Si и Cu в количества до 0,79 wt.%.

Рутил TiO_2 – наблюдаван е сред кварц-серицитова маса като зърна с размери около 10 μ m.

Шеелит $CaWO_4$ – често срещан минерал. Параметрите и характеристиките на минерала са идентични с шеелита от находище Сребрен.

Пирит FeS_2 – главен руден минерал за рудопроявлението, но има много по-ограничено разпространение в сравнение с находище Сребрен. Образува се основно по време на рудния хидротермален етап, като най-интензивно е отложен в кварц-полиметалния стадий. Среща се като добре оформени кубични кристали с вариращи размери с ясна щриховка или като дребни гнезда, отложени в хидротермално променените скали (фиг. V.8 – a, b; фиг. V.9).

Направените 54 микросондови анализи на пирит в образци от различни участъци на рудопроявлението не показват наличието на съществени елементи-примеси в минерала. Cu и Ni са основните елементи със съдържания в рамките на 0,05-0,56 wt.% за Cu и 0,04-0,15 wt.% за Ni. Постоянните и невисоки съдържания на тези елементи са резултат най-вероятно на изморфното им включване в структурата на минерала. Не се изключва и възможността съдържанията на Cu да се дължат на микровключения от други минерали, особено на халкопирит, който много често се отлага с пирита. В единични анализи са регистрирани и елементите Co (0,26 wt.%) и Ag (0,10 wt.%).

Сфалерит ZnS – вторият по разпространение минерал в рудопроявлението. Среща се като единични зърна с размери под 100 μm основно в празнини в пирит (фиг. V.9 – a, d). В редки случаи в сфалерита се наблюдават включения от халкопирит с размери в рамките на 1-3 μm .

Галенит PbS – с второстепенно значение. Образуван е еднократно в кварц-полиметалния стадий. Наблюдава се като включения в пирита и тясно прораснал с халкопирит (фиг. V.9 – c). Регистрирани са съдържания на Cu и Fe съответно 0,23wt.% и 1,27wt.%, които най-вероятно се дължат на примеси от асоцииращите с него минерали пирит и халкопирит.

Халкопирит $CuFeS_2$ – наблюдава се както като самостоятелни алотриоморфни зърна основно в пирит и нерудна маса (фиг.V.9 – c, d), така и като микровключения в сфалерит с размери от 1-3 μm като т.н „халкопиритова болест“ (фиг.V.9 – a). Това предполага отделянето му в две генерации.

Направените микросондови анализи на халкопирит асоцииращ с пирит, показват доста чисти състави, без да се наблюдават никакви закономерности в разпределението на металите и сярата. Zn, Sb, Te, Cd и Ag са в ниски концентрации не надвишаващи 0,13wt.%, като единствено съдържанията на Zn достигат 0,82wt.%.

Арсенопирит $FeAsS$ – среща се под форма на зърна с хипидиоморфна до ксеноморфна форма и размери до 10-20 μm , отложени в пукнатини и празнини в пирит.

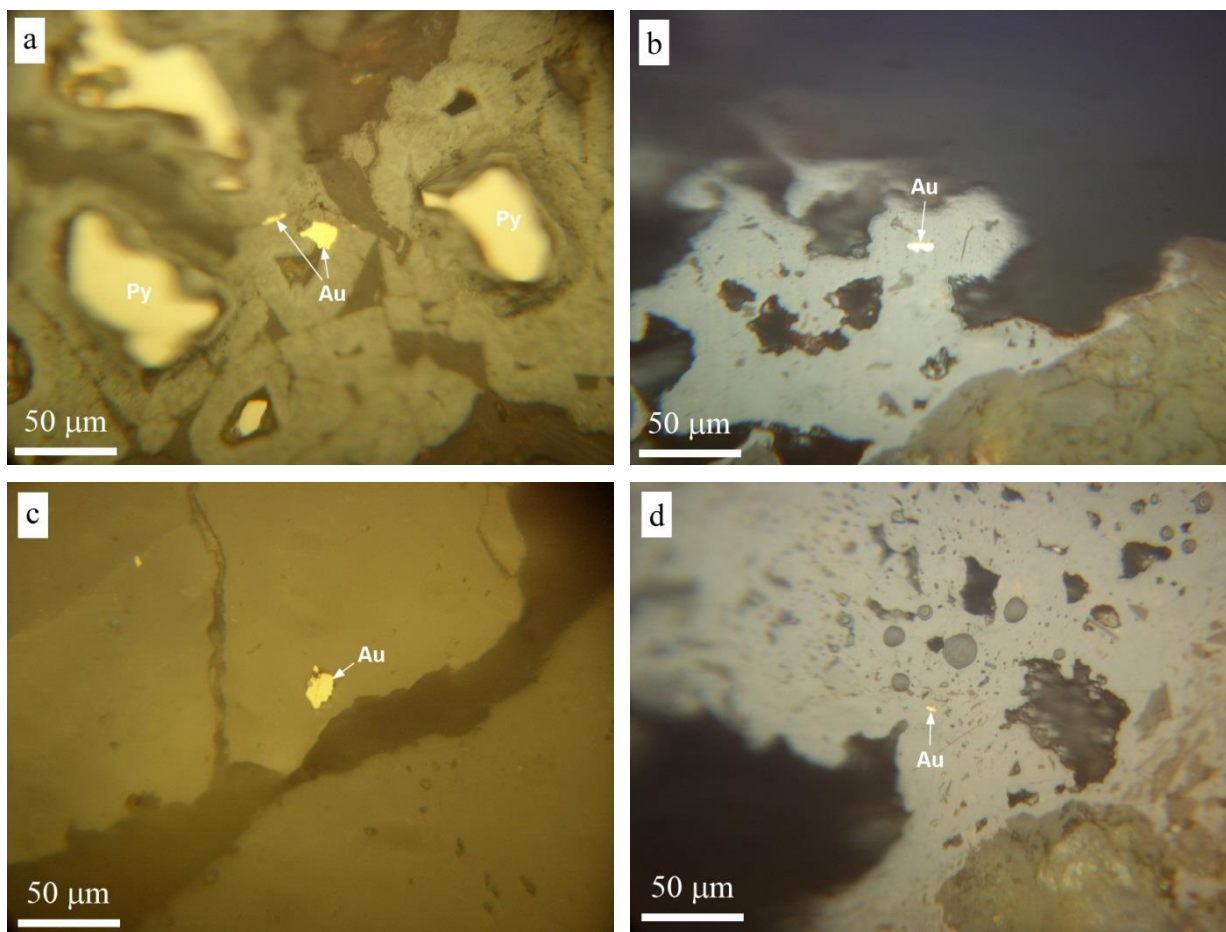
Пиротин $Fe_{1-x}S$ – среща се много рядко под форма на зърна с размери до 40 μm с алотриоморфна форма, включен в пирит. Рентгеноспектралният микроанализ регистрира единствено Cu и Ni с изключително ниски съдържания.

Злато Au – въпреки високите съдържания на злато на повърхността (по данни от AES-ICP), микроскопски са наблюдавани златинки в единични препарати. Това ни дава основание да предположим, че в приповърхностните части на находището златото е във вид на финодисперсна форма.

Златото е отложено в кварц-полиметалния стадий. Среща се като като зърна с овална и ксеноморфна форма в кварц-неруден материал, както и в окислени пиритни зърна и на границата между тях (фиг.V.10). Цветът на наблюдаваните златинки е наситено жълт, а размерите им варират в диапазона 5-20 μm .

Направените микросондови анализа на злато установяват съдържания на Ag (3,92-15,89 wt.%) и на Cu (0,29-0,50wt.%). Според възприетата систематиката на редицата злато-сребро изследваните фази в Писани скали са основно под форма на самородно злато (таблица V.4). Златото попада в групите на среднопробното и изключително високопробно злато, които обединяват фази с пробност 800-899 и 951-998. Петровская (1973) смята, че по-дребното злато, каквото е в рудопроявление Писани скали, по-лесно се въвлича в циклите на химичното разтваряне, миграция и повторно отлагане, което довежда до неговото самоочистване. Напълно вероятно е в нашия случай да се касае за подобен сценарий, където златото е с минимални съдържания на мед като елемент-примес.

В рудопроявление Писани скали не е регистриран за сега електричност, който е основен представител на Au-Ag фази в находище Сребрен. Липсата му на този етап от изследванията може да се обясни с ниските съдържания на сребро в рудопроявлението.



Фиг. V.10. Микрофотографии на **злато** от рудопроявление Писани скали: **а)** зърна от злато в окислен пирити и на границата между окислени пирити в асоциация с пирит (полиран шлиф № 9); **б)** злато в кварц-нерудна маса (полиран шлиф № 7); **с)** злато в кварц (полиран шлиф № 8); **д)** злато в кварц-нерудна маса (полиран шлиф № 7);

Таблица. V.4. Химичен състав на **злато** от рудопроявление Писани скали

№	Шлиф №	Минерал	Състав wt. %				Пробност %	Кристалохимична формула
			Au	Ag	Cu	Сума		
1	7/1	Самородно злато	85,23	13,95	0,50	99,68	855	$(Au_{0.76}Cu_{0.01}Ag_{0.22})_{0.99}$
2	7/2	Самородно злато	83,52	15,89	0,42	99,83	837	$(Au_{0.73}Cu_{0.01}Ag_{0.25})_{0.99}$
3	9/1	Самородно злато	95,14	3,92	0,29	99,35	958	$(Au_{0.92}Cu_{0.01}Ag_{0.07})_{1.00}$
4	9/2	Самородно злато	95,49	4,21	0,29	99,99	955	$(Au_{0.92}Cu_{0.01}Ag_{0.07})_{1.00}$

Косалит $Pb_2Bi_2S_5$ – Лилианит $Pb_3Bi_2S_6$ – нови минерали за рудопроявлението. Наблюдавани са като включения с размери до 50µm в празнини в пирит сред кварц-нерудна маса, асоцииращи с халкопирит (фиг. V. 9 – d).

Като примеси в косалита и лилианита се установяват Cu, Fe и Ag. Регистрираните елементи-примеси са подобни с тези на косалита от находище Сребрен.

2. 3. 3. Вторични рудни минерали

Въпреки добре развитата си зона на окисление, рудопроявление Писани скали не се характеризира с богата вторична рудна минерализация, което се дължи основно на слабо застъпената сулфидна минерализация в орудяването. Тя е представена от минералите ярозит, церусит, малахит, железни и манганови окиси и хидроокиси, както и урановите представители – настуран, торбернит и отунит.

VI. LA-ICP-MS ИЗСЛЕДВАНИЯ НА ПИРИТ И АРСЕНОПИРИТ

1. Химизъм на пирит и арсенопирит от находище Сребрен

Пиритът и арсенопиритът са единствените основни носители на значителни количества на т.н. „невидимо злато“ (Cook et al., 2009). Двата минерала са главни рудни минерали в находище Сребрен. Пиритът е отделен в две генерации, а арсенопиритът – в една.

Направени са 40 LA-ICP-MS анализа на пирити и арсенопирити, като чрез метода се установяват както главните, така и елементи-примеси (> wt.%) и елементи-следи (< wt.%) в него.

1.1. LA-ICP-MS изследване на пирит

Отделени са две генерации пирит, които се различават по морфология, цвят и химичен състав получен от микросондовите анализи.

От анализиранияте 48 елемента, в пирита от Сребрен са регистрирани 31 от тях. Елементите La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ir, Pt и Hg не са установени в нито един от изследваните пирити.

1.1.1. Честота на присъствие на елементи-следи

Пирит-I най-често е идиоморфен с много редки видими напуквания и включения. Обобщените данни от лазерната аблация могат да се отделят в пет групи според честота на присъствие на елементите-следи, изчислени спрямо броя анализи (таблица VI.1).

Таблица VI.1. Честота на присъствие на елементи-следи в пирит-I

Много често и пълно присъствие (70-100% в анализите)			
Елемент	Минимално съдържание (min), ppm	Максимално съдържание (min), ppm	Средно съдържание (average), ppm
Ti	8,94	29,33	23,59
Mn	4,65	81,18	20,69
As	5,82	8609,28	2573,69
Pb	bdl	552,31	77,21
Често присъствие (40-70%)			
Елемент	Min, ppm	Max, ppm	Average, ppm
Cr	bdl	25,42	13,88
Co	bdl	236,45	55,71
Zn	bdl	29,52	2,91
Se	bdl	14,16	4,74
Zr	bdl	5,75	0,55
Ag	bdl	16,19	2,92
In	bdl	0,28	0,09
Au	bdl	0,3	0,06
Bi	bdl	40,53	6,92
Рядко присъствие (10-40%)			
Ni, Cu, Ge, Sb, Te			
Много рядко присъствие (до 10%)			
V, Ga, Y, Mo, Cd, Sn, W, Tl, Th, U			
Без присъствие (под или около границата на откриваемост)			
Pd, Ta, Re			

Пирит-II се среща предимно под форма на хипидиоморфни до идиоморфни кристали с пентагондодокаедрични и рядко кубични форми, прораснали с арсенопирит, галенит и сфалерит. В повечето случаи той е силно натрошен, което улеснява отлагането на други сулфидни минерали и самородно злато в пукнатините и празнините.

Данните от LA-ICP-MS анализи на пирит-II показват доста по-голяма концентрация на елементи-следи в сравнение с тези на пирит-I, които подредени в петте групи по честота на присъствие са представени в таблица VI.2.

Таблица VI.2. Честота на присъствие на елементи-следи в пирит-II

Много често и пълно присъствие (70-100% в анализите)			
Елемент	Минимално съдържание (min), ppm	Максимално съдържание (min), ppm	Средно съдържание (average), ppm
Ti	10,47	23,29	18,57
Cr	18,35	26,04	20,87
Mn	22,68	41,26	27,02
Cu	bdl	766,66	153,39
As	2999,62	44943,15	22821,85
Ag	bdl	34,37	12,87
In	bdl	46,88	6,11
Sb	0,26	51,89	27,08
Au	1,11	15,26	6,85
Pb	5,39	3930,29	633,88
Bi	bdl	3,89	1,11
Често присъствие (40-70%)			
Елемент	Min, ppm	Max, ppm	Average, ppm
Zn	bdl	3520,49	527,87
Ge	bdl	6,76	2,59
Zr	bdl	0,99	0,13
Рядко присъствие (10-40%)			
Co, Ga, Pd, Cd, Sn, W			
Много рядко присъствие (до 10%)			
Y, Mo, Ta, Th, U			
Без присъствие (под или около границата на откриваемост)			
V, Ni, Se, Te, Re, Tl			

Прави впечатление големият брой от елементи, попадащи в групата 70-100%, както и съдържанията на някои от елементите като As, Cu, Pb, In, които в сравнение с пирит-I са с неколkokратно по-високи съдържания. В тази група попадат също Au и Ag, които със съдържанията си потвърждават, че пирит-II е един от най-значимите рудни минерали и основен концентратор на тези два елемента в находището.

Друга основна разлика между двете генерации пирит е отсъствието изцяло на елементите Ni и Te във втората генерация на пирита.

1.1.2. Корелационни зависимости на елементи-следи в пирит

Разпределението и съотношението на регистрираните елементи се използва през последните години от някои автори като важна информация при изясняването на геохимичното и генетично развитие на рудообразователния процес (Zhao et al., 2011; Zhang et al., 2014).

Пирит-I – от всички статистически доказани коефициенти на корелация (R), тези с положителен знак преобладават спрямо отрицателните (таблица VI.3).

Златото в пирит-I се корелира единствено с Bi (R=0,50). Не са доказани характерните за златото корелации с елементите As, Ag, Cu, Co, Ni, Pb и Zn. Другият икономически важен елемент – **среброто** показва много добре изяви корелационни коефициенти с Sb, Pb и Bi, като най-високи са тези при Ag – Pb (R=0,97) и Ag – Bi (R=0,96). **Оловото** се корелира отлично с Bi (R=0,96) и Sb (R=0,76), докато коефициентът на корелация между Sb – Bi е 0,81. Липсва обща корелация между Pb – Zn. Единствената статистически доказана корелация на **цинка** е с Cu (R=0,68) (фиг.VI.1 – а). **Манганът** корелира с Ti (R=0,90) и Cr (R=0,77).

Статистически доказани отрицателни корелации са установени единствено при **арсена** с елементите Ni и Co като и при двете изчисления коефициентът на корелация е R=-0,53.

Таблица VI.3. Коефициенти на корелация (R) за пирит-I в находище Сребрен. Статистически доказаните корелации са повдигнати в текста и са дадени с по-тъмен шрифт.

	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb
Cr	0,43											
Mn	0,90	0,77										
Co	0,16	0,34	0,25									
Ni	0,18	0,38	0,27	0,67								
Cu	-0,13	-0,27	-0,20	0,26	-0,13							
Zn	0,02	-0,01	0,06	0,21	-0,06	0,68						
As	-0,15	0,27	0,07	-0,53	-0,53	-0,12	0,02					
Ag	-0,18	-0,18	-0,17	-0,14	0,00	0,36	0,23	0,20				
Sb	-0,21	-0,31	-0,26	-0,14	-0,05	0,19	0,02	0,25	0,79			
Au	0,04	0,44	0,28	-0,01	-0,17	0,00	-0,09	0,46	0,45	0,32		
Pb	-0,19	-0,15	-0,16	-0,21	0,05	0,12	0,06	0,21	0,97	0,76	0,43	
Bi	-0,21	-0,16	-0,18	-0,20	0,05	0,16	0,06	0,24	0,96	0,81	0,50	0,96

Пирит-II – коефициентите на корелация между различните елементи-следи в пирит-II са дадени в таблица VI.4. Положителните преобладават спрямо отрицателните в съотношение 3:1.

Много интересна е получената корелационна зависимост в пирит-II между *златото* и *арсен* ($R=0,74$) предвид важната роля на As при концентрирането на Au в пирит. Освен помежду си двата елемента показват добра корелационна зависимост и с набор от елементи, съответно Au – Ti ($R=0,68$), Au – Cu ($R=-0,67$) и Au – Zn ($R=-0,66$) от една страна, и As – Ti ($R=0,74$), As – Cu ($R=-0,77$) и As – Zn ($R=-0,72$) от друга. Корелационните зависимости на As и Au съответно с Cu и Zn са и единствените статистически доказани отрицателни корелации в пирит-II. Не са статистически доказани корелационни зависимости на златото с типични елементите като Ag, Co, Ni и Pb, както и корелацията му с Bi, наблюдавана в пирит-I. Другият икономически важен елемент *среброто* в пирита-II се корелира единствено с Bi ($R=0,76$). *Оловото* показва единична корелационна зависимост с Ni ($R=0,68$). Липсва обща корелационна зависимост Pb – Zn. Единствената статистически доказана корелация на *антимона* е с Mn ($R=0,61$).

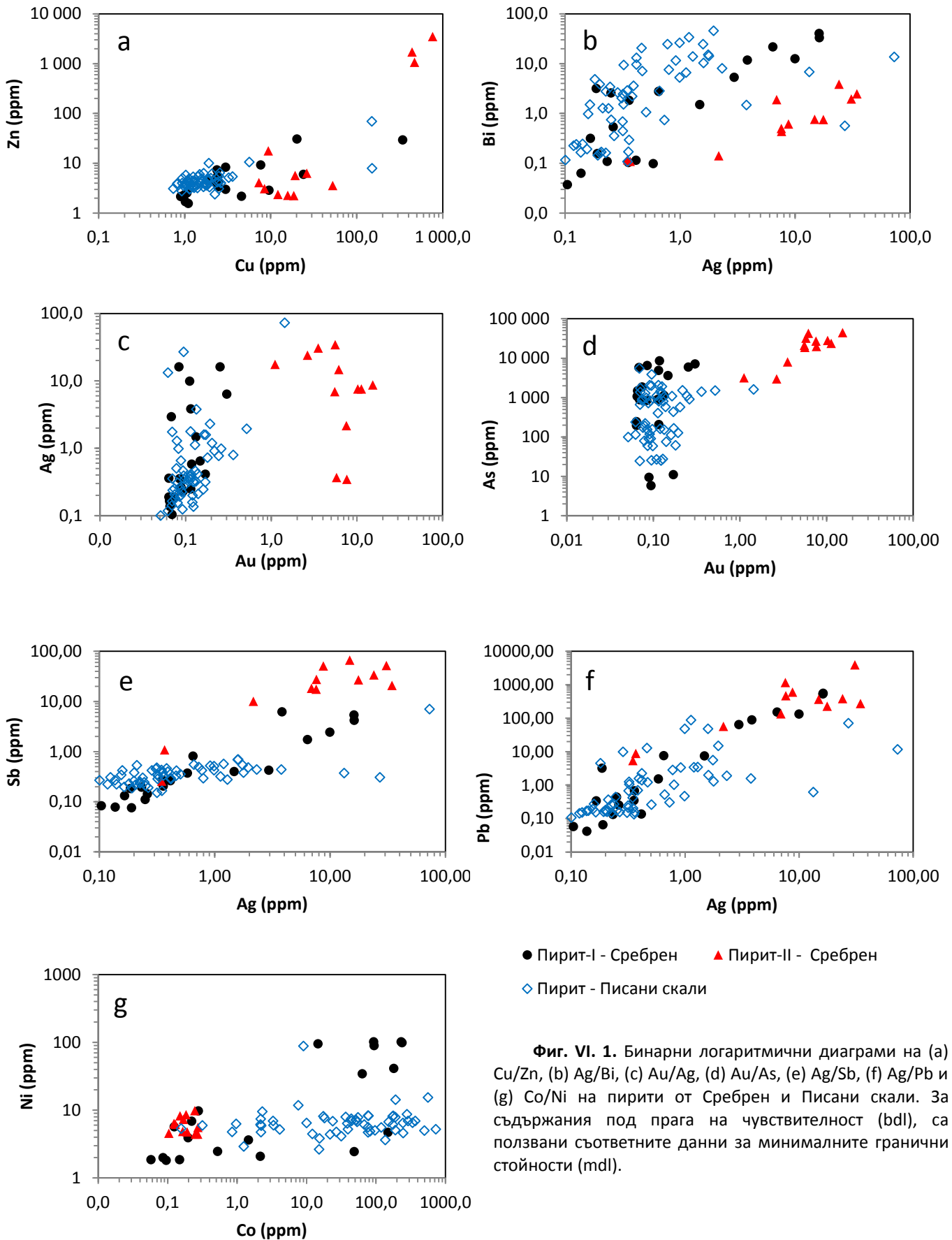
Таблица VI.4. Коефициенти на корелация (R) за пирит-II в находище Сребрен. Статистически доказаните корелации са повдигнати в текста и са дадени с по-тъмен шрифт.

	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb
Cr	0,35											
Mn	0,26	0,57										
Co	0,27	-0,26	-0,06									
Ni	0,42	0,08	0,40	-0,04								
Cu	-0,29	-0,09	0,18	-0,05	-0,02							
Zn	-0,33	-0,05	0,20	-0,10	-0,19	0,97						
As	0,74	0,37	0,29	0,21	0,19	-0,77	-0,72					
Ag	-0,26	-0,08	0,05	-0,23	0,28	0,50	0,39	-0,50				
Sb	0,42	0,37	0,61	0,19	0,41	0,25	0,15	0,20	0,50			
Au	0,68	0,05	-0,22	0,24	0,00	-0,67	-0,66	0,74	-0,47	0,04		
Pb	0,17	-0,24	-0,02	0,26	0,68	0,37	0,13	-0,29	0,50	0,46	-0,11	
Bi	-0,43	-0,05	-0,15	-0,25	-0,10	0,37	0,30	-0,57	0,76	0,28	-0,48	0,22

Съдейки по получените корелационни коефициенти, се наблюдават значителни различия в концентрацията на елементи-следи в двата изследвани пирита. В пирит-II се установяват по-малък брой корелационни зависимости сравнени с пирит-I. От друга страна пирит-II съдържа елементи-следи, важни от икономическа гледна точка. Част от най-характерните взаимоотношения между тях са визуализирани на бинарни диаграми (фиг. VI.1).

Единствените добре изразени корелации, наблюдавани и в двете генерации пирит, са Cu – Zn и Ag – Bi (фиг. VI.1 – а, b).

За разлика от пирит-I където съдържанията на Au и Ag са спорадични и близки до границата на откриваемост, в пирит-II те значително се увеличават (фиг. VI.1 – с). Подобна е и зависимостта между Au и As в двете генерации на пирита (фиг. VI.1 – d). В пирит-I златото има статистически доказана положителна корелация единствено с Bi, докато в пирит-II то корелира с елементите Ti, Cu, Zn и As. Въпреки всичко казано до тук липсва корелация между Au – Ag и в двете генерации на пирит (фиг. VI.1 – с).



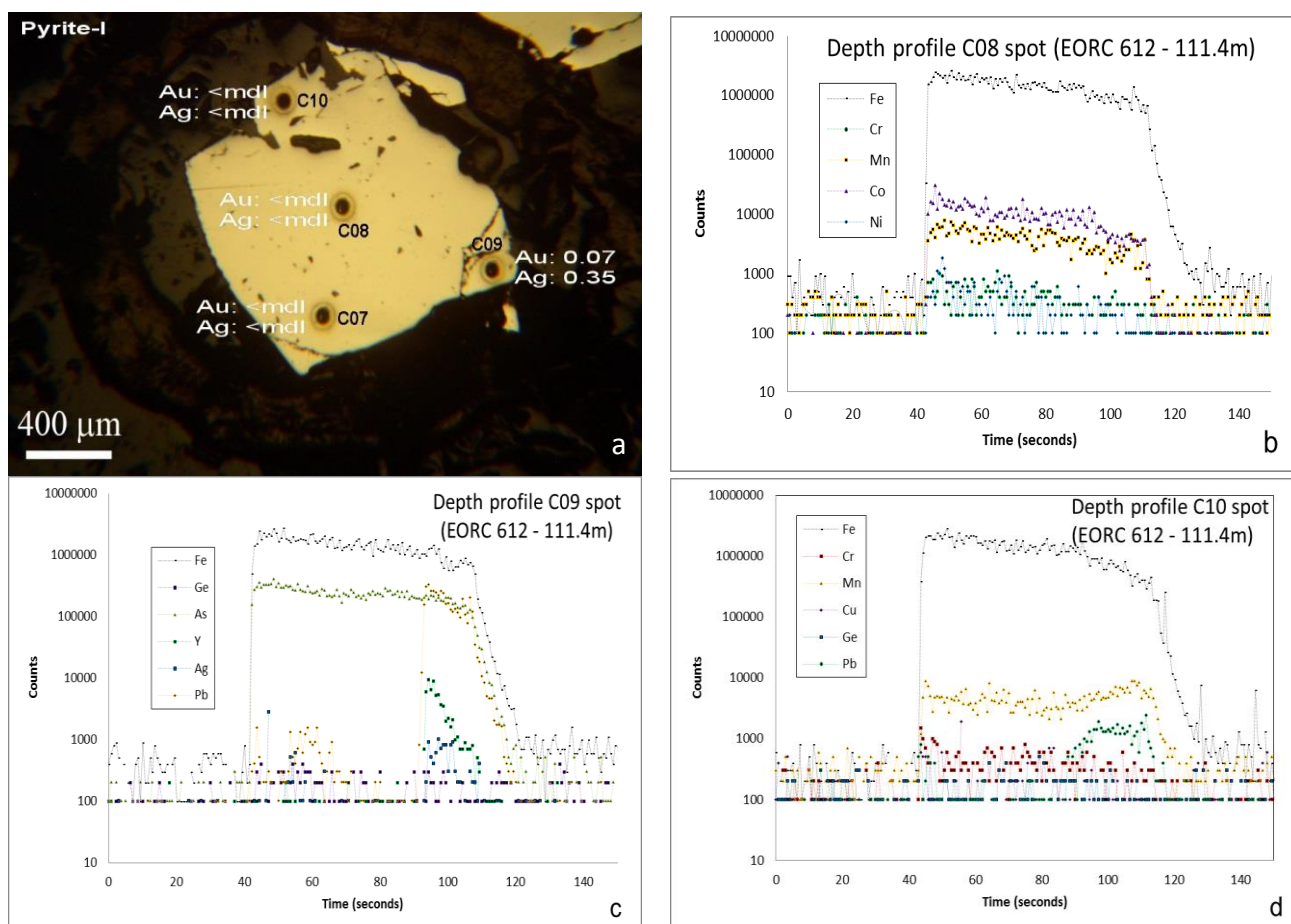
Среброто има високи коефициенти на корелация с Bi, Sb и Pb в пирит-I, докато в пирит-II статистически доказана се запазва единствено корелацията му с Bi (фиг. VI.1 – b, e, f).

Описваната в трудовете на много автори корелация между Co – Ni и наблюдавана в пирит-I в Сребрен, липсва в пирит-II, където съдържанията на Ni са под границата на откриваемост (фиг.VI.1 – g).

1.1.3. Характер на LA-ICP-MS дълбочинните профили на пирита

Пирит-I. Въпреки, че е широко застъпен минерал в находище Сребрен, проведените изследвания го определят като беден и с ниски съдържания на елементи-следи (фиг. VI.2 – a). Въпреки това, в пирит-I има и набор от елементи като Ti, As, Mn, Cr, с малки изключения и Co, Pb, Sb и Ni, присъствието на които в повечето случаи се характеризират с ниски (в рамките на 10-30ppm), но постоянни съдържания (фиг. VI.2 – b, c, d).

Икономически значимите за находището елементи Au и Ag са регистрирани в единични анализи с максимални съдържания 0,30ppm за злато и 16,2ppm за сребро. Cook et al. (2009) установяват, че високите съдържания на злато и сребро са характерни за участъци на силна напуканост или натрошаване, докато пирит без включения, деформации и брекчиране съдържа най-ниски концентрации. Наблюдаваните съдържания на злато в находище Сребрен обаче са в здрави и плътни идиоморфни до хипидиоморфни зърна без видими включения.



Фиг. VI.2. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни профили на избрани елементи-следи от различни аблационни точки в пирит-I от сондаж EORC612 – 111,4m. По оста x е представено времето (time (seconds)), което нараства с увеличаването на дълбочината на проникване на лазерния лъч в изследваното зърно.

a – сравнително идиоморфно, слабо напукано пиритово зърно от първа генерация с ясно видими точки на аблация с размер 50µm. В ppm са дадени съдържанията на злато и сребро

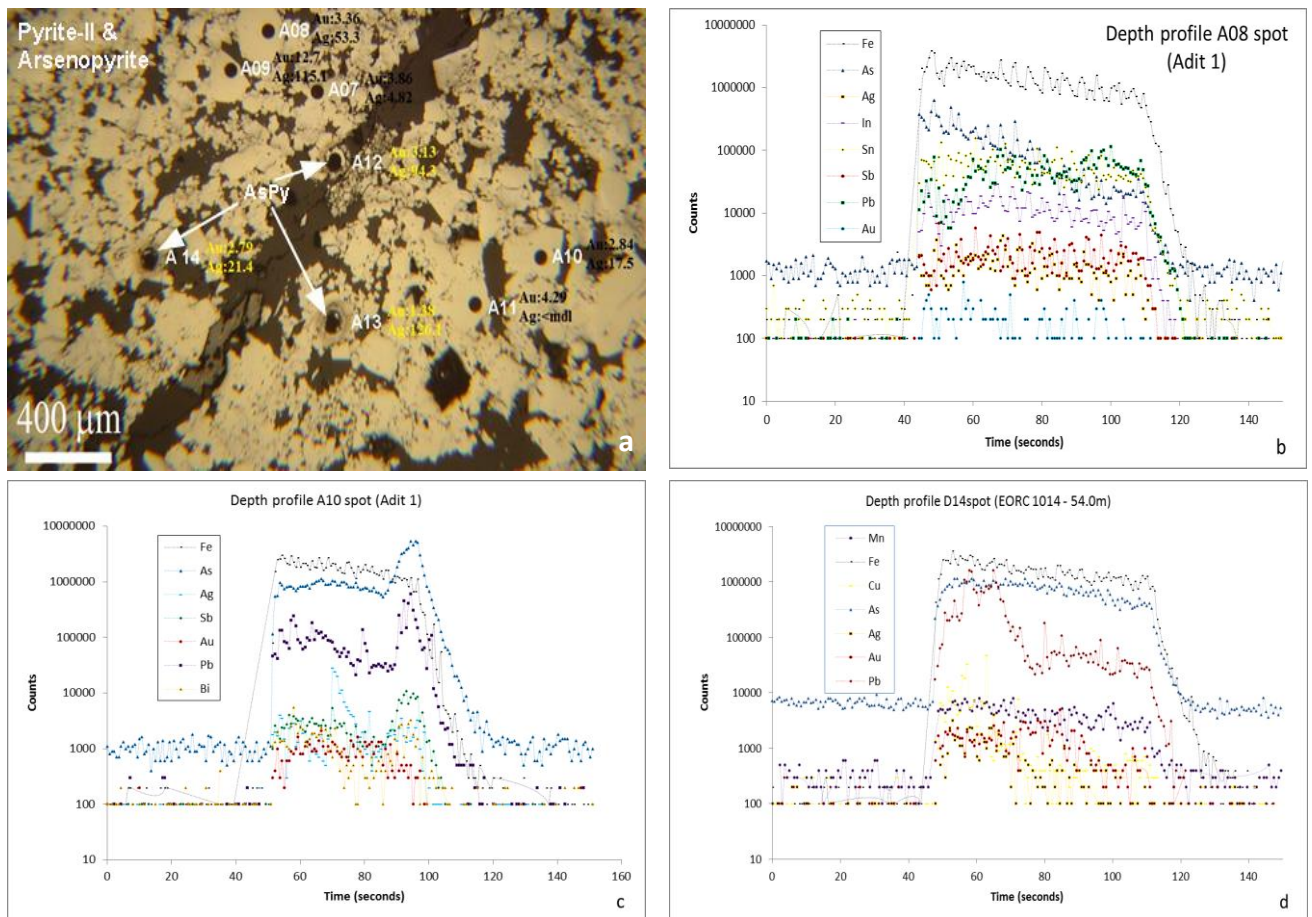
b – типичен дълбочинен профил на Cr, Mn, Co и Ni с точка на аблация (c08) без наличие на пикове показващи, че елементите се срещат предимно като твърд разтвор или наночастици в пиритната решетка

c – дълбочинен профил на Ge, As, Y, Ag и Pb (c09). Ниските съдържания на злато и сребро в пирит-I са регистрирани в такъв тип точки на аблация. Наблюдават се изразените пикове (spikes) на Pb, Y и Ag, които най-вероятно се дължат на микровключения от друг минерал

d – дълбочинен профил на Cr, Mn, Cu, Ge и Pb. В края на аблационния процес се наблюдава слаб пик на Pb (c10)

Пирит-II е един от най-разпространените минерали в рудните зони и основен концентратор и носител на злато (фиг.VI.3 – а). Характеризира се с високи и постоянни съдържания на елементи-следи, които показват стабилни трендове при аблиране (фиг.VI.3 – b). Появата на пикове (spikes) се дължат най-вероятно на включения от друг минерал (фиг.VI.3 – c, d). За разлика от пирит-I, концентрациите на злато тук са повсеместни и не падат под 1ppm (таблица VI.2). Това до голяма степен се дължи и на високите стойности на арсен (2999-44943ppm, средно 22822ppm), който заедно с медта и оловото е регистриран със съдържания, надвишаващи многократно концентрациите на другите елементи-следи. Съдържанията на всички останали елементи-следи не надвишават 50ppm. Високите стойности на As в пирит-II вероятно улесняват отлагането на злато по модела, предложен от Möller&Kersten (1994), дължащо се на електрохимични реакции, водещи до натрупване му в минерал с полупроводникови свойства. По този начин пирит-II и арсенопиритът от находището се оказват геохимични бариери за транспорта на златото и служат като негов концентратор.

Честото присъствие на голям брой от елементи-следи в пирит-II позволяват генерирането на допълнителна информация като корелации между елементите, форма на присъствие, зоналност в разпределението им и други, която дава както генетична информация, така и практическа насоченост.



Фиг. VI.3. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни профили на избрани елементи-следи от различни аблационни точки в пирит-II от халдата на галерия 1/Обр.№9 и сондаж EORC1014-54,0m.

а – микрофотография на пирит-II и арсенопирит от образец №9 с отбелязани номерата на аблационните точки. С жълт цвят са отразени съдържанията на арсенопирит.

б – типичен дълбочинен профил на най-често срещаните елементи в пирит-II (а08). Наблюдава се една постоянност и плавност в концентрациите на представените елементи без наличие на пикове, което показва, че елементите се срещат предимно като твърд разтвор или наночастици в пиритната решетка

с – дълбочинен профил на Ag, As, Sb, Au, Pb и Bi (а10). Ясно се виждат изразените пикове на Pb, Sb, Bi и Ag, дължащи се най-вероятно на микровключения от друг минерал

д – дълбочинен профил на Mn, Cu, As, Ag, Au и Pb. В началото на аблационния процес се наблюдават пикове на Pb и Cu (d14).

1.1.4. Форма на присъствие на елементи-следи в пирита

Характерните дълбочинни профили на изследваните елементи дават насоки за формата им на присъствие – структурно свързан или под форма на микровключения.

Линиите на дълбочинния профил на определен елемент успоредни с линията на желязото в повечето случаи показват, че той е структурно свързан в решетката на минерала. Появата на пикове в линията на дълбочинния профил говори за нехомогенност в точката на аблация и предполага наличие на микровключения от други минерали, съдържащи този елемент.

Дълбочинните профили не са категорично доказателство и не е редно да се тълкуват еднозначно. При една логична интерпретация на разпределението на елементите е важно да се вземат предвид както геохимичното им поведение с отделните корелационни зависимости между тях, така и детайлна обвързка с геологията и генетичния тип на находището.

Следвайки подхода на Hutson et al. (1995) елементите-следи са разпределени в три групи в зависимост от най-характерната им форма на присъствие в пирита.

Първата група включва елементи-следи, които се срещат предимно като микровключения от други сулфидни минерали (Cu, Zn, Pb и др.).

Втората група са в резултат на хетеровалентно заместване на желязото и сярата в структурата на пирита (As, Au, Mo и др.).

Третата група включва елементи-следи, заместващи изовалентно желязото и сярата (Co, Ni, Te и др.).

- **Елементи следи под форма на микровключения**

Хидротермалният пирит съдържа значителни количества от елементи-примеси и елементи-следи, които могат да бъдат захванати като микровключения или наночастици (NPs – nano-scale mineral particles) особено при находища, образувани при по-ниски температури (Deditius et al., 2011). Микровключенията се отлагат директно от хидротермалните разтвори, като не са изключени и отсмесвания с пирит в резултат на по-късни процеси на охлаждане и разтваряне (Palenik et al., 2004; Deditius et al., 2011).

Структурно-текстурните особености на пирита са основен фактор и имат съществено значение при разпределението на микровключения в него. Според Cook et al. (2009) пирити с дефекти в кристалната решетка, с поръозна морфология, с голям брой пукнатини и деформации, са добра предпоставка за отлагане на по-късни минерали в тях.

Според Mycroft et al. (1995) и Maddox et al. (1998) отлагане на наночастици върху повърхността на пирита може да се осъществи чрез адсорбция. При по-голям брой активни повърхнини в пирита, се увеличава и броят на микровключенията в него. Следователно по-деформираният, напукан и поръозен пирит е и по-добра среда за отлагане на микровключения.

Високите съдържания на **олово, мед и цинк** и в двете генерации на пирита се дължат най-вероятно на микровключения от съдържащите ги минерали фази. Най-често това са добре представените в находището галенит, халкопирит и сфалерит. Наличието на добра корелация между Cu-Zn (фиг. VI.1 – а) в двете генерации пирит най-вероятно се дължи на микровключения от халкопирит и/или сфалерит с „халкопиритова болест“, което би обяснило и непостоянните трендове в профила на Cu при аблиране (фиг. VI.3 – d).

Съдържанията на **сребро, антимон и бисмут** се обясняват с микровключения от галенит и тетраедрит. В пирит-I среброто показва отлична корелация с Pb, Sb и Bi, а в пирит-II – само с Bi. Високите съдържания на сребро се свързват най-често със среброносен галенит, тетраедрит или тенантит (Huston et al, 1995). Среброто може да се включи в галенита под формата на Ag₂S (Рамдор, 1962; Sharp & Buseck, 1993). Липсата на корелация в пирит-II на Ag с Pb и Sb предполага наличието в него на микровключения от самороден Bi. Бисмутът най-вероятно се среща и под формата на включения от Pb-Bi сулфосоли и/или като наночастици от Bi-съдържащ галенит (Huston et al., 1995; Abraitis et al., 2004). Това отчетливо се потвърждава от добре изразената корелация Pb-Bi. Предвид ниските съдържания на антимон в двете генерации на пирита, концентрациите му се свързват основно с микровключения от тетраедрит.

В част от анализите на пирит-I дълбочинните профили на Sb и Pb са постоянни без наличие на пикове, характерни за микровключения. Това в повечето случаи говори за сравнително

равномерното им разпределение в пирита. Имайки предвид големите им йонни радиуси, които не позволяват структурно заместване в решетка на пирита, според Cook et al. (2009) и Zhao et al. (2011) присъствието им се обяснява като резултат от струпване на множество хомогенно разпределени микровключения на съдържащите ги минерали.

Елементи-следи като In (фиг. VI.3 – b), V, Ge (фиг. VI.2 – d), Ga, Y (фиг. VI.2 – c) и други са спорадично регистрирани и в повечето случаи са под границата на откриваемост. Имайки предвид, че ксенотимът и рутилът (установени микроскопски и доказани с микросондов анализ) са едни от най-важните минерали-носители на голям набор от елементи-следи (Zack et al., 2002; Klemme et al., 2005; Luvizotto et al., 2009), присъствието им като наночастици, прихванати от пирит не е изключена.

- **Хетеровалентно заместване в структурата на пирита**

Хетеровалентното заместване се осъществява от йонни или молекулни групи с различен заряд или полярност от тези на желязото и сярата (Abraitis et al., 2004). Според Hutson et al. (1995) елементите, които най-често се включват в решетката на пирита по този начин са As, Tl, Au и може би Mo.

Арсенът е най-разпространеният елемент, включващ се в решетката на пирита в резултат на хетеровалентно заместване (Fleet et al., 1989). Най-честото заместване на арсена е по-схемата $S_2^{2-} \rightarrow AsS^3$, което води до нарушаване на баланса в структурата на пирита. Той се зарежда отрицателно и от n-тип става p-тип полупроводник (Mironov et al., 1981). Силната положителна корелация между Au и As в пирита може да се обясни с механизма на заместване, тъй като AsS^3 анион може да се компенсира от Au^{3+} в кристалната решетка (Abraitis et al., 2004). На същия принцип са възможни замествания и от Tl^{3+} и Mo^{3+} в решетката на минерала (Hutson et al., 1995).

Арсенът играе и много важна роля при концентрацията на злато в пирита. Обикновено високите съдържания на арсен (As-съдържащ пирит) се съпровождат и от високи съдържания на злато. В находище Сребрен съдържанията му в различните генерации се различават съществено. Пирит-II има неколkokратно по-високи стойности на арсена, което води и до по-високи съдържания на злато надхвърлящи 1ppm, докато най-висока концентрация на злато в пирит-I е 0,30ppm. Дълбочинните профили на арсена са с постоянни трендове и се корелират добре с тези на желязото, като не се влияят от пиковете на други елементи, което допълнително потвърждава, че той е по-скоро свързан в решетката на минерала.

Съдейки по дълбочинните профилни линии на **злато** в находище Сребрен, може да се каже, че в повечето случаи присъствието му се определя като структурно свързано. Това се потвърждава от сравнително постоянния характер на разпределение и добрата корелация между Au –As (фиг. VI.3 – c). Въпреки това не липсват и дълбочинни профили, в които ясно се наблюдава непостоянство с добре изразени пикове и рязко повишаване на концентрацията, което говори за нехомогенност в точката на аблация, характерна за микровключения.

Манган, титан и хром са с най-постоянните съдържания и плавни дълбочинни профили и в двете генерации пирит (фиг. VI.2 – b, d), предполагащи структурното включване на тези елементи в решетката на пирита. Такъв механизъм на включване е нетипичен за мангана. Той е основен елемент-примес в сфалерита (Bernardini et al, 2004; Cook et al, 2009a). Тъй като не е установена корелация между Mn и Zn, то най-вероятно съдържанията му не се дължат на микровключения от сфалерит.

Талият и молибденът, които могат да влязат в структурата на пирита в резултат на хетеровалентно заместване, са регистрирани спорадично.

- **Изовалентно заместване в структурата на пирита**

Към тази група се отнасят елементи, които заместват изовалентно Fe или S в структурата на пирита. Това заместване може да се осъществи само от елементи с много близки йонни радиуси, каквито са Co и Ni за желязото и Se и Te за сярата.

И кобалтът, и никелът заместват желязото в пирита по схема $Fe^{2+} \rightarrow Co^{2+}$ или $Fe^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$ (Vaughan&Craig, 1978; Tossell et al., 1981; Abraitis et al., 2004).

В пирит-I дълбочинните профилни линии на двата елемента показват постоянни трендове, характеризиращи структурна свързаност (фиг. VI.2 – b), което се потвърждава и от положителната корелация по между им (таблица VI.3, фиг. VI.1 – g). В пирит-II всички стойности за Ni са под границата на откриваемост, а Co е регистриран в единични анализи.

Отношението между двата елемента, както и общото присъствие на елементи-следи са едни от основните критерии при изясняването на генезиса на пиритите (Brill, 1989). Средната стойност на отношение Co/Ni в пирити от хидротермални находища обикновено е над 1 и под 5 ($1 < \text{Co/Ni} < 5$) (Bralia et al, 1979; Raymond, 1996). Средното отношение Co/Ni за находището е 1,85.

Заместването на S от Se и Te в пирита води до образуване на анионите SeS^{2-} , Se^{2-} , TeS^{2-} и Te^{2-} (Abraiti et al., 2004). Двата елемента са регистрирани единствено в пирит-I и то в единични анализи, което не позволява да се правят интерпретации за тяхната форма на присъствие.

1.2. LA-ICP-MS характеристика на арсенопирит

1.2.1 Честота на присъствие на елементи-следи в арсенопирит

Арсенопиритът от находище Сребрен се наблюдава като хипидиоморфни до идиоморфни кристали, като в повечето случаи е силно натрошен, което е предпоставка за отлагането на други минерали в него. Според честота на присъствие елементите-следи могат да се разпределят в пет групи (таблица VI.5).

Таблица VI.5. Честота на присъствие на елементи-следи в арсенопирит в находище Сребрен

Много често и пълно присъствие (70-100% в анализите)			
Елемент	Минимално съдържание (min), ppm	Максимално съдържание (max), ppm	Средно съдържание (average), ppm
Ti	bdl	460,39	49,45
Mn	14,64	22,85	11,18
Y	bdl	0,65	0,23
Ag	1,90	208,14	39,99
In	0,50	0,97	0,45
Sb	191,88	1143,10	334,75
Au	2,28	10,42	3,82
Pb	62,61	1826,85	362,35
Bi	1,01	77,30	16,14
Често присъствие (40-70%)			
Елемент	Min, ppm	Max, ppm	Average, ppm
Cr	bdl	20,96	5,60
Cu	bdl	4908,29	543,01
Zn	bdl	269,86	38,42
Zr	bdl	1,59	0,22
Рядко присъствие (10-40%)			
Co, Cd, Ta, W, Th, U			
Много рядко присъствие (единични аблационни точки)			
V, Ga, Mo, Pd, Sn, Re			
Без присъствие (под или около границата на откриваемост)			
Ni, Ge, Se, Te, Tl			

1.2.2. Корелационни зависимости на елементи-следи в арсенопирит

Всички изчислени коефициенти на корелация между елементите са статистически доказани и са дадени в таблица VI.6. Не са установени статистически доказани отрицателни такива. Малкия брой наблюдавани корелационни зависимости между елементите се дължи и на малкия брой анализи, които пряко влияят при изчисленията за грешка на коефициента на корелация.

Таблица VI.6. Коефициенти на корелация (R) за арсенопирит в находище Сребрен. Статистически доказаните корелации са повдигнати в текста и са дадени с по-тъмен шрифт.

	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb
Cr	0,07											
Mn	0,83	-0,34										
Co	-0,20	0,20	-0,46									
Ni	-0,10	0,57	-0,20	0,32								
Cu	-0,05	0,27	-0,35	0,71	0,03							
Zn	0,91	0,08	0,67	0,18	0,03	0,08						
As	-0,16	0,39	-0,15	-0,61	0,23	-0,59	-0,37					
Ag	-0,18	0,22	-0,05	0,08	0,26	0,26	-0,25	-0,26				
Sb	0,03	0,36	-0,18	0,54	0,08	0,91	0,09	-0,48	0,46			
Au	0,49	-0,36	0,42	-0,48	-0,48	-0,35	0,34	0,10	-0,60	-0,55		
Pb	0,87	-0,06	0,77	0,05	0,15	-0,15	0,94	-0,28	-0,26	-0,13	0,37	
Bi	-0,27	0,17	-0,46	0,03	0,20	0,31	-0,34	0,17	-0,07	0,06	0,26	-0,35

Първата група елементи включва *манган, титан, цинк и олово*, които корелират много добре помежду си, а именно Mn – Ti (R=0,83), Zn – Ti (R=0,91), Pb – Ti (R=0,87), Pb – Mn (R=0,77), Zn – Mn (R=0,67) и Pb – Zn (R=0,94).

Другата добре корелираща се група елементи е представена от *мед, кобалт и антимон*, съответно Cu – Co (R=0,71) и Cu – Sb (R=0,91). Въпреки високия коефициент на корелация между Co – Sb (R=0,54), на този етап тя не е статистически доказана.

Такива са и част от корелационните зависимости между Au – Ag (R=0,60), Au – Sb (R=0,55), Sb – Ag (R=0,46), които при по-системно анализиране биха били предпоставка за поява както на статистически доказани общи корелации, така и за единични корелационни зависимости.

1.2.3. Форма на присъствие на елементи-следи в арсенопирита

Арсенопиритът е вторият най-разпространен минерал след пирит-II в зоните на орудяване (фиг.VI.4 – а). Въпреки че някои елементи в него са с високи и постоянни съдържания, най-общо минералът може да бъде определен като беден на елементи-следи и елементи-примеси.

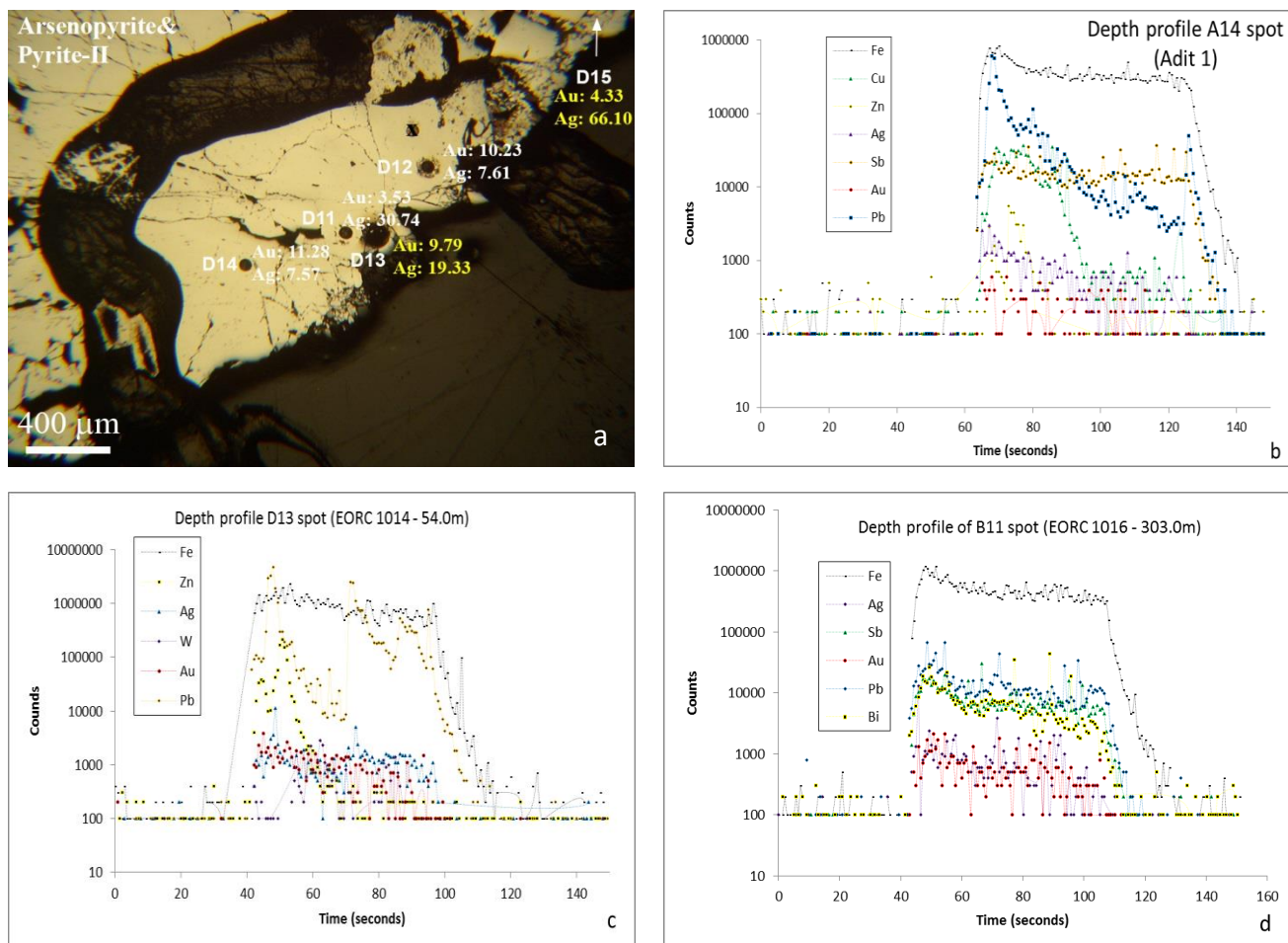
Проведените LA-ICP-MS изследвания констатираха както постоянни и стабилни трендове при аблиране (фиг. VI.4 – d), така и поява на много вариращи пикове, дължащи се най-вероятно на включения от други минерал (фиг.VI.4 – b, c).

Концентрациите на злато и сребро в арсенопирита са повсеместни. Въпреки че според Maddox et al. (1998) арсенопиритът обичайно съдържа по-високи концентрации на злато от пирита, в находище Сребрен тази зависимост не е в сила.

Елементите с най-високи съдържания в арсенопирита са Pb, Ag, Sb, Zn и Cu. Всички останали елементи са в концентрации под 50ppm или под границата на откриваемост.

Съдържанията на *медта* варират в широки граници. Част от аблационните профили са сравнително плавни и гладки, указващи в повечето случаи равномерно му разпределяне като структурно-свързано или под форма на хомогенно разпределени микровключения на съдържащи мед минерали. В единични дълбочинни профили се наблюдават и пикове, индикиращи поява на микровключения от мед с по-големи размери (фиг. VI.4 – b). Подобна тенденция се наблюдава и при *олово, цинк, сребро и антимон* (фиг. VI.4 – b, c, d). Най-логично е те да присъстват в арсенопирита като микровключения от галенит, сфалерит, аргентит и тетраедрит, имайки предвид високите съдържания и за Ag и Sb, и добрата корелация между Sb и Cu. *Бисмутът* показва сравнително плавни трендове (фиг. VI.4 – d), но предвид липсата на корелация с други елементи на този етап е трудно да се предположи формата му на присъствие.

Златото най-вероятно е представено като структурно включено в арсенопирита. съдейки по профилните му линии (фиг. VI.4 – b, c, d). За *мангана* не е характерно структурно-свързване в арсенопирита. Най-вероятната му форма на присъствие е като микровключения от сфалерит. *Индий и итрий* са много често срещани елементи-следи в арсенопирита. Присъствието им се обяснява с наличие на ксенотим и рутил, прихванати като наночастици в арсенопирита, които са минерали носители на голям набор от елементи. Такива случаи са описвани от доста автори (Zack et al, 2002; Klemme et al, 2005; Luvizotto et al, 2009). *Хром, кобалт, тантал, кадмий* са регистрирани спорадично.



Фиг. VI.4. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни профили на избрани елементи-следи от различни абляционни точки в арсенопирит.

a – микрофотография на пирит-II и арсенопирит от сондаж EORC1016-303,0m с отбелязани номерата на абляционните точки (50 μ m). В жълто са представени данните за злато и сребро от арсенопирита.

b – дълбочинен профил на избрани елементи-следи на арсенопиритово зърно (a14). Ясно се наблюдават изразените пикове на Cu, Zn и Pb, дължащи се най-вероятно на микровключения в минерала

c – дълбочинен профил на Zn, Ag, W, Au и Pb, получен при аблиране на точка (d13). Наблюдават се изразените пикове на Pb, Zn и Ag, дължащи се най-вероятно на микровключения от друг минерал

d – типичен дълбочинен профил на арсенопирит без изявени пикове на елементи-следи (b11).

2. Химизъм на пирит от рудопроявление Писани скали

Рудопроявление Писани скали е бедно на сулфидна минерализация. Пиритът е главният и най-широко разпространен минерал, което го прави основния „заподозрян“ концентратор и носител на злато.

От анализираните 48 елемента, в пирита от Писани скали са регистрирани 28.

2.1. Честота на присъствие на елементи-следи

След обобщаване на всички данни са изведени пет групи елементи-следи по честота на присъствие (таблица VI.7).

2.2. Корелационни зависимости на елементи-следи

Получените общи коефициенти на корелация между елементите-следи в пирита са с положителен знак и статистически доказани (таблица VI.8).

Наблюдаваните корелации на *златото* са: – Au-Ag (фиг. VI.1 – c), Au-Cu, Au-Zn, Au-Sb, Au-Ni, Au-Sr и Au-Ti. Най-висок е коефициентът Au-Sb ($R = 0,93$). Не се доказват характерни корелационни взаимоотношения с As. За *среброто* са установени положителни корелации с елементите Sb, Zn,

Cu, Ni, Cr и Ti (фиг.VI.1 – е). *Антимон, мед, цинк, никел, титан и хром* се характеризират с много добра корелация както помежду си, така и с изброените по-горе Au и Ag.

Не се наблюдават корелационни взаимоотношения между елементите *олово, бисмут, арсен, кобалт и манган*. Не се наблюдава и характерната за пирита корелация между Co и Ni.

Таблица VI.7. Честота на присъствие на елементи-следи в пирит от Писани скали

Много често и пълно присъствие (70-100% в анализите)			
Елемент	Минимално съдържание (min), ppm	Максимално съдържание (min), ppm	Средно съдържание (average), ppm
Ti	bdl	51,71	20,64
Cr	bdl	380,3	28,68
Mn	12,29	1352,8	51,32
Co	bdl	729,3	106,1
Ge	bdl	10,01	3,48
As	24,66	5529	820,0
Te	bdl	43,97	13,89
Bi	bdl	45,96	6,42
Често присъствие (40-70%)			
Елемент	Min, ppm	Max, ppm	Average, ppm
Pb	bdl	86,80	5,88
Ag	bdl	72,77	2,38
Cu	bdl	150,5	5,89
Рядко присъствие (10-40%)			
Ni, Au, Sb, Mo, Zr, Zn			
Много рядко присъствие (до 10%)			
V, Ga, Se, Y, Nb, Cd, In, Sn, La, Ce, Th			
Без присъствие (под или около границата на откриваемост)			
Ac, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Re, Pt, Hg, Te и U			

Таблица VI.8. Коефициенти на корелация (R) за пирит от рудопроявление Писани скали. Статистически доказаните корелации са повдигнати в текста и са дадени с по-тъмен шрифт.

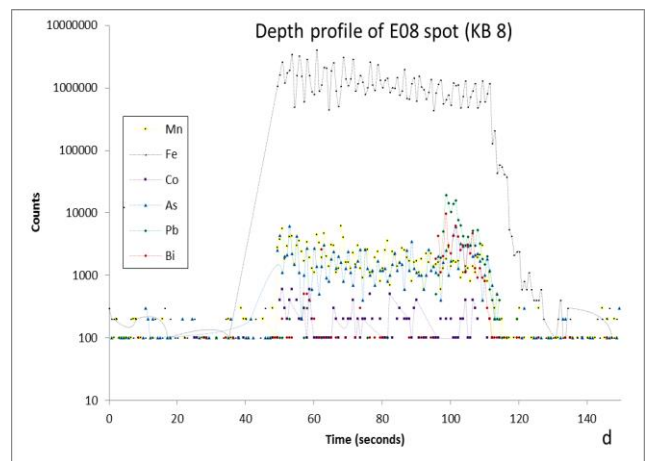
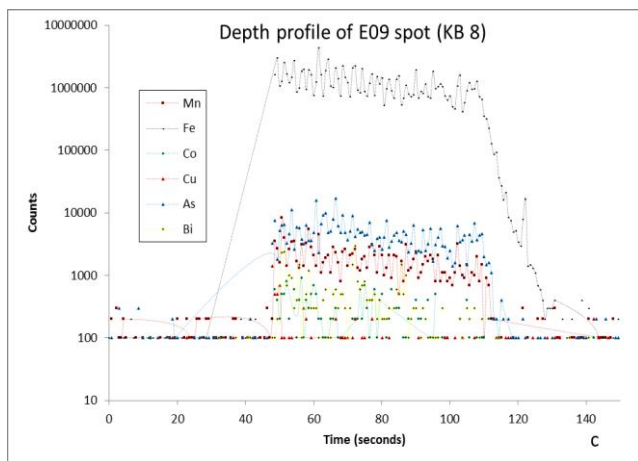
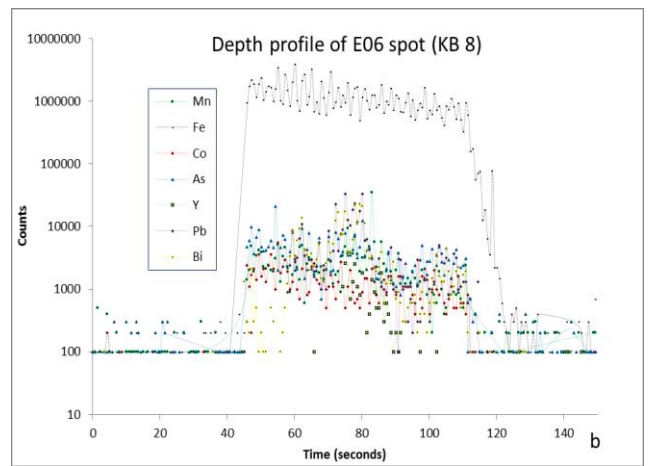
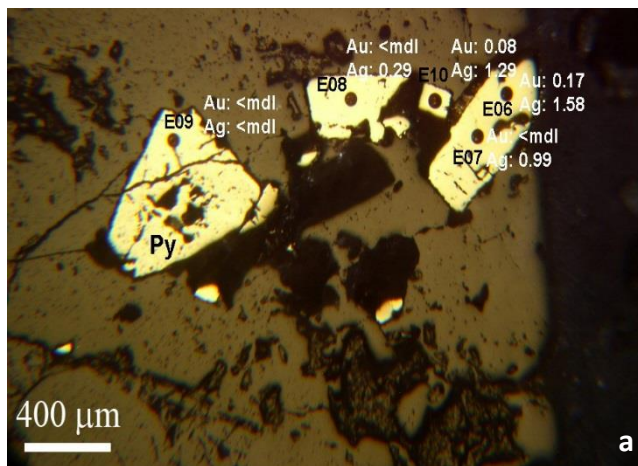
	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Pb
Cr	0,73											
Mn	0,23	0,01										
Co	0,10	-0,04	0,10									
Ni	0,74	0,98	0,09	-0,03								
Cu	0,39	0,67	-0,03	-0,12	0,66							
Zn	0,71	0,98	-0,02	-0,06	0,97	0,73						
As	-0,03	0,11	-0,11	-0,07	0,10	0,01	0,07					
Ag	0,63	0,91	0,00	-0,09	0,90	0,65	0,91	0,14				
Sb	0,73	0,99	0,02	-0,05	0,98	0,68	0,98	0,07	0,92			
Au	0,75	0,92	-0,04	0,02	0,90	0,62	0,90	0,13	0,84	0,93		
Pb	-0,10	0,02	-0,01	-0,10	0,01	0,02	0,04	-0,01	0,23	0,06	0,07	
Bi	0,29	0,12	0,13	0,11	0,11	0,16	0,12	0,00	0,10	0,17	0,34	0,28

2.3. Форма на присъствие на елементи-следи

Получените LA-ICP-MS данни определят пирита като беден и с ниски съдържания на елементи-следи. Голяма част са в съдържания под или близки до границата на откриваемост (таблица VI.7). Въпреки това е характерно и присъствието на Ti, Cr, Mn, Co, Ge, As, Te, Bi и по-рядко Pb, Ag и Cu, които в повечето случаи са с ниски, но постоянни съдържания (таблица VI.7).

Констатирани бяха както постоянни (фиг. VI.5 – с), така и вариращи трендове с поява на резки пикове, дължащи се най-вероятно на включения от други минерали (фиг.VI.5 – b, d).

Дълбочинните профили на *арсена* в голяма част показват постоянни трендове (фиг. VI.5 – с, d). Предвид казаното от Hutson et al., (1995), най-вероятно в повечето случаи той е хетеровалентно свързан в структурата на пирита. Наблюдаването понякога на пикове при аблиране, не изключва възможността той да присъства и като микровключения от арсениопирит.



Фиг. VI.5. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни профили на избрани елементи-следи от различни аблационни точки в пирит от рудопроявление Писани скали.

a – микрофотография на пирит от проба 26315 с отбелязани номерата на аблационните точки (50µm). В ррт са нанесени съдържанията на злато и сребро

b – дълбочинен профил на избрани елементи-следи получен при аблиране в точка e06. Наблюдават се изразените пикове на Mn, Bi и Pb, дължащи се най-вероятно на микровключения от друг минерал

c – типичен дълбочинен профил на пирит (e09) без изявени пикове. Линиите на Mn, Co, Cu, As и Bi са почти плавни без резки трендове дължащи се на микровключения.

d – дълбочинен профил на Mn, Co, As, Pb и Bi, получен при аблиране на пирит в точка (e08) с изразени пикове на Pb и Bi, дължащи се най-вероятно на микровключения от Pb-Bi сулфосол.

Предвид дълбочинните профилни линии на *златото*, може да се каже че основната му форма на присъствие в пирита е като структурно-свързано. Това се потвърждава и от сравнително идентичните съдържания и добрата корелация с по-голяма част от елементите-следи в пирита. Съдържанията на *антимон*, *молибден* и *талий* са много ниски, което прави формата им на присъствие трудна за определяне. И тук *манган*, *титан* и *хром* са елементите с най-постоянните съдържания и плавни дълбочинни профили в пирита (фиг. VI.5), предполагащи структурното включване в решетката му. *Кобалт* и *никел* показват сравнително гладки трендове на разпределение (фиг. VI.5 – b, c, d). Двата елемента са включени изовалентно в структурата на пирита поради близките им йонни радиуси до тези на Fe. *Телурът* най-вероятно замества сярата. *Мед*, *цинк*, *олово* и *бисмут* присъстват в пирита в основната си част като микровключения от съдържащите ги минерални фази. Съдържанията на *сребро* се обвързват най-често с присъствието на микровключения от съдържащи го минерали като галенит, Ag_2S и сулфосоли (Рамдор, 1962; Hutson et al, 1995; Aбрайтис et al., 2004; Zhao et al., 2011). Не са изключва възможността то да присъства в пирита под формата на микровключения от електриум или като наночастици от сулфосоли.

Съдейки по получените резултати могат да се изведат следните прилики и разлики между двете орудявания.

Прави впечатление, че пиритът от Писани скали и пирит-I от Сребрен имат доста сходни съдържания на елементи-следи в тях (таблицы VI.1 и VI.7; фиг. VI.1). Въпреки това единствените добре изразени корелации са Cu – Zn и Ag – Sb (фиг.VI.1 – а, е). Друга характерна прилика между двата пирита са съдържанията на Au, които в случаите, когато са над границата на откриваемост, не надхвърлят 0,50ppm.

По отношение на коефициентите на корелация на златото, пиритът от Писани скали показва по-голямо сходство с пирит-II от Сребрен, като и при двата пирита златото се корелира добре с Cu, Zn и Ti, а в пирита от Писани скали освен тях и с Cr, Ni, Ag и Sb. Това е и основната разлика между пирит-I и пиритът от Писани скали.

Основната разлика между пиритите в двете орудявания е, че в рудопроявление Писани скали липсват отрицателни корелации, които в находище Сребрен са характерни за As. Това се дължи на доста по-ниските му концентрации в рудопроявлението.

VII. ГЕНЕЗИС НА НАХОДИЩЕ СРЕБРЕН И РУДОПРОЯВЛЕНИЕ ПИСАНИ СКАЛИ

1. Обща характеристика на находищата свързани с интрузиви

Орудяванията Сребрен и Писани скали по своите характеристики показват голямо сходство със златните находища, свързани с интрузиви.

Групата на златните орудяванията, свързани с интрузиви, включва различни типове находища, които през последните години се разглеждат като отделен клас на магматично-хидротермалната система (Lang&Baker, 2001). Терминът *свързани с интрузиви златни находища* „intrusion-related gold deposits“ е въведен за пръв път от Thompson et al. (1999). Преди това в геоложката литература подобен тип находища са известни още и като *свързани с интрузиви щокверково-впръснат тип находища* „intrusion-related stockwork-disseminated deposits“ (Sillitoe, 1991), *порфирни златни находища* „porphyry gold deposits“ (Hollister, 1992; Bakke, 1995) и *плутогенни златни находища* „plutonic-related gold deposits“ (Newberry et al., 1988; McCoy et al., 1997). Lang et al. (2000) смятат, че най-подходящ е терминът *свързани с интрузиви златни системи* „intrusion-related gold systems“ (IRGS), защото той отразява тенденция, обща за всички магматични-хидротермални среди при образуването на руди от различни типове, минерални асоциации и пространствена връзка с интрузивния център. Широко използван в геоложката периодика е и терминът *редукционна свързана с интрузиви златна система* „reduced intrusion-related gold systems“ или RIRGS (Thompson et al., 1999; Thompson&Newberry, 2000; Hart&Goldfarb, 2005; Hart, 2007), като синоним на IRGS, за да се подчертае значимостта на понижената степен на окисление в асоцииращите гранитоиди и отделените флуиди.

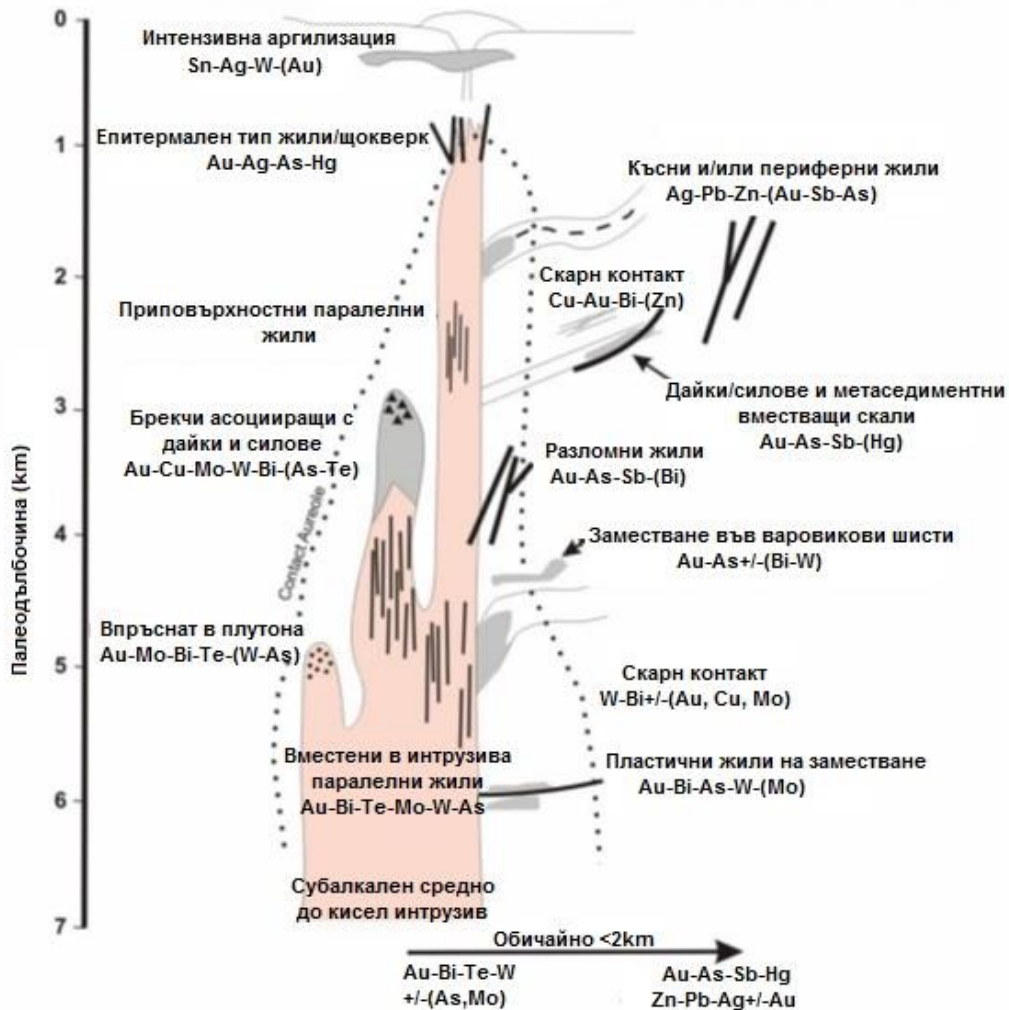
Според съвременната интерпретация и номенклатура на *свързаните с интрузиви златни системи*, към тази група се отнасят находища, формирани в широк температурен диапазон (200-600°C) и налягане (от под 0,5 до над 3kbar), в които минерализацията в повечето случаи е едновременна с интрузива (Sillitoe, 1991; Hollister, 1992; Newberry et al., 1988, 1995; Lang et al., 1997, 2000; McCoy et al. 1997; Thompson et al., 1999; Goldfarb et al., 2000; Newberry, 2000; Lang&Baker, 2001; Pirajno, 2009). Отлагането на злато е възможно както в относително дълбоки (мезотермални), така и при средни дълбочини (обикновено до апикалните или контактните части на гранитния плутон) и приповърхностни (епитермални) условия (фиг.VII.1), стига да има подходящи за рудоотлагане вместиращи скали (Sillitoe, 1991).

Находищата в свързаните с интрузиви златни системи обхващат широк диапазон от типове на минерализация и позиции спрямо интрузивния център. Hart et al. (2000) ги отделят в три категории въз основа на тяхната пространствена връзка с интрузива (фиг.VII.2).

Вместени в интрузива находища „intrusion-hosted deposits“ обхващат златоносни, предимно паралелни и по-рядко щокверков тип жилни находища, които се характеризират с метална асоциация на Au-Bi±Te±As±Mo±W.

Проксималните находища (или разположените по-близо до срединната линия на интрузивното тяло) „proximal deposits“ са разположени във вместиращи скали в непосредствена близост до интрузива и/или леко отстрани от нея, но в рамките на обхвата на по-големия плутон. Най-общо металната асоциация в находищата е от Au-Cu-Bi±W, представена под форма на заместване, брекчиране, прожилковане и впръсната минерализация във вместиращите скали.

Пространствен генетичен модел на свързаните с интрузиви златоносни системи



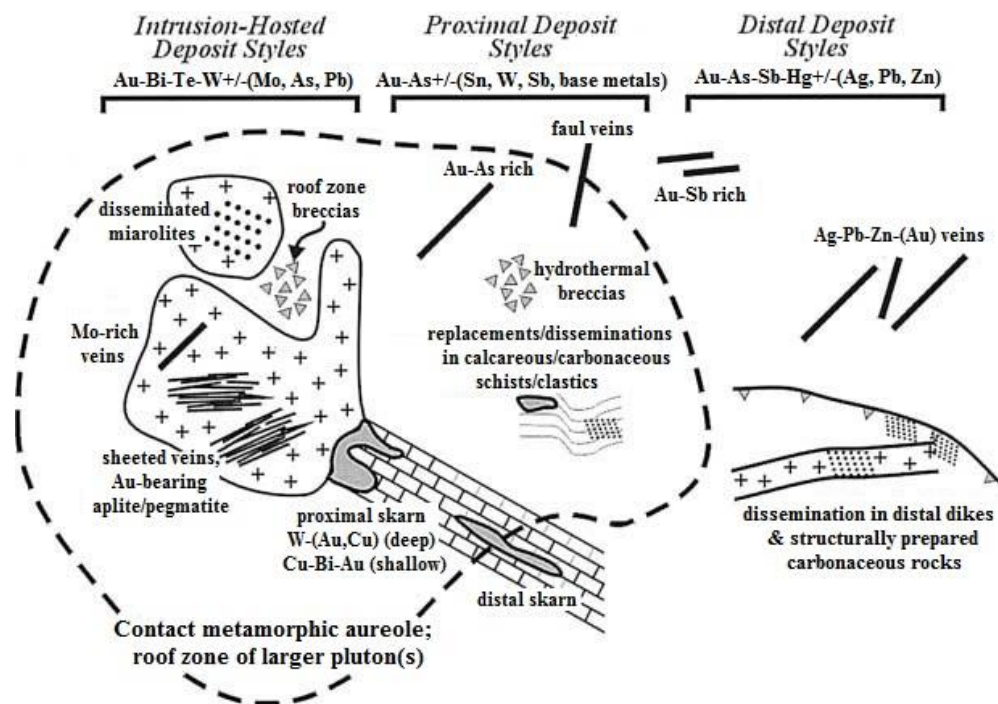
Фиг. VII.1. Схематичен модел на свързаните с интрузиви златни системи по Lang&Baker (2001)

Дисталните находища (периферни) „distal deposits“ са разположени извън външната граница на плутоничното тяло и/или метаморфния ореол. Те са представени от златоносни, мезотермални до епитермални кварц-сулфидни жили, стръмно залягащи, хидротермално брекчирани и набогатени на цветни метали и $Ag \pm Au$ жили. Най-типичната метална асоциация на този тип находища е $Au-As-Sb \pm Hg$.

В световен мащаб повечето находища и райони от такъв тип показват няколко сходни черти, характеризиращи се с:

- генетична връзка с гранитоиди от I – тип (по-рядко S тип) с преход от илменитова към магнетитова серия (т.е от по-редукционен до по-окислителен режим) или субалкални интрузии със среден до кисел състав, които във всички случаи са източник на топлина;
- магматични и/или метеорни флуиди с повишено съдържание на CO_2 и рядко солени хидротермални флуиди;
- минерална асоциация, характеризираща се с вариращо съдържание на Au (обикновено $\leq 1-2g/t$) в комбинация с Bi, W, As, Mo, Te и/или Sb с ниско съдържание на цветни метали, като се наблюдава зоналност в латерална (W-Mo, Sn, Bi, Au, As, Sb, Zn, Pb, Ag) и вертикална посока (Bi нараства, а As и Sb намаляват);
- ниско съдържание на сулфидни минерали (обикновено $< 5 vol\%$) с ограничена рудна минерална асоциация, обикновено включваща минералите пиротин, пирит и арсенопирит;

- сравнително ограничени зони на хидротермална промяна в гранитоидите;
- орудяването е предимно структурно контролирано от жилково-впръснат и/или щокверков тип, привързано към екстензионни структури, зони на срязване и по-рядко във вместващите скали (като могат да се формират и скарни в карбонатните нива);
- привързаност предимно към акреционни терени по фанерозойски конвергентни окрайнини, пространствено асоцииращи с порфирни Мо или Си-Мо минерализации, припокриващи се с Sn-W рудни провинции.



Фиг. VII.2. Схематичен геоложки модел на свързаните с интрузиви златни системи, илюстриращ вариациите в стиловете на минерализация на вместващите в интрузива, проксималните и дисталните находища (Hart et al., 2000; Lang et al., 2000).

2. Флуидни включения в кварц

Изследванията на флуидните включения носят важна информация при извеждането на основните физико-химични параметри на минералообразователния процес.

На база на критериите изведени от Ермаков (1972), Roedder (1984), Shepherd et al., (1985) и Wilkinson (2001) флуидните включения се разделят по генетични типове – първични, псевдоторични и вторични.

Първичните включения са сингенетични, захванати в минерала по време на различни етапи от кристалния им растеж (Ермаков, 1972; Roedder, 1984). Приема се, че техният състав и температура на хомогенизация характеризират рудообразователната система. Типични белези за първичен произход на включенията са: наличието на включение/я в единичен кристал, в който липсват други включения; сравнително големите размери на включението по отношение на кристала; липсата на други включения в обхват пет пъти размера на включението.

Псевдоторичните сингенетични включения се образуват в резултат на затварянето на сингенетични пукнатини по време на кристалния растеж (Ермаков, 1972). Подобно на първичните включения те също дават генетична информация за рудообразователната система.

Вторичните включения са образувани при зарастването на епигенетични пукнатини, запълнени с минералообразователни разтвори, което се осъществява в рамките на продължителен период от време при понижаваща се температура на протичащия в пукнатината флуид, т.е. при анизотермичен режим (Roedder, 1984; Petrov, 1985). Те се разполагат в пукнатини, пресичащи всички зони на растеж на кристала, следващи някаква посока на разпространение. Логично

техният състав дава информация за разтворите от по-късния етап на минералообразуването в хидротермалната система, и се характеризира с по-ниски температури и разреждане на флуидите с метеорни води (Ермаков, 1972; Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985).

2.1. Типове флуидни включения в изследваните орудявания

2.1.1. Находище Сребрен

Под микроскоп в кварца ясно се наблюдава напуканост в няколко посоки, дължаща се най-вероятно на екстензионни и компресионни процеси по време на рудообразуването. Обикновено пукнатините минават през няколко кристала, но често се наблюдава и напуканост само в единични кристали. Това е доказателство за ранни минерализационни процеси. Често при наблюдение на два съседни интензивно напукани кварцови кристала, в единия пукнатините не стигат до края на кристала, а в другия стигат, но не преминават в съседния. Това говори за минерализационна напуканост в рамките на точно определен етап по време на образуване на кристала. В кварцовите зърна се наблюдават и серии от по-късни успоредни пукнатини, които не са по цялото зърно. Следователно напрежението наложено върху тях, не е много силно.

Във всички изследвани препарати кварцът, съдържащ флуидните включения, е в тясна парагенеза със сулфидни минерали (най-често пирит II, по-рядко арсенопирит, галенит, сфалерит). Общоприето правило е, че щом първичните включения са вместени в неруден минерал, показващ ясна пространствена връзка с рудни минерали, то тези включения са представителни и носят информация за рудообразуващия разтвор. Много характерен е и обратният случай, когато дребни зърна от рудния минерал се срещат в нерудния. От тези два случая в находище Сребрен е представен най-вече първият.

Наблюдавани са първични, псевдовторични и вторични флуидни включения.

- ***Първични двуфазови флуидни включения***

В находище Сребрен те се определят като *секториални, индукционни и интракристални*.

Секториалните включения се наблюдават във всички изследвани образци (Фиг.VII.3 – а). Присъствието им определя първичния млечно-бял цвят на кристалите (Осинский, 1968; Леммлейн, 1973; Григориев и Жабин, 1975). Размерите им варират, като преобладаващата част са под 10µm, а единични са с размери до 30 µm. Отношенията течност-газ са доста сходни, като газовите фази заемат от 20 до 40 % от обема включенията. В повечето случаи са разположени в големи количества на единица площ. Наблюдава се тенденция при увеличаване на големината на включенията да намалява количеството им.

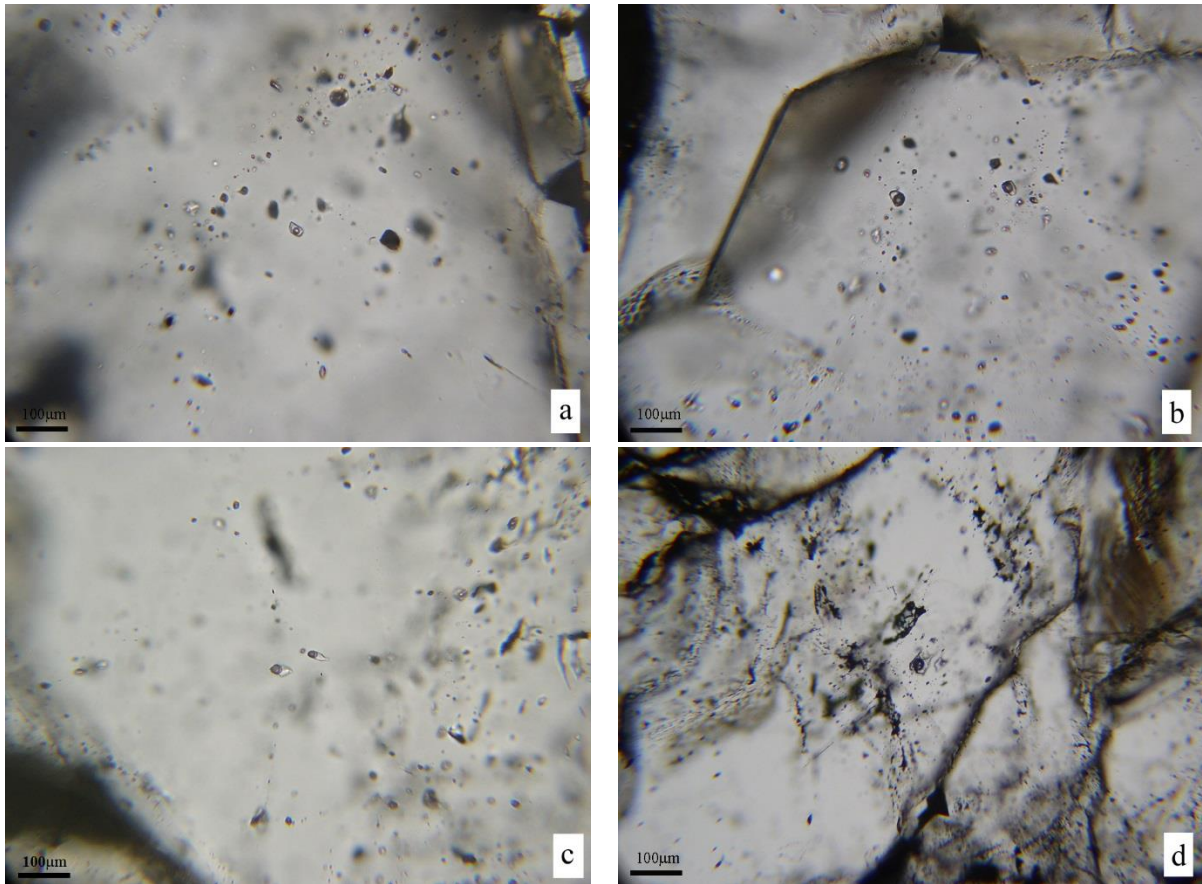
Индукционните включения са единични, добре обособени и остенени (Фиг.VII.3 – б). Разположени са в пространствата между зърната в кварцовите агрегати – междузърнови включения (Roedder, 1994; Petrov, 2000). Формата и големината им се определят от наличното празно междузърново пространство. Поради пълно вътрешно отражение на стените на включенията, микроскопското им изследване практически е невъзможно. Те са и физически неустойчиви и при увеличаване на температурата при лабораторни условия се разрушават и разгерметизират.

Интракристални включения се наблюдават рядко. Характерен белег за тях е наличието на единично включение в кристал. Обикновено са със заоблени форми и размери до 10µm.

- ***Псевдовторични двуфазови флуидни включения***

Те се приемат за субсингенетични и не характеризират самия момент на образуването на минерала, а проявите на по-късни процеси. Наблюдават се като групи от множество включения, захванати при запълване на субсингенетични пукнатини по време на растежа на кварца.

Двуфазовите псевдовторични включения са съставени от течна и газова фаза. Голяма част от този тип включения в находище Сребрен са с относително еднакво газово съдържание (20-30%), което е доказателство, че зарастването и разчленяването на съответната пукнатина е станало в изотермични условия (фиг. VII.3 – d). Тъй като съставът на всяко включение съответства на средния състав на внедрения в пукнатината разтвор, следва че то е подходящо за изследване.



Фиг. VII.3. Микрофотографии на флуидни включения в кварц от находище Сребрен: **a)** първични секториални включения в кварц; **b)** индукционни междузърнови включения; **c)** вторични едно- и двуфазови включения; **d)** първични и псевдоторични включения;

- **Вторични едно- и двуфазови флуидни включения**

Те са със силно издължена форма, сплескан газов мехур и малки размери. В повечето случаи са в група с други включения, разпределени по определени пукнатинни направления (фиг. VII.3 – c). Не са наблюдавани дъщерни фази във включенията.

Преобладават двуфазовите, като в повечето случаи течната фаза е в по-голямо количество от газовата, т.е. по класификацията на Ермаков (1972) се отнасят към газово-течните включения.

Еднофазовите вторични включения са рядко срещани в находището. Те се определят като аномални, съдържащи само течна фаза. Образуват се при бавно анизотермично зарастване на пукнатини в условия на постепенно понижаване на температурата.

2.1.2. Рудопроявление Писани скали

Кварцът тук е доста по-беден на флуидни включения в сравнение с находище Сребрен. Самите включения са с малки размери, което в комбинация с мътен кварц, който изисква и направата на по-тънки пластини, усложнява доста процеса на анализирането им.

- **Първични двуфазови флуидни включения**

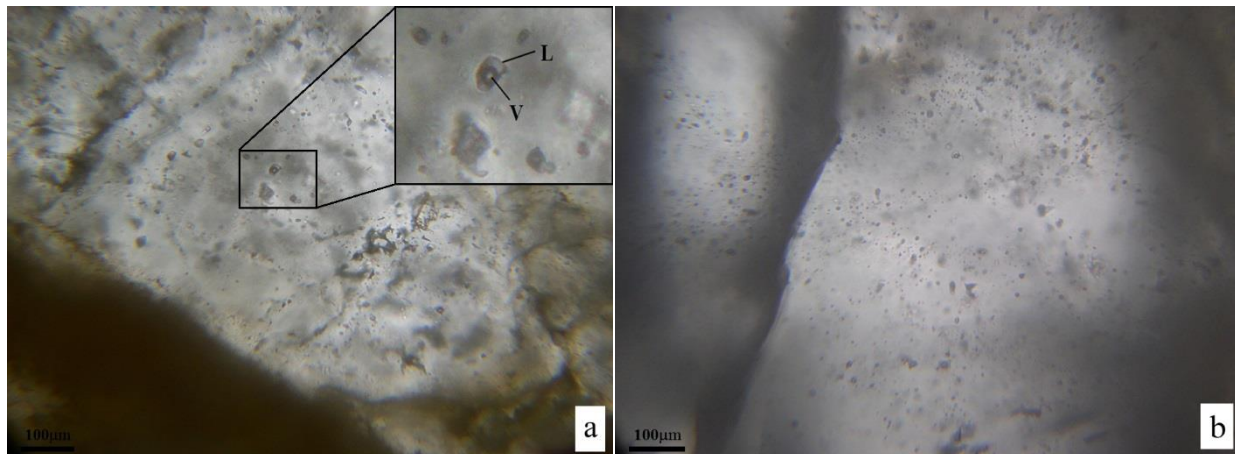
Първичните включения са секториални и са развити по зони на нарастване на кварцовите кристали. Размерите им варират, като най-големите достигат 30µm. Обикновено са заоблени, но се наблюдават и единични с неправилна форма (фиг.VII.4 – a).

- **Псевдоторични двуфазови флуидни включения**

Те са по-широко представени от първичните. Наблюдават се като малки групи. Съставени са от течна и газова фаза (фиг. VII.4 – a). Газовото съдържане е относително еднакво и не надхвърля 30%, което е доказателство за изотермични условия на образуване. Следователно те са подходящи за анализиране.

- **Вторични едно- и двуфазови** флуидни включения

Те са много дребни, сферични, еднофазови течни и по-често двуфазови газово-течни, развити по епигенетични пукнатини (фиг. VII.4 – b). В повечето случаи се срещат в група с други включения, разположени по определени направления. Специфичният им механизъм на формиране ги прави практически непригодни за оценка на температурата на образуване на минерала по метода на хомогенизацията (Roedder, 1984).



Фиг. VII.4. Микрофотографии на флуидни включения в кварц от рудопроявление Писани скали: **a)** първични секториални и псевдвторични включения в кварц, на по-голямото увеличение е детайлизирано едно от по-големите включения (V – газовата фаза, L – разтвор); **b)** вторични едно- и двуфазови включения

2.2. Микротермометрия

Микротермометричните изследвания дават важна информация за параметрите на рудообразуването като температура и соленост на разтворите.

Анализирани са флуидни включения и от двете орудявания, отговарящи на критериите за първичен и псевдвторичен произход.

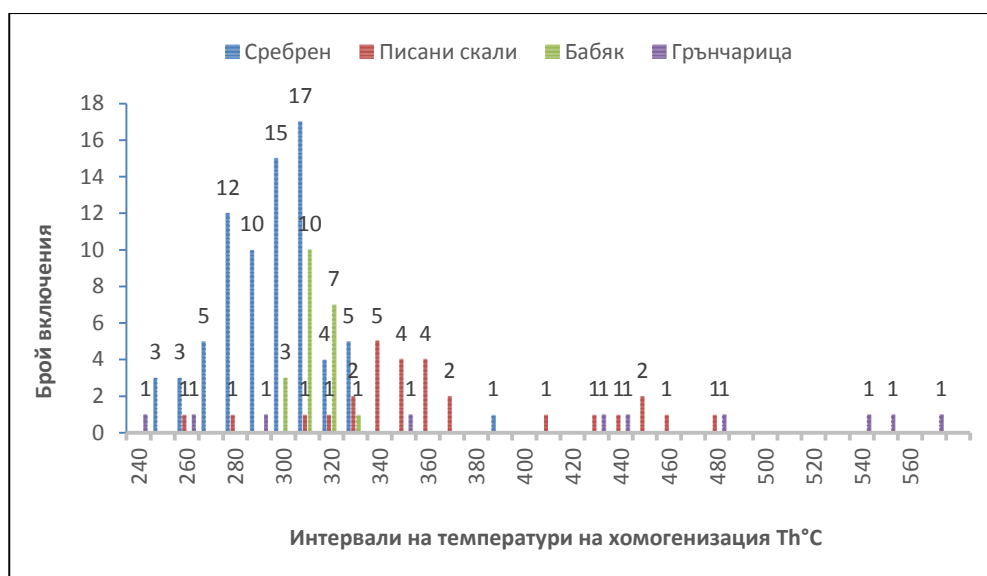
2.2.1. Температура на хомогенизация

В резултат на извършените измервания на температурата на хомогенизация (Th) на 75 флуидни включения от кварц в **находище Сребрен** се установява, че те се хомогенизират в широк температурен интервал от 381 до 240°C. Най-често Th са в интервала 310-270°C, с максимуми в между 310-290°C (фиг. VII.5).

В **рудопроявление Писани скали** са измерени Th на 28 първични и псевдвторични флуидни включения. Температурите на хомогенизация са в интервала – 260-480°C с максимуми в областта 310-370°C и 430-460°C, като само с единични измервания са регистрирани температури над 460°C и под 310 °C (фиг. VII. 5).

За по детайлна обвързка и интерпретация на генезиса са направени изследвания и на флуидни включения в кварц от **находищата Бабяк и Грънчарица**, които са в близост до изследваните орудявания (фиг. VII. 5). Температури на хомогенизация за Бабяк са 299-321°C, а за Грънчарица – в границите 236-538°C, които са сходни с данните на Димитров (1981).

В зависимост от отдалечеността от интрузиите, свързаните с тях находища имат широк температурен интервал на формиране от 200 до 600°C (Lang&Baker, 2001) и вариращ спектър от полиметална минерализация освен злато. Най-вероятно двете изследвани орудявания Сребрен и Писани скали и находищата Бабяк и Грънчарица са част от една голяма система свързани с интрузивни находища, но разположени на различно отстояние от центъра ѝ. Получените резултати за Th и от четирите изследвани орудявания попадат в температурния интервал, посочен от Lang&Baker, (2001) за свързаните с интрузивни находища.

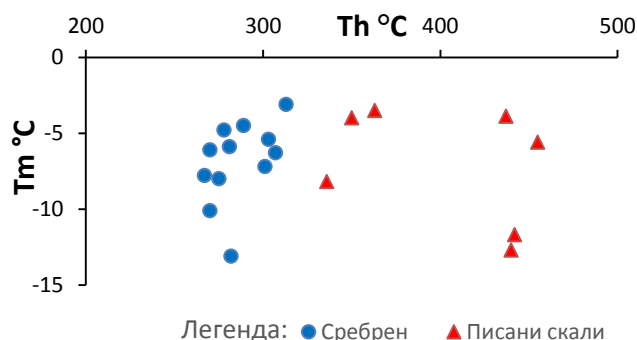


Фиг. VII.5. Хистограма на температурите на хомогенизация на флуидни включения в кварц от различни орудявания в Западни Родопи

2.2.2. Криометрични изследвания

По-голяма част от флуидни включения от **находище Сребрен**, за които е измерена температура на хомогенизация, са подложени и на криометрични изследвания. Отчетените температури на топене на леда в интервала от -13.1°C до -3.1°C (фиг. VII.6) отговарят на соленост на флуида съответно от 16.89 до 5.11 wt% NaCl eqv, определени по ревизираното уравнение на Bodnar (1993).

За **рудопроявление Писани скали** са наблюдавани температури на топене на последния кристал лед (T_m) в интервала от -12.7°C до -3.5°C (фиг. VII.6), отговарящи на соленост съответно от 16.62 до 5.71 wt% NaCl eqv.



Фиг. VII.6. Диаграма на температурата на хомогенизация спрямо температурата на топене на леда от Сребрен и Писани скали

Установените стойности за солеността говорят за относително разреждени хидротермални разтвори, характерни за свързаните с интрузивни златни системи, където солеността обикновено е <20 wt% NaCl eqv (Lang&Baker, 2001; Wilkinson, 2001). В същата рамка попадат и близките в района находища. Температурата на топене на леда в находище Бабяк е от -3 до -2°C (отговарящи на соленост от 4.96 до 3.39 wt% NaCl eqv), а в находище Грънчарица е -11.3°C (отговаряща на соленост съответно 15.27 wt% NaCl eqv).

3. Стабилни изотопи на сярата

Чрез изследване на стабилните изотопи на сярата се получават данни за произхода на сулфидните минерали (Seal, 2006). Обикновено се определя $\delta^{34}\text{S}$ като отношение на $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. В различни геоложки резервоари то варира в границите от $+120\text{‰}$ до -65‰ (Hoefs, 2009).

В находище Сребрен и рудопроявление Писани скали са изследвани стабилните изотопи на сярата в пирит. Следвайки идеята за по-детайлна генетична обвързка, са анализирани пиритни проби и от находищата Бабяк и Грънчарица (таблица VII.1).

Таблица VII.1. Стабилни изотопи на сяра от пирит от различни орудявания в Западни Родопи

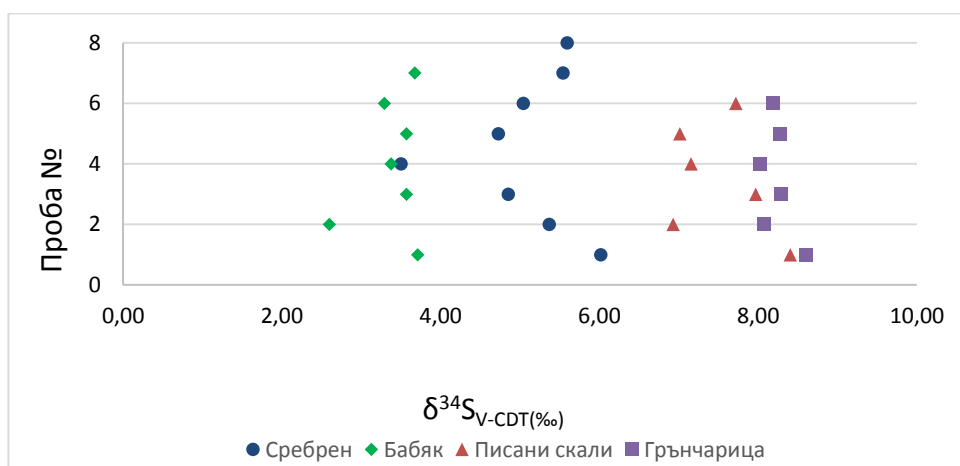
Проба №	Обект/ сондаж/ метър на опробване	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}(\text{‰})$	Обект/ сондаж/ метър на опробване	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}(\text{‰})$
1	Сребрен 612/111.4m	6,02	Бабяк 1201/20.30m	3,71
2	Сребрен 613/64.3m	5,37	Бабяк 1201/44.50m	2,60
3	Сребрен 1014/54.4m	4,85	Бабяк 1201/86.20m	3,57
4	Сребрен 1015/66.1m	3,50	Бабяк 1201/90.10m	3,38
5	Сребрен 1016/189.4m	4,73	Бабяк 1202/55.60m	3,57
6	Сребрен 1016/303.0m	5,05	Бабяк 1202/66.80m	3,29
7	Сребрен №17 Трав. 1	5,54	Бабяк 1202/72.40m	3,68
8	Сребрен №15 Трав. 1	5,60		
	Средно	5,08	Средно	3,40
Проба №	Обект/ проба	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}(\text{‰})$	Обект/ сондаж/ метър на опробване	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}(\text{‰})$
1	Писани скали KB 25968	8,41	Грънчарица 401/164.5m	8,61
2	Писани скали KB 26084	6,93	Грънчарица 402/42.2m	8,07
3	Писани скали KB 26088	7,97	Грънчарица 402/67.5m	8,30
4	Писани скали KB 26090	7,16	Грънчарица 407/126.7m	8,02
5	Писани скали KB 26302	7,01	Грънчарица 407/135.8m	8,27
6	Писани скали KB 26586	7,72	Грънчарица 407/160.3m	8,18
	Средно	7,53	Средно	8,24

Сумарният интервал на дисперсия на $\delta^{34}\text{S}$ в четирите орудявания варира от 2.60‰ до 8.61‰ със средни стойности съответно: Сребрен – 5.08‰, Писани скали – 7.53‰, Бабяк – 3.40‰ и Грънчарица – 8.24‰. Не са регистрирани отрицателни стойности на $\delta^{34}\text{S}$ (таблица VII.1).

Изотопните съдържания на сярата в хидротермалните минерали зависят както от стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ в източника на хидротермалните разтвори, така и от физико-химичните условия, при които от тези разтвори са се отложили сяра съдържащите минерали (Ohmoto, 1972; Ohmoto&Rye, 1979; Ohmoto&Goldhaber, 1997).

Резултатите показват ниски положителни стойности и малка дисперсия на $\delta^{34}\text{S}$ – 3.50-6.02‰ – находище Сребрен, 6.93-8.41‰ – рудопроявление Писани скали, 2.60-3.71‰ – находище Бабяк и 8.02-8.61‰ – находище Грънчарица (фиг. VII.7). Липсата на широка дисперсия на $\delta^{34}\text{S}$ говори за относително хомогенен източник на флуидите и в четирите орудявания.

Според Ohmoto&Rye (1979), Ohmoto (1986) и Seal (2006) получените резултати са характерни за жилни и метасоматични орудявания с магматичен произход на флуидите и за по-голямо съдържание на H_2S , отколкото е съдържанието на металите в тях.



Фиг. VII.7. Диаграма със стойностите на $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ в промили (‰) от четирите орудявания в Западни Родопи

4. Обобщаване на резултатите и генетична интерпретация на рудообразователния процес

4.1. Сравнителна характеристика между свързаните с интрузиви златни системи, находище Сребрен и рудопроявление Писани скали

Натрупаните през последните години данни за златни находища свързани с интрузиви, позволява те да бъдат детайлно отделяни в зависимост от пространствената им връзка спрямо интрузивното тяло. Поради аналогичната геоложка обстановка и в известна степен минерален състав, разграничаването им има важно значение при извеждането на съответните модели на развитие на хидротермалната система и последваща експлоатация. Характерните признаци на този тип системи изследвани орудявания са дадени в таблица VII.2.

Таблица. VII.2. Характерни черти на златоносни системи, свързани с интрузиви (IRGS) по Hart (2007) и съответните характеристики на находище Сребрен и рудопроявление Писани скали

Основни признаци	IRGS	Находище Сребрен	Рудопроявление Писани скали
Тектонско положение	Слаба постколизионна екстензия в удебелена кора	Постколизионна екстензия в удебелена кора	Постколизионна екстензия в удебелена кора
Магматизъм	Предимно I тип гранити, метаалуминиеви, илменитова серия	I тип гранити	I тип гранити
Форма на находищата	Структурно контролирано	Структурно контролирано	Структурно контролирано
Хидротермални промени	Предимно кварц-серицит±пирит±карбонат	Кварц-серицит-пирит±карбонат	Кварц-серицит±пирит
Минерализация	Au с ниско съдържание на сулфиди и сулфосоли	Au-Ag с невисоко съдържание на Pb, Zn, Cu и сулфосоли	Au с ниско съдържание на сулфиди и сулфосоли
Текстури на рудите	Жили, паралелни жили, щокверк, брекчи, прожилки, впръснато	Жили, прожилки, впръснато, рядко брекчи и щокверк	Жили, прожилки, впръснато, рядко паралелни жили и брекчиране
Температура на образуване	200-600 °C	240-381°C	260-480°C
Соленост	<20 wt% NaCl екв	5.11-16.89wt% NaCl екв	5.71-16.62wt% NaCl екв
Източник на флуиди	Магматичен, метеорен	Основно магматичен	Основно магматичен
Матална асоциация	Au±Bi, As, Te, W, Mo, Sb	Au-Ag±W, Pb, Zn, Cu	Au-Bi±Te±Ag±Cu±U

Проведените комплексни изследвания на двете орудявания показват, че са налице редица признаци, по-които да бъдат разграничени по типове на минерализация. Най-общо рудопроявление Писани скали може да се отнесе към **вместените в интрузива находища**, докато находище Сребрен е типичен пример за **дистален (периферен) тип находище** в обхвата на свързаните с интрузиви златоносни системи.

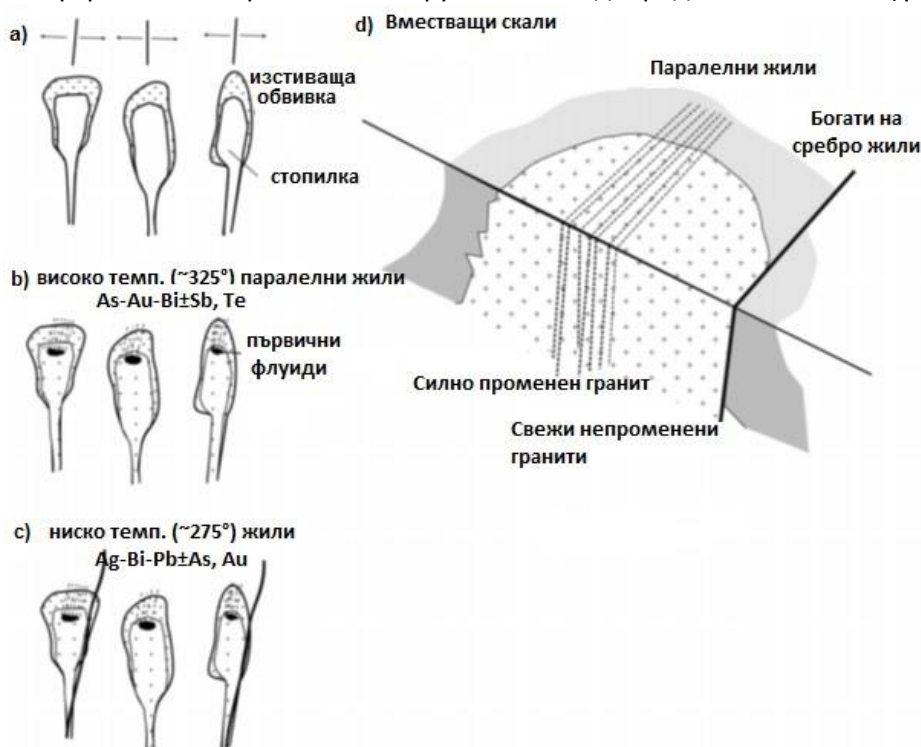
Рудопроявление Писани скали е вместено в гранитите на Западнородопския батолит и се характеризира със структурен контрол. Основният тип хидротермалната промяна в рудопроявлението е от кварц-серицитов тип, като рядко се наблюдава по-плотно разпространение. Рудната минерализация е представена главно от пирит, който не надвишава 5 vol%. Златото корелира изключително с бисмута и в по-малка степен с други елементи като Te, Cu, Zn, което е характерно за повечето находища от този тип. Рудата е предимно впръсната и под форма на жили и тънки прожилки. Температурата на хомогенизация на флуидните включения е в интервала 260-480°C, което като се има предвид пространственото положение на рудопроявлението в системата е напълно логично, тъй като то се намира най-близо до интрузивното тяло. Изотопните данни получени от сярата, отреждат на флуидите в находището основно магматичен произход.

Находище Сребрен също е вместено в гранити, в непосредствена близост на контакта с метаморфната рамка. Хидротермалната промяна на скалите е също кварц-серицит тип, като

минералната асоциация е представена от кварц-серицит-пирит (QSP или phyllic alteration). За разлика от Писани скали тук присъствието на пирита е повсеместно, като в отделни участъци на находището се наблюдава и слабо присъствие на карбонат. Предвид по-периферното си разположение сулфидната минерализация освен от пирит е представена и от минерали на As, Pb, Zn, Ag и Cu, достигащи на места до над 20 vol%. За разлика от Писани скали, където съдържанията на Ag са незначителни, в находище Сребрен те надвишават неколkokратно съдържанията на златото. Основните рудни текстури са от жилково-впръснат тип и по-рядко брекчиране и паралелни жили. Типоморфно за находището е голямо изобилие от флуидни включения в кварца, които показват температури на хомогенизация в интервала 240-381°C и характеризират напълно пространственото му положение. Изотопите на сярата показват предимно магматичен произход на флуидите.

4.2. Генетична интерпретация на рудообразователния процес в Сребренската прогнозна площ

Повечето свързани с интрузиви златоносни системи са формирани на дълбочина около $6 \pm 1 \text{ km}$ (фиг.VII.1). Интензивната метаморфоза, причинена от колизията на Африканската и Евроазиатската континентални плочи в края на късната креда, довежда до значителното удебеляване на земната кора в Западни Родопи. Това от своя страна рефлектира върху магматична дейност в дълбочина, като последващите екстензионни движения водят до внедряването на гранитни интрузии. В резултат настъпва значително издигане на района и по-интензивни денудационни процеси. Те пък предизвикват бързото изтъняване на метаморфната обвивка и изстиването и оформянето на гранитната интрузия на Западнородопския батолит (фиг. VII.8 – а).

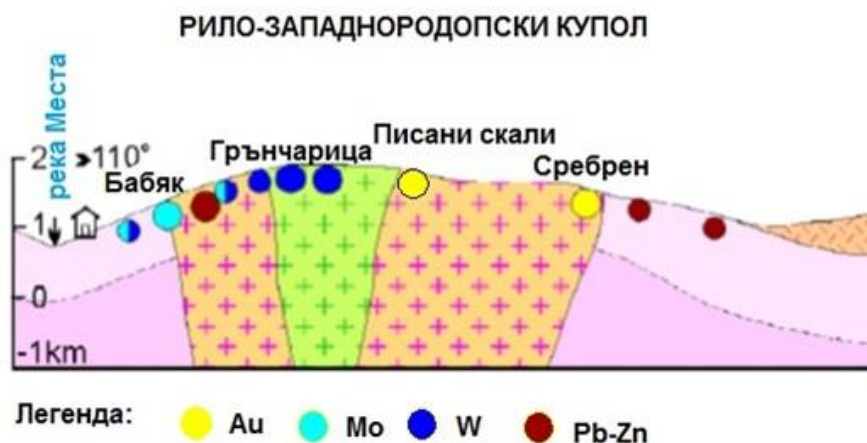


Фиг. VII.8. Схематичен модел на развитие на минералообразователни процеси в Западни Родопи, по подобие на модела на Marsh et al., (2003) за рудопроявление Clear Creek, Златен пояс Тинтина, Канада. а) внедряване на магма в зони на екстензия при $\sim 2 \text{ kbar}$ (5-7 км дълбочина). Изстиващата магма формира обвивка и границите на интрузивното тяло; б) продължаващи екстензионни процеси формират паралелни пукнатини по апикалните части. Пукнатините намалят налягането в топилката, предизвикват отсмесване на флуида и формиране на първоначалните рудоносни флуиди. Стопилката се внедрява в зоните на екстензия и образува аплитови и пегматитови дайки. Флуидите запълват и минерализират паралелните пукнатини с високо-температурни (350-300°C) богати на злато жили; в) ниско-температурни (300-250°C) богати на сребро по-късно минерализирани структури; д) обобщен схематичен модел на целия процес;

Тъй като апикалните части на този батолит са подложени на по-бърза денудация, то и температурата на изстиване в тях е по-рязка. Това води до напукване в апикалните части, като в по-високите нива освен линейно ориентиране се наблюдава и щокверков тип напуканост в

различни посоки (фиг. VII.8 – b). Характерно за пукнатините е, че в дълбочина те стават все по-малки и изчезват в определен момент. След кристализацията на главните скалообразуващи минерали, диференцираните преди това постмагматични флуиди, генерирани от самата интрузия, започват да циркулират по пукнатините, където в зависимост от температурата и налягането отлагат съответните елементи (фиг. VII.8 – b, c). Вследствие на това се формират различни хидротермални зони на полиметални и благородни орудявания (фиг. VII.8 – d). Най-вероятно генезисът на повечето орудявания в района (включително и на Сребрен, Писани скали, Бабяк и Грънчарица) е именно такъв.

Първоначално започва отлагането на високо температурната шеелитовата минерализация в находище Грънчарица. Образоването на шеелит изисква богати на CaO и WO₃ флуиди, което предполага наред с високата температура, и висок кислороден потенциал. След образуването на кислородните минерали, водещи до рязкото намаляване на O₂, започва H₂S етап. През този етап най-вероятно последователно се отлагат минерализациите в рудопроявление Писани скали (Au-Bi±Te±W), находище Бабяк (Au-Ag-Mo±W) и находище Сребрен (Ag-Au±Pb±Zn) (фиг. VII.9).



Фиг. VII.9. Схематичен геоложки разрез с разположение на основните изследвани орудявания в района на Западни Родопи по Георгиев и др. (2007).

Тази последователност на образуването им се потвърждава и от измерените температури на хомогенизация на флуидните включения и хидротермалните промени, наблюдавани във всяко едно от тях, а именно: Грънчарица – грайзенов (по-високо температурен) тип хидротермално променени скали (Димитров, 1981), докато Писани скали, Бабяк и Сребрен са представени от кварц-серицитов тип промяна, по-известна в западната литература като QSP (кварц-серицит-пирит или „phyllitic alteration“).

Връзката между четирите орудявания се допълва и от получените резултати за изотопите на сярата, които говорят за основно магматичен източник на флуидите (фиг. VII.7), като не се изключва ролята на метеорните и метаморфните флуиди за някои от тях (Сребрен, Бабяк).

Съдейки по всички получени резултати първи от H₂S етап, веднага след края на рудоотлагането в находище Грънчарица, се образува рудопроявление Писани скали. То е типичен представител на *вместени в интрузива находища* със своята основна Au-Bi минерализация, изключително ниско съдържание на сулфиди (<1% за рудопроявлението) и орудяване представено от плоски и субпаралелни жили. Въпреки слабата си геоложка изученост за момента то показва много сходни характеристики със световно известните находища като Dublin Gulch (Malooof et al., 2001) и Fort Knox (Bakke, 1995).

На по-късен етап се образува находище Бабяк. Въпреки установените не много високи температури на хомогенизация на флуидните включения, но предвид минералната асоциация, представена основно от Mo-Ag-Au и типа на орудяването – кварцови жили, най-вероятното му място в схематичния геоложки модел на свързаните с интрузиви златни системи (фиг. VII.2) е отново при *вместени в интрузива находища* в непосредствена близост до т.н. *проксимални находища*.

Последен в целия схематичен модел на минералообразуване от разглежданите орудявания е находище Сребрен. Минералната му асоциация от Ag-As-Au±Pb,Zn и най-ниските измерени

температури на хомогенизация, разположението му в приконтактните части на Западнородопския батолит с метаморфната рамка, го отнасят към *дисталните (периферните) находища*. Световно известно находище от този тип е Keno Hill, Аляска (Lynch et al., 1990).

На този етап от работата генетичната обвързаност между разглежданите орудявания в Сребренската прогнозна площ изглежда логична и сравнима със световни такива. Наличието на разнородни минерализации на относително неголямо разстояние, полегати разломни структури, като Бабешко-Грашевска зона на срязване, са все черти, които много наподобяват на известния в Аляска Тинтина пояс (Thompson et al., 1999; Thompson&Newberry, 2000; Lang et al., 2000).

ИЗВОДИ

В резултат на извършените изследвания върху двете орудявания резултатите могат да бъдат систематизирани по следния начин:

Хидротермално променени скали

Направените характеристики на хидротермално променените скали в двете орудявания ги определят като *кварц-серицитов тип метасоматити* (по Жариков и Омеляненко, 1978).

На база на проведени изследвания в находище Сребрен са отделени следните зони на метасоматична зоналност, представлящи последователността в процесите на изменение: непроменен гранит – външна слабо променена хлорит-серицитова зона – междинна кварц-серицитова зона – вътрешна интензивно променена кварц-мусковитова зона.

В рудопроявление Писани скали са отделени същите зони на хидротермална промяна. В сравнение с находище Сребрен вътрешната кварц-мусковитова зона е по-слабо развита. Обилната хематитизация тук, представена главно в междинните участъци на зоните на хидротермална промяна, се дължи най-вероятно на супергенни изменения на финно впръснатия пирит.

Орудяване

Находище Сребрен

Морфологията на рудните тела в находище Сребрен са от жилково-впръснат тип. Най-характерните текстури са: **първични** - впръслечна, гнездова, жилкова и текстури на пресичане, брекчиева, петниста, ивичеста, масивна и друзовидна; **вторични** - скелетна, землеста, кавернозна, коломорфна и рядко корозионни микротекстури.

Характерни структури са зърнестите и корозионните: алотриоморфнозърнеста, хипидиоморфнозърнеста, идиоморфнозърнеста, корозионна, реликтова, графична, емулсионна и структури на заместване.

Отделени са три етапа на минералообразуване: предруден, руден и супергенен. В **хидротермалния руден етап** се отлагат минералите, които представляват икономически интерес в находището. В него са отделени три стадия.

Кварц-шеелитовият стадий е сравнително добре проявен. В него са отложени шеелит, пирит, най-ранното злато, рядки зърна от рутил, ксенотим и хематит, и кварц като неруден минерал.

Пирит-арсенопиритовият стадий е най-масово отложеният стадий и е основен носител на златно-сребърните орудявания. Главни минерали в него са пирит и арсенопирит, и кварц като неруден минерал.

В *сфалерит-галенитовия стадий* са отложени минералите пирит, сфалерит, галенит, Au-Ag фази, халкопирит, тетраедрит-тенантит, аргентит-акантит, джалпаит, косалит, шадлунит.

Рудопроявление Писани скали

Характерни текстури са: от **първичните** – впръслечната, гнездовата и жилкова, а от **вторичните** – землеста, кавернозна, скелетна и корозионна.

Сред първичните *структури* на рудите преобладават зърнестите и корозионните - алотриоморфнозърнестата, хипидиоморфнозърнестата, идиоморфнозърнестата и структури на заместване.

В хидротермалния руден етап са отделени два стадия: кварц-шеелитов и кварц-полиметален.

Кварц-шеелитовият стадий се характеризира с присъствие на пирит, шеелит, рутил, хематит и кварц като неруден минерал.

През *кварц-полиметалния стадий* са отложени всички промишлено важни минерали от златно-сребърната минерализация в рудопроявлението. Главен руден минерал в него е пиритът, а останалите сулфидни минерали са представени в много малки количества. През този стадий става и отлагането на златото.

Химизъм на пирит и арсенопирит

Изследваните минерали от двете орудявания са относително бедни на елементи-примеси и –следи.

Находище Сребрен

Реално пиритът в находището е представен в четири генерации (в предрудния и рудния етап), но поради налагане на стадияте, ясно различими са само две генерации от него, които се отделят както по морфология и цвят, така и по химизъм.

Пирит I генерация се среща като фина импрегнация сред вместващите скали и е характерен за предрудния етап и кварц-шеелитовия стадий.

Много често елементи-следи в него са Ti, Mn, As и Pb. *Често* срещани са елементи-следи са Cr, Co, Zn, Se, Zr, Ag, In, Au и Bi. *Рядко* присъстват елементите Ni, Cu, Ge, Sb и Te, а *много рядко* - V, Ga, Y, Mo, Cd, Sn, W, Tl, Th и U. *Под границата на откриваемост* са Pd, Ta и Re.

Златото в пирит-I се корелира единствено с Bi, а среброто показва много добре изявени корелационни коефициенти с Sb, Pb и Bi.

Пирит II генерация се отлага по време на пирит-арсенопиритовия стадий и в началото на сфалерит-галенитовия стадий. *Много често* в състава му присъстват елементите Ti, Cr, Mn, Cu, As, Ag, In, Sb, Au, Pb и Bi. *Често* срещани са елементи-следи са Zn, Ge и Zr. *С рядко* присъствие са Co, Ga, Pd, Cd, Sn и W. *С много рядко* присъствие се характеризират Y, Mo, Ta, Th и U, а *под границата на откриваемост* са V, Ni, Se, Te, Re и Tl.

В пирит-II златото корелира с Ti, Cu, Zn и As, а среброто - с Bi.

Арсенопирит се отлага едновременно с пирит-II. *Много често* присъствие в състава му имат елементите Ti, Mn, Y, Ag, In, Sb, Au, Pb и Bi. *Често* срещани са елементи-следи са Cr, Cu, Zn и Zr, Ag. *Рядко* присъствие имат Co, Cd, Ta, W, Th и U, *много рядко* - V, Ga, Mo, Pd, Sn и Re. *Под границата на откриваемост* са Ni, Ge, Se, Te и Tl.

Няма статистически доказани корелационни зависимости на златото и среброто.

Рудопроявление Писани скали

Рудопроявлението е бедно на сулфидна минерализация. **Пиритът** е основният и най-широко разпространен минерал. Елементите-следи с *много често* и пълно присъствие са Ti, Cr, Mn, Co, Ge, As, Te и Bi. *Често* срещани са Pb, Ag и Cu. *С рядко* присъствие се отличават елементите Ni, Au, Sb, Mo, Zr и Zn. *Много рядко* се установяват V, Ga, Se, Y, Nb, Cd, In, Sn, La, Ce и Th. *Под границата на откриваемост* са Ac, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Re, Pt, Hg, Te и U.

Наблюдава се положителна корелация на златото с елементите Ag, Cu, Zn, Sb, Ni, Cr и Ti. За среброто са установени положителни корелации с Sb, Zn, Cu, Ni, Cr и Ti.

Златото и среброто

В находище Сребрен златото е отложено в 3 стадия. В кварц-шеелитовия стадий златно-сребърните фази са с размери до 5µm.

Най-продуктивен на златно-сребърни фази е пирит-арсенопиритовият стадий, с размери на зърната достигащи 60µm.

В минерали от сфалерит-галенитовия стадий те са наблюдавани в ковелин и в сфалерит с размери най-често до 10-15µm.

Анализираните фази попадат в групите на нископробното, относително нископробното и среднопробното злато с пробност съответно 699-600, 799-700 и 899-800.

В рудопроявление Писани скали златото е отложено в кварц-полиметалния стадий с размер 5-10µm. То попада в групите на среднопробното и изключително високопробно злато и е с пробност 800-899 и 951-998.

Генезис на находище Сребрен и рудопроявление Писани скали и връзката им с другите находища в Сребренската прогнозна площ

Най-вероятно двете орудявания Сребрен и Писани скали и находищата Бабяк и Грънчарица са част от една голяма система свързани с интрузиви находища, но разположени на различно отстояние от центъра ѝ.

Рудопроявление Писани скали е типичен представител на *вместени в интрузива находища*. Орудяването е представено от плоски и субпаралелни жили. Характеризира се с изключително ниско съдържание на сулфиди (<1%) и Au-Bi минерализация. Рудоотлагането е осъществено от разтвори със соленост от 16.62 до 5.71 wt% NaCl eqv. в температурен интервал 480-260°C.

Находище Сребрен поради разположението му в приконтактните части на Западнородопския батолит с метаморфната рамка се отнася към *дисталните (периферните) за този тип система находища*. Орудяването в повечето случаи е впръслечно и като маломощни прожилки, които в отделни участъци преминават в по-масивни кварц-сулфидни и кварц-железоокисни жили. За него е характерна Ag-As-Au±Pb, Zn минерална асоциация и температури на рудообразуване в интервала 310-270°C, а солеността на разтворите е от 16.89 до 5.11 wt% NaCl eqv.

Предполагаемият ход на геоложките събития при формирането на изследваните орудяванията от Сребренската прогнозна площ започва с отлагането на високо температурната шеелитовата минерализация в находище Грънчарица, която изисква богати на CaO и WO₃ флуиди, което предполага наред с високата температура, и висок кислороден потенциал. След образуването на кислородните минерали рязко намалява O₂ и започва H₂S етап. През него най-вероятно последователно се отлагат минерализациите в рудопроявление Писани скали (Au-Bi±Te±W), находище Бабяк (Au-Ag-Mo±W) и находище Сребрен (Ag-Au±Pb±Zn).

Стойностите на δ³⁴S и в четирите орудявания индикират магматичен източник на флуидите, като не се изключва ролята на метеорните и метаморфните флуиди за някои от тях (Сребрен, Бабяк).

На база на проведените през последните години геолого-проучвателни работи в находище Сребрен и доказаната рентабилност от експлоатацията му, както и обнадеждаващите резултати от проучването на рудопроявление Писани скали през изминалата година, авторът на настоящата дисертация е на мнение, че са налице достатъчно данни и критерии, потвърждаващи перспективността на района и обособяването му в самостоятелно Сребренско (Au, Ag) рудно поле.

ПРИНОСИ

Поради слабата изученост на Au-Ag орудявания в Западните Родопи, които са основно описателни и базирани на данни от търсещо-проучвателните работи в района, почти всички резултати от настоящата работа са принос както в научен, така и в приложен аспект.

Основните приноси на дисертационния труд са следните:

- ✓ Характеризирани са околорудните изменения, тяхното разпространение, минерален състав и връзка с орудяванията
- ✓ Изведени са основните параметри на орудяванията: текстурно-структурна характеристика на рудите, стадии на минералообразуване, минерален състав
- ✓ Получени са първи микросондови данни за голяма част от наблюдаваните минерали в двете орудявания
- ✓ Установени са нови минерали за орудяванията като косалит, лилианит, аргентит, шадлунит(?) и пиротин
- ✓ Определени са парагенезите, размерите, състава и формата на присъствие на самородното злато в двете орудявания
- ✓ Извършено е детайлно изследване на пирити и арсенопирит в двете орудявания чрез LA-ICP-MS метод, разпределението на различните елементи-следи в тях, с акцент върху формата на присъствие на златото
- ✓ Установе са основни генетични параметри – температура, соленост и източник на сярата, както за двете изследвани орудявания, така и за по-големите находища в рудния район Грънчарица и Бабяк
- ✓ Определена е генетичната принадлежност с вероятна последователност на рудоотлагане в находищата в Сребренската прогнозна площ

БЛАГОДАРНОСТИ

Издавам своята благодарност към **научния си ръководител доц. д-р Василка Младенова** за съдействието, полезните дискусии в процеса на работа и оказаната подкрепа. Благодаря Ви за отделеното време, търпение и безкрайна енергия през всички тези години.

Издавам благодарности на целия екип на **Euromax Resources Ltd.**, по-специално на **Димитър Димитров** – геолог и изпълнителен директор, за съдействието което ми оказаха при терените изследвания, предоставените материали, данни и финансови средства, без които тази работа нямаше да се осъществи. Благодаря на всички геолози и служители на фирмата за

разбирането, съдействието и възможността да работя с тях по тези и много други проекти на Балканите.

Много благодаря на: доц. д-р Параскев Петров за полезните дискусии относно флуидните включения; проф. д-р Страшимир Страшимиров – за осъществяването на микротермометричните изследвания на флуидните включения; гл. ас. д-р Димитрина Димитрова – за помощта при анализиране и интерпретацията на сулфиди с LA-ICP-MS; ас. д-р Ралица Събева и на проф. д-р Абера Могеси – за извършване на част от рентгеноспектралните микросондови анализи; доц. д-р Камен Богданов – за дискусиите относно търсенето и проучването на различните генетични типове находища; доц. д-р Росен Недялков – за консултациите при описанието на хидротермално променените скали; доц. д-р Филип Мачев и гл. ас. д-р Момчил Дюлгеров – за съветите и идеите при описанието на вместващите скали; доц. д-р Цвета Станимирова, доц. д-р Виктория Вангелова и ас. Стефан Велев за съдействието, полезните съвети и консултациите. Благодаря на всички химици, лаборанти и аналитици от катедрата, които ми помогнаха в осъществяването на анализите – гл. ас. д-р Таня Стоилкова, Радка Пеева, Весела Накова, Петя Ботева, Васка Георгиева и Христо Станчев. Благодаря и на Елена Нейкова и Анка Русинова от Музея към Катедрата и на всички докторанти, с които делеяхме един кабинет, за разбирането, насърчаването и съветите.

И накрая, но не по важност, искам да благодаря на семейството, родителите и приятелите ми, за търпението, моралната подкрепа и вярата в мен.

БЛАГОДАРЯ!

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА:

- Видинли, Б., В. Младенова, Д. Димитров. 2007. Геология и минералогия на златно-сребърното находище Сребрен, Западни Родопи. – В: *Сб. резюмета от Нац. конференция на БГД „Геонауки 2007“*, 107-108.
- Vidinli, B., D. Dimitrova, R. Sabeva, A. Mogessie, V. Mladenova. 2013. LA-ICP-MS study of pyrite and arsenopyrite from the Srebren deposit, West Rhodopes. In: *Proceedings of Geosciences 2013*, 56-57.
- Видинли, Б., В. Младенова. 2015. Геология, минералогия и генезис на рудопроявление Писани скали, Западни Родопи. *Год. СУ, Геол.-геогр. фак., том 104, кн. 1 (под печат)*.