ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ" ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ Книга 1 – ГЕОЛОГИЯ Том 104

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITE DE SOFIA "ST. KLIMENT OHRIDSKI" FACULTE DE GEOLOGIE ET GEOGRAPHIE

Livre 1 - GEOLOGIE

Tome 104

ГЕОЛОГИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕЗИС НА РУДОПРОЯВЛЕНИЕ ПИСАНИ СКАЛИ, ЗАПАДНИ РОДОПИ

БИЛГИН ВИДИНЛИ, ВАСИЛКА МЛАДЕНОВА

Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми e-mail: b.vidinli@euromaxresources.com, vassilka@gea.uni-sofia.bg

Bilgin Vidinli, Vassilka Mladenova. GEOLOGY, MINERALOGY AND GENESIS OF PISANI SKALI OCCURRENCE, WEST RHODOPES

This paper presents geology features, hydrothermal alteration, mineral composition and genesis of Pisani skali ore occurrence. It is located 25 km southwest from Velingrad town and is hosted in the Rila-Rhodope granite batolith. Based on petrographic studies, the hydrothermal altered rocks were referred to the quartz-sericite type meta-somatites. Two mineralization stages were separated: quartz-scheelite and quartz-polymetallic. The mineralization includes 31 minerals, 6 of them new minerals for the occurrence. The gold is economically important mineral. It is observed mainly as free nuggets and intergrowths with quartz and pyrite. The size of gold grains usually is up to 15µm and fineness vary in the interval 837–958 ‰.

The fluid inclusions studies of quartz and the $\delta^{34}S$ data of pyrite give the temperature regime of the hydrothermal system and the source of sulfur. Pisani skali ore occurrence is characterized as typical representative of the intrusion-related gold systems and in particular intrusion-hosted deposit styles. The ore is deposited in flat subparallel veins. The sulfides are less than 1% and typical metal association is Au-Bi.

Key words: West Rhodopes, Pisani skali, gold.

УВОД

Геологията и ресурсите на Западните Родопи са все още сравнително слабо изучени и с недооценен злато-среброносен потенциал въпреки наличието на множество следи от древна рударска дейност като рупи, галерии, шахти и малки кариери с явна насоченост към добива на благородни метали. Рудопроявление Писани скали е било обект на усилена геолого-проучвателна дейност през миналия век. През различни периоди от време то е проучвано за златно-полиметална и уранови минерализации, но въпреки това данните са оскъдни и част от тях дълго време са били секретни. През последните три години проучвателните дейности в района са възобновени, но все още липсват публикувани данни за геологията, минералогията и генезиса му.

Целта на настоящата работа освен, обобщение на известните до сега данни за рудопроявлението, е да бъдат представени резултати от нови изследвания върху геологията, хидротермалните промени, минералния състав, температурен режим на отлагане на минерализацията и генезис на рудопроявлението, който не е бил обект на по-детайлно изследване досега.

ГЕОЛОЖКИ СТРОЕЖ НА РАЙОНА И ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА РУДОПРОЯВЛЕНИЕТО

Рудопроявление Писани скали е разположено 25 km югозападно от град Велинград. То попада на територията на Родопския масив, за който се счита, че 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 (Марчев, 2006). 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). Това показва, че алпийското структурообразуване на масива се е извършило в променяща се геодинамична обстановка по време на един продължителен процес, свързано е със затварянето на басейните в северната окрайнина на Тетиса поради колизията, което е последвано от широкообхватна корова екстензия и издигане на Родопите (Ivanov, 1989; Ivanov et al., 2000).

Западният дял на Родопския масив се характеризира с добре изразени куполни структури, една от които е Рило-Западнородопската подутина (Иванов, 1998) (Западнородопско подуване – Яранов, 1960; Западнородопски антиклинорий – Бояджиев, 1971). Структурата има белезите на широк и удължен купол, изтеглен в направление ССЗ–ЮЮИ (145–150°). 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 къснокреднотерциерна възраст (Иванов, 1998) – Рило-Западнородопски батолит (Вергилов и др., 1961) и Барутин-Буйновски плутон (Бояджиев, 1960).

Гранитоидите на Рило-Западнородопския батолит се разкриват на голяма площ в Западни Родопи и Рила. Геологията и петрографията на батолита е разгледана детайлно в статиите на Вергилов и др. (1961), Кожухаров и Иванов (1961) и Вылков (1989), които го описват като сложно наставен. Последният автор отделя четири наставки, детайлно характеризирани от него на база само теренни взаимоотношения между тях. През последните години в поредица от публикации (Каменов и др., 1997; Пейчева и др., 1998; Каmenov et al., 1999; von Quadt, Peytcheva, 2005) са изложени детайлни петроструктурни, геохимични и геохроноложки данни за батолита. В тях са отделени три петрографски типа гранитоиди, които се припокриват до известна степен с отделените от Вылков и др. (1989) наставки.

В структурно отношение скалите в района на изследването попадат в ядката на Рило-Западнородопската подутина, в пределите на югоизточната част на Рило-Западнородопския батолит. В района се разкриват деформираните гранодиорити (69–67 Ма) и равномернозърнестите недеформирани биотитови гранити (40–35 Ма),

взаимоотношенията на които с вместващите ги метаморфити са ясно интрузивни (Саров и др., 2010ф)¹ (фиг. 1).

Главни тектонски структури в района са Бабяшко-Грашовската зона на срязване на север (Саров и др., 2010ф) и Доспатският разломен сноп на юг (Яранов, 1941, 1956, 1960). Доспатската разломна зона е основната структура за площта на рудопроявлението. Тя е с разсед и разсед-отседен характер. Посоката ѝ е северозапад-югоизток,



Фиг. 1. Схематична геоложка карта на района (по данни на Euromax Resources Ltd.)

Fig. 1. Simplified geological map of the region (after Euromax Resources Ltd.)

стръмно затъваща до вертикална и представляваща сложно изграден разломен сноп от разседи и разсед-отседи, с обща широчина до над 1500 m. Характеризира се с множество оперяващи отклонения и пресичания със североизточни и север-североизточни разломи и зони на напукване, контролиращи разположението на няколко златно-сре-

Саров, С., Е. Войнова, И. Георгиева, Д. Николов, А. Маринова, В. Вълев, Н. Марков. 2010ф. Обяснителна записка към Геоложка карта на България в М 1: 50000, к. л. Цветино. С., Консорциум Геокомплекс ООД.

бърни и редкометални находища и рудопроявления, като Сребрен, Баш егрек, Писани скали, Сърница и други (фиг. 1).

Рудопроявление Писани скали заема площ от около 2 km². Вместено е в среднодо едрозърнести биотитови гранити (40–35 Ma), изграждащи основната част от Рило-Западнородопския батолит (фиг. 1). В някои участьци се наблюдават и дребнозърнести гранити и пегматитови жили с различна дебелина. Основна част от рудопроявлението е покрита с елувиално-делувиални отложения. В района са установени две групи разломни структури, част от Горелската разломна зона, която е оперяваща на Доспатския разломен сноп. Основната рудовместаваща система има посока 30–60° и наклон 55–80° на северозапад. Втората система е с посока изток-запад и наклон на север и е по-слабо представена. В някои участъци на рудопроявлението към нея е привързана уранова минерализация. Рудоносните структури пресичат билните части на върховете Писани скали (1581 m) и Кълъч бурун (1589 m) и подножията на междуречията Крива река – Ванилско дере – Алан дере.

Рудопроявление Писани скали е представено 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 (фиг. 2). На различни етапи в периода 1953-1987 г. участъци Кълъч бурун и Северен са проучвани като уранови рудопроявления от български и съветски геологопроучвателни бригади. В докладите се отбелязва факта, че "има прилични съдържания на злато и хидротермалните промени са много благоприятни за наличие на златно-сребърни минерализации" (Стоев и др., 1995ф)². Поради дебелите почвено-делувиални наслаги зоните не навсякъде се разкриват добре, с изключение на билните части на върховете, но се проследяват добре чрез древни изработки. При проведените през последните години геологопроучвателни работи се установи, че орудяването се контролира от едни и същи разломни структури, по които няма прекъсване както на околорудните изменения, така и на минерализацията, включително и съдържанията на злато (фиг. 2). Затова под Писани скали по-нататък в текста ще се приема цялото рудопроявление, а ако се има предвид само проучвателния участък, това ще бъде уточнено. Рудните тела са предимно 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 3 km и в трите участъка с посока 30–60° и наклон на C3 60–80°. Дебелината ѝ варира от 10 до 40 m. На повърхността тя е ясно очертана от древни изработки почти по цялата ѝ дължина. Макроскопски рудни минерали се наблюдават рядко. Присъстват главно пирит и рядко арсенопирит, сфалерит, галенит и халкопирит. В зоната на окисление се наблюдават основно оксиди и хидроксиди 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, които са идентични по състав и структура, са с второстепенно значение поради ниските съдържания и слабата им изученост.

² Стоев, Л., Д. Деков, Л. Дедински, Н. Господинов. 1995ф. Геоложка записка за извършените геологопроучвателни работи по ураново рудопроявление "Кълъч бурун" за периода 1952–54 г. и 1986–88 г. с изчисляване на запаси в категория С1 и С2 към 01.01.1995 г.



Фиг. 2. Геохимична карта по вторичен ореол на разсейване на рудопроявление Писани скали със съдържания на злато (в ppm), с нанесени основните зони и древните изработки по тях (по данни на Euromax Resources Ltd.)

Fig. 2. Geochemical map of gold distribution (in ppm) from soil sampling in Pisani skali ore occurrence with mineralized zones and ancient workings (after Euromax Resources Ltd.)

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Изследвания са извършени върху 75 образци, събрани от стари проучвателни канави, повърхностни разкрития по основните зони, халдите на две проучвателни галерии, прокарани през 1982 г., и от халдите на антични рупи, маркиращи много добре основната зона. От тях са изготвени 12 аншлифи, 10 полирани дюншлифи и 5 кварцови пластини. Всички образци са детайлно прегледани под бинокулярен микроскоп за определяне на по-интересни участъци за изработването на микроскопски препарати, които бяха изследвани с оптична микроскопия в отразена и проходяща светлина.

Минералният състав на хидротермално изменените скали е определен чрез микроскопски наблюдения и различни аналитични методи. Направени са 35 рентгенофазови анализа с апарат TUR M62 с филтрувано Со-Кα лъчение със стъпково сканиране 0,04° 2θ и време на експозиция на стъпката 1,5 s.

За изучаване химизма на рудните минерали голяма част от тях са изследвани с рентгеноспекрален микроанализ (EPMA) на апарат JEOL JSM 35 CF с анализатор Tracor Northern TN – 2000 с енергийно-дисперсивна система (EDS) в Евротест Контрол АД. Условията на проведените 72 анализа са: ускоряващо напрежение 25 kV, сила на тока 1.10^{-9} А, диаметър на електронния сноп 1 µm. Използвани са следните стандарти и диагностични линии: самородно Au – Au-La; самородно Ag – Ag-La; CuFeS₂ – Cu-Ka, Fe-Ka, S-Ka; PbTe (синтетичен) – Pb-La; InAs (синтетичен) – In-La; ZnSe (синтетичен) – Zn-Ka; FeAsS – As-La; Sb₂S₃ – Sb-La; HgS – Hg-La; Bi₂S₃ – Bi-La; чисти Mn, Cd, Ni – Mn-Ka, Cd-La, Ni-Ka. Времето на регистрация за всички анализи е 100 s.

Микротермометричните и криометричните анализи на флуидни включения в кварца са направени върху 5 броя двойнополирани пластинки на микротермометричен апарат тип Chaixmeca при катедра Геология и проучване на полезни изкопаеми към Минно-геоложкия университет в София. Температурният диапазон на апаратурата е в интервала от –180 до +600°C.

С цел изясняване на генезиса са проведени 6 изотопни изследвания на δ^{34} S върху мономинерални проби на пирит в лабораторията Iso-Analytical Limited, Англия. Анализите са извършени чрез елементен анализ на изотопно отношение с масспектрометър (EA-IRMS). Референтният материал, използван в изследваненто на серните изтопи в пробите, е IA-R061 (бариев сулфат, $d^{34}S_{V-CDT} = +20,33$ ‰). IA-R061, IA-R025 (бариев сулфат, $d^{34}S_{V-CDT} = +8,53$ ‰) и IA-R026 (сребърен сулфид, $d^{34}S_{V-CDT} = +3,96$ ‰) бяха използвани за калибрация и корекция на ¹⁸О принос към SO⁺ йонен лъч. IA-R061, IA-R025 и IA-R026 са вътрешни стандарти, калибрирани и проследими към NBS-127 (бариев сулфат, $d^{34}S_{CDT} = +20,3$ ‰) и IAEA-S-1 (сребърен сулфид, $d^{34}S_{V-CDT} =$ -0,3 ‰). NBS-127 и IAEA-S-1 са междулабораторно използвани стандарти, одобрени от Международната агенция за атомна енергия (IAEA) с международно признатите d^{34} S стойности.

ХАРАКТЕРИСТИКА НА ХИДРОТЕРМАЛНО ПРОМЕНЕНИТЕ СКАЛИ

Данни за околорудните изменения на скалите в района се срещат главно в докладите на геологопроучвателните предприятия. При настоящото изследване до голяма степен са потвърдени установените от предишни изследователи хидротермални изменения. Класифицирането и описанието на хидротермалните изменения е направено, следвайки подхода на Каназирски (2011). Околорудните изменения на скалите и латералната зоналност са изследвани от образци, взети от повърхностни изработки и коренни разкрития по рида, водещ към връх Кълъч бурун, които обхващат целия ореол на метасоматична промяна по главната зона на рудопроявлението.

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

Според микроскопските наблюдения и рентгенофазовите изследвания се отделят няколко зони на метасоматична зоналност, представящи последователността в процесите на изменение: непроменен гранит – външна слабо променена хлорит-серицитова зона – междинна кварц-серицитова зона – вътрешна интензивно променена кварц-мусковитова зона.

Хлорит-серицитовата зона е представена 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. Той образува и тънки прожилки, запълващи пукнатини и празнини между фенокристалите. Хлоритът почти винаги е образуван за сметка на биотит, като много често част от люспите на биотита са непроменени. Кварцът е дребнозърнест, с ксеноморфни очертания, а пиритът е фино впръснат с идиоморфна до хипидиоморфна форма (фиг. 3). 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, типична за кварц-серицитовия тип изменения. Освен че замества плагиоклаза, серицит се наблюдава и като по-късни жилки в асоциация с пирит, запълващ пукнатини. Срещат се и единични по-едри серицитови люспи, прехождащи към мусковит, образуван за сметка на биотит. Тези първи наченки на мусковит индикират прехода към силно изменената вътрешна кварц-мусковитова зона. Типична минерална асоциация за кварц-серицитовия тип промяна в рудопроявлението е показана на фиг. 3с, d.

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. 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) (фиг. 3e, f). Първичният кварц е представен от дребнозърнести гранобластни агрегати. В отделни места кварцът рязко преобладава над слюдата, като се срещат и мономинерални кварцови участъци.

Отличителна черта в рудопроявлението е обилно развитата хематитизация, представена главно в междинните участъци на зоните на хидротермална промяна (фиг. 3a, b), дължаща се най-вероятно на супергенни изменения на фино впръснатия пирит.

Направените рентгенофазови анализи потвърдиха изцяло гореописаната минерална асоциация, като в единични анализи бяха регистрирани супергенни минерали на урана (метаторбернит, отунит), характерни за оксидната зона.



Фиг. 3. Микрофотографии на характерни зони на хидротермална промяна при успоредни (a, c, e) и кръстосани (b, d, f) николи

(*a*-*b*) кварц-серицитова-хематитова зона с развитие на хематит по микропукнатини; (*c*-*d*) типична кварц-серицитова-пиритова промяна (QSP); (*e*-*f*) едри мусковитови люспи сред кварц-серицитова маса характерна за най-вътрешните участъци от зоните на хидротермална промяна; съкращения: Нет – хематит, Ру – пирит, Qz – кварц, Ser – серицит

Fig. 3. Microphotographs of typical hydrothermal alterations in PPL (a, c, e) and in CPL (b, d, f)

(a, b) quartz-sericite-hematite alteration; hematite is deposited in microcracks; (c, d) quartz-sericite-pyrite alteration; (e, f) finecoarse quartz-sericite matrix with large muscovite grains typical for the most inner zone of the hydrothermal alteration; abbr. Hem – hematite, Py – pyrite, Qz – quart, Ser – sericite

ПОСЛЕДОВАТЕЛНОСТ НА МИНЕРАЛООБРАЗУВАНЕ

Досега няма публикувани данни за стадийността на минералообразуване в рудопроявление Писани скали. Извършените минераложки изследвания и теренни наблюдения установиха 31 минерала, отложени по време на три етапа: предруден, хидротермален руден и супергенен (табл. 1). Нови минерали за рудопроявлението са косалит, лилианит, пиротин, магнетит, гранат и илменит. С изключение на пирита и железните

> Таблица 1 Table 1

Парагенетична последователност на минералообразуване в рудопроявление Писани скали

			Руден	Commence	
M	ИНЕРАЛИ	предруден етап	Кварц-шеелитов стадий	Кварц-полиметален стадий	супергенен етап
и нерудни	Кварц Серицит Мусковит Епидот Хлорит Калцит Илит Хематит Магнетит* Гранат* Илменит* Рутил Шеелит Пирит Сфалерит Галенит Халкопирит		стадий		
НДЧЯ	Арсенопирит Пиротин* Злато Косалит* Лилианит* Ярозит Церусит Малахит Настуран Торбернит Отунит			-	

Paragenetical mineral succession in Pisaniskali ore occurrence

С "*" са означени минерали, установени за първи път в рудопроявлението

With "*" are marked the new minerals for the occurrence

оксиди и хидроксиди, повечето рудни минерали са наблюдавани като редки зърна с дребни размери.

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. Характерно за рудопроявлението е много силната хематитизация, което го отличава от всички други рудопроявления и находища в Западните Родопи.

Хидротермалният руден етап е най-добре изследван, тъй като в него се отлага главното промишлено златно-сребърно орудяване. Отделени са два стадия: кварц-шеелитов и кварц-полиметален.

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

Визуално кварцът и пиритът преобладават над шеелита. Шеелитът и рутилът са найранните минерали в стадия след кварца, който е широко застъпен в минералообразувателния процес почти до началото на супергенния етап. Пиритът в повечето случаи е с добре остенени кристали, а в зоните на окисление, там където е излужен добре, личат кубичните му форми. Наблюдава се като впръснати зърна в хидротермално променените скали. След отлагането на основните минерали, пиритът и кварцът продължават да се отлагат и в следващия кварц-полиметален стадий на рудния хидротермален етап.

През кварц-полиметалния стадий са отложени промишлено важните минерали от златно-сребърни фази. Главен руден минерал е пиритът, а останалите сулфиди са представени в много малки количества. Всички те се отлагат по-късно от пирита, като запълват пукнатини и празнини в него (фиг. 5). Поради изключително малките им размери и единичните зърна на някои от тях, затрудняващи детайлното им изучаване, както и липсата на данни за минерализацията в дълбочина, тези по-късно отложени минерали на този етап не са отделени в самостоятелен стадий. Поради това и редът на кристализация, представен на таблица 1, е доста относителен, особено за минералите, наблюдавани като единични зърна.

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

ХАРАКТЕРИСТИКА НА МИНЕРАЛИТЕ

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

НЕРУДНИ (ЖИЛНИ) МИНЕРАЛИ

Кварцът е главният жилен минерал в рудопроявлението. Отлага се по време на целия хидротермален рудообразувателен процес. Най-често се наблюдава като фини жили и по рядко под формата на гнезда и компактна маса. Обикновено е прозрачен,

зърнест или добре изкристализирал. В кристалите му често се наблюдават дребни сулфидни зърна (главно пиритови).

Мусковитът е дребно- до среднолюспест, на места с преходи до серицит. Рядко са наблюдавани и по-едри единични люспи. Характерен е за вътрешните зони на метасоматична промяна, където участва в кварц-серицит-мусковитова зона. Среща се повсеместно в находището както в парагенеза с други минерали от хидротермално променените участъци, така и като самостоятелни фини жили и прожилки. Освен под микроскоп, е регистриран и дифрактографски.

Епидотът е установен с микроскопски изследвания. Наблюдаван е рядко, като главно се среща в най-външните зони на хидротермална промяна.

Хлоритът е характерен минерал за почти всички находища и рудопроявления в Западните Родопи. Отлага се по време на предрудния етап на минералообразуване в неголеми количества във външната зона на метасоматична промяна, най-често под форма на тънки жили и прожилки.

Калцитът е чест минерал, но е отложен в малки количества. Наблюдаван е в състава на хидротермално променените скали и рудоносните зони като късни тънки жилки и гнезда. Поради липса на информация за орудяването в дълбочина и имайки предвид данните за други находища в района (Сребрен, Грънчарица), най-вероятно той е характерен само за приповърхностните части на рудопроявлението.

Илитът е типичен изветрителен продукт за орудявания от този тип в гранити.

ПЪРВИЧНИ РУДНИ МИНЕРАЛИ

Хематитът е широко разпространен минерал в рудопроявлението, представен в три генерации.

Хематит I е най-обилната генерация. Отложен е като микро- до макролюспести агрегати в предрудния етап, където образува междинната зона на хидротермално променените гранити.

Хематит II е отложен в кварц-шеелитовия стадий от рудния етап. Наблюдава се като микроскопични люспести впръслеци в кварц.

Хематит III е наблюдаван основно в супергенния етап, където се среща като включения с незакономерна до радиална ориентировка. Образуван е най-вероятно при окислението на железните сулфиди и в повечето случаи запълва пукнатини в кварца и пирита (фиг. 4a, b).

Рентгеноспектрални микроанализи установяват примеси от Au, Ag, Cu и Mn, които не надвишават 0,94 wt.% и са резултат от образуването на хематита при окислението на пирита. 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 за продължителен период от време.

Магнетитът е установен с микроскопски изследвания. Той тясно асоциира с хематит I, но е в много по-малко количество. Обикновено е наблюдаван в централната част на псевдохексагонални хематитови кристали като зърна с размери до 10 μm. Рядко се установява и в пирит от кварц-шеелитовия стадий (фиг. 4с) заедно с гранат със спесартинов състав (по микросондови анализи). Най-вероятно в тези случаи магнетитът и гранатът, които са акцесорни минерали за вместващите скали в района, са заграбени от по-късния пирит.

Направеният единичен микросондов анализ на магнетит в пирит установява MnO (0,22 wt.%) и CaO (0,05 wt.%), като не са регистрирани характерните за високотемпе-



Фиг. 4. Микрофотографии на: *a* – агрегати от хематит в кварц (аншлиф № 1); *b* – хематит, образуван при окислението на пирит, в който има и зърно от злато (аншлиф № 9); *c* – магнетит и гранат, обхванати от по-късен пирит (аншлиф № 4); *d* – плочести илменитови кристали в нерудна маса (полиран шлиф № 4); съкращения: Au – злато, Grt – гранат, Hem – хематит, Ilm – илменит, Mt – магнетит, Ру – пирит, Qz – кварц

Fig. 4. Microphotographs of: a, hematite aggregates in quartz – polished section Nr. 1; b, pseudomorphoses of hematite after pyrite with relicts of the primary mineral; gold grain in the hematite – polished section Nr. 9; c, inclusions of magnetite and garnet in later pyrite – polished section Nr. 4; d, platy ilmenite crystals in gangue matrix – polished section Nr. 4; abbr: Au – gold, Grt – garnet, Hem – hematite, Ilm – ilmenite, Mt – magnetite, Py – pyrite, Qz – quartz

ратурния магнетит микропримеси като Al, Ti, V и Mg (Кудикова и др., 1986; Петрова и Татарский, 1975; Чернышева и др. 1981). Имайки предвид образуването на магнетита в широк температурен интервал – от високотемпературни магматични условия до понискотемпературни хидротермални и седиментогенни обстановки (Dare et al., 2012), не се изключва вероятността анализираният магнетит да е и по-късна генерация от този в хематита, но трябва да бъдат направени допълнителни изследвания.

Илменит се установява рядко като светлосиви плочести кристали с ясна анизотропия сред кварц и нерудна маса (фиг. 4d). Размерите му варират в широки граници, надхвърлящи на места 400 µm. Той е установен и чрез рентгеноспектрален микроанализ. Освен характерния за природните илменити примес на Mn, съдържанието на който в анализите достига 10,89 wt.%, са регистрирани и микропримеси на Ni, Si и Cu в количества до 0,79 wt.%.

Рутил е наблюдаван сред кварц-серицитова маса. Той е със сиво-бял цвят и размери около 10 µm. Потвърден е и чрез микросондова апаратура, без да е направен микросондов анализ за химичния му състав.

Шеелит е често срещан минерал в рудопроявлението. Наблюдаван е в образци от повърхността при осветяване с луминесцентна лампа и в микроскопски препарати.

Пиритът е главен руден минерал за рудопроявлението. Образува се основно по време на рудния хидротермален етап, като най-интензивно е отложен през кварц-полиметалния стадий. Среща се като добре оформени кубични кристали с вариращи размери (фиг. 5а) или като дребни гнезда, отложени в хидротермално променените скали.

Направените 54 микросондови анализи на пирит в образци от различни участъци на рудопроявлението не показват наличието на съществени елементи примеси в него (табл. 2). Си и Ni са основните елементи със съдържания в рамките на 0,05–0,56 wt.% за Си и 0,04–0,15 wt.% за Ni. Постоянните и невисоки съдържания на тези елементи са резултат най-вероятно на изоморфното им включване в структурата на минерала. Възможно е съдържанията на Си да се дължат и на микровключения от други минерали, особено на халкопирит, който много често се отлага заедно с пирита. В единични анализи са регистрирани и Со (0,26 wt.%), и Ag (0,10 wt.%).

Сфалеритът е вторият най-разпространен минерал в рудопроявлението. Среща се като единични зърна основно в празнини в пирит (фиг. 5с, е). Наблюдаван е само под микроскоп, с размери на зърната под 100 µm. В редки случаи в сфалерита се наблюдават включения от халкопирит с размери 1–3 µm. Поради малките размери на сфалерита и липсата на микросондови анализи двете разновидности на сфалерита с включения от халкопирит и без такива, няма да бъдат разглеждани като отделни генерации.

Галенитът е с второстепенно значение. Образуван е еднократно в кварц-полиметалния стадий. Наблюдава се основно като включения в пирита като зърна с алотрио-

> Таблица 2 Table 2

Химичен състав на пир	ИТ
-----------------------	----

Шлиф №/	Състав wt. %											
Брой проби	Fe	Cu	Ni	Co	Ag	S	Сума					
1/5	48,83÷49,05	0,05÷0,08	bdl÷0,04	_	_	50,87÷51,11	99,98÷99,99					
2/5	45,82÷48,69	0,09÷0,47	bdl÷0,15	_	_	51,19÷53,93	99,94÷99,97					
4/9	46,93÷49,59	bdl÷0,34	bdl÷0,12	bdl÷0,26	-	50,14÷52,69	99,94÷99,99					
8/6	43,13÷51,18	bdl÷0,73	bdl÷0,13	-	-	48,66÷56,10	99,74÷99,97					
9/7	45,74÷48,64	0,13÷0,44	0,06÷0,11	-	bdl÷0,10	50,85÷53,93	99,96÷100,00					
10/8	45,35÷46,40	0,11÷0,19	0,04÷0,10	-	-	53,29÷54,42	99,97÷100,00					
11/6	44,67÷47,07	0,18÷0,37	0,06÷0,14	-	-	52,66÷54,80	99,98÷99,99					
12/8	45,20÷45,90	0,08÷0,24	bdl÷0,11	-	-	53,87÷54,58	99,98÷100,00					

Chemical composition of pyrite

bdl - под границата на откриваемост

bdl - below detection limit



морфна форма и тясно прораснал с халкопирит (фиг. 5d). Направеният единичен микросондов анализ не показва наличие на съществени елементи примеси в него. Съдържанията на Си и Fe съответно са 0,23 и 1,27 wt.% най-вероятно се дължат на примеси от асоцииращите с него пирит и халкопирит поради малките размери на изследваното зърно (фиг. 5d).

Халкопирит се наблюдава както като самостоятелни алотриоморфни зърна главно в пирит и нерудна маса (фиг. 5d, e, f), така и като микровключения в сфалерит с размери

Фиг. 5. Микрофотографии на зърна от сулфиди, отложени в празнини и пукнатини в пирит a – идиоморфен пирит с начална промяна сред нерудна маса (аншлиф № 2); b – пиротин в пирит (аншлиф № 4); с – зърна от сфалерит с дребни включения от халкопирит в пирит (аншлиф № 4); d – зърна от галенит и халкопирит в пирит (аншлиф № 8); е – арсенопирит, сфалерит и халкопирит в пирит (аншлиф № 10); *f* – косалит, лилианит и халкопирит, отложени в празнини в пирит (аншлиф № 8); съкращения: Asp – арсенопирит Chp – халкопирит Cs – косалит Gal – галенит. Lil – лилианит. Ро – пиротин, Ру – пирит, Sph – сфалерит, Oz – кварц

Fig. 5. Microphotographs of sulphide grains deposited in cavities and cracks in pyrite a, idiomorphic pyrite with initial oxidation in gangue matrix – polished section Nr. 2; b, pyrrhotite grain in pyrite – polished section Nr. 4; c, sphalerite with "chalcopyrite disease" – polished section Nr. 4; d, galena and chalcopyrite in pyrite – polished section Nr. 8; e, arsenopyrite, sphalerite and chalcopyrite in pyrite – polished section Nr. 10: f. cosalite. lillianite and chalcopyrite in cracks in pyrite – polished section Nr. 8: abbr.: Asp – arsenopyrite, Chp – chalcopyrite, Cs – cosalite, Gal – galena, Lil – lillianite, Po – pyrrhotite,

Pv – pvrite, Sph – sphalerite, Oz – quartz

от 1-3 µm, представляващи т. нар. халкопиритова болест (фиг. 5с). Това предполага отделянето му в две генерации.

Поради малките размери и количество на сфалерита в рудопроявлението, не се наблюдава тази "масовост" от включения, характерна за халкопиритовата болест, като в повечето случаи в едно сфалеритово зърно има максимум 2-3 халкопиритови включения. Те са много дребни и не са анализирани. Затова халкопиритът се разглежда като две разновидности: халкопипирт в сфалерит с размери под 3 µm и халкопирит в пирит и в нерудна маса с размери, достигащи 100 µm.

Направените 3 микросондови анализа на халкопирит от втората разновидност, асоциираща с пирит, показват доста чисти състави, без да се наблюдават някакви закономерности в разпределението на металите и сярата. В един от анализите не е регистриран нито един елемент примес, а в останалите два анализа са установени елементи примеси от Zn, Sb, Te, Cd и Ag, като единствено съдържанията на Zn достигат 0.82 wt.%, а концентрациите на останалите елементи не надвишават 0.13 wt.%, (табл. 3). Имайки предвид единичните анализи за всеки един от елементите примеси в минерала, на този етап не е коректно да се правят изводи за формата им на присъствие в минерала.

> Таблица 3 Table 3

Химичен състав на халкопирит

Chemical composition of chalcopyrite

Ma	Шлиф		Състав wt. %								Кристалохимична
JN⊵	N⁰	Fe	Cu	Zn	Sb	Те	Cd	Ag	S	Сума	формула
1	8/1	34,73	27,43	0,82	_	_	0,13	_	36,79	99,90	$Cu_{0,78}Fe_{1,08}Zn_{0,02}Cd_{0,002}S_{2,07}$
2	8/5	35,61	31,10	-	-	_	-	-	33,01	99,72	$Cu_{0,91}Fe_{1,18}S_{1,91}$
3	8/7	31,95	34,28	-	0,08	0,04	-	0,13	33,44	99,92	$Cu_{1,00}Fe_{1,06}Ag_{0,002}Sb_{0,001}Te_{0,001}S_{1,93}$

Арсенопиритът е слабо разпространен минерал в рудопроявлението. Среща се като зърна с размери до 10–20 µm, най-често с хипидиоморфна до ксеноморфна форма, и запълва пукнатини и празнини в пирит (фиг. 5е).

Пиротинът се среща много рядко под форма на бронзовожълти зърна с размери до 40 µm и силна анизотропия, включени в пирит (фиг. 5b). Освен микроскопски, е потвърден и с един микросондов анализ, при който освен Fe и S са установени Cu (0,12 wt.%) и Ni (0,04 wt.%).

Златото е установено оптически като единични зърна с овална и ксеноморфна форма. То е отложено в кварц-полиметалния стадий. Среща се като включения в кварц-неруден материал, както и в окислени пиритни зърна и на границата между тях (фиг. 6). Цветът на златинките е наситено жълт, а размерите им варират от 5 до 20 µm.



Фиг. 6. Микрофотографии на злато

а – зърна от злато в окислен пирити и на границата между окислени пирити (аншлиф № 9); b – злато в кварц-нерудна маса (аншлиф № 7); c – злато в кварц (аншлиф № 8); d – злато в кварц-нерудна маса (аншлиф № 7); съкращения: Au – злато, Ру – пирит

Fig. 6. Microphotographs of native gold

a, gold inside and at the boundary between altered pyrite grains – polished section Nr. 9; *b*, gold grain in the gangue matrix - polished section Nr. 7; *c*, gold in quartz – polished section Nr. 8; *d*, gold grain in the gangue matrix – polished section Nr. 7; abbr.: Au – gold, Py – pyrite

Направените са 4 микросондови анализа (табл. 4). Съдържанията на Ag са в рамките на 3,92–15,89 wt.%, а само Си присъства и в четирите анализа, със съдържания в границите 0,29–0,50 wt.%. Петровская (1973) смята, че по-дребното злато, каквото е в рудопроявление Писани скали, по-лесно се въвлича в циклите на химичното разтваряне, миграцията и повторното отлагане, което води 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.

Златото от Писани скали попада в групите на среднопробното и изключително високопробно злато, които обединяват фази с пробност 800–899 и 951–998 (Петровская, 1973).

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.

Косалитът $Pb_2Bi_2S_5$ и лилианитът $Pb_3Bi_2S_6$ са нови минерали за рудопроявлението. Наблюдавани са като включения с размери до 50 µm в празнини в пирит сред кварцнерудна маса, асоцииращи с халкопирит (фиг. 5f). Минералите са със сиво-бял цвят и силна анизотропия, и микроскопски не могат да бъдат различени.

От направените 3 микросондови анализа като примеси в косалита и лилианита се установяват Cu, Fe и Ag. Анализите на двата минерала показват известни отклонения от стехиометричния им състав, изчислен на база съответно 9 и 11 формулни единици (табл. 5). Отклоненията са често срещани и характерни за тях. Неподредеността в

> Таблица 4 Table 4

Mo	Шлиф		Съста	в wt. %		Пробност	
JN⊵	N⁰	Au	Ag	Cu	Сума	%0	Кристалохимична формула
1	7/1	85,23	13,95	0,50	99,68	855	$(Au_{0,76}Cu_{0,01}Ag_{0,22})_{0,99}$
2	7/2	83,52	15,89	0,42	99,83	837	$(Au_{0,73}Cu_{0,01}Ag_{0,25})_{0,99}$
3	9/1	95,14	3,92	0,29	99,35	958	$(Au_{0,92}Cu_{0,01}Ag_{0,07})_{1,00}$
4	9/2	95,49	4,21	0,29	99,99	955	$(Au_{0,92}Cu_{0,01}Ag_{0,07})_{1,00}$

Chemical composition of gold

Таблица 5 Table 5

Химичен състав на косалит и лилианит

Chemical composition of cos	salite and lillianite
-----------------------------	-----------------------

Ma	Шлиф	ф			Ст	ьстав w	t. %	Variana anti anti a dan una		
JNO	N⁰	минерал	Pb	Cu	Fe	Bi	Ag	S	Сума	кристалохимична формула
1	8/2	Косалит	42,88	0,15	1,09	38,67	1,11	16,00	99,90	$(Pb_{2,02}Ag_{0,10}Cu_{0,02}Fe_{0,20}Bi_{1,80})_{4,14}S_{4,87}$
2	8/3	Косалит	44,38	0,10	1,49	37,06	0,58	16,30	99,91	$(Pb_{2,06}Ag_{0,05}Cu_{0,02}Fe_{0,26}Bi_{1,71})_{4,10}S_{4,90}$
3	8/4	Лилианит	56,44	0,14	1,13	24,68	0,77	16,70	99,86	$(Pb_{3,18}Ag_{0,08}Cu_{0,02}Fe_{0,23}Bi_{1,38})_{4,89}S_{6,10}$

структурата на лилианита предоставя механизъм за вариации в химичния състав на ниво десети от състава на елементарната клетка (Pring et al., 1999), като в чист вид, отговарящ на стехиометричния състав $Pb_3Bi_2S_6$, лилианит е установен от Borodaev et al. (2001).

ВТОРИЧНИ РУДНИ МИНЕРАЛИ

Въпреки добре развитата зона на окисление, рудопроявление Писани скали не се характеризира с богата вторична рудна минерализация, което се дължи предимно на оскъдната сулфидна минерализация. Установени са ярозит, церусит, малахит, железни и манганови оксиди и хидроксиди, както и урановите представители – настуран, торбернит и отунит. Всички минерали се наблюдават и могат да бъдат диагностицирани макроскопски на терена. Освен с микроскопски изследвания, по-голяма част от тях са доказани и с рентгенофазов анализ.

Ярозитът е един от често срещащите се супергенни минерали и обикновено асоциира с хематит III и железните и мангановите оксиди и хидроксиди. Отлага се като неправилни землести агрегати с жълт до жълто-кафяв цвят. Дифрактографски, освен ярозит, са доказани и разновидностите аргентоярозит и плумбоярозит.

Церусит се среща рядко в рудопроявлението като иглести агрегати с дребни размери.

Малахитът се наблюдава като тънки кори и агрегати с размери около 0,5–1 ст в образци от халдите на стари проучвателни изработки и в канави от почти всички зони в рудопроявлението.

НАСТУРАН И УРАНОВИ ЧЕРНИЛКИ UO2 ДО UO3

Настуранът (пехбленда) е коломорфна разновидност на уранинита и е характерен минерал за хидротермални рудни жили (Стойков, 1986; Стойков, Божков, 1991). В рудопроявлението е наблюдаван рядко макроскопски в халдите на стари проучвателни галерии като коломорфни агрегати с размери до 1–2 ст с черен цвят и смолист блясък. Въпреки че в литературата има данни за наличие на уранинит в находищата от Родопския масив, свързани с пегматитови полета (Стойков, Божков, 1991), какъвто е и случаят с участък Кълъч бурун на рудопроявлението, в настоящото изследване минералът не беше установен. Той не е отбелязан и в докладите от проучването.

По-широко разпространение в централния участък на рудопроявлението имат т. нар. уранови чернилки (саждест настуран), които представляват землести натрупвания и прашести налепи с тъмносив цвят, които най-често запълват пукнатини и гнезда. Според Стойков (1986) и Стойков и Божков (1991) те се поделят на остатъчни (резидуални) и регенерирани уранови чернилки, като образуването им е свързано с окисление на уранинит и настуран в първия случай и отлагане в редукционни условия при втория. Съотношението между UO₂ и UO₃ е главно в полза на UO₃.

Генезисът на урановите орудяванията, свързани с гранитоиди, също е дискусионен. Преди години жилните орудявания от настуран бяха смятани за типични хидротермални образувания, но по-късно се налага хипотезата за супергенния им произход (Симов и Симова, 1980). Поставени в зоната на окисление, урановите оксиди са силно неустойчиви, при което се образуват редица уранил-съдържащи минерали. На този етап, поради наличието основно на уранови чернилки в рудопроявлението, в схемата на парагенетичната последователност на минералообразуване, описаните минерални разновидности ще бъдат поставени в супергенния етап. Липсата на достатъчно изследвания, свързани с урановата минерализация, която е видимо по-късна от полиметалната, не изключва хидротермален произход на настурана.

Отунитът е наблюдаван често в халдите на старите галерии от уранопроучването и в приповърхностните зони на окисление. Изгражда люсповидни слюдоподобни агрегати, понякога с радиално-лъчеста форма с жълт до жълто-зелен цвят със силен луминесцентен ефект. Той е типичен изветрителен продукт на уранинита и други уранови минерали в хидротермални и пегматитови жили. В докладите от проучването е описан и метаотунит Ca(UO₂)₂[PO₄]₂.2–6H₂O.

Торбернит е често наблюдаван минерал в зоната на окисление в централната част на рудопроявлението. Образува плочести кристали с яркозелен цвят и перлен блясък, които са отложени по стените на пукнатини и празнини. В геолого-проучвателните доклади е описан и метаторбернит.

Железни и манганови оксиди и хидроксиди се наблюдават повсеместно най-често по пукнатините като неравномерни петна и дендрити.

ТЕМПЕРАТУРА И СОЛЕНОСТ НА ХИДРОТЕРМАЛНИТЕ РАЗТВОРИ

Кварцът от рудопроявление Писани скали е доста мътен. Тази характеристика наложи изработване на по-тънки пластинки от стандартните, което доведе до намаляване на възможността за анализиране на повече включения. Наблюдавани са първични, псевдовторични и вторични флуидни включения, всички с много малки размери.

Първични двуфазови. Първичните включения са развити по зони на нарастване на кварцовите кристали. Според критериите за произход наблюдаваните включения се определят основно като секториални (фиг. 7а). Размерите им варират, като най-големите достигат 30 µm. Обикновено те са заоблени, но се наблюдават също и единични включения с неправилна форма.

Псевдовторични двуфазови. Те са по-широко представени от първичните. Наблюдават се като малки групи от флуидни включения (фиг. 7b). Съставени са от течна и газова фаза. Газовата фаза не надхвърля 30% и количеството ѝ е относително еднакво във всички включения, което е доказателство за изотермични условия на образуване и следователно те са подходящи за анализиране.

Вторични едно- и двуфазови. Те са много дребни, сферични, развити по епигенетични пукнатини. В повечето случаи се срещат в група с други включения, разположени по определени направления. Те са еднофазови течни и по-често двуфазови газовотечни. Механизмът им на формиране ги прави непригодни за оценка на температурата на образуване на минерала по метода на хомогенизацията (Roedder, 1984).

Измерени са температури на хомогенизация на 28 първични и псевдовторични флуидни включения. Точното определяне на Th е осъществявано след няколко нагрявания. Установените температури на хомогенизация са в интервала 480–260° С. Най-често Th са с максимуми в областта 370–310° С и 460–430° С, като само с единични измервания са регистрирани температури над 460° С и под 310° С.

Получени са резултати от криометрични изследвания на 7 включения. Направените многократни опити за определяне на Те не дадоха резултат. Явлението не се наблюдава ясно и е невъзможно да се отчете акуратно. Температурите на топене на последния



Фиг. 7. Микрофотографии на флуидни включения в кварц. Във вмъкнатия правоъгълник са показани по-големи включения *а* – първични секториални и псевдовторични включения; *b* – първични и псевдовторични включения, на по-голямото увеличение е детайлизирано едно от характерните включения

Fug. 7. Microphotographs of fluid inclusions in quartz. Insets show larger inclusions *a*, primary sectorial and pseudo secondary inclusions; *b*, primary and pseudo secondary inclusions

кристал лед (Tm) са в интервала от $-12,7^{\circ}$ C до $-3,5^{\circ}$ C (фиг. 8), отговарящи на соленост съответно от 16,62 до 5,71 wt.% NaCl eqv, определени по ревизираното уравнение на Bodnar (1993).

Установените стойности за солеността говорят за относително разредени хидротермални разтвори, характерни за свързаните с интрузиви златни системи (IRGS), където солеността обикновено е <20 wt% NaCl eqv (Lang, Baker, 2001; Wilkinson, 2001).



Фиг. 8. Диаграма на температурата на хомогенизация спрямо температурата на топене на леда от рудопроявление Писани скали съпоставени с най-близкото находище Сребрен

Fig. 8. Homogenization temperatures versus ice melting temperatures from Pisani skali occurrence and the adjacent Srebren deposit

СТАБИЛНИ ИЗОТОПИ НА СЯРАТА

Сярата е главен елемент в сулфидните минерали, затова чрез изследване на нейните стабилните изотопи се получават данни за произхода на тези минерали (Seal, 2006). Изотопните съдържания на сярата в хидротермалните минерали зависят както от стойностите на δ^{34} S в източника на хидротермалните разтвори, така и от физико-химичните условия, при които от тези разтвори са се отложили S-съдържащите минерали (Ohmoto, 1972; Ohmoto, Rye, 1979; Ohmoto, Goldhaber, 1997). Четирите стабилни изотопи на сярата имат приблизително следното разпространение: 32 S – 94,93%, 33 S – 0,76%, 34 S – 4,29% и 36 S – 0,02%. За сулфидните минерали обикновено се определя δ^{34} S като отношение на 34 S/ 32 S. В различни геоложки резервоари то варира в границите от +120‰ до –65‰ (Hoefs, 2009).

Сумарният интервал на дисперсия на δ^{34} S в Писани скали варира в границите от 6,93‰ до 8,41‰ със средни стойности 7,53‰. Не са регистрирани отрицателни стойности на δ^{34} S (табл. 6). Липсата на широка дисперсия на δ^{34} S говори за относително хомогенен източник на флуидите в рудопроявлението.

Стабилни изотопи на сяра от пирит

Таблица 6 Table 6

Проба №	Проба	$\delta^{34}S_{V\text{-}CDT(\%)}$
1	KB 25968	8,41
2	KB 26084	6,93
3	KB 26088	7,97
4	KB 26090	7,16
5	KB 26302	7,01
6	KB 26586	7,72
	Средно	7,53

Stable sulfur isotope analyses of pyrite

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 H₂S, отколкото е съдържанието на металите в тях.

СРАВНИТЕЛНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕЖДУ СВЪРЗАНИТЕ С ИНТРУЗИВИ ЗЛАТНИ СИСТЕМИ 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. Разграничаването им, предвид аналогичната геоложка обстановка и в известна степен минерален състав, има важно значение при извеждането на съответните модели на развитие на хидротермалната система и евентуална последваща експлоатация на орудяванията. Характерните признаци на този тип системи, както и характерните черти на рудопроявление Писани скали, са дадени в табл. 7. Очевидно е съвпадението на основната част от признаците, докато различията най-вероятно са обусловени от специфичното развитие на всяка една хидротермална система.

Таблица 7 Table 7

Характерни черти на златоносни системи, свързани с интрузиви (IRGS) по Hart et al., (2007) и съответните характеристики на рудопроявление Писани скали

Characteristic features of the intrusion-related gold systems (IRGS) and the relevant characteristics of the Pisaniskali ore occurrence

Основни признаци	IRGS (by Hart et al., 2007)	Рудопроявление Писани скали
Тектонско положение	слаба постколизионна екстензия в удебелена кора	постколизионна екстензия в удебелена кора
Магматизъм	предимно I тип гранити, метаалуминиеви, илменитова серия	I тип гранити
Форма на находищата	структурно контролирано	структурно контролирано
Хидротермални промени	предимно кварц-серицит±пирит±карбонат	кварц-серицит±пирит
Минерализация	Au с ниско съдържание на сулфиди и сулфосоли	Au с ниско съдържание на сулфиди и сулфосоли
Текстури на рудите	жили, паралелни жили, щокверк, брекчи, прожилки, впръснато	жили, прожилки, впръснато, рядко паралелни жили и брекчиране
Температура на образуване	200–600 °C	260–480 °C
Соленост	<20 wt% NaCl екв	5,71–16,62 wt% NaCl екв
Източник на флуиди	магматичен, метеорен	основно магматичен
Метална асоциация	Au±Bi, As, Te, W, Mo, Sb	Au-Bi±Te±Ag±Cu±U

Проведените изследвания показват, че рудопроявление Писани скали може да се отнесе към вместените в интрузива находища (Lang, Baker, 2001). То е вместено в гранитите на Западнородопския батолит и се характеризира със структурен контрол. Главният тип хидротермалната промяна в рудопроявлението е от кварц-серицитов тип, като рядко се наблюдава по-площно 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 Те, 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 480–260° C, което е напълно логично, като се има предвид близкото

пространственото положение на рудопроявлението до интрузивното тяло. Изотопните данни отреждат на флуидите предимно магматичен произход.

В зависимост от отдалечеността от интрузиите, свързаните с тях находища имат широк температурен интервал на формиране от 200 до 600° С (Lang, Baker, 2001) и вариращ спектър от полиметална минерализация освен злато. Най-вероятно рудопроявление Писани скали е част от една голяма система, свързани с интрузиви, находища, но разположени на различно отстояние от центъра ѝ, към която принадлежат и находищата Сребрен, Бабяк и Грънчарица.

Благодарности. Авторите благодарят на Euromax Resources Ltd. за съдействието при терените изследвания, предоставените материали, данни и финансови средства, на проф. д-р Страшимир Страшимиров – за помощта, съветите и осигурената техническа база за осъществяването на микротермометричните изследвания на флуидните включения, на доц. д-р Параскев Петров – за дискусиите при интерпретацията на данните от анализиране на флуидните включения, на Христо Станчев – за микросондовите анализи.

ЛИТЕРАТУРА

- Бояджиев, С. 1960. Магматичните скали в Западните Родопи. Год. Упр. геол. проуче., 10, 89–125.
- Бояджиев, С. 1971. Западнородопски блок. В: Тектонски строеж на България (ред. Й. Йовчев). С., Техника; 62–99.
- Вергилов, В., Д. Кожухаров, Б. Маврудчиев. 1961. Бележки върху Западнородопския батолит и метаморфната му мантия. – Изв. Геол. инст., 9, 153–195.
- Вылков, В., Н. Антова, К. Дончева. 1989. Гранитоиды Рило-Западно-Родопского батолита. *Geologica Balc.*, 19, 2, 21–54.
- Иванов, Ж. 1998. Тектоника на България. Хабилит. труд, СУ "Св. Кл. Охридски", 675 с.
- Каменов, Б., И Пейчева, Л. Клайн, Ю. Костицын, К. Арсова. 1997. Нови минералого петрографски, изотопногеохимични и структурни данни за Западнородопския батолит. – В: Юбилеен сборник 50 год. специалност Геология С., Унив. Издателство, 95–98.
- Каназирски, М. 2011. Околорудни хидротермални изменения на скалите. Физикохимични акценти. С., Изд. Проф. Марин Дринов, 254.
- Кожухаров, Д., Ж. Иванов. 1961. Някои петроструктурни особености на гранитите югозападно от Велинград. – Тр. геол. Бълг., сер. стратигр. и тект., 3, 339–358.
- Кудикова, Л., Д. Доминиковская, В. Малов. 1986. Особенности магнетита Новосельского месторождения. В: Новые данные о минералах, 33, 134–140.
- Марчев, П., 2006. Генетични модели на палеогенските хидротермални рудни находища в Източните и Централните Родопи на базата на прецизна ⁴⁰Ar/³⁹Ar геохронология и Sr и Pb изотопна геохимия. Автореферат дисерт., Геол. инст., 64 с.
- Пейчева, И., Ю. Костицин, Е. Салникова, Б. Каменов, Л. Клайн. 1998. Rb-Sr и U-Pb изотопни данни за Рило-Родопския батолит. – *Геохим., минерал. и петрол.*, 35, 93–105.
- Петрова, Л. В., В. Б. Татарский. 1975. Кремнисто-кальциевый магнетит Коршуновского месторождения. Зап. Всесоюз. минер. общ., 103, 3, 301–310.
- Петровская, Н. 1973. Самородное золото. М., Наука, 330 с.
- Симов, С., Ф. Симова. 1980. Геология на урановите находища. С., Техника, 203 с.
- Стойков, Х. 1986. Рудообразуване на уранови находища. С., Техника, 166 с.
- Стойков, Х., И. Божков. 1991. Уранови находища. Геология и търсене. С., Спектър, 235 с.
- Чернышева, Л., Г. Смелянская, Г. Зайцева. 1981. Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений. М., Недра. 234 с.
- Яранов, Д. 1941. Приноси към морфологията на Западните Родопи. Изв. БГД, т. VII, 197–240.
- Яранов, Д. 1956. Върху терциерната и кватернерната тектоника на Средните Родопи. Изв. Геол. инст., 4, 77–130.
- Яранов, Д. 1960. Тектоника на България. С., Техника, 282 с.
- Bodnar, R. J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. - Geochimica et Cosmochimica Acta, 12, 57, 683–684.
- Borodaev, Y. S., A. Garavelli, C. Garbarino, S. M. Grillo, N. N. Mozgova, T. Yu. Uspenskaya, F. Vurro. 2001. Rare sulphosalts from volcano, Aeoloan Islands, Italy. IV. Lillianite. – Can. Mineral., 39 (5), 1383–1396.

- Burg, J. P., Z. Ivanov, L. E. Ricou, D. Dimov., L. Klain. 1990. Implications of shear-sense criteria for the tectonic evolution of the Central Rhodope Massif, southern Bulgaria. – *Geology*, 18, 451–454.
- Corbett, G., T. Leach. 1998. Southwest Pacific Rim gold-copper systems: Structure, alteration and mineralization. - Society of Economic Geologists, Special Publication, 6, 237.
- Dare, S., S. Barnes, G. Beaudoin. 2012. Variation in trace element content of magnetite crystallized from a fractionating sulfide liquid, Sudbury, Canada: Implications for provenance discrimination. – Geochimica et Cosmochimica Acta, 88, 27–50.
- Ivanov, Z. 1989. Structure and tectonic evolution of the central parts of the Rhodope massif. In: Guide to excursion E-3, CBGA-XIV meeting, S., Bulg., 56–96.
- Ivanov, Z., D. Dimov, S. Dobrev, B. Kolkovski, S. Sarov. 2000. Structure, Alpine evolution and mineralization of the Central Rhodopes area, South Bulgaria. – In: Guide to excursion B, ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria, 50 p.
- Hart, C. J. R. 2007. Reduced intrusion-related gold systems. In: Goodfellow, W.D., ed., Mineral deposits of Canada: A Synthesis of major deposit types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5, 95–112.
- Hoefs, J. 2009. Stable Isotope Geochemistry. Sixth edition. Springer, 286.
- Kamenov, B., I. Peytcheva, L Klain, K. Arsova, Y. Kostitsin, E. Salnikova. 1999. Rila-West Rhodopes batholith: Petrological and geochemical constraints for its composite character. – *Geochem., mineral., petrol.*, 36, 3–27.
- Lang, J. R., T. Baker. 2001. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding. Mineralium Deposita, 36, 477–489.
- Meyer, C., J. J. Hemley. 1967. Wallrock alteration. In: H. L. Barnes (ed.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. Rinehart and Wilson Publ., 166–235.
- Ohmoto, H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67, 551–579.
- Ohmoto, H., R. O. Rye. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H. L. (Eds.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. Wiley and Sons, 509–567.
- Ohmoto, H., M. B. Goldhaber. 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes, H. L. (Eds.). Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. Wiley, New York, 517–600.
- Pring, A., M. Jercher, E. Makovicky. 1999. Disorder and compositional variation in the lillianite homologous series. – *Min. Magazine*, 63 (6), 917–926.
- Quadt, A. v., I. Peytcheva. 2005. The southern extension of the srednogorie type upper cretaceous magmatism in Rila-Western Rhodopes: constraints from isotope-geochronological and geochemical data. – Bulgarian geological society, 80-th Anniversary, 113–116.
- Ricou, L. E., J. P. Burg, I. Godfriaux, Z. Ivanov. 1998. Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. – *Geodinamica Acta*, 11, 6, 285–309.
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, 12, 644.
- Robertson, A.H.F., J. E. Dixon, S. Brown, A. Collins, A. Morris, E. A. Pickett, I. Sharp, T. Ustaömer. 1996. Alternative tectonic models for the Late Palaeozoic–Early Tertiary development of Tethys in the Eastern Mediterranean region. – In: Morris, A., Tarling, D.H. (eds) Palaeomagnetism and Tectonics of the Mediterranean Region. Geological Society, London, Special Publications 105, 239–263.
- Seal, R.R., II. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 61, 633–677.
- Stampfli, G.M., G.D. Borel. 2002. A plate tectonic model for the Paleozoic and Mesozoic constrained by dynamic plate boundaries and restored synthetic oceanic isochrons: – *Earth and Planetary Science Letters*, 196, 17–33.
- Wilkinson, J. J. 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. Lithos, 55, 229-270.

Постъпила септември 2015 г.