

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“

ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ

Книга 1 – ГЕОЛОГИЯ

Том 105

ANNUAL OF SOFIA UNIVERSITY “ST. KLIMENT OHRIDSKI”

FACULTY OF GEOLOGY AND GEOGRAPHY

Book 1 – GEOLOGY

Volume 105

ЗЛАТОНОСНОСТ НА НАХОДИЩАТА В ЛЪКИНСКО РУДНО ПОЛЕ

ВИКТОРИЯ ВАНГЕЛОВА¹, ДАНАИЛ ЙОВЧЕВ¹, МИЛЕН СТАВРЕВ¹,
ЦВЕТОСЛАВ ИЛИЕВ²

¹ Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми, СУ

² Секция Минералогия и минерални ресурси, ГИ на БАН
e-mails: vpartick@gea.uni-sofia.bg; dyovchev@gea.uni-sofia.bg

Victoria Vangelova, Danail Yovchev, Milen Stavrev, Tzvetoslav Iliev. AURIFEROUS POTENTIAL OF THE DEPOSITS IN LAKY ORE FIELD

The object of this study are Oligocene low sulphidation epithermal Pb-Zn deposits Govedarnika, Djurkovo, Kenan dere, Chetroka, Pilevo, Belitsa and Balkan mahala, located in Laky ore field, Central Rhodopes, Bulgaria. Endogenous gold mineralizations, represented mainly by electrum and less by native gold, are found only in Djurkovo (levels 472, 572, 632) and Chetroka (level 736) deposits. Gold grains are characterized by medium fineness, microscopic grain sizes (mainly from 10 to 100 µm) and a shape similar to isometric, most of which (over 60%) are inclusions found in sphalerite. Ag is the main trace element in the gold grains, followed by Cu, Fe, Zn, Te, As and Sb and also Se and Ni in a single grain. They take part in the composition of the gold as isomorphic substitution and as small inclusions of other mineral phases (mainly sphalerite and chalcopyrite). Despite the significant number of ICP-LA-MS analysis (193 total number) invisible gold was found in only 23 of them: 20 in pyrite, 2 in chalcopyrite and 1 in Zn-bearing tennantite. Perhaps part of the gold represents microinclusions bound to cataclastic zones formed by the host ore minerals. The strong correlation between Au and As in pyrite suggests incorporation of Au in pyrite crystal structure. Heavy mineral concentrate from 23 sampling points along Djurkovska, Yugovska and Belishka Rivers shows a very low auriferous potential in the region, with a single gold grain found in sample BL4 from Belishka River. Almost complete lack of alluvial gold is probably due to the predominance of Pb-Zn mineralization in Laky ore field and insufficient erosion cut off. The study of the petrophysical parameters of ore bearing rocks from Dzhurkovo deposit shows that favorable for deposition of gold are mainly metasomatic altered rocks with a predominance of small pores. Summarizing the results of this study, can be assumed that gold is relatively rare and not very common component in the low sulphidation epithermal Pb-Zn deposits in Laky ore field.

Key words: Central Rhodopes, Laky ore field, epithermal Pb-Zn deposits, electrum, invisible gold, SEM-EDS, ICP-LA-MS.

Лъкинското рудно поле се намира южно от гр. Лъки, по северния склон на Централно-родопския купол и по западната граница на Източно-родопското палеогенско понижение. Включва около 28 епитермални нискосулфидни оловно-цинкови находища и рудопроявления (Стойнова, 1988). Най-големите са Говедарника, Джурково, Кенан дере, Четрока, Пилево, Белица и Балкан махала, които са и обект на настоящето изследване. Промислената минерализация е формирана през олигоцен след внедряването на субвулкански тела и дайки.

Златоносността на гореспоменатите находища никога не е била обект на систематични и дейтални разработки, тъй като винаги се е смятало, че за Централните Родопи златото не е присъщо. Добиваният руден концентрат от Лъкинското рудно поле обаче, освен олово и цинк съдържа и известно количество злато и сребро. Изследвания в рамките на предходни проекти показват съдържания на злато от 0,01 до 0,08 g/t в три валови проби, взети от хвостохранилището в Лъки. Липсват данни и за златоносността на реките в района. Поради това въпросът за златоносния потенциал на Централните Родопи и в частност на Лъкинското рудно поле остава открит и е цел на настоящата работа. За постигането ѝ изследванията са били насочени в три основни направления: установяване на разсипно злато, „видима“ хидротермална златна минерализация и т. нар. *невидимо злато*, свързано в структурата на сулфидните минерали и/или във вид на (суб)микроскопични включения в тях с размер на частиците под 250 nm (Cook et al., 2013). Освен това за първи път са определени петрофизичните параметри на скални и рудни образци от находище Джурково, за да се провери дали има връзка между тях и присъствието на злато. Теренните изследвания са проведени през лятото на 2013 и 2014 г. във връзка с работата по проектите № 93/2013 „Структурна и минералого-геохимична характеристика на метасоматичните и жилни орудявания в находище Джурково, Лъкинско рудно поле“ и № 134/2014 „Златоносност на находищата в Лъкинско рудно поле“ към Фонд научни изследвания на СУ.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

При изследванията са използвани към 1000 образеца и над 300 аншлифа от находищата Джурково, Говедарника, Четрока, Кенан дере, Пилево и Балкан махала. Рентгеноспектралните микроанализи (35 на злато и електрицит и 54 на пирит, сфалерит и халкопирит за по-коректно изчисляване на резултатите от ICP-LA-MS) са направени със сканиращ електронен микроскоп JEOL SUPERPROBE 733 с EDS HNU X-ray system 5000, с разделителна способност 155 eV, ускоряващо напрежение 26 kV, големина на тока 0,45 nA, с използване на ZAF корекция за нормиране на анализите в Геологическия институт на БАН (аналитик: Цветослав Илиев).

ICP-MS-LA анализи (193 броя, от които 110 на пирит, 40 на сфалерит, 38 на халкопирит, 4 на цинков тенантит и 1 на борнит) са извършени в Геологическия институт на БАН (аналитик: Елица Стефанова). Използваната апаратура е обо-

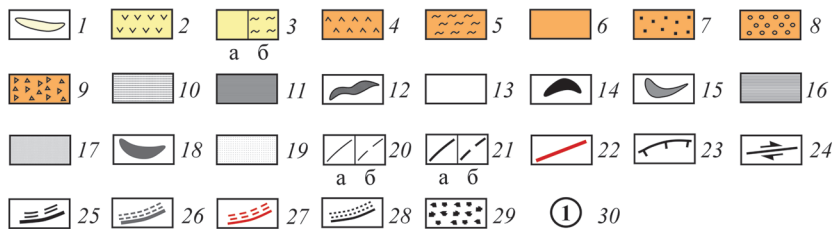
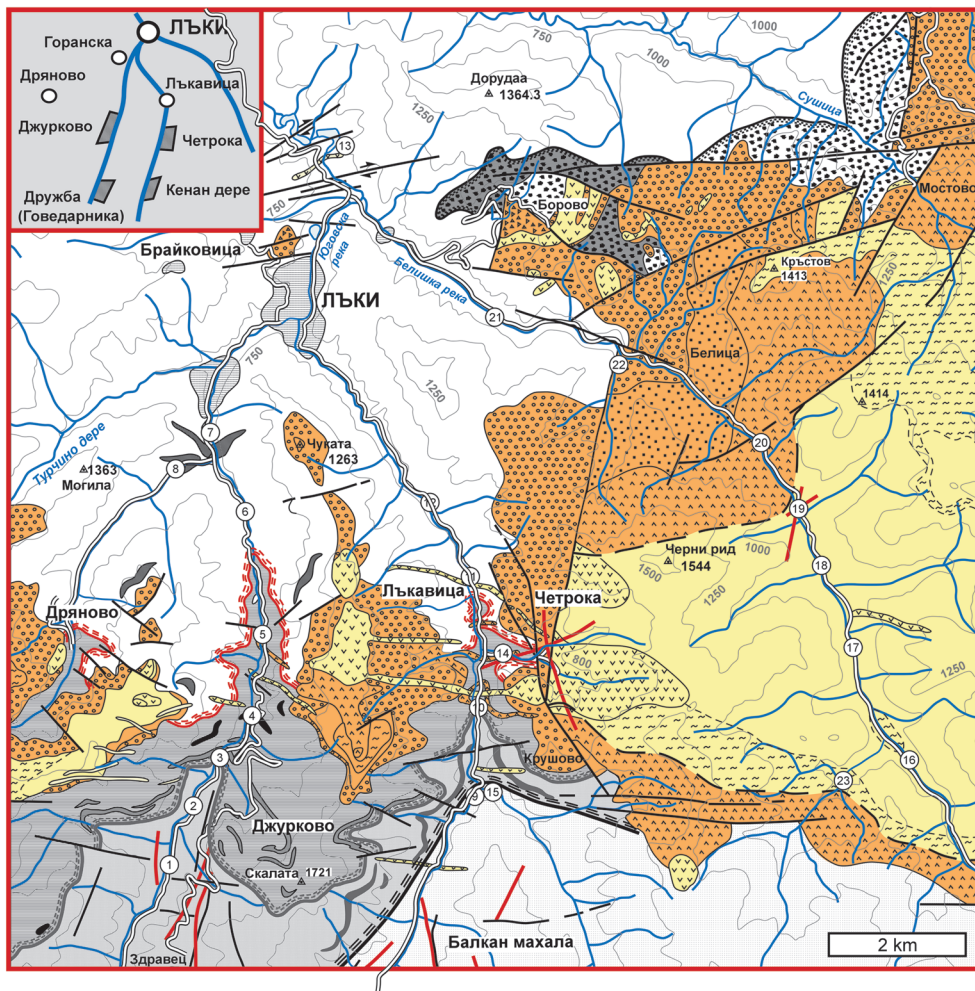
рудвана с PerkinElmer ELAN DRC-е ICP-MS и система за лазерна аблация New Wave UP193FX. За максимална чувствителност калибрирането е ежедневно, а използваните външни стандарти са NISI 610 (алумосиликатен) и MASS 1 (сулфиден). Размерът на кратера след аблацията е с диаметър от 20 до 50 μm и дълбочина около 10 μm . Времето за анализиране на всяка една точка е 100 s, от които 40 s са за измерване на фона и 60 s за аблацията на пробата. Нетипичните отклонения в сигнала на някои изотопи (спайкове), свързани с микровключения от други минерални фази, са елиминирани при обработка на данните.

Координатите на точките на шлиховото опробване са определяни чрез използване на ръчен приемник на GPS сигнал Garmin Colorado I с минимална точност 10 m. В полеви дневник е описвана геоложката характеристика на местата на пробовземане и наблюдение. Събраните речни седименти от капаните са промивани ръчно на терен с шлихарско легенче/корито. В лабораторни условия те са изсушени и подложени на магнитна сепарация чрез постоянен магнит. Двете фракции са наблюдавани под стереомикроскоп Carl Zeiss Jena – Technival 2 и са подложени на рентгенофазов анализ с дифрактометър TUR M62 със стъпково сканиране в Лабораторията по рентгеноструктурен анализ към катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми на СУ „Св. Климент Охридски“ (аналитик: Веселина Накова). Праховите дифрактограми (46 броя) са заснети с филтрувано кобалтово лъчение в ъгловия диапазон 2 θ и време на експозиция на стъпка 1,5s. За определяне на минералния състав е използвана международна база данни за прахови дифрактограми ICDD. За заснемане на златото, установено при шлиховото опробване, е използван стереомикроскоп Leica EZ4 D с увеличение на обективите от 8x до 35x и интегрирана дигитална цветна камера с резолюция от 3MP и CMOS тип сензор. Снимките в отразена светлина са направени на поляризационен микроскоп Leica MC120 HD с резолюция от 2,5MP, CMOS тип сензор и увеличение на обективите от 4x, 10x и 40x.

Петрофизичните изследвания на 24 образеца (10 скали и 14 рудни) са проведени в СУ „Св. Климент Охридски“ от магистър Милен Ставрев с помощта на гл. ас. д-р Валентин Владимиров. Чрез метода на свободно водонасищане са определени параметри като плътност (ρ), ефективна порестост (P_{ef}), условно мигновено насищане (A), количество на различните по големина пори: P_1 – големи (над 10^{-2} mm), P_2 – средни (от 10^{-2} до 10^{-4} mm), P_3 – малки (под 10^{-4} mm). Процентните съотношения между различните по големина пори в препаратите са определени чрез потапянето им във вода за различен период от време: големите се запълват след 20 min престой, средните – след 4 h, а малките – след повече от 4 h.

ШЛИХОВО ОПРОБВАНЕ НА ГЛАВНИТЕ РЕКИ, ПРОТИЧАЩИ ПРЕЗ ЛЪКИНСКО РУДНО ПОЛЕ

Опробвани са следните по-големи реки в Лъкинското рудно поле: Джурковска, Юговска и Белишка (фиг. 1). Преобладаващата посока на течението им е най-общо от юг на север, като непосредствено след гр. Лъки те се



вливат в Юговска река. И трите преминават главно през метаморфен терен, изграден от шисти, гнайси, мрамори и кисели магмени скали. Изследваните реки носят чертите на млада речна мрежа, като се характеризират с голям на-

Фиг. 1. Геоложка карта в района на град Лъки в мащаб 1:50 000 (по Саров и др., 2007 с изменения)

1 – андезитобазалти (*долен олигоцен*); Боровишка калдера (2–5): 2 – посткалдерни кварцтрахити, трахити, риодацити, риолити (*долен олигоцен*); 3 – синкалдерни кисели пирокластити: (а) силно спечени игнимбрити; (б) спечени игнимбрити (*долен олигоцен*); 4 – докалдерни латити (*горен еоцен*); 5 – латитови туфи и вулканокластити (*горен еоцен*); 6 – задруга на пясъчниците и епикластитите (*горен еоцен*); 7 – задруга на пясъчниците и конгломератите (*горен еоцен*); 8 – задруга на брекчоконгломератите (*горен еоцен*); 9 – задруга на базалните мраморни брекчоконгломерати (*горен еоцен*); 10 – Юговски тип гранити (*долен-среден еоцен*); Асенишка литотектонска единица (11–13): 11 – биотитови шисти със и без гранат; 12 – калкошисти, слодени шисти и хлорит-епидотови шисти; 13 – Добростански мрамори; Маданска литотектонска единица (14–16): 14 – амфиболити; 15 – мрамори с графит; 16 – мигматизирани биотитови и амфибол-биотитови гнайси; Ардинска литотектонска единица (17–19): 17 – мигматизирани биотитови и амфибол-биотитови ортогнайси с тела от еклогити; 18 – мрамори; 19 – мигматизирани биотитови ортогнайси; 20 – литостратиграфска и литоложка граница: (а) установена; (б) предполагаема или преходна; 21 – разлом с променлив или неизяснен характер: (а) установен; (б) предполагаем; 22 – разлом с доказана рудоносност; 23 – разсед; 24 – отсед; 25 – синметаморфен навлак; 26 – разлом на отделяне с пластичен характер; 27 – разлом на отделяне с крехко-пластичен характер; 28 – разлом на отделяне с крехък характер; 29 – тектонски брекчи, свързани с разломите на отделяне; 30 – места на шлихово опробване: 1 – CHD1, 2 – DJ6, 3 – DJ5, 4 – DJ4, 5 – DJ3, 6 – DJ2, 7 – DJ1, 8 – DR1, 9 – UG4, 10 – UG3, 11 – UG2, 12 – UG1, 13 – HVOST1, 14 – CH1, 15 – CR1, 16 – BL6, 17 – BL5, 18 – BL4, 19 – BL3, 20 – BL2, 21 – BL1, 22 – AMUZ1, 23 – RPCOR1

Fig. 1. Geological map of Laky area in scale 1:50 000 (modified by Sarov et al., 2007)

1 – andesite basalts (*Lower Oligocene*); Borovitska caldera (2–5): 2 – post-caldera quartztrachytes, trachytes, rhyodacites, rhyolites (*Lower Oligocene*); 3 – syn-caldera acid pyroclastites: (a) densely welded ignimrites; (b) welded ignimbrites (*Lower Oligocene*); 4 – pre-caldera latites (*Upper Eocene*); 5 – latitic tuffs and volcanoclastites (*Upper Eocene*); 6 – sandstones and epiclastites fm. (*Upper Eocene*); 7 – sandstones and conglomerates fm. (*Upper Eocene*); 8 – breccia conglomerates fm. (*Upper Eocene*); 9 – basic marble breccias conglomerates fm. (*Upper Eocene*); 10 – Jugovo-type granites (*Upper-Middle Eocene*); Acenitsa lithotectonic unit (11–13): 11 – biotite ± garnet schists; 12 – calc-schists, mica schists and chlorite-epidote schists; 13 – Dobrostan marbles; Madan lithotectonic unit (14–16): 14 – amphibolites; 15 – graphite-bearing marbles; 16 – migmatized biotite and hornblende-biotite gneisses; Arda lithotectonic unit (17–19): 17 – eclogite-bearing migmatized biotite and hornblende-biotite orthogneisses; 18 – marbles; 19 – migmatized biotite orthogneisses; 20 – lithostratigraphic and lithologic boundary: (a) certain; (b) presumed or transition; 21 – uncertain fault: (a) established; (b) presumed; 22 – ore fault; 23 – normal fault; 24 – strike-slip fault; 25 – synmetamorphic trust; 26 – ductile detachment fault; 27 – brittle-ductile detachment fault; 28 – brittle detachment fault; 29 – detachment-related tectonic breccia; 30 – heavy mineral concentrate sampling points: 1 – CHD1, 2 – DJ6, 3 – DJ5, 4 – DJ4, 5 – DJ3, 6 – DJ2, 7 – DJ1, 8 – DR1, 9 – UG4, 10 – UG3, 11 – UG2, 12 – UG1, 13 – HVOST1, 14 – CH1, 15 – CR1, 16 – BL6, 17 – BL5, 18 – BL4, 19 – BL3, 20 – BL2, 21 – BL1, 22 – AMUZ1, 23 – RPCOR1

клон, множество бързеи, наличие на ръбати до заоблени скални късове и липса на широки речни долини. И в трите са установени рудни късове, както и интензивно хидротермално променени скали. Шлиховите проби са взимани през разстояние от 1–1,5 km, като при установяване на златни зърна пробовземането е било по-сгъстено. Местата на опробване са съобразени с подстъпите към реките предвид силно разчленения релеф в района. След установяване на златното зърно при точка BL4 от Белишка река опробването е продължено към по-горните части на реката и нейните притоци с цел да се ограничи периметърът до вероятния му първоизточник.

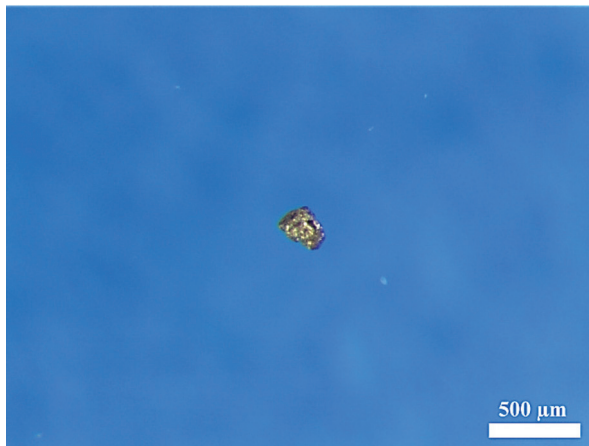
По р. Джурковска (най-западно разположената) са взети седем шлихови проби, а от нейния ляв приток р. Дрянковска (DR1) – една, на разстояние

1 km от водослива. От река Юговска са взети пет шлихови проби, а от нейните притоци – Крушовска река (CR1) и приток, течащ от района на с. Четрока (CH1) – по една. От най-източно разположената Белишка река са промити осем шлихови проби, включително от притоците ѝ р. Амъзовско дере (AMUZ1) и р. Дермендере (RPCOR1), която пресича терен с разкриващи се на повърхността ХТП скали от полиметалното рудопроявление Кормисош.

По време на полевите работи е установено едно златно зърно в р. Белишка (проба BL4) (фиг. 2), като присъствието му може да се приеме по-скоро за фоново, отколкото за индикатор за наличие на злато в алувиалните отложения. При направения опит за изготвяне на аншлиф то е унищожено, но в хода на полирането е наблюдавано неколкостранно под стереомикроскоп и поради по-сивия цвят на полирана повърхност може да се предположи, че има ниска пробност (600–699).

При рентгенофазовия анализ на взетите шлихови проби са установени различни минерални фази (табл. 1), които могат да се отнесат към три групи: повсеместно разпространени (*кварц, фелдшпати и карбонати*), по-слабо представени (*магнетит, хематит, пирит и галенит*) и рядко срещани. Последните включват скалообразуващи и акцесорни минерали (*алмандин, тироксен, амфибол, циркон, титанит, кианит, каолинит и слюда*), сулфиди (*алабандин*) и сулфати (*барит*), както и някои вторични минерали по галенита (*матлокит, гратонит и платнерит*).

Присъствието на *магнетит* се дължи на голямото разнообразие от магмени и метаморфни скали в изследвания район, в които той е акцесорен минерал. Наличието на *хематит* е свързано както с участието му в рудните минерализации в Лъкинското рудно поле (най-често под формата на спекуларит), така и със



Фиг. 2. Златно зърно (електрум?) от р. Белишка (проба BL4)

Fig. 2. A gold grain (electrum?) from Belitsa river (sample BL4)

заместване на магнетит в екзогенни условия. Голямото количество фелдшпати в седиментите от реките Белишка и Юговска е резултат от пресичането им на терен, изграден предимно от по-кисели магмени скали (риодацитови игним-

Таблица 1
Table 1

Минерален състав на немагнитната и магнитна фракции от шлиховите проби
(по данни от рентгенофазов анализ)

Mineral composition of non-magnetic and magnetic fractions from heavy mineral concentrate
(according to X-ray)

Река		Джурковска							Юговска					Белишка											
Шлихова проба, №		CHD1	DJ6	DJ5	DJ4	DJ3	DJ2	DJ1	DR1	UG4	UG3	UG2	UG1	HVOST1	CHI	CR1	BL6	BL5	BL4	BL3	BL2	BL1	AMUZI	RPCORI	
Минерален състав																									
Магнитна фракция	Магнетит	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Хематит	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Кварц		*	*	*		*		*		*		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Пирит													*											
	Галенит						*																		
	Карбонат														Ц										
	Кианит											?													
	Амфибол				?																				
	Каолинит														?										
Немагнитна фракция	Кварц	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Хематит	*	*	*	*	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Фелдшпат		?							*	*	*				*	*	?	*	*	*		*	*	
	Пирит	*		*	*	*			*	*	*	*	*	*	*										
	Галенит	*	?		*	*	*	*				*	*			*							?		
	Карбонат	Ц				Ц	Ц/Д		Д					Ц	Ц	В	Ц		С						
	Амфибол		*			?				?	*						?								
	Титанит	?	?	?																	?			?	
	Алмандин						*																	*	
	Барит																				?			*	
	Циркон										?									*					
	Слюда																								?
	Алабандин					?																			
	Пироксен																			?					
	Матлокит								?																
	Гратонит			?																					
Платнерит											?														

Забележка: С „?“ са означени фазите, които не са напълно потвърдени; с „Ц“ – церусит, със „С“ – сидерит, с „В“ – витерит и с „Д“ – доломит.

Note: With “?” are marked unconfirmed mineral phases; with “Ц” – cerussite, with “С” – siderite, with “В” – witherite and with “Д” – dolomite.

брити, кисели туфи, среднокисели туфи и туфити, латити и др.), в които те са едни от главните скалообразуващи минерали. За разлика от тях, р. Джурковска преминава главно през метаморфити (амфибол-биотитови и биотитови гнайси, мигматизирани гнайси и др.), по-бедни на фелдшпати и затова тяхното участие в състава на утайките е по-ограничено. Прави впечатление и липсата на Рb и Fe сулфиди, както и слабото присъствие на карбонатни минерали (*сидерит*) в пробите от Белишка река, докато в тези от реките Джурковска и Юговска се среща *галенит* и *церусит*, а пиритът и останалите карбонати (*витерит* и *доломит*) са по-разпространени, което най-вероятно се дължи на по-голямата им близост до оловно-цинковите находища в района.

ПЕТРОФИЗИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА РУДОВМЕСТВАЩИТЕ СКАЛИ В НАХОДИЩЕ ДЖУРКОВО

Анализът на резултатите от петрофизичните изследвания (табл. 2) показва, че златото има афинитет към определен тип вместващи скали с характерни поресто-филтрационни свойства. Повечето скални проби от рудните участъци на нах. Джурково имат по-голяма от средната изчислена плътност (количество вещество в единица обем), с максимум от 4,62 kg/m³ при образец МС-2. За нерудните образци плътността обикновено не се различава много от най-ниската установена – 2,56 kg/m³ при образец V-210 (мрамор).

Според ефективната порестост (тази част от обема на дадено вещество, наситена свободно с вода), стойностите също показват голяма вариация – от 0,61% при образец МС-17 (включващ предимно рудни минерали), до 6,70% при образец М-75а (скарн). При условното мигновено насищане (част от ефективната порестост, отразяваща насищането в първите няколко минути) силно се откроява образец МС-15, който се характеризира с най-висока стойност от 4,99%.

На триъгълните диаграми (фиг. 3, 4) се вижда, че структурата на поровото пространство в рудните и скалните образци е различна. В първите преобладават големите пори, докато количеството на малките и особено на средните е по-ограничено. Само при МС-6 и МС-9 има отклонение от тази тенденция и те показват сходство в размера на порите с групата на нерудните образци, където разпределението на порите е по-равномерно. Известно колебание има при СН-32 и М-74а, които се отличават с по-голяма близост в съотношението на порите с рудните препарати.

Установените петрофизични характеристики на метаморфните скали в находище Джурково показват, че някои от тях (въпреки че не са изследвани всички, описани в литературата) са подходяща среда за отлагане на металите. Интензивната тектоника в района води до възникване на различни разломни нарушения, част от които благоприятстват изнасянето на рудоносни флуиди от дълбочина и отлагане на рудните компоненти при подходящи физикомеханични условия.

Ниската плътност и вариращите стойности на ефективната порестост при нерудните образци не оказват толкова сериозно влияние върху размера на различните пори, за разлика от рудните, където размерът им е по-голям поради

Таблица 2
Table 2

Плътност и поресто-филтрационни свойства на петрофизичните препарати от находище Джурково
Density and porous-filtration properties of petrophysical samples from Djurkovo deposit

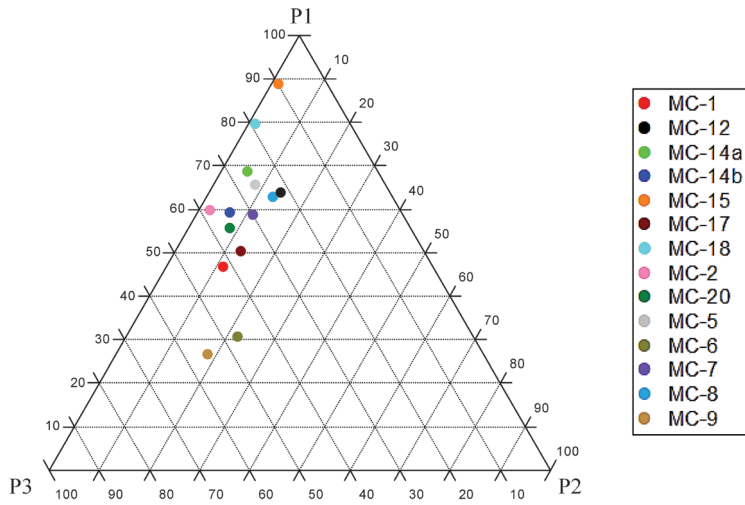
№	Обр. №	Макроскопско описание	Плътност (ρ , kg/m ³)	Плътност (ρ_1 , kg/m ³)	Еф. порестост (P_{ef} , %)	Усл. мигн. нас. (А, %)	Големи пори (P_1 , %)	Средни пори (P_2 , %)	Малки пори (P_3 , %)
1	M-40	Скарн: Grt, Q, Py, Cc	2,76	2,76	3,91	1,03	26	34	39
2	CH-32	Мрамор: Cc, Gr, Prg	2,71	2,71	0,69	0,47	67	11	21
3	M-108	Скарн: Q, Rdh и др.	2,75	2,75	2,33	0,71	30	42	28
4	M-111a	Скарн: Q, Rdh, Py и др.	2,75	2,75	1,25	0,34	27	14	59
5	M-126a	Скарн: Cc, Rdh, Py и др.	2,70	2,70	6,37	1,85	29	31	40
6	M-75a	Скарн: Q, Cc и др.	2,72	2,72	6,70	2,39	36	44	20
7	MC-18	ХТП скала: Py, Gal, Chpy	3,29	3,30	2,94	2,36	80	1	19
8	MC-17	Кварцова жила: Gal, Py, Chpy	4,17	4,18	0,61	0,31	51	13	37
9	M-64	Скарн: Grt, Q, Cc и др.	2,87	2,87	0,86	0,37	43	18	40
10	V-210	Мрамор: Cc, Gr, Prg	2,56	2,57	0,97	0,34	35	23	42
11	MC-8	ХТП скала: Q, Py, Chpy	2,97	2,97	1,78	1,13	63	13	24
12	M-74a	ХТП скала: Q, Cc и др.	2,81	2,82	1,14	0,67	58	9	33
13	V-211	Скарн: Q, Py, Cc и др.	2,71	2,71	0,80	0,17	22	21	58
14	MC-146	Рудна жила: Q, Chpy, Sph, Py, Gal	3,47	3,48	0,95	0,56	59	6	34
15	MC-7	Окварцен гнайс: Py, Chpy	2,77	2,78	1,70	1,01	59	11	30
16	MC-6	Окварцен гнайс: Py, Chpy	2,95	2,95	1,06	0,33	31	22	47
17	MC-14a	Рудна жила: Q, Chpy, Sph	4,08	4,09	1,99	1,36	69	5	26
18	MC-20	ХТП гнайс: Q, Py, Gal	4,21	4,22	2,05	1,14	56	8	36
19	MC-12	Окварцена скала: Gal, Sph, Chpy	3,62	3,64	3,22	2,05	64	14	22
20	MC-9	ХТП скала: Q, Chpy, Gal	3,52	3,52	1,05	0,28	27	18	55
21	MC-5	ХТП гнайс: Q, Py	4,11	4,12	2,09	1,38	66	8	26
22	MC-1	Окварцен гнайс: Py, Gal, Chpy	3,67	3,67	0,79	0,37	47	11	42
23	MC-15	Окварцен гнайс: Py, Gal, Chpy	3,71	3,72	5,59	4,99	89	1	10
24	MC-2	Рудна жила: Q, Chpy, Py, Gal	4,62	4,63	1,86	1,11	60	2	38
<i>Средна стойност</i>			3,24	3,25	2,13	1,08	48,65	15,24	33,39
<i>Минимална стойност</i>			2,56	2,57	0,61	0,17	22	1	10
<i>Медиана</i>			2,96	2,96	1,74	0,86	53	13	35
<i>Максимална стойност</i>			4,62	4,63	6,70	4,99	89	44	59
<i>Стандартно отклонение</i>			0,62	0,62	1,78	1,06	18,83	11,86	12,57

Съкращения: **Sph** – сфалерит, **Gal** – галенит, **Chpy** – халкопирит, **Py** – пирит, **Q** – кварц, **Cc** – калцит, **Rdh** – родохрозит, **Grt** – гранат, **Gr** – графит, **Prg** – паргасит, **ХТП** – хидротермална промяна

Забележка: Стойностите на ρ_1 са от повторно измерване две седмици по-късно, за да се минимизира грешката

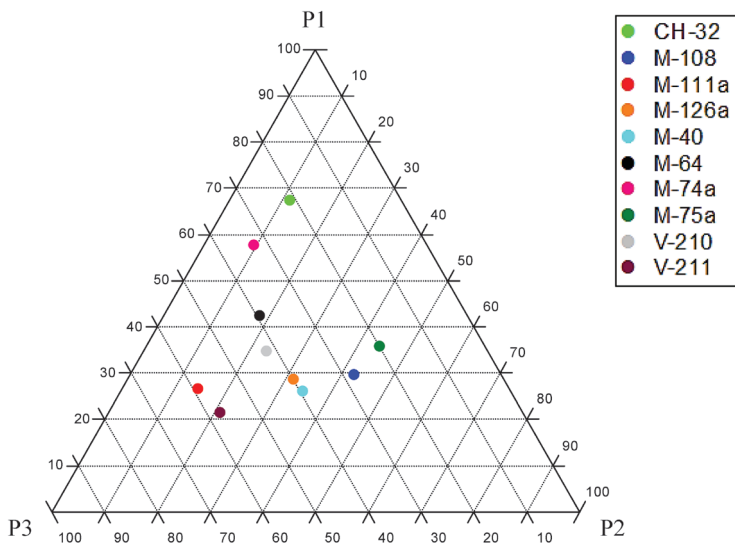
Abbreviations: **Sph** – sphalerite, **Gal** – galena, **Chpy** – chalcopyrite, **Py** – pyrite, **Q** – quartz, **Cc** – calcite, **Rdh** – rhodochrosite, **Grt** – garnet, **Gr** – graphite, **Prg** – pargasite, **ХТП** – hydrothermal alteration

Note: Values of ρ_1 are measured again two weeks later in order to minimize the error



Фиг. 3. Разпределение на рудните образци от находище Джурково спрямо големината на порите P1 – големи ($> 100 \mu\text{m}$); P2 – средни (от 100 до $10 \mu\text{m}$); P3 – малки ($< 10 \mu\text{m}$)

Fig. 3. Distribution of the ore samples from Djurkovo deposit according to pore size P1 – large ($> 100 \mu\text{m}$); P2 – middle (from 100 to $10 \mu\text{m}$); P3 – small ($< 10 \mu\text{m}$)



Фиг. 4. Разпределение на скалните образци от находище Джурково спрямо големината на порите P1 – големи ($> 100 \mu\text{m}$); P2 – средни (от 100 до $10 \mu\text{m}$); P3 – малки ($< 10 \mu\text{m}$)

Fig. 4. Distribution of rock samples from Djurkovo deposit according to pore size P1 – large ($> 100 \mu\text{m}$); P2 – middle (from 100 to $10 \mu\text{m}$); P3 – small ($< 10 \mu\text{m}$)

по-голямата плътност. Тази закономерност показва, от една страна, че колкото по-разуплътнено е дадено вещество, толкова по-разнообразни по размер са празнините в него и, от друга, че с нарастване на плътността по-лесно е затварянето и уплътняването на по-дребните пори, в сравнение с по-големите, които преобладават в присъствието на рудни минерали.

Някои от параметрите (като състав и порестост) на вместващите скални комплекси могат да окажат влияние върху пробността на златото (Boyle, 1960). Имайки предвид тази зависимост и присъствието на самородно злато със средна пробност, установено в аншлиф МС-9а (един от изследваните петрофизични препарати от хор. 472, метазалеж 55), се предполага, че метасоматично променените рудни тела с преобладаващо присъствие на малки пори са най-благоприятни за отлагането му. Липсата на по-голям брой златни зърна в образците, от които са направени едновременно петрофизични и микроскопски препарати, не позволява по-детайлна интерпретация, както и сравнение с пробността на златото от други вместващи скали.

ХАРАКТЕРИСТИКА НА ХИДРОТЕРМАЛНАТА ЗЛАТНА МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В НАХОДИЩАТА ОТ ЛЪКИНСКОТО РУДНО ПОЛЕ

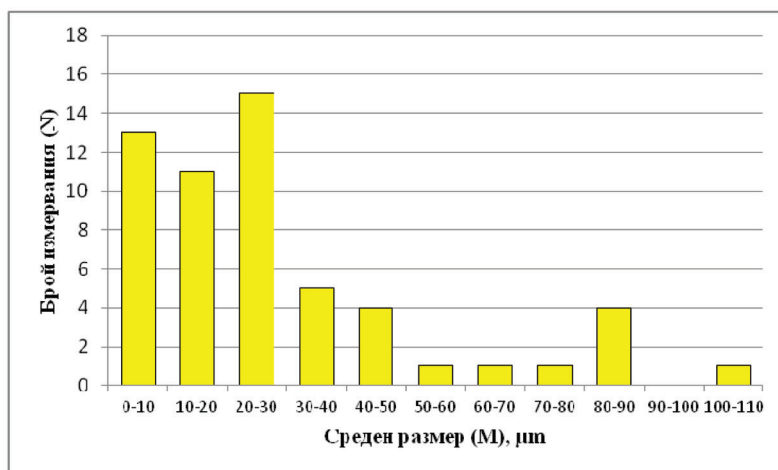
Ендогенна златна минерализация е установена само в находище Джурково (хоризонти 472, 572 и 632) и Четрока (хоризонт 736) в сулфидна асоциация. За процеса на извличане на златото от рудите от съществено значение е неговата големина и местоположение, като най-благоприятна е комбинацията от т. нар. *едрозърнестост* ($> 15 \text{ mm}$) злато на границата между минералните фази (Gasparini, 1993). За целта, с микрометричен окуляр на микроскоп ПОЛАМ-Р312 са измерени дълга (L) и къса (S) ос на 56 златинки от кварц-сфалерит-галенитовия стадий за изчисляване на средния размер M по формулата $M = (L + S)/2$ и коефициент на изометричност K – отношение на дългата ос на зърното към късата: $K = L/S$.

След статистическа обработка на направените измервания се установява, че по отношение на размера преобладава микроскопичното злато в интервала от 0,1 до 100 μm (Harris, 1990), докато макроскопичното се среща само в 2% от случаите (фиг. 5). Средният размер на златинките варира от 3 до 106 μm , като 70% от тях попадат в интервала от 0 до 30 μm (фиг. 6). Според класификацията на Петровская (1973) около 63% от златото е праховидно (от 0,01 до 0,05 mm), 21% – фино (от 1 до 10 μm), 14% – много дребно (от 0,05 до 0,1 mm) и 2% – дребно (от 0,1 до 0,9 mm). По отношение на коефициента на изометричност 70% от златинките попадат в интервала от 1 до 2 (фиг. 7) и в близост до линията на изометричност (фиг. 8), като формата им варира от заоблена до ръбата (фиг. 9). При съпоставяне на дългата и късата ос те могат да бъдат разделени на две групи (фиг. 8): първата е преобладаваща с K от 1 до 2,1, с по-малко отклонение от линията на изометричност, докато втората включва предимно анизометрични зърна с K между 2,1 и 3,6. За златинките и от двете групи не се наблюдава зависимост между местоположението им и минералите, в които

Минерална асоциация	субмикроскопично		микроскопично				макроскопично		%
	0,001 μm	0,01 μm	0,1 μm	1 μm	10 μm	100 μm	1000 μm	10000 μm	
сфалерит, галенит, халкопирит и кварц					75%				100
									75
				23%					50
						2%			25

Фиг. 5. Разпределение на електрум и самородно злато от находище Джурково според класификацията на Harris (1990)

Fig. 5. Distribution of electrum and native gold from Djurkovo deposit according to classification of Harris (1990)



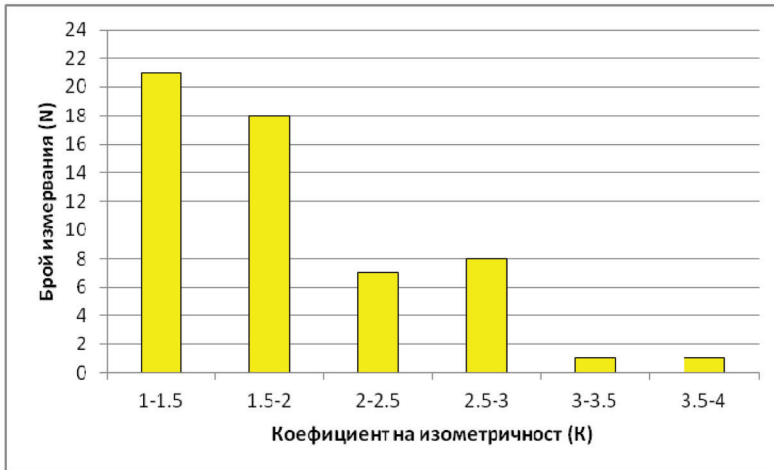
Фиг. 6. Среден размер $M=(L+S)/2$ на златните зърна от находище Джурково

Fig. 6. Average size $M=(L+S)/2$ of the gold grains from Djurkovo deposit

са включени: предимно в сфалерит (60,7%), в по-малка степен в халкопирит и кварц (по 12,5%), както и в галенит (5,4%). Останалите златни зърна (8,9%) са разположени на границата между сфалерит и галенит, сфалерит и кварц, сфалерит и халкопирит. Малките размери и привързаността към сулфидните минерали предполага, че видимото злато се отлага почти едновременно с останалите рудни компоненти, а по-малка част от него е по-едрозърнеста и заема пукнатините между вече изкристализираните минерални агрегати.

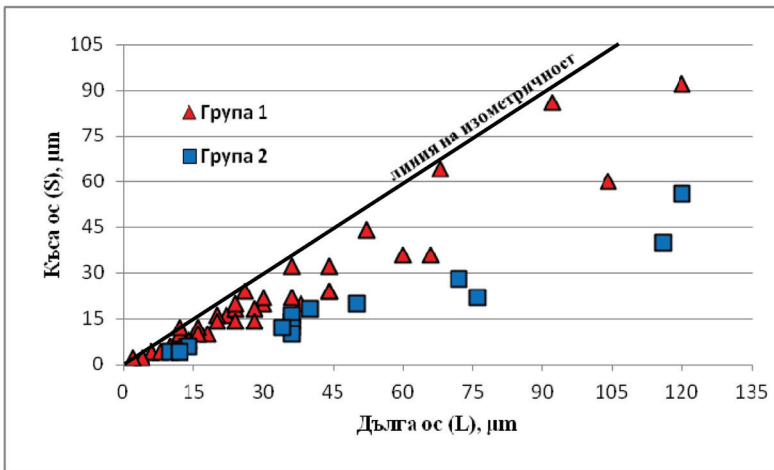
Според данните от рентгеноспектралните микроанализи преобладава електрум¹ със съдържание на сребро от 23,03 до 39,42 тегл.% и ниска до отно-

¹ За граница между самородното злато и електрум е прието съдържание на Ag = 20 тегл.% (Harris, 1990).



Фиг. 7. Коефициент на изометричност $K=L/S$ на златните зърна от находище Джурково

Fig. 7. Isometric coefficient $K=L/S$ of the gold grains from Djurkovo deposit



Фиг. 8. Съотношение между дългата (L) и късата (S) ос на златните зърна от находище Джурково

Fig. 8. Correlation between long (L) and short (S) axes of the gold grains from Djurkovo deposit

сително ниска пробност (табл. 3), която слабо нараства от периферните към централните части на по-едрите зърна (фиг. 9). *Среброто*, като главен и типоморфен елемент-примес в златото (особено в епитермалните находища), влиза предимно изоморфно в структурата му, което се потвърждава от високия отри-

Таблица 3
Table 3

Рентгеноспектрални микроанализи на електрум и самородно злато (тегл. %)*

Electron microprobe analyses of electrum and native gold (wt %)*

№	Обр. №	Au	Ag	Cu	Fe	Zn	Te	As	Sb	Пробност**
<i>Находище Джурково, метазалеж 55, хор. 472</i>										
1	MC-9a	86,84	12,09	0,23	0,11	–	0,50	–	0,24	878 (868) – среднопробно
2	MC-9a	84,65	14,78	0,06	0,11	–	0,06	0,35	–	851 (846) – среднопробно
<i>Находище Джурково – Горанска падина запад 2, Източен апофиз, галерия юг, хор. 572</i>										
3	V-237A ^I	68,63	29,05	0,32	0,15	1,85	–	–	–	703 (686) – относително нископробно (нископробно)
4		59,89	34,20	0,37	0,06	4,87	–	0,62	–	637 (599) – нископробно (твърде нископробно)
5	V-237A ^{II}	65,12	32,66	0,13	0,15	0,21	1,04	0,45	0,24	666 (651) – нископробно
6	V-237A ^{II}	68,24	30,34	0,09	0,11	1,22	–	–	–	692 (682) – нископробно
7	V-237A ^{II}	62,17	34,10	1,92	1,48	0,33	–	–	–	646 (622) – нископробно
8	V-237A ^{II}	54,48	37,89	3,00	2,29	1,80	0,14	0,41	–	590 (545) – твърде нископробно
9	V-237A ^{II}	67,93	30,21	0,37	–	0,46	0,31	0,40	0,33	692 (679) – нископробно
10	V-237A ^{III}	71,49	26,84	0,53	–	0,11	0,68	0,36	–	727 (715) – относително нископробно
11		59,67	37,38	0,90	0,47	1,41	–	0,17	–	615 (597) – нископробно (твърде нископробно)
12	V-2376	67,96	29,84	0,11	0,19	1,14	0,02	0,52	0,23	695 (680) – нископробно
13	V-2376	67,61	29,51	0,19	0,23	1,54	0,52	0,16	0,24	696 (676) – нископробно
14	V-2376	69,50	30,11	0,04	–	–	0,25	0,10	–	698 (695) – нископробно
15	V-2376	67,77	31,15	0,34	0,26	–	0,18	0,30	–	685 (678) – нископробно
16		70,18	29,00	0,43	0,04	–	–	0,35	–	708 (702) – относително нископробно
17		70,79	27,21	0,20	–	–	0,92	0,28	0,59	722 (708) – относително нископробно
18		71,95	27,62	0,15	0,07	–	–	0,21	–	723 (720) – относително нископробно
19	V-2376	62,32	36,50	0,10	0,34	–	–	0,74	–	631 (623) – нископробно
20	V-238a	73,78	24,74	0,50	–	–	0,33	0,25	0,40	749 (738) – относително нископробно
21		66,03	32,35	0,14	0,01	0,31	0,54	0,63	–	671 (660) – нископробно
22	V-238a	67,27	29,47	0,36	0,01	1,97	0,46	0,46	–	695 (673) – нископробно
23	V-238a	65,85	30,10	0,30	0,32	3,17	0,18	–	0,07	686 (659) – нископробно
24	V-238a	79,36	14,89	0,06	0,03	5,43	–	0,23	–	842 (794) – среднопробно (относително нископробно)

Таблица 3 (продължение)
Table 3 (continued)

25	V-238a	78,78	14,48	0,29	0,08	5,45	0,51	0,41	–	845 (788) – среднопробно (относително нископробно)
26	V-238a	66,42	32,60	0,27	0,20	–	–	0,51	–	671 (664) – нископробно
27	V-238a	68,96	30,47	0,12	0,13	–	–	0,02	0,30	694 (690) – нископробно
<i>Находище Джурково – Горанска падина запад 2, Източен апофиз, галерия юг, хор. 572</i>										
28		66,81	32,39	0,50	0,05	–	–	0,25	–	674 (668) – нископробно
29	V-240A ^I	67,49	30,05	0,36	0,19	1,03	0,30	0,53	0,05	692 (675) – нископробно
30	V-240A ^{III}	70,46	28,65	0,49	0,03	–	–	0,37	–	711 (705) – относително нископробно
31		60,33	39,42	0,08	0,08	0,06	–	0,04	–	605 (603) – нископробно
32		63,92	32,69	1,20	0,69	0,40	0,25	0,39	0,46	662 (639) – нископробно
33	V-240B	69,98	29,36	0,36	–	–	–	0,30	–	704 (700) – относително нископробно
<i>Находище Джурково – Горанска падина запад 2, Източен апофиз, галерия юг, хор. 632</i>										
34	V-57a	73,81	23,03	0,24	0,23	1,98	–	0,42	–	762 (738) - относително нископробно
<i>Находище Четрока – блок 4, II апофиз, хор. 736</i>										
35	№65	72,75	26,51	0,09	0,28	–	0,11	0,27	–	734 (727) - относително нископробно

* Всички анализи са нормирани. *Аналитик:* Цветослав Илиев

** Пробността е изчислена по формулата: $P = 1000 * \text{тегл. \% Au} / (\text{тегл. \% Au} + \text{тегл. \% Ag})$, а в скобите като $P = 1000 * \text{тегл. \% Au} / (\text{тегл. \% Au} + \text{тегл. \% Ag} + \text{тегл. \% Cu} + \text{тегл. \% Fe} + \text{тегл. \% Zn} + \text{тегл. \% Te} + \text{тегл. \% As} + \text{тегл. \% Sb})$

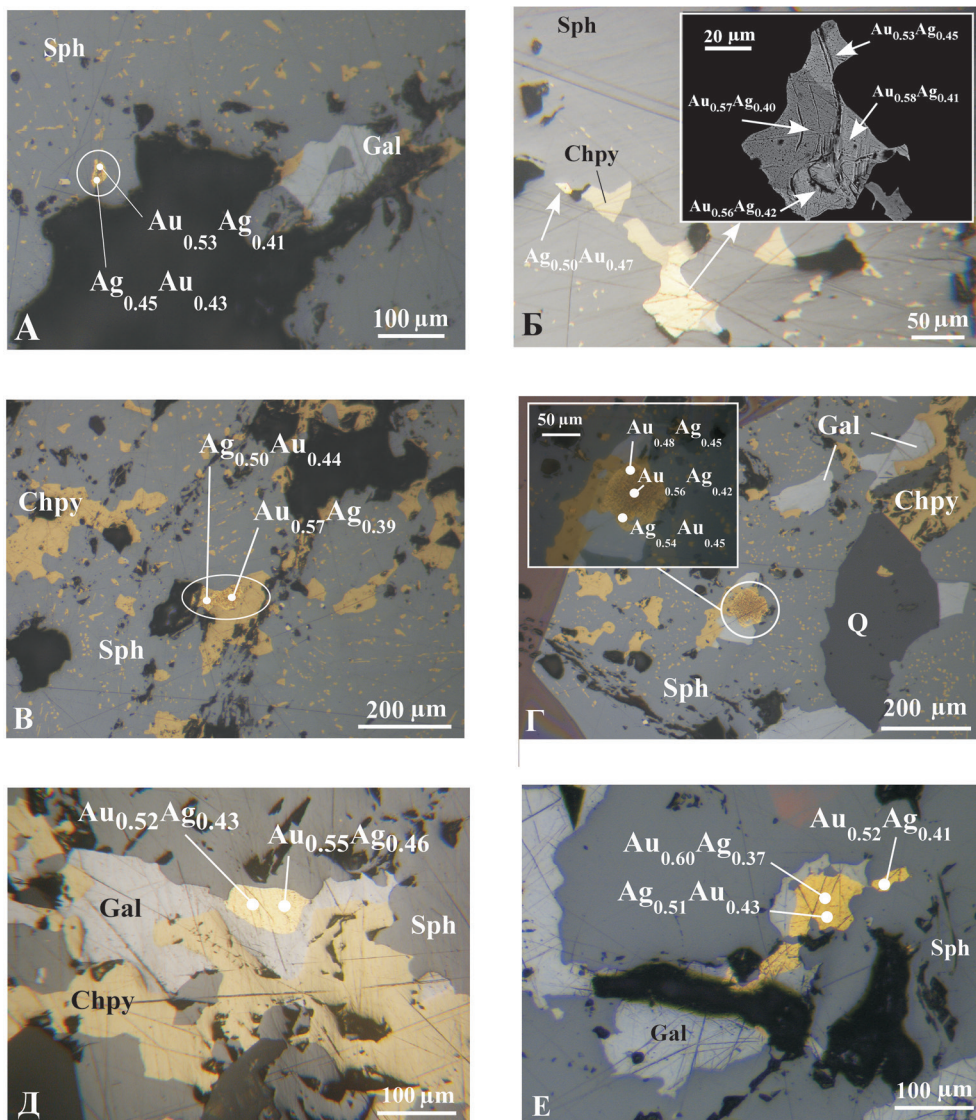
Забележка: В анализ № 34 са установени **Se** (0,30%) и **Ni** (0,01%)

* All analyses are normalized. *Analyst:* Tzvetoslav Iliev

** Fineness is estimated according to the formula: $P = 1000 * \text{wt \% Au} / (\text{wt \% Au} + \text{wt \% Ag})$, and in brackets according to $P = 1000 * \text{wt \% Au} / (\text{wt \% Au} + \text{wt \% Ag} + \text{wt \% Cu} + \text{wt \% Fe} + \text{wt \% Zn} + \text{wt \% Te} + \text{wt \% As} + \text{wt \% Sb})$

Note: In analysis № 34 are determined **Se** (0,30%) and **Ni** (0,01%)

- $(\text{Au}_{0,78}\text{Ag}_{0,20}\text{Cu}_{0,01}\text{Te}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,75}\text{Ag}_{0,24}\text{As}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,53}\text{Ag}_{0,41}\text{Zn}_{0,04}\text{Cu}_{0,01})_{0,99}$
- $(\text{Ag}_{0,45}\text{Au}_{0,43}\text{Zn}_{0,11}\text{As}_{0,01}\text{Cu}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,50}\text{Ag}_{0,46}\text{Te}_{0,01}\text{As}_{0,01}\text{Zn}_{0,01})_{0,99}$
- $(\text{Au}_{0,53}\text{Ag}_{0,43}\text{Zn}_{0,03})_{0,97}$
- $(\text{Au}_{0,46}\text{Ag}_{0,46}\text{Cu}_{0,04}\text{Fe}_{0,04}\text{Zn}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Ag}_{0,47}\text{Au}_{0,37}\text{Cu}_{0,06}\text{Fe}_{0,06}\text{Zn}_{0,04}\text{As}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,53}\text{Ag}_{0,43}\text{Zn}_{0,01}\text{Cu}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{0,99}$
- $(\text{Au}_{0,57}\text{Ag}_{0,39}\text{Cu}_{0,01}\text{Te}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{0,99}$
- $(\text{Ag}_{0,50}\text{Au}_{0,44}\text{Zn}_{0,03}\text{Cu}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,53}\text{Ag}_{0,42}\text{Zn}_{0,03}\text{As}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,52}\text{Ag}_{0,42}\text{Zn}_{0,04}\text{Fe}_{0,01}\text{Te}_{0,01}\text{Cu}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,56}\text{Ag}_{0,44})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,53}\text{Ag}_{0,45}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,56}\text{Ag}_{0,42}\text{Cu}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,57}\text{Ag}_{0,40}\text{Te}_{0,01}\text{As}_{0,01}\text{Cu}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,58}\text{Ag}_{0,41}\text{As}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Ag}_{0,50}\text{Au}_{0,47}\text{As}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,60}\text{Ag}_{0,37}\text{Cu}_{0,01}\text{As}_{0,01}\text{Sb}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,51}\text{Ag}_{0,46}\text{As}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,52}\text{Ag}_{0,41}\text{Zn}_{0,05}\text{As}_{0,01}\text{Cu}_{0,01}\text{Te}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,50}\text{Ag}_{0,41}\text{Zn}_{0,07}\text{Fe}_{0,01}\text{Cu}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,64}\text{Ag}_{0,22}\text{Zn}_{0,13}\text{As}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,63}\text{Ag}_{0,21}\text{Zn}_{0,13}\text{As}_{0,01}\text{Cu}_{0,01}\text{Te}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,52}\text{Ag}_{0,46}\text{As}_{0,01}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,55}\text{Ag}_{0,44}\text{As}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,52}\text{Ag}_{0,46}\text{Cu}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,52}\text{Ag}_{0,43}\text{Zn}_{0,02}\text{As}_{0,01}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Au}_{0,56}\text{Ag}_{0,42}\text{Cu}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{1,00}$
- $(\text{Ag}_{0,54}\text{Au}_{0,45})_{0,99}$
- $(\text{Au}_{0,48}\text{Ag}_{0,45}\text{Cu}_{0,02}\text{Zn}_{0,01}\text{As}_{0,01}\text{Sb}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,56}\text{Ag}_{0,43}\text{Cu}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{1,01}$
- $(\text{Au}_{0,59}\text{Ag}_{0,34}\text{Zn}_{0,05}\text{As}_{0,01}\text{Fe}_{0,01}\text{Cu}_{0,01}\text{Se}_{0,01})_{1,02}$
- $(\text{Au}_{0,59}\text{Ag}_{0,39}\text{Fe}_{0,01}\text{As}_{0,01})_{1,00}$



Фиг. 9. Електрум от находище Джурково – Горанска падина запад 2, Източен апофиз, хор. 572: обр. V-237a^I (A), V-2376, в обратно отразени електрони във вложката (Б), V-237a^{III} (B), V-240A^{III} (Г), V-238a (Д, E) Sph – сфалерит, Gal – галенит, Chpy – халкопирит, Q – кварц

Fig. 9. Electrum from Djurkovo deposit – Goranska padina west 2, Eastern apophysis, level 572: sample V-237a^I (A), V-2376, backscattered electron image in box (Б), V-237a^{III} (B), V-240A^{III} (Г), V-238a (Д, E) Sph – sphalerite, Gal – galena, Chpy – chalcopyrite, Q – quartz

Таблица 4
Table 4

Коефициенти на линейна корелация на Au и елементите-примеси в електрум и самородно злато (по данни от рентгеноспектралните микроанализи)

Coefficients of linear correlation of Au and trace elements in electrum and native gold (according to electron microprobe analyses)

Елементи	Ag	Cu	Fe	Zn	Te	As	Sb
Au	-0,96	-0,49	-0,50	0,05	0,16	-0,18	0,11
Ag		0,35	0,36	-0,26	-0,18	0,14	-0,10
Cu			0,94	-0,09	-0,11	-0,04	-0,02
Fe				-0,05	-0,16	-0,06	-0,08
Zn					-0,19	0,11	-0,35
Te						0,12	0,55
As							-0,01

пателен коефициент на линейна корелация между тях (табл. 4). Умерените положителни корелации на Ag с Cu (0,35) и Fe (0,36) предполагат присъствието на микровключения от сулфосоли и/или сулфиди.

От елементите-примеси, освен *сребро*, са установени също *мед*, *желязо*, *цинк*, *телур*, *арсен*, *антимон*, а в единични проби – *селен* и *никел*. *Медта* е втори по значение и количество примес в златото и присъства във всички анализи. Съдържанието му варира от 0,04 до 3 тегл.%, като по-високите стойности вероятно са свързани с микропримеси от халкопирит предвид силната положителна корелация между Cu и Fe (табл. 4). Наличието на *желязо* и *цинк* (съответно в 83 и 57% от случаите) е напълно закономерно предвид асоциацията на златото със сулфиди и повишените съдържания на тези метали в рудообразуващите разтвори. Както и при среброто, стойностите на медта, желязото и цинка в повечето случаи са по-ниски в централните части и по-високи в периферните на по-едрите златинки: съответно от 0,53 до 1,20 тегл.% за Cu; от 0,15 до 0,69 тегл.% за Fe и от 1,85 до 4,8 тегл. 7% за Zn. Предвид факта, че електрумът е включен главно в сфалерит и халкопирит, това би могло да се дължи на влиянието на матрицата, както и на различни процеси (дифузия и др.), водещи до преразпределение на тези елементи.

Телур се среща в 60% от анализите, като съдържанието му достига 1,04 тегл.%. Той се счита за типоморфен не само за епитермалните находища, но и за златото като цяло. *Арсен* и *антимон* също са присъщи за златото от находища, формирани на малки дълбочини (Петровская, 1973). Стойностите им достигат до 0,74 и 0,59 тегл.% (съответно в 89 и 29% от анализите). Има вероятност в пика на арсена, предвид сулфидната асоциация на златните агрегати, да влезе и малко олово, което се счита за сравнително разпространен елемент-примес в нископробното злато (Петровская, 1973). Забелязва се и известна зоналност в тяхното разпределение: стойностите на Te и Sb са по-високи в централните части на зърната, докато на As – в периферните. Положителната корелация на

Te с Sb (0,55) вероятно се дължи на микровключения от сулфосоли, каквито са наблюдавани и в някои от микроскопските препарати.

Никел е установен в единичен анализ и е един от редките и слабо изучени примеси в златните зърна, като би могло да се предполага, че присъствието му се обуславя от микровключения от Fe-съдържащи минерални фази.

ЗЛАТОНОСНОСТ НА СУЛФИДНИТЕ МИНЕРАЛИ В НАХОДИЩАТА ОТ ЛЪКИНСКОТО РУДНО ПОЛЕ

Въпреки значителния брой ICP-LA-MS анализи (193 броя) невидимо злато е установено само в 23 от тях: 20 в пирит, 1 в Zn тенантит и 2 в халкопирит (табл. 5, 6; фиг. 10). Разграничаването на двете му форми на свързване (изоморфна или във вид на микровключения) не бе възможно поради недостатъчната резолюция на използваните методи, но са направени някои предположения предвид установените рентгеноспектрално минерални фази и корелационните зависимости в пирит (табл. 7).

Като правило в епитермалните находища невидимото злато има афинитет главно към пирит и арсенопирит, тъй като връзките в тях са най-близки до ковалентните (Cook et al., 1990), докато в останалите сулфиди (марказит, пиротин, галенит, халкопирит, борнит, тетраедрит-тенантит) неговото съдържание обикновено е ниско и не превишава 2 ppm. В изследваните пирити (предимно от кварц-галенит-сфалеритовия стадий) злато е установено в 18% от анализите. Стойностите му достигат 1,49 ppm в находище Джурково (табл. 5), като корелират и с повишената концентрация на арсен (6832 ppm) и са най-ниски в Говедарника и Белица (табл. 6).

Изключително важно значение за наличието на Au в сулфидите има именно присъствието на арсен. Прието е, че обикновено последният замества сярата в пирита, вероятно във вид на субмикроскопични ламели от арсенопирит или марказит (Chouinard et al., 2005). Влизайки в пиритовата структура като $[\text{AsS}]^{3-}$, As^{3+} предизвиква дисбаланс с Fe^{2+} и деформации в кристалната решетка, което вероятно благоприятства включването и на други тривалентни катиони (Au^{3+} , Sb^{3+} и др.) и/или Pb^{2+} (Pačevski et al., 2012). Това обяснява и честата положителна връзка между Au и As в пиритите (Boyle, 1979; Ashley et al., 2000), което се потвърждава и от високия коефициент на линейна корелация (0,76) между тях в настоящето изследване (табл. 7). Силната връзка между As и Au обаче, може да се дължи и на адсорбция и/или хемисорбция на злато (или Au-HS комплекси, които са по-характерните при пренос на Au в по-нискотемпературни условия) върху богатите на As (и бедни на Fe) повърхности на растеж в пирита поради полупроводниковия им ефект (Mironov et al., 1981; Morishita et al., 2008).

Възможно е и двойно изоморфно заместване на желязото от злато и мед по схема $\text{Au}^{3+} + \text{Cu}^+ \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ (Chouinard et al., 2005), предвид слабо положителната връзка между Au и Cu (0,39). Не е изключено и част от Cu да е свързана в решетката на пирита без участие на Au, предвид коефициента ѝ на корелация с As (0,34). От своя страна, Au^+ , освен чрез заместване на Fe, може да присъства

Таблица 5
Table 5

ICP-LA-MS анализи на пирит с невидимо злато от находище Джурково (ppm)
ICP-LA-MS analyses of pyrite with invisible gold from Djurkovo deposit (ppm)

Обр. №	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14			
	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С	И _Ц	И _С		
⁴⁹ Ti	24,79	20,39	20,39	24,03	19,67	21,23	19,85	18,82	18,86	22,49	18,77	26,20	21,23	18,05																
⁵³ Cr	60,13	63,36	60,49	56,56	52,59	52,59	52,14	49,39	54,31	53,25	59,53	50,92	59,42	60,73																
⁵⁵ Mn	71,84	65,58	67,90	60,71	68,68	63,53	53,13	60,30	60,42	57,71	61,31	60,89	55,15	61,11																
⁵⁷ Fe	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500																
⁵⁹ Co	<0,12	37,65	1039,31	1,41	<0,24	190,42	0,27	30,43	3,05	0,51	1,58	1,86	1,28	<0,18																
⁶³ Ni	<1,18	<1,26	<0,92	<1,65	<1,77	<2,35	<1,43	2,86	5,46	<1,30	2,42	1,95	<2,68	<2,24																
⁶⁵ Cu	24,81	8,81	137,35	3,65	1643,70	445,79	2,31	2241,75	6327,18	3,89	8,36	18,04	<2,48	6,38																
⁶⁶ Zn	3388,08	6,30	8,83	<8,53	358,06	628,33	<5,75	2886,94	707,74	<8,72	<8,56	<7,79	<6,50	<6,13																
⁶⁸ Ga	0,84	<0,29	<0,31	<0,50	1,07	<0,46	<0,48	<0,45	<0,58	<0,51	<0,70	<0,61	<0,63	<0,46																
⁷² Ge	62,60	62,44	61,39	56,13	52,21	58,64	52,23	56,18	51,06	56,90	59,11	56,38	54,81	56,14																
⁷⁵ As	<1,37	670,45	866,72	6832,32	445,11	11,40	406,62	8,43	282,23	3200,53	4846,12	4525,21	5532,31	3545,88																
⁷⁷ Se	<3,65	<4,37	<3,88	<8,29	<5,18	17,64	<6,25	<7,73	<11,32	<7,79	<8,54	<9,62	<7,11	<5,71																
¹⁰⁷ Pd	<0,07	<0,08	<0,07	<0,23	<0,37	<0,09	<0,11	<0,11	0,24	<0,16	<0,16	<0,27	<0,14	<0,31																
¹⁰⁷ Ag	2,54	28,93	193,17	<0,23	22,51	4,42	<0,19	10,31	23,14	0,68	0,49	2,31	<0,14	0,69																
¹¹¹ Cd	13,27	<0,93	0,79	<3,32	1,99	3,63	<2,40	15,26	3,89	<2,93	<2,56	<2,36	<1,79	<1,96																
¹¹⁵ In	9,60	<0,02	0,06	<0,07	0,10	0,11	<0,03	3,24	0,78	<0,06	<0,09	<0,06	<0,07	<0,07																
¹¹⁸ Sn	0,63	<0,38	<0,28	<0,65	<0,77	<0,42	<0,41	<0,59	<0,83	<0,59	<0,65	<0,87	<0,52	<0,64																
¹²¹ Sb	0,30	0,15	0,53	1,70	4,23	0,26	<0,22	<0,72	1,30	2,67	8,00	25,72	<0,30	9,59																
¹²² Te	<1,52	1,61	2,82	<2,20	<2,47	<5,88	<2,51	<3,18	<4,9	<3,39	<2,22	2,02	<1,08	<2,71																
¹⁴⁰ Ce	<0,02	<0,03	<0,04	<0,08	<0,03	<0,05	<0,06	<0,02	<0,03	<0,07	<0,04	<0,07	<0,03	0,40																
¹⁹⁷ Au	0,24	0,07	0,21	1,49	0,13	0,04	0,05	0,14	0,14	0,42	1,00	0,58	0,76	0,40																
²⁰⁰ Pb	18,99	1248,04	2874,22	18,53	58,29	13,05	3,35	34,41	82,92	18,74	88,31	207,82	0,60	98,39																
²⁰⁹ Bi	26,03	84,04	724,55	1,01	1,30	2,58	0,74	1,21	3,35	0,10	<0,16	<0,17	<0,12	0,13																
Вкл.	Zn, Pb	Cu, Zn		Zn	Zn	Zn, Cu	Zn, Cu	Zn, Cu	Zn, Cu	Zn, Cu		Zn, Cu		Zn, Cu		Zn, Cu		Zn, Cu		Zn, Cu		Zn, Cu		Zn, Cu		Zn, Cu				

Анализатор: Елиса Стефанова.
Забележка: V, Y, Zr, Mo, Ta, W, Re, Pt и Hg не са установени.
Съращения: П – периферия, Ц – център, Ж – жили, М – метазалежи, хор. – хоризонт, вкл. – включения.

Analysor: Elitsa Stefanova.
Note: V, Y, Zr, Mo, Ta, W, Re, Pt and Hg are not determined.
Abbreviations: П – periphery, Ц – center, Ж – vein, М – metasomatic ore, хор. – level, вкл. – inclusions.

Таблица 6
Table 6

ICP-LA-MS анализи на пирит, Zn тенантит и халкопирит с невидимо злато
от находищата в Лъкинско рудно поле (ppm)

ICP-LA-MS analyses of pyrite, Zn tennantite and chalcopyrite
from deposits in Laky ore field (ppm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Минерал	Пирит						Zn Ten	Халкопирит	
Находище	Гов	Пилево		БМ	Белица		КД	Дж	КД
Хоризонт	984	1028		1111	ПР		1050	632 (Ж)	950
Обр. №	№ 45	№ 13		№ 34	№ 11	№ 8	№ 41	М-104	№ 105
⁴⁹ Ti	73,50	19,21	17,21	29,77	25,00	28,54	< 102.84	15,41	54,80
⁵¹ V	< 0.55	< 0.60	< 0.55	< 0.82	0,90	< 0.90	< 10.60	<1.37	< 3.85
⁵³ Cr	45,58	40,70	38,30	38,47	45,69	34,39	< 108.73	34,99	< 54,63
⁵⁵ Mn	54,58	48,91	46,21	47,17	48,85	50,25	2463,95	42,41	20,66
⁵⁷ Fe	465500	465500	465500	465500	465500	465500	164965	392246	304373
⁵⁹ Co	113,34	57,99	4,75	313,90	7,84	10,94	317,04	<0.46	< 1.93
⁶² Ni	6,20	11,10	2,92	5,56	< 2.81	< 1.95	211,81	182,86	173,69
⁶⁵ Cu	108,79	31,18	59,96	7818,67	7,56	< 3.97	475100	346300	346300
⁶⁶ Zn	1501,57	15,08	< 3.91	< 6.73	< 8.48	< 6.12	690601	1452,06	165,76
⁷⁵ As	1032,51	9518,52	11432,33	1599,81	276,69	1089,40	171253	<8.15	< 21.79
⁷⁷ Se	< 11.06	< 10.94	< 9.52	44,58	< 16.21	< 16.13	< 184.86	<18.80	< 107.48
⁹⁵ Mo	< 1,24	< 1,12	< 0,87	< 1.30	< 1.48	< 1.22	246,95	<1.83	< 7.08
¹⁰⁷ Ag	26,60	11,44	6,28	2135,32	7,80	< 0.31	1240,96	48,91	35,14
¹¹¹ Cd	10,63	< 1.13	< 0.41	< 1.57	< 1.77	< 1.41	1866,40	13,07	< 10.05
¹¹⁵ In	0,61	< 0.05	< 0.05	0,15	< 0.06	< 0.08	60,17	<0.17	0,67
¹¹⁸ Sn	1,34	< 0.63	< 0.65	< 0.89	< 1.02	< 0.91	< 11.15	<2.10	< 5.22
¹²¹ Sb	3,39	1,61	0,97	18,23	< 0.45	< 0.28	3629,23	3,87	< 3.23
¹²⁵ Te	< 1.47	< 2.11	< 2.79	68,48	< 3.62	< 3.02	< 51.06	<6.09	< 25.89
¹⁹⁵ Pt	< 0.25	< 0.17	< 0.23	< 0.46	0,19	< 0.21	< 4.97	0,29	< 1.91
¹⁹⁷ Au	0,23	11,65	17,57	2,32	0,15	0,21	1,84	0,22	1,11
²⁰² Hg	< 0.57	< 0.62	< 0.63	< 0.80	< 1.23	< 0.90	50,96	<1.53	< 7.10
²⁰⁵ Tl	< 0.17	< 0.16	< 0.17	1,12	< 0.23	< 0.26	7,00	<0.51	< 1.24
²⁰⁸ Pb	52,88	73,25	6,83	12933,94	5,57	0,82	36826	9,34	60,21
²⁰⁹ Bi	< 0.10	0,14	< 0.11	905,36	< 0.14	< 0.21	< 1.81	<0.41	< 1.18
Вкл.	Pb	Pb		Pb, Bi			Pb, Zn		

Анализатор: Елица Стефанова.

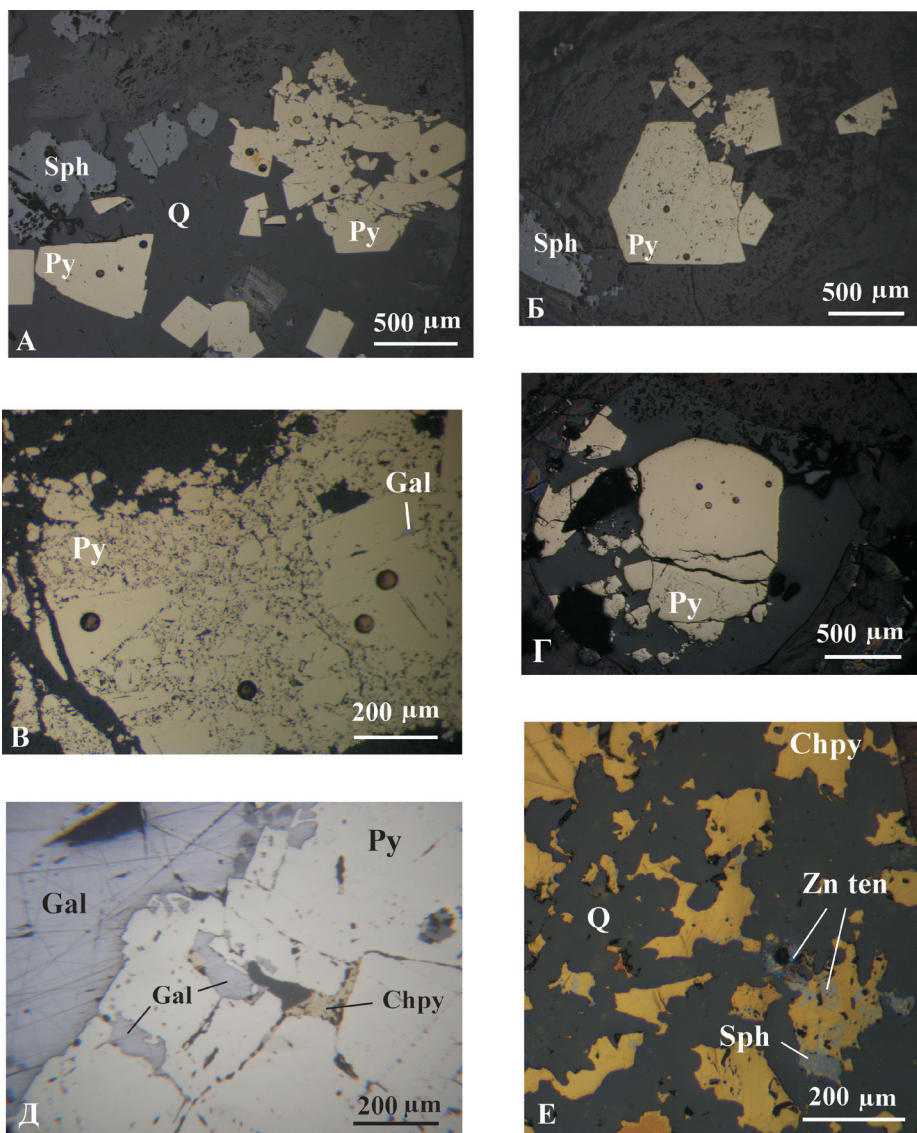
Забележка: Ga, Y, Zr, Ce, Ta, W и Re не са установени. В анализ № 8 са определени Ge (42,09 ppm) и Pd (10,91 ppm).

Съкращения: Ж – жили, Гов – Говедарника, БМ – Балкан махала, КД – Кенан дере, Дж – Джурково, ПР – повърхностни разкрития, Ten – тенантит, вкл. – включения.

Analyst: Elitsa Stefanova.

Note: Ga, Y, Zr, Ce, Ta, W and Re are not determined. In analysis № 3 are detected Ge (42,09 ppm) and Pd (10,91 ppm).

Abbreviations: Ж – vein, Гов – Govedarnika, БМ – Balkan mahala, КД – Kenan dere, Дж – Djurkovo, ПР – outcrop, Ten – tennantite, Chpy – chalcopyrite, вкл. – inclusions.



Фиг. 10. Невидимо злато, установено при ICP-MS-LA анализи в пирит от находищата Пилево – обр. № 13, хор. 1028 (А); Говедарника – обр. № 45, хор. 984 (Б); Белица – обр. № 11 (В); Балкан махала – обр. № 34, хор. 1111 (Г); Джурково – обр. М-104, хор. 632 (Д) и в Zn тенантит от находище Кенан дере – обр. № 41, хор. 1050 (Е)

Py – пирит, Sph – сфалерит, Gal – галенит, Chpy – халкопирит, Q – кварц

Fig. 10. Invisible gold proven by ICP-MS-LA analyses in pyrite from Pilevo deposit – sample № 13, level 1028 (A); Govedarnika – sample № 45, level 984 (B); Belitsa – sample № 11 (B); Balkan mahala – sample № 34, level 1111 (Г); Djurkovo – sample M-104, level 632 (Д) and in Zn tennantite from Kenan dere deposit – sample № 41, level 1050 (E)

Py – pyrite, Sph – sphalerite, Gal – galena, Chpy – chalcopyrite, Q – quartz

Таблица 7
Table 7

Коефициенти на линейна корелация на елементите-примеси в пирит от находищата в Лъкинско рудно поле (по данни от ICP-LA-MS)
Coefficients of linear correlation of trace elements in pyrite from deposits in Laky ore field (according to ICP-LA-MS)

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Ge	As	Ag	Sb	Au	Pb	Bi
Ti	-0,45	0,19	-0,04	-0,03	-0,08	-0,43	-0,13	-0,05	-0,09	-0,09	-0,07	-0,04
Cr		-0,06	-0,01	-0,09	0,08	0,58	0,08	0,12	0,10	-0,05	0,16	0,12
Mn			-0,04	-0,04	-0,03	-0,09	-0,04	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,01
Co				0,53	0,25	0,04	-0,06	0,31	-0,07	-0,05	0,28	0,32
Ni					-0,05	-0,14	-0,06	-0,04	-0,03	-0,03	-0,05	-0,04
Cu						0,12	0,34	0,91	0,13	0,39	0,84	0,89
Ge							0,14	0,15	0,22	-0,06	0,21	0,16
As								0,04	0,42	0,76	0,05	0,02
Ag									0,01	0,03	0,96	1,00
Sb										0,07	0,07	-0,01
Au											0,00	0,00
Pb												0,95

Забележка: Изключени са анализите с предполагаемо захващане на друга минерална фаза; не са включени и елементи, за които има ограничен брой данни.

Note: Analyses with supposed capture of other mineral phase are excluded; relatively rare elements also are not included.

и във вакантните катионни позиции в структурата или като неизвестни Au-As-S съединения (Simon et al., 1999).

В някои случаи златото е привързано към натрошени или финокатаклазирани пиритни „кълстери“ (фиг. 10А, В), което потвърждава изследванията на редица автори (напр. Cook et al., 2013; Zhao et al., 2011), че деформацията (вкл. вътрешнорудни движения, които са характерни за находищата от Лъкинското рудно поле предвид често срещаните ивици на стриване в сфалерит и халкопирит) и/или частично разтваряне на сулфиди води до преотлагането му по зърновите граници и микропукнатини. Това, от своя страна, предполага, че част от невидимото злато е представено и под форма на субмикроскопични включения, като не е изключено и наличие на нанозлато (Au⁰) в резултат на хемисорбция или адсорбция.

Невидимо злато е установено и в цинков тенантит от нах. Кенан дере (табл. 6; фиг. 10Е), който се характеризира и с повишени стойности на As, подобно на пирита.

За халкопирита е по-характерно присъствието на сребро, вероятно във вид на твърд разтвор (Harris et al., 1984; Cabri et al., 1984), докато съдържанието на невидимо злато обикновено е ниско. Последното е открито в 5% от анализите само в находищата Джурково и Кенан дере (табл. 6), като е привързано

предимно към по-финозърнестите халкопиритови агрегати, със съдържание на арсен под границата на откриваемост на ICP-LA-MS.

ИЗВОДИ

Въз основа на проведените изследвания могат да се направят следните по-важни изводи, свързани със златоносността на Лъкинското рудно поле.

1. Според получените резултати от шлиховото опробване златоносният потенциал на главните реки от Лъкинското рудно поле (Джурковска, Юговска и Белишка) е малък, тъй като във взетите 23 проби е установено само едно златно зърно в проба BL4 от Белишка река. Почти пълната липса на алувиално злато вероятно се дължи както на предимно оловно-цинковия характер на орудяването в Лъкинското рудно поле, така и на недостатъчния ерозионен срез в района, който да разкрие златоносните рудни тела.

2. Изследването на петрофизичните параметри на рудовместващите скали от находище Джурково показва, че благоприятни за отлагане на злато са предимно метасоматично променените, с преобладаващо количество на малките пори.

3. Ендогенна златна минерализация е установена само в находищата Джурково (хор. 472, 572 и 632) и Четрока (хор. 736) и е представена предимно от електриум, по-рядко от самородно злато със средна пробност, което е присъщо за епитермалните орудявания. Според направения зърнометричен анализ преобладават микроскопични златинки с размер от 1 до 100 μm и форма, близка до изометричната, повечето от които (над 60%) са включени в сфалерит, в по-малко случаи в халкопирит, галенит и кварц. От елементите-примеси, освен сребро, са установени също Cu, Fe, Zn, Te, As и Sb, а в един от анализите – Se и Ni. Формата им на свързване е както изоморфна, така и във вид на включения от други минерални фази (особено сфалерит и халкопирит).

4. Въпреки значителния брой ICP-LA-MS анализи (193 броя) невидимо злато е установено само в 23 от тях: 20 в пирит, 1 в Zn тенантит и 2 в халкопирит. Вероятно част от него е под форма на микровключения, тъй като е привързано към катаклазираните зони в минералите-носители. Не е изключена и възможността за съвместно изоморфно включване на Au и As в пирита чрез заместване на Fe и S (предвид силната корелация между Au и As), както и адсорбция и/или хемисорбция.

5. Обобщавайки резултатите от настоящото изследване, може да се приеме, че златото е сравнително рядък и не особено характерен компонент за оловно-цинковите находища в Лъкинското рудно поле.

Благодарности. Искаме да изкажем своята благодарност на ръководството и целия колектив на рудниците Джурково и Дружба за тяхната отзивчивост и съдействие при опробването на експлоатационните хоризонти в находищата, като сме особено задължени на главните геолози Минчо Иванов и Минчо Чаушев, геолог Мария Трендафилова и инженер Емил Шондрев.

Изследванията са финансирани по договорите № 93/2013 „Структурна и минералого-геохимична характеристика на метасоматичните и жилни орудявания в находище Джурково, Лъкинско рудно поле“ и № 134/2014 „Златоносност на находищата в Лъкинско рудно поле“ към Фонд научни изследвания на СУ „Св. Климент Охридски“.

ЛИТЕРАТУРА

- Петровская, Н. 1973. Самородное золото. М., „Наука“, 330 с.
- Саров, С., Е. Войнова, С. Московски, Т. Железарски, К. Найденов, Д. Николов, И. Георгиева, Н. Петров, Н. Марков. 2007. Геоложка карта на република България 1 : 50 000 (Давидково) – Министерство на околната среда и водите, Българска национална геоложка служба.
- Саров, С., Е. Войнова, С. Московски, Т. Железарски, К. Найденов, Д. Николов, И. Георгиева, К. Недкова, Н. Петров, В. Вълев, Н. Марков. 2007. Геоложка карта на република България 1 : 50 000 (Лъки) – Министерство на околната среда и водите, Българска национална геоложка служба.
- Стойнова, М. 1988. Лъкинското рудно поле. – В: Оловно-цинковите находища на България, С., Техника, 79-90.
- Ashley, P., C. Creagh, C. Ryan. 2000. Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW, Australia. – *Mineralium Deposita*, 35, 285–301.
- Boyle, R. 1960. The geology, geochemistry and origin of the gold deposits of the Yelloy Knife district, Canada. – *Geol. Survey*, 16, 310.
- Boyle, R. 1979: The geochemistry of gold and its deposits. – *Geol. Surv. Can., Bull.* 280.
- Cabri, L., D. Harris, R. Nobiling. 1984. Trace silver analysis by proton microprobe in ore evaluation. – In: Precious Metals – Mining, Extraction and Processing (V. Kudryk, D. Corrigan, W. Liang, eds.). Metall. Soc. AIME, Proc., 93–100.
- Chouinard, A., J. Paquette, A. E. Williams-Jones. 2005. Crystallographic controls on trace-element incorporation in auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina. – *Canadian Mineralogist*, 43, 951–963.
- Cook, N. J., S. L. Chryssoulis. 1990. Concentration of “invisible gold” in the common sulfides. – *Canadian Mineralogist*, 28, 1–16.
- Cook, N. J., C. L. Ciobanu, D. Meria, D. Silcock, B. Wade. 2013. Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: tracing mineralization history from textures and trace elements. – *Society of Economic Geology*, 108, 1273–1283.
- Gasparini, C. 1993. Gold and other precious metals. Berlin, Springer Verlag, 336 p.
- Harris, D. C. 1990. The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. – *Mineralium Deposita*, 25, S3–S7.
- Harris, D. L. Cabri, R. Nobiling. 1984. Silver-bearing chalcopyrite, a principal source of silver in the Izok Lake massive sulfide deposit: confirmation by electron- and proton-microprobe analyses. – *Canadian Mineralogist*, 22, 493–498.
- Mironov, A. G., S. M. Zhmodik, E. A. Maksimova. 1981. An experimental investigation of sorbtion of gold by pyrites with different thermoelectric properties. – *Geochemistry International*, 18, 153–160.
- Morishita, Y., N. Shimada, K. Shimada. 2008. Invisible gold and arsenic in pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan. – *Applied Surface Science*, 255, 1451–1454.
- Pačevski, A., R. Moritz, K. Kouzmanov, K. Marquardt, P. Živković, L. Cvetković. 2012. Texture and composition of Pb-bearing pyrite from the Čoka Marin polymetallic deposit, Serbia, controlled by nanoscale inclusions. – *Canadian Mineralogist*, 50, 1–20.
- Simon, G., H. Huang, J. E. Penner-Hann, S. E. Kesler, Li-Shun Kao. 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. – *American Mineralogist*, 84, 1071–1079.
- Zhao, H. X., H. E. Frimmel, S. Y. Jiang, B. Z. Dai. 2011. LA-ICP-MS trace elements analysis of pyrite from the Xiaqingling gold district, China: implications for ore genesis. – *Ore Geology Reviews*, 43, 142–153.

Постъпила март 2016 г.