

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

СРЕБРОНОСНОСТ НА ПИРИТ И ЕНАРГИТ ОТ БЛОК 151 НА НАХОДИЩЕ ЧЕЛОПЕЧ

ВИКТОРИЯ ВАНГЕЛОВА, ДЕНИЦА СПАСОВА

Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми
e-mail: vpartick@gea.uni-sofia.bg

Victoria Vangelova, Denitsa Spasova. SILVER-BEARING PYRITE AND ENARGITE FROM BLOCK 151 OF CHELOPECH DEPOSIT

The paper presents new ICP-LA-MS and SEM-EDS data on the minor and trace elements (including invisible gold) composition in pyrite, enargite, sphalerite, Zn tennantite and chalcocite from block 151 of copper-gold high (to medium) sulphidation Chelopech deposit. The silver is a typical component in ore minerals and attained up to 1992 ppm in collomorph pyrite with fine markasite and galena bands from level 390. The highest Ag contents in most cases are related to galena (micro)inclusions in sulfides. Silver, however, correlates with As and Cu in pyrite, suggesting coupled substitution mainly in the form of $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+\text{As}^{3+}$ or $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+\text{Cu}^+$, as well as presence of discrete Ag-Cu-As mineral phases. Adsorption of Ag (like “silver emulsion”?) from markasite or collomorph pyrite layres is also possible. The concentration of Ag in enargite varied from 3,17 ppm to 0,76 wt%. Quite homogeneous distribution of Ag in spectra supposed the existence of solid solution between Ag^+ and Cu^+ , although in some cases silver enrichment is due to galena impurities. The content of gold in sulfides is low and the highest concentrations are established in collomorph pyrites (up to 33,43 ppm from level 360) and cataclatic pyrite aggregates (up to 66,18 ppm from level 165). It’s quite homogenic distribution in LA-MS-LA spectra and similar behaviour with As and Ag, in part with Cu and Fe, supposed heterovalent isomorphism like as $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Au}^{3+}\text{As}^{3+}$, $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Au}^{3+}\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$ or couple substitution of Au to Fe and As to S and/or (hemi)sorption. The presence of (micro)inclusions of native gold, electrum or Au-bearing mineral phases is also possible.

Key words: high sulphidation Cu-Au deposits, Chelopech, trace elements in pyrite and enargite, silver, invisible gold, SEM-EDS, ICP-LA-MS.

Епитермалното високо- до умереносулфидно Cu-Au находище Челопеч в Панагюрския руден район, част от горнокредната Банат-Средногорска тектонска и металогенна зона, е обект на най-различни (от структурни и петроложки

до геохимични и геохронологички) изследвания през последните десетилетия. Основна цел на настоящото е да се определи формата на свързване на среброто в блок 151 (предвид повишените му съдържания според предоставените от Геоложкия отдел валови атомно-абсорбционни анализи): дали е изоморфно включено в главните сулфиди или е във вид на (микро)примеси от други минерални фази. Съответно работата бе насочена в три основни направления: (1) установяване на собствени и/или сребросъдържащи минерали при минералнографски наблюдения; (2) изясняване на среброносността на преобладаващите сулфидни минерали в блок 151 и (3) пространствено разпределение на сребърната минерализация (ако има такава). Освен това внимание е обърнато върху т. нар. *невидимо злато* (включено в структурата на пирита или с размер на частиците под 250 nm), тъй като са получени нови данни от ICP-LA-MS анализи, които биха представлявали интерес както от практическа, така и от научна гледна точка. Теренните изследвания са проведени през лятото на 2015 г. във връзка с работата по проект № 170/2015 „Структурна и минералого-геохимична характеристика на блок 151 в находище Челопеч“ към Фонд научни изследвания на СУ.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

При изследванията са използвани 43 образца (вкл. 19 от сондажни ядки) от 10 хоризонта (390, 360, 330, 300, 225, 195, 165, 135, 105 и 55) на блок 151 в находище Челопеч, от които са изготвени 55 аншлифа. Рентгеноспектралните микроанализи (58 броя, в т. ч. 17 на пирит и 23 на енаргит) 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). Допълнително са извършени 30 контролни безеталонни анализа на галенит на SEM JEOL JSM-6010 PLUS/LA и EDX с разделителна способност над 129eV при MnK α в Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски“.

ICP-MS-LA анализи (59 броя, от които 49 на пирит) са проведени в Геологическия институт на БАН (аналитик: Димитрина Димитрова). Използваната апаратура е оборудвана с PerkinElmer ELAN DRC-e ICP-MS и система за лазерна аблация New Wave UP193FX със сулфиден (MASS 1) и алумосиликатен (NISI 610) външен стандарт. Размерът на кратера след аблацията е с диаметър от 20 до 50 μ m и дълбочина около 10 μ m. 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. Снимките в отразена светлина са направени на поляризационен микроскоп *Leica MCI20 HD* с резолюция от 2,5MP, CMOS тип сензор и увеличение на обективите от 4x, 10x и 40x.

КРАТКА СТРУКТУРНА И МИНЕРАЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА
НА БЛОК 151

Формирането на находище Челопеч се свързва с еволюцията на Челопешката вулcano-плутонична структура от централен тип, въпреки че според Chambefort et al. (2014) няма доказателства за погребан стратовулкански комплекс, но има индикации за преобладаващо субаквална обстановка на отлагане (като наличие на акреционни лапили, ооиди, обилна хиалокластика и *pillow* брекчи). Рудовместващи са предимно кониас-сантонските субвулкански андезити, асоцииращи с фреатомагматични брекчи и вулканокластити, които са засегнати от интензивни хидротермални изменения (интензивна аргилизация, серицитизация и пропицитизация). Орудяването и метасоматично променените зони се контролират от С и СИ вергентни (~N55 и ~N110) разломи, когато по време на къснокредната седиментация и магматизъм тектонската обстановка от екстензионна се трансформира в компресионна, с посока ССИ-ЮЮЗ (Chambefort et al., 2006).

Морфологията на рудните тела се предопределя предимно от разпределението на брекчиевия комплекс, като рудоносните хидротермални брекчи се образуват главно на контакта с вместващите ги скали. Те са силно силифицирани с участие на финозърнест кварц и халцедон, които заместват и/или ги спояват. Блок 151 се ограничава от блоковете 150 и 103 посредством разломни зони – съответно „151SE“ и „040“, около които се установяват и най-високи метални съдържания (Добрев и др., 2015). Той има приблизително грубо лещообразна форма в план, с размери около 650 m в СЗ-ЮИ посока и 250 m в СИ-ЮЗ, като достига в дълбочина към 700 m (фиг. 1).

Преобладаващи рудни минерали в блока (въз основа на микроскопските изследвания и рентгеноспектралните микроанализи) са *пирит*, *енаргит*, *цинков тенантит* и *галенит*, а второстепенни и по-редки – *сфалерит*, *хематит*, *халкоцит*, *борнит*, *ковелин*, *марказит*, *витихенит*, *бурнонит* (табл. 1, 2; фиг. 2). Собствена Ag и Au минерализация не е установена, освен златна „люспа“ с ангстрьомови размери в обр. № ЧД-28а при работа на микросонда. От нерудните най-характерни са *кварц*, *барит*, *дикит* и *смесени сулфато-фосфатни фази* (вкл. *алунит*), в единични случаи се срещат *рутил* и *циркон* (фиг. 2Г). Наблюдаваните взаимоотношения между минералите и структурите на заместване потвърждават най-ранното отлагане на пирит, последвано от енаргит, тенантит и накрая от галенит и сфалерит.

Повечето от *цинковите тенантити* не са стехиометрични и имат известни отклонения от теоретичния състав, което се дължи не само на голямото им разнообразие, сложност, вариращ състав и степен на изоморфизъм, но и на факта, че процесът на заместване на енаргит от тенантит не е стигнал до равновесие и съставите са преходни между двете фази и/или фазово нехомогенни (което е наблюдавано при рентгеноспектралните изследвания). Излишъкът на сярата може да се дължи на „прихващане“ на пика на оловото предвид повсеместното присъствие на галенитови включения с различна големина (от десетки mm до

Таблица 1
Table 1

Рентгеноспектрални микроанализи на борнит, Zn тенантит, халкоцит,
витихенит и бурнонит (тегл. %)

Electron microprobe analyses of bornite, Zn tenantite, chalcocite,
wittichenite and bournonite (wt %)

№	Обр. №	Хор.	Cu	Ag	Zn	Fe	Co	Ni	Mn	Cd	As	Sb	Se	S
1	ЧД-33а	330	60,14	0,67	1,44	11,15	–	–	–	–	–	0,37	0,06	26,17
2	ЧД-36	360	41,82	0,32	8,14	0,46	0,01	0,15	–	–	19,03	0,76	0,36	28,95
3	ЧД-33а	330	40,70	0,62	9,26	1,45	–	–	0,28	0,21	16,92	1,71	–	28,85
4			41,79	0,27	9,09	1,17	0,03	–	0,11	–	17,81	0,43	0,43	28,87
5	ЧД-13а	225	42,67	0,42	8,25	1,06	–	–	0,02	0,17	18,67	–	0,07	28,67
6			41,97	0,21	8,58	0,54	–	0,20	0,01	0,46	19,09	0,12	–	28,82
7	ЧД-23	55	40,96	0,34	7,86	0,10	0,18	0,11	0,21	0,04	13,10	8,93	–	28,15
8	ЧД-36	360	70,86	0,11	–	1,54	–	0,27	–	–	0,44	0,24	–	26,56
9	ЧД-33а	330	74,27	0,73	1,44	0,18	–	–	–	–	0,18	0,08	–	23,12
10	ЧД-37	165	75,55	0,02	–	0,60	–	–	–	–	0,06	–	0,19	23,57
11	ЧД-206	165	41,04	1,27	0,12	–	–	–	–	–	0,72	0,82	0,80	15,56
12	ЧД-406	55	26,29	0,52	1,63	1,57	–	–	–	1,25	–	24,62	0,23	25,24

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

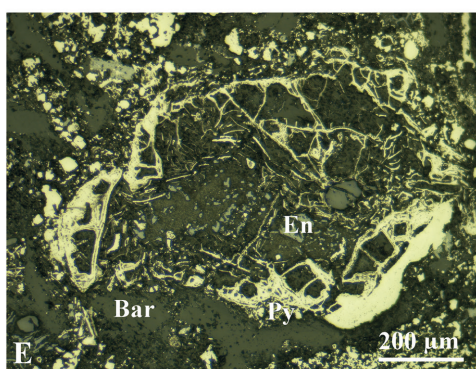
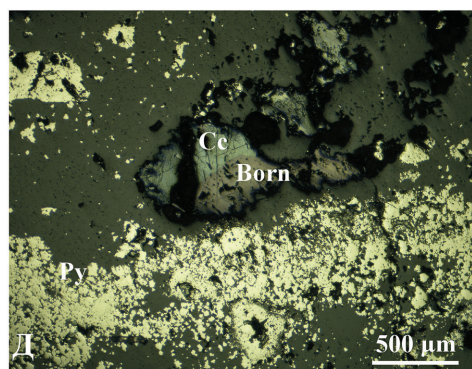
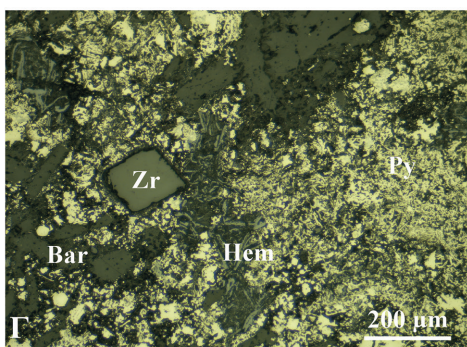
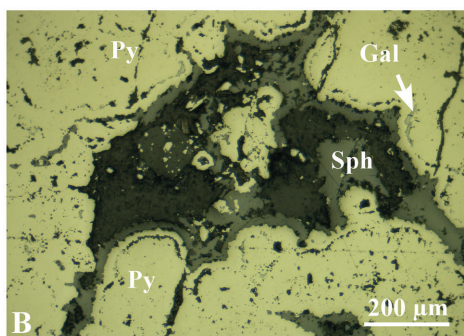
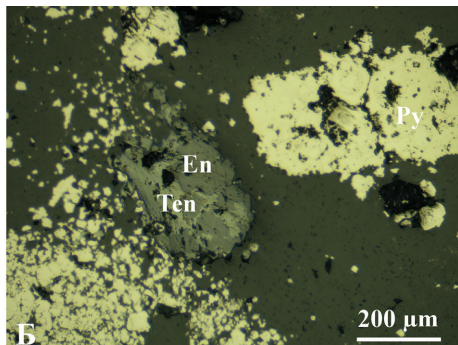
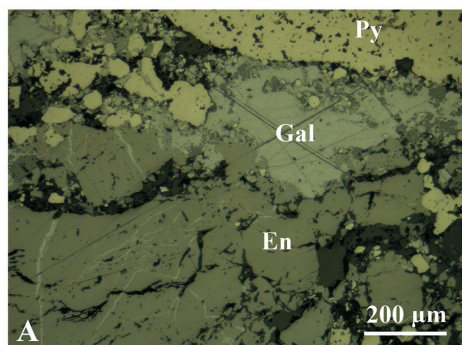
Забележка: В анализ № 12 Pb в бурнонита е определено безеталонно (18,65%); в анализ № 11 е установен Bi (38,89%), Ge (0,43%) и Te (0,35%).

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

Note: In analysis № 12 Pb in bournonite is fixed without standard; in analysis № 11 is determined Bi (38,89%), Ge (0,43%) and Te (0,35%).

1. $(\text{Cu}_{4,75}\text{Zn}_{0,11}\text{Ag}_{0,03})_{4,89}\text{Fe}_{1,00}\text{S}_{4,09} \Rightarrow$ борнит [*теор. състав*: Cu_5FeS_4]
2. $(\text{Cu}_{9,71}\text{Ag}_{0,04})_{9,75}(\text{Zn}_{1,84}\text{Fe}_{0,12}\text{Ni}_{0,04})_{2,00}(\text{As}_{3,75}\text{Sb}_{0,09})_{3,84}(\text{S}_{13,32}\text{Se}_{0,07})_{13,39} \Rightarrow$ Zn тенантит [*теор. състав*: $(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Cu,Fe,Zn,Hg})_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ по Charlat et al., 1974]
3. $(\text{Cu}_{9,47}\text{Ag}_{0,08})_{9,55}(\text{Zn}_{2,10}\text{Fe}_{0,39}\text{Mn}_{0,08})_{2,60}(\text{As}_{3,34}\text{Sb}_{0,21})_{3,55}\text{S}_{13,30} \Rightarrow$ Zn тенантит
4. $(\text{Cu}_{9,68}\text{Ag}_{0,04})_{9,72}(\text{Zn}_{2,05}\text{Fe}_{0,31}\text{Mn}_{0,03})_{2,39}(\text{As}_{3,50}\text{Sb}_{0,05})_{3,55}\text{S}_{13,33} \Rightarrow$ Zn тенантит
5. $(\text{Cu}_{9,90}\text{Ag}_{0,06})_{9,96}(\text{Zn}_{1,86}\text{Fe}_{0,28}\text{Cd}_{0,02}\text{Mn}_{0,01})_{2,17}\text{As}_{3,67}(\text{S}_{13,18}\text{Se}_{0,01})_{13,19} \Rightarrow$ Zn тенантит
6. $(\text{Cu}_{9,74}\text{Ag}_{0,03})_{9,77}(\text{Zn}_{1,94}\text{Fe}_{0,14}\text{Cd}_{0,06}\text{Ni}_{0,05})_{2,19}(\text{As}_{3,76}\text{Sb}_{0,01})_{3,77}\text{S}_{13,25} \Rightarrow$ Zn тенантит
7. $(\text{Cu}_{9,81}\text{Ag}_{0,05})_{9,86}(\text{Zn}_{1,83}\text{Mn}_{0,06}\text{Co}_{0,05}\text{Fe}_{0,03}\text{Ni}_{0,03}\text{Cd}_{0,01})_{2,01}(\text{As}_{2,66}\text{Sb}_{1,12})_{3,78}\text{S}_{13,36} \Rightarrow$ Zn тенантит
8. $(\text{Cu}_{1,69}\text{Fe}_{0,04}\text{Ni}_{0,01})_{1,74}(\text{S}_{1,25}\text{As}_{0,01})_{1,26} \Rightarrow$ халкоцит [*теор. състав*: Cu_2S]
9. $(\text{Cu}_{1,82}\text{Zn}_{0,03}\text{Ag}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{1,87}\text{S}_{1,12} \Rightarrow$ халкоцит
10. $(\text{Cu}_{1,84}\text{Fe}_{0,02})_{1,86}\text{S}_{1,14} \Rightarrow$ халкоцит
11. $(\text{Cu}_{3,31}\text{Ag}_{0,06}\text{Ge}_{0,03}\text{Zn}_{0,01})_{3,41}\text{Bi}_{0,95}(\text{S}_{2,49}\text{Se}_{0,05}\text{As}_{0,05}\text{Sb}_{0,03})_{2,62} \Rightarrow$ витихенит [*теор. състав*: Cu_3BiS_3]
12. $(\text{Cu}_{1,59}\text{Pb}_{0,35}\text{Fe}_{0,11}\text{Zn}_{0,09}\text{Cd}_{0,04}\text{Ag}_{0,02})_{2,20}\text{Sb}_{0,78}(\text{S}_{3,02}\text{Se}_{0,01})_{3,03} \Rightarrow$ бурнонит [*теор. състав*: CuPbSbS_3]

части от mm). Всички анализирани тенантити са среброносни – със съдържания на Ag от 0,21 до 0,62% (табл. 1), което изоморфно замества Cu^+ . Съставите на *бурнонит* и *витихенит* също не съвпадат напълно с теоретичните, причина за което е микроскопичният им размер и липсата на еталон за олово. И те се характеризират с повишени стойности на *среброто* – съответно 0,52 и 1,27 тегл.% (табл. 1), което по всяка вероятност също влиза на мястото на Cu^+ .



СРЕБРОНОСНОСТ НА ПИРИТ

Пиритът е най-разпространеният руден минерал в блок 151. Представен е от три морфоложки разновидности: финозърнеста в силикатен матрикс (вероятно свързан с дорудната промяна), едрозърнести добре оформени кристали с размери до 500–600 nm (често силно брекчирани и катаклазирани вследствие на

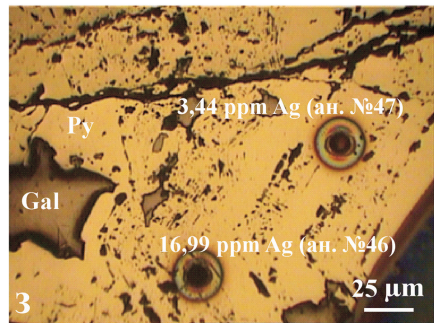
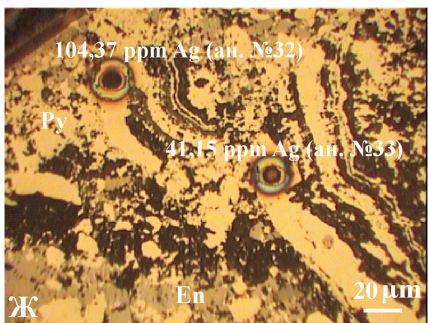
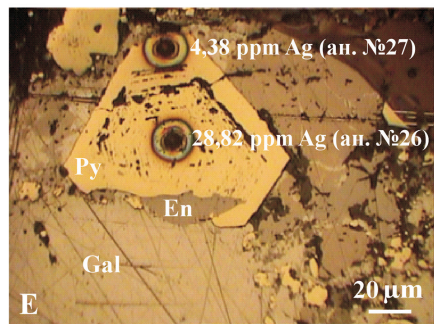
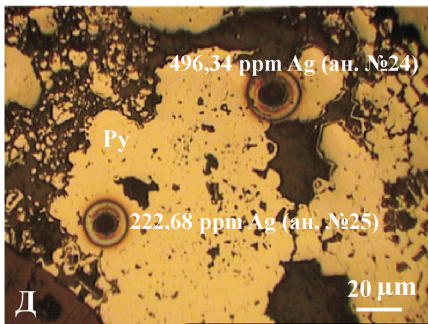
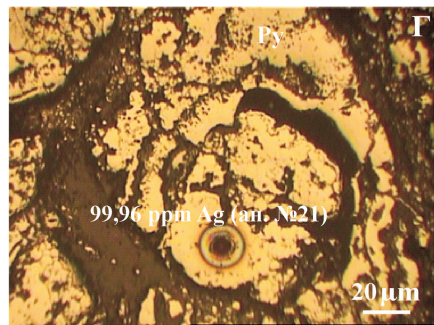
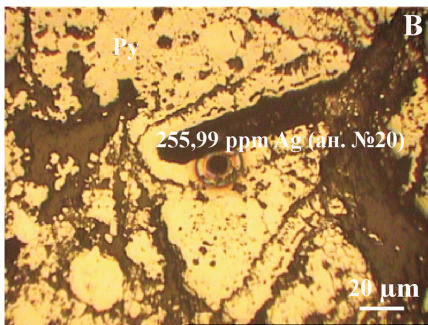
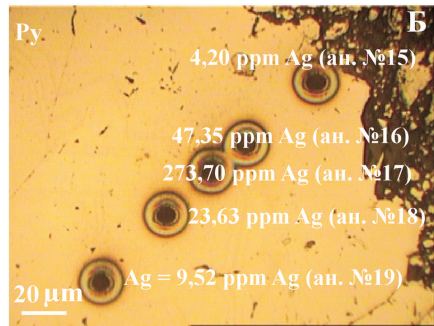
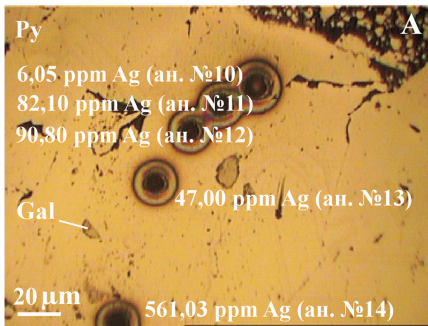
Фиг. 2. А – заместване на енаргит от галенит и на пирит от енаргит (обр. № ЧД-306, хор. 360); Б – заместване на енаргит от Zn тенантит (обр. № ЧД-33а, хор. 330); В – коломорфен пирит със заместване от сфалерит и галенит (обр. № ЧД-256, хор. 390); Г – хематит, циркон и барит сред дребнозърнест агрегат от пирит, заместен от енаргит (обр. № ЧД-28а, хор. 390); Д – халкоцит и борнит, заместващи енаргит (обр. № ЧД-33а, хор. 330); Е – силно кородирани „разнищени“ пирити в кварцови туфи (обр. № ЧД-28а, хор. 390)
Py – пирит, En – енаргит, Gal – галенит, Ten – Zn тенантит, Sph – сфалерит, Born – борнит, Cc – халкоцит, Hem – хематит, Zr – циркон, Bar – барит, Q – кварц

Fig. 2. A – enargite replaced by galena and pyrite replaced by enargite (sample № ЧД-306, level 360); Б – enargite replaced by Zn tennantite (sample № ЧД-33а, level 330); В – collomorph pyrite replaced by sphalerite and galena (sample № ЧД-256, level 390); Г – hematite, zircon and barite in matrix of fine-grained pyrite aggregate replaced by enargite (sample № ЧД-28а, level 390); Д – enargite replaced by chalcocite and bornite (sample № ЧД-33а, level 330); Е – intensively corroded “fibre-like” pyrite in silicified tuffs (sample № ЧД-28а, level 390)
Py – pyrite, En – enargite, Gal – galena, Ten – Zn tennantite, Sph – sphalerite, Born – bornite, Cc – chalcocite, Hem – hematite, Zr – zircon, Bar – barite, Q – quartz

тектонски процеси) и коломорфна (със сфероидална и/или ивичеста структура). Коломорфните пирити са характерни за най-високите нива в находището (хоризонт 360 и 390), като на места са силно „разнищени“ (фиг. 3Е) и се характеризират с повишено съдържание на Ti (част от който вероятно идва от разрушаване на по-ранен рутил при по-късните хидротермалните и/или тектонски процеси). Според Терзиев (1968) едни от тях са образувани чрез кристализация от йонни разтвори, докато други са резултат от разкristализация на гели. Асоциацията им със зонални пиритови кристали с променлив хабитус, както и неравномернозърнестият характер на рудите на места, свидетелства за честите колебания на степента на пресищане на разтворите, обусловено от многократни синрудни тектонски движения.

Среброто е типоморфен елемент-примес за пирита от блок 151 и е установено във във всички ICP-LA-MS и 94% от рентгеноспектралните анализи, като съдържанието му варира в доста широк интервал: от 0,91 до 1992 ppm (табл. 3, 4), а в някои случаи има и зонално разпределение (фиг. 3А). С най-висока среброносност се характеризират коломорфните пиритни агрегати с галенитови и марказитови ивички от хоризонт 390 (фиг. 3В), което до голяма степен съвпада и с данните от атомно-абсорбционните анализи, предоставени от лабораторията в Челопеч (въпреки че техните максимални стойности не превишават 660 g/t).

Присъствието на сребро може да се дължи на изоморфно включване в структурата на пирита, сорбция или присъствие на включения от други минерали – галенит и/или Ag-As, Ag-Cu или Ag-As-Cu минерални фази (напр. Ag-съдържащ тенантит). Основната му част вероятно е свързана с (микро)примеси от галенит, тъй като *олово* е установено във всички ICP-LA-MS анализи, а PbS е доста разпространен руден минерал в блок 151. Малко вероятно е Pb да влиза изоморфно в решетката на пирита поради разликите в йонните им



Фиг. 3. Снимки на пирит от ICP-LA-MS изследвания

(А, Б) – пирит с отчетлива концентрична зоналност – обр. № ЧД-26а; (В, Г) – коломорфни пирити с повишено съдържание на сребро – обр. № ЧД-26а; (Д) – пирит със зони на заместване по периферията – обр. № ЧД-26а; (Е) – зонален пирит и галенит, заместващ енаргит – обр. № ЧД-30б; (Ж) – коломорфен пирит със заместване от енаргит – обр. № ЧД-30б; (З) – зонален пирит с включения от галенит – обр. № ЧД-38б
 Py – пирит, En – енаргит, Gal – галенит; ан. – анализ

Fig. 3. Microphotos of pyrite from ICP-LA-MS

(A, B) – concentric-zonal pyrite – sample № ЧД-26а; (B, Г) – silver-bearing collomorph pyrite – sample № ЧД-26а; (Д) – pyrite with peripheral replacement zones – sample № ЧД-26а; (E) – zonal pyrite and enargite replaced by galena – sample № ЧД-30б; (Ж) – collomorph pyrite replaced by enargite – sample № ЧД-30б; (З) – zonal pyrite with galena inclusions – sample № ЧД-38б
 Sph – sphalerite, En – enargite, Gal – galena; ан. – analysis

Таблица 3
 Table 3

Рентгеноспектрални микроанализи на пирит (тегл. %)*

Electron microprobe analyses of pyrite (wt %)*

№	Обр. №	Хор.	Fe	Co	Ni	Ag	Cu	Mn	Zn	As	Sb	Se	S
1	ЧД-25б	390	42,73	0,10	0,11	0,77	1,36	0,17	0,66	0,75	0,02	–	52,71
2	ЧД-28а	390	45,51	0,54	–	0,35	0,22		0,11	0,27	0,07	–	52,92
3			42,67	0,61	0,21	0,21	2,31		0,05	1,03	–	–	50,52
4	ЧД-30б	360	44,55	–	–	0,34	0,04	0,12	0,23	0,75	0,19	–	53,78
5	ЧД-3б	360	45,52	0,23	0,10	0,14	0,27	0,20	0,35	0,09	–	–	53,11
6	ЧД-33а	330	44,17	0,16	–	0,22	1,43	0,31	0,04	–	0,23	0,46	52,81
7	ЧД-8	330	45,10	0,29	0,07	0,24	0,25	0,29	0,29	0,18	–	0,38	52,91
8	ЧД-9б	300	45,11	0,60	–	–	0,09	0,68	0,20	0,48	0,29	0,03	52,52
9	ЧД-34а	300	46,06	0,64	–	0,08	0,13	0,38	0,09	–	–	0,25	52,37
10	ЧД-13а	225	44,59	0,21	–	0,35	1,01	0,14	–	0,11	0,09	0,11	53,40
11	ЧД-18	195	43,98	0,17	0,02	0,34	0,57	0,42	0,11	0,93	0,39	–	53,06
12	ЧД-16б	195	43,40	1,33	–	0,11	0,99	1,05	–	–	0,15	0,34	52,64
13	ЧД-37	165	44,15	0,45	–	0,10	1,40	0,34	0,18	–	0,01	–	53,35
14	ЧД-20б	165	45,47	0,38	–	0,20	0,17	0,35	–	0,20	0,64	–	52,03
15	ЧД-38б	105	44,56	0,21	–	0,26	0,83	0,02	0,23	–	0,34	–	53,48
16	ЧД-40б	55	44,90	0,66	–	0,21	1,12	0,28	0,13	–	–	0,10	52,60
17	ЧД-23	55	45,67	–	–	0,33	0,14	0,11	0,05	–	–	0,53	53,17

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

Забележка: В анализ № 3 е установен Ti (2,40%); в № 14 – Те (0,56%); а в № 1, 6 и 15 – Cd (съответно 0,62%; 0,17% и 0,07%).

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

Note: In analysis № 3 is determined Ti (2,40%); in № 14 – Те (0,56%); in № 1, 6 и 15 – Cd (0,62%; 0,17% and 0,07% respectively).

ICP-LA-MS анализи на пирит (ppm)
ICP-LA-MS analyses of pyrite (ppm)

№ Обр. №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	ЧД-256	- хоп.390		ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ЧД-26а	- хоп.390	Gn	Gn	Chp. Gn
P31	43,17	49,16	26,09	65,23	<73,06	70,25	<48,70	<66,61	<58,62	<107,29	<100,32	70,50	<127,45	<68,15
Ti49	10,90	16,47	28,17	16,89	<16,23	20,23	15,98	16,08	11,85	26,20	27,39	20,15	30,64	17,06
V51	<0,34	<0,41	1,68	<0,98	1,82	<0,95	<1,07	3,88	3,85	<2,37	<2,34	<1,46	<1,87	<1,21
Cr53	37,29	36,90	34,00	46,15	41,49	33,60	36,97	36,80	45,50	50,75	42,36	47,15	54,75	38,64
Mn55	1209,66	1536,46	341,54	2875,85	77,08	2963,04	3227,57	1013,64	1096,15	47,15	55,36	49,73	62,71	53,56
Fe57	427300	427300	427300	427300	427300	427300	427300	427300	427300	465500	465500	465500	465500	465500
Co59	<0,17	<0,23	<0,14	<0,40	16,31	<0,50	<0,51	<0,66	<0,66	0,91	2,62	<0,82	<0,99	<0,65
Ni62	2,31	2,33	2,50	<2,4416	23,17	<1,83	<3,55	<3,18	2,88	<4,38	<8,08	<4,78	<4,96	<4,38
Cu65	3786,04	3398,35	3061,32	2092,89	1334,69	2927,16	3271,27	7024,21	1725,19	40,21	4769,35	1958,08	1582,91	205,27
Zn66	84,16	49,13	372,77	35,39	83,44	<39,53	36,84	33668	170,93	<23,41	<18,99	<13,18	<16,49	13,55
Ga69	0,52	0,88	0,49	<1,1226	5,38	1,88	1,33	51,73	<1,05	<2,23	<2,35	<1,81	<2,93	<2,32
Ge73	4,18	3,70	7,40	<5,80	<9,29	<5,65	<6,26	34,95	7,50	<8,38	<9,80	<9,33	<13,22	<9,33
As75	11838	8528	2455	4609	21902	5039	6956	4476	10600	14,39	306,37	106,73	39,07	573,83
Se77	<6,02	<5,99	51,77	<15,35	<29,71	<16,31	<20,59	22,94	<24,94	80,84	59,76	<25,404	78,67	161,29
Y89	<0,06	<0,05	<0,05	<0,10	<0,40	<0,17	<0,20	0,22	<0,15	<0,36	<0,28	<0,15	<0,32	<0,35
Zr90	<0,12	<0,12	0,67	<0,22	<0,4848	<0,24	<0,33	0,52	<0,21	<0,47	<0,55	<0,50	<0,94	<0,65
Mo95	6,40	4,02	2,93	4,44	5,64	3,77	2,95	8,32	<2,34	<3,37	<3,45	<3,78	<4,60	<2,78
Pd105	6,40	0,13	<0,16	<0,27	<0,64	<0,39	<0,46	<0,52	<0,61	<0,77	<0,73	<0,60	<0,87	<0,61
Ag107	550,58	530,58	495,68	454,82	199,01	547,91	683,52	1992,01	515,88	6,05	82,10	90,80	47,00	561,03
Cd111	3,94	1,75	6,65	<1,74	8,01	2,61	5,00	126,50	<2,90	<3,36	<3,39	<3,50	<3,86	<2,99
In115	<0,03	<0,05	0,15	<0,11	0,33	<0,15	0,11	17,53	<0,13	0,19	<0,26	<0,18	<0,30	<0,25
Sn118	0,47	0,95	4,23	<1,43	3,45	<1,79	1,35	2,88	<2,05	<2,73	15,08	<2,55	<3,65	6,86
Sb121	5,51	7,30	31,89	4,92	51,90	6,56	2,66	33,41	1,25	<0,91	26,29	5,76	<1,22	20,02
Tel25	4,01	5,12	3,01	3,86	<7,41	6,51	<5,54	15,27	8,77	28,02	30,23	9,76	<8,25	48,33
Ce140	<0,05	<0,05	0,08	<0,09	<0,20	<0,12	<0,15	<0,12	<0,14	<0,18	<0,19	<0,24	<0,28	<0,18
W182	0,53	0,69	36,88	<0,51	1,58	0,88	1,56	<0,87	0,68	<1,14	<1,22	<0,85	<1,02	0,74
Au197	0,17	0,25	0,07	0,15	<0,25	<0,18	<0,22	0,52	<0,18	0,37	<0,47	<0,39	<0,42	0,31
Hg202	2,26	1,79	1,36	1,64	<1,89	2,38	1,97	16,76	2,81	<3,19	5,86	6,16	<4,38	7,56
Tl205	22,48	22,67	140,90	19,74	2046,81	28,96	23,45	467,18	1987,99	0,53	9,80	6,24	0,93	14,34
Pb208	327,83	417,17	4143,87	624,76	2442,26	689,00	696,42	5161,60	2996,97	32,98	560,27	113,23	29,63	879,14
Вск.								Sph. En	Sph. Gn	Chp. Gn	Chp. Gn	Gn	Gn	Chp. Gn

Таблица 4 (продолжение)
Table 4 (continuation)

№	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
	Обр. №	ЧД-26а	- хрп.390			ColPy	ColPy	Chp, Gn	Chp, Gn	Chp, Gn	Chp, Gn, Sph
P31	<99,73	<158,49	<89,71	<105,76	<101,11	<63,93	<71,81	<99,27	<62,54	<63,67	109,07
Ti-49	24,41	45,68	36,60	25,15	22,23	15,04	105,39	63,123	<16,71	2219,69	937,20
V51	<2,06	<3,39	<1,97	<2,73	<2,11	1,67	<1,05	8,42	3,45	3,37	<2,10
Cr53	40,71	76,16	39,32	49,08	55,87	40,95	42,79	67,65	49,56	49,35	63,96
Mn55	53,95	55,64	55,23	52,70	56,68	3919,62	57,97	95,82	1812,17	77,57	56,52
Fe57	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500	465500
Co59	<0,72	<1,49	<1,03	<1,15	<0,998	<0,60	8,17	65,02	3,07	32,19	4,91
Ni62	<7,59	<5,65	<4,61	<5,83	<7,73	<6,56	<6,91	21,09	<5,58	<5,23	<11,75
Cu65	41,79	455,35	189,16	4181,61	10,43	1450,61	1734,45	5094,56	552,36	3949,89	3102,65
Zn66	<17,36	<21,76	<10,18	<13,97	<12,16	370,23	58,47	268,14	330,66	78,93	30,80
Ga69	<2,11	<3,80	<2,55	<2,65	<2,87	<1,21	<1,79	3,07	<1,87	<1,88	<2,02
Ge73	<9,10	<14,87	<9,54	<12,19	<9,52	6,78	9,61	<11,52	<8,34	<8,49	<11,95
As75	20,33	125,76	2097	10,15	12,06	9797	390,13	337,69	3651	253,18	426,47
Se77	85,59	<56,04	<27,98	82,55	79,74	<21,60	45,50	49,48	<34,78	<30,30	79,94
Y89	<0,27	<0,63	<0,29	<0,40	<0,58	<0,23	<0,22	<0,38	<0,25	<0,29	<0,48
Zr90	<0,58	<0,92	<0,49	<0,80	<0,65	0,45	9,04	1,51	<0,41	6,32	6,97
Mo95	<3,83	<5,84	<2,35	<4,98	<3,31	27,10	<2,43	<4,19	38,53	<3,43	<5,85
Pd105	<0,86	<1,12	<0,80	<1,19	<0,88	<0,56	<0,66	<0,83	<0,80	<0,74	<0,89
Ag107	4,20	47,35	273,70	23,63	9,52	255,99	99,96	300,25	149,49	496,34	222,68
Cd111	<4,75	<7,18	<3,59	<4,85	<4,89	<2,66	<4,30	<5,31	3,97	<3,49	<4,56
In115	<0,27	<0,41	<0,40	<0,31	<0,22	0,09	<0,27	0,64	<0,12	<0,17	<0,33
Sn118	<3,73	<4,84	48,63	<3,65	<2,76	<2,27	<2,66	8,50	4,81	4,45	11,18
Sb121	<1,37	3,51	133,33	1,72	<1,61	13,22	2,46	11,04	8,81	4,21	10,71
Te125	36,22	18,50	69,04	<9,61	<8,21	5,77	17,92	26,19	<10,36	11,74	<10,51
Ce140	<0,22	<0,65	<0,34	0,32	<0,28	<0,25	<0,28	<0,53	<0,27	<0,13	0,68
W182	<0,93	<3,28	<0,79	<1,03	<1,03	<0,84	<1,25	6,70	2,50	18,57	12,07
Au197	<0,54	<0,65	<0,38	<0,45	<0,44	0,53	0,36	1,29	0,42	0,49	0,64
Hg202	<3,99	8,06	17,10	<3,41	<3,98	2,42	6,25	13,49	<2,62	6,18	5,46
Tl205	0,87	12,81	42,89	0,79	<0,38	366,12	36,79	107,93	434,75	66,55	35,09
Pb208	27,21	633,01	3059,70	13,46	4,10	1571,70	2723,38	7470,23	2344,07	5779,64	1583,16
Вкл.		Pb-Cu				Chp, Gn	Chp, Gn	Chp, Gn	Chp, Gn	Chp, Gn	Chp, Gn, Sph

Таблица 4 (продолжение)
Table 4 (continuation)

№	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Обр. №	ЧДЛ-306 - хрп.360												
	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy	ColPy
P31	<121,58	<96,09	79,78	71,10	43,97	80,40	<83,79	309,00	95,30	<72,35	60,60	71,28	<72,55
Tl49	30,84	25,69	30,50	20,89	22,89	21,97	14,66	31,55	23,20	27,59	15,19	18,12	19,09
V51	<1,74	<2,61	<1,33	1,43	<0,58	<0,57	<1,55	<2,84	<1,31	3,31	2,99	<1,571	7,29
Ct53	33,37	51,86	38,55	46,20	46,00	33,51	25,48	49,57	40,28	44,39	45,13	34,23	32,90
Mn55	56,23	52,88	50,74	55,51	55,57	54,25	61,25	70,12	59,61	179,07	151,38	47,49	193,61
Fe57	465500	465500	465500	465500	445500	445500	445500	465500	465500	465500	465500	465500	465500
Co59	7,49	1065,25	<0,52	0,69	12,00	3,53	1,91	1,43	<0,50	<0,61	<0,62	<0,94	<0,79
Ni62	44,69	509,44	35,09	20,35	25,04	24,97	25,93	26,76	20,09	<5,8749	<5,0855	30,42	5,96
Cu65	62,612	284,59	45894	44581	32284	44387	27138	37861	41682	4388,65	4874,64	31139	4470,50
Zn66	<44,13	<33,69	<11,78	<10,62	<4,72	<4,46	236,11	51,40	24,40	74,72	20,99	<13,738	19,03
Ga69	<2,21	<2,31	<1,22	<1,32	<0,59	<0,52	<1,86	<3,90	<1,61	<1,12	<1,29	<1,45	<1,81
Ge73	15,96	<9,78	<6,55	7,39	<3,20	6,16	<8,75	<19,41	<9,04	<5,28	8,90	<9,90	<9,09
As75	<8,25	<7,83	147,56	245,31	5,83	399,21	226,38	142,80	75,81	144,15	105,12	38,32	157,61
Se77	1058,94	723,88	212,74	261,08	536,73	418,76	282,84	178,81	123,71	25,85	<25,27	53,23	<25,89
Y89	<0,25	<0,32	<0,24	0,14	<0,17	<0,08	<0,24	<0,44	<0,25	<0,21	<0,11	<0,44	<0,35
Zr90	<0,71	<0,80	<0,45	0,37	<0,24	<0,23	<0,76	<1,23	<0,84	0,23	<0,44	<0,74	<0,77
Mo95	<3,32	<3,97	<2,20	<2,45	<1,29	<0,87	<3,50	<4,43	<2,99	<2,17	2,52	<2,72	<1,94
Pd105	2,98	<1,17	1,44	1,19	0,79	1,01	1,08	<1,17	<0,69	<0,37	<0,30	<0,63	<0,75
Ag107	28,82	4,38	22,77	52,05	3,58	13,72	104,37	41,15	48,33	184,11	149,16	5,58	181,85
Cd111	<4,48	<8,66	<2,74	<3,61	<1,67	<1,52	<3,45	<7,12	<3,89	<2,97	<3,16	<4,12	<3,72
In115	<0,27	<0,27	<0,11	<0,14	<0,07	<0,06	<0,25	<0,31	<0,22	<0,15	<0,23	<0,31	<0,24
Sn118	<2,56	<2,79	<2,08	9,20	<0,85	1,61	5,02	4,54	2,88	<1,86	<1,68	<2,52	5,35
Sb121	1,92	<1,71	2,55	22,68	<0,59	13,64	18,46	8,32	5,45	12,29	4,15	14,26	13,90
Te125	43,57	<7,81	19,98	84,14	6,54	30,18	225,91	83,00	71,51	159,92	198,37	73,83	119,72
Ce140	<0,31	<0,35	0,31	0,28	<0,14	0,41	<0,27	4,10	<0,28	<0,24	<0,17	<0,31	<0,43
W182	<0,88	<0,71	<0,56	<0,55	<0,53	<0,29	<0,55	<1,53	<0,89	0,99	<1,15	<1,34	<1,12
Au197	7,12	1,40	4,88	9,10	0,86	5,96	18,29	8,51	14,72	31,76	32,48	2,76	33,43
Hg202	<2,72	<3,77	<2,06	<2,32	<0,90	0,81	<2,49	<4,51	<2,66	2,93	<2,09	<2,88	5,54
Tl205	3,09	<0,67	1,32	3,37	<0,16	0,48	7,80	4,05	2,31	12,56	23,74	<0,36	16,77
Pb208	127,44	1,04	717,83	1922,63	1,97	143,86	8745,12	840,55	1089,87	9962,38	4621,40	10,25	3822,54
Вкл.	Chp	Chp	Chp, Gn	Chp, Gn, Au	Gn, En, Au	Gn, Chp, Au	Gn, Chp, Sph, Au	Gn, Chp, Au	Gn, Au	Gn, Sph, Au	Chp, Gm, Au	Au	Au

Таблица 4 (продължение)
Table 4 (continuation)

№ Обр. №	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
	ЧД-37	- хор.165				ЧД-386	- хор.105				
P31	65,10	<62,65	<40,78	74,18	105,69	57,51	62,78	<47,76	<73,25	70,57	78,71
Ti49	19,10	61,37	32,77	471,52	570,15	23,38	22,99	24,93	16,67	21,39	29,15
V51	<1,75	11,24	<1,27	1,65	<1,91	<0,46	<0,51	<0,79	<1,13	<0,48	0,78
Cr53	40,80	41,37	34,23	48,10	50,27	42,43	42,06	49,91	32,66	43,71	47,33
Mn55	49,91	59,21	90,23	862,12	72,32	56,06	55,34	55,16	49,65	58,98	64,44
Fe57	441,500	441,500	441,500	465,500	465,500	445,600	445,600	445,600	445,600	465,500	465,500
Co59		1,00	9,87	99,84	0,73	396,20	291,37	0,65	53,74	87,35	0,19
Ni62	26,34	19,09	7,86	7,42	17,10	24,53	32,76	9,44	6,32	18,24	3,11
Cu65	42753	25795	7121,12	4719,16	24026	8311,92	10508	17966	7717,24	19628	4605,77
Zn66	<15,48	193,11	71,4,14	75,88	<12,58	<7,18	<5,43	12,53	<9,28	<4,14	4,85
Ga69	<1,91	3,08	4,83	1,13	<2,05	<0,53	<0,64	<1,13	<1,43	<0,50	<0,62
Ge73	<6,79	7,16	10,64	7,18	<10,40	4,37	6,22	<5,9	<7,90	6,71	5,77
As75	179,12	3349,73	1289,18	136,75	32,45	6,19	6,72	17,64	18,00	89,13	56,95
Se77	222,01	513,58	171,33	116,76	<38,19	852,23	458,90	56,50	67,13	227,97	253,51
Y89	<0,27	<0,23	<0,20	2,35	<0,29	0,08	<0,08	<0,23	<0,27	<0,10	<0,09
Zr90	<0,62	<0,35	<0,29	7,85	3,06	<0,22	<0,27	<0,49	<0,44	<0,18	<0,16
Mo95	<2,37	<2,13	<2,02	4,69	<2,90	<0,74	<1,04	<2,05	<2,32	<1,05	<0,89
Pd105	1,76	0,72	0,37	<0,52	1,13	0,38	<0,41	0,82	<0,83	1,01	<0,22
Ag107	24,05	22,24	29,80	34,46	2,03	5,42	0,91	16,99	3,44	3,08	21,46
Cd111	<2,66	<3,58	6,22	<2,2164	<4,52	<1,43	<1,67	<2,61	<2,96	<0,88	<1,18
In115	<0,14	1,67	10,58	0,46	<0,33	0,07	<0,06	0,34	<0,14	<0,05	<0,07
Sn118	3,60	89,96	22,95	2,85	<2,34	9,76	<1,08	<1,71	<2,21	<0,75	10,64
Sb121	64,91	260,06	45,69	7,16	2,82	4,19	1,20	<0,95	1,54	5,11	1,61
Te125	89,40	195,23	42,86	25,63	21,44	23,69	3,46	14,81	<8,37	44,41	118,01
Ce140	<0,19	<0,21	0,23	17,11	<0,38	<0,12	<0,14	<0,21	<0,11	<0,07	<0,07
W182	<1,03	10,58	28,74	<0,82	<1,63	<0,34	<0,36	<0,52	<0,84	<0,33	<0,32
Au197	6,79	11,77	10,92	66,18	<0,49	1,30	0,15	5,02	0,65	0,81	0,22
Hg202	<2,74	3,76	3,86	2,56	<3,90	<1,05	<0,97	1,81	<1,93	<0,90	<0,90
Tl205	<0,47	2,40	11,27	29,32	<0,38	0,08	<0,15	0,56	<0,34	<0,07	<0,09
Pb208	104,24	1208,27	4282,02	1456,63	6,03	14,74	4,96	447,34	24,82	18,70	12,54
Вкл.	Слр	Слр, Gн, Sph	Gн, Слр	Gн, Слр, Sph	En, Gн	Gн	Gн	Gн	Gн	Gн	Gн

Анализатор: Димитрина Димитрова → Ge73 и Pd105 – полнотомно пречене съответно от Fe и Sn.
 Забележка: Та е установен само в анализи № 24 (0,30) и № 26 (0,22); Re – в № 30 (0,50) и № 41 (0,73); Pt – в № 2 (1,00)
 Съкращения: Солру = коломорфен пирит; Sph = сфалерит; En = енаргит; Gн = галенит; Слр = халкопирит; Au е като включения (вкл.)

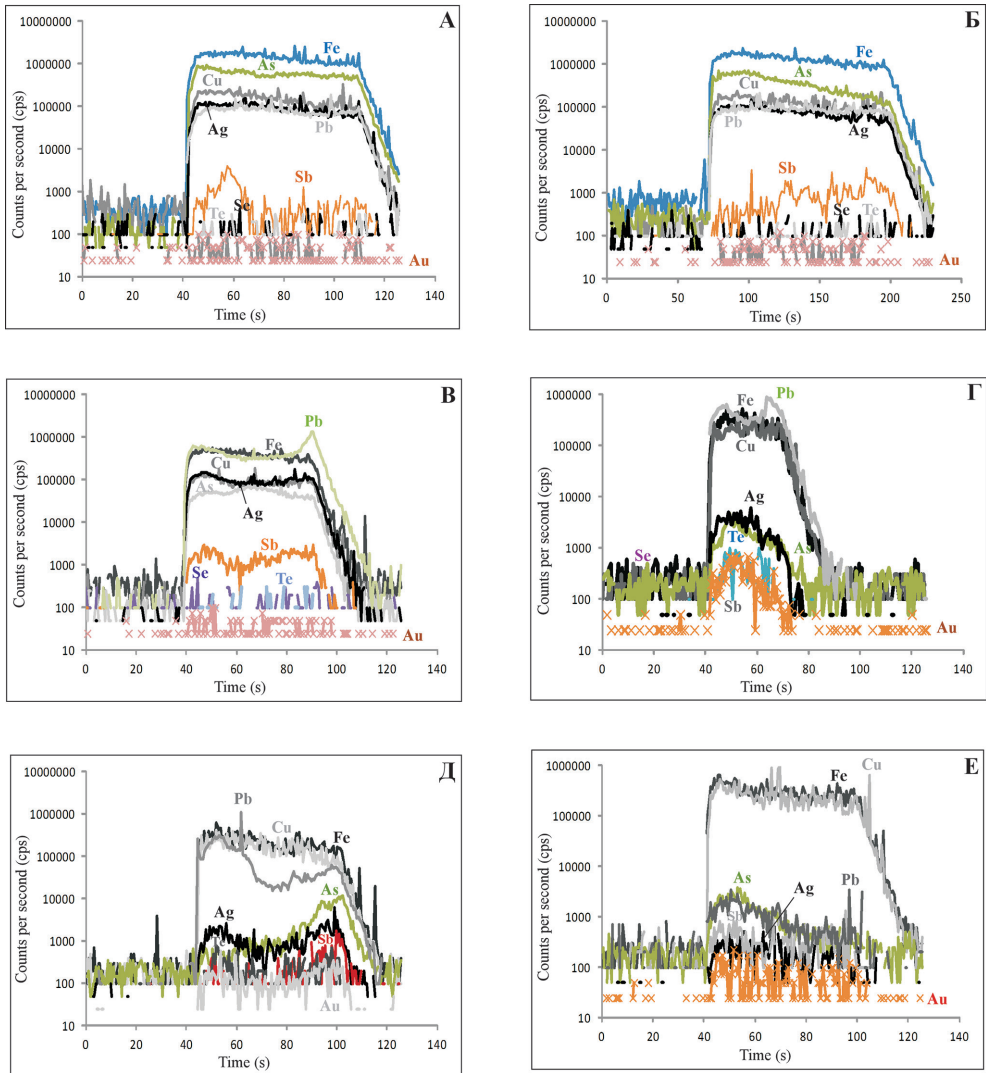
радиуси, още повече че то се утаява по-бързо от водни разтвори като сулфид в сравнение с Fe (Zhao et al., 2011) и може да включва среброто по една от схемите: $Pb^{2+} \leftrightarrow 2Ag^+$, $2Pb^{2+} \leftrightarrow Ag^+Bi^{3+}$ или $2Pb^{2+} \leftrightarrow Ag^+Sb^{3+}$ (Годовиков, 1983). Същевременно безеталонните рентгеноспектрални анализи не показват повишени съдържания на сребро в галенита, като стойностите му в повечето случаи дори не достигат 0,1 тегл. %. Освен това само в два от спектрите (фиг. 4А, Б) Ag изцяло следва Pb, докато в останалите има само частично съвпадение, а пиковете им често се разминават.

Медта също е характерен елемент-примес за пирита от блок 151. Установена е във всички анализи, а съдържанието ѝ варира от 10,43 ppm до 6,26 тегл.% (табл. 3, 4). Предвид слабата положителна корелация между Ag и Cu (табл. 5) би могла да се предполага възможност за комбинационен хетеровалентен изоморфизъм по схема $Fe^{2+} \leftrightarrow Ag^+Cu^+$ или наличие на Cu или Cu-Ag арсенови сулфосоли или сребърни сулфиди¹), тъй като между тези три елемента има слаба връзка. От друга страна, положителната корелация между Ag и As и отрицателната им с Fe (табл. 5, 6) насочва към съвместното им включване в структурата на пирита по схема $2Fe^{2+} \leftrightarrow Ag^+As^{3+}$ (Chouinard et al., 2005). Това се потвърждава и от сходното им разпределение в зоналните кристали (фиг. 3А, Б), където повишените съдържания на арсена корелират с тези на среброто, а не на златото.

Не е изключено и самостоятелно влизане на среброто в решетката на пирита по схема $Fe^{2+} \leftrightarrow 2Ag^+$. В същото време поне част него е адсорбирано от колорморфния пирит и марказит предвид доста хомогенното разпределение в спектрите и липса на ясна връзка с оловото. За съжаление, в литературата няма категорично мнение по тези въпроси и повечето от тях се смятат за неизяснени, още повече че според едни автори съдържанието на Ag в структурата на пирита не превишава 5 ppm, докато според други може да достигне 0,04–0,12 тегл.% (Abraitis et al., 2004). Затова е невъзможно да се направи точна количествена оценка на формите на свързване на среброто в пирита (вкл. и като „сребърна емулсия“ по подобие на „златната“), но е очевидно, че процесите на изоморфизъм са много по-широко проявени, отколкото е прието да се смята, а среброносността на пирита като цяло е недооценена или подценена, особено предвид по-силната връзка между Ag и As, отколкото на Ag с Pb и Sb. Още по-голяма е положителната корелация между Ag и Cd, Ag и Zn, Ag и Mn (табл. 5). Същевременно в литературата този тип отношения не се дискутират (освен връзката между Ag и Zn, която ще бъде разгледана в следващата глава), както няма и данни за общи минерали или единни схеми на изоморфизъм между Ag, Mn и Cd.

¹ Досегашните изследвания показват, че Ag се включва в пирита и в другите минерали главно като Ag сулфид, докато Au е самородно (Au⁰) или във вид на Au(I)-S фази (Mikhlin et al., 2011). За сега обаче, резолюцията на повечето методи не е достатъчна за включения с наноразмери.

По отношение на пространственото разпределение на среброто по хоризонти, според данните от ICP-LA-MS ясно се вижда, че повишените му стойности са присъщи за по-високите нива на блок 151, при това както за коломорфни-



Фиг. 4. Представителни ICP-LA-MS дълбочинни спектри на избрани елементи в пирит (А, Б) – зонален пирит – обр. № ЧД-256, ан. 1 и 2 от табл. 7; (В) – коломорфен пирит – обр. № 256, ан. 8 от табл. 7; (Г, Д, Е) – коломорфен пирит – обр. № 306, съответно ан. 32, 33 и 37 от табл. 7

Fig. 4. Representative single-spot ICP-LA-MS spectra for selected elements in pyrite (A, B) – zonal pyrite – sample № ЧД-256, analyses 1 and 2 from table 7; (B) – collomorph pyrite – sample № 256, analysis 8 from table 7; (Г, Д, Е) – collomorph pyrite – sample № 306, analyses 32, 33 and 37 respectively from table 7

Таблица 5
Table 5

Коефициенти на линейна корелация на елементите–примеси в пирит
(по данни от рентгеноспектралните микроанализи)

Coefficients of linear correlation of trace elements in pyrite
(according to electron microprobe analyses)

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	As	Sb	Se	S
Fe	-0,22	-0,14	-0,53	-0,81	-0,23	-0,40	-0,55	0,07	0,19	0,31
Mn		0,86	-0,21	0,02	-0,32	-0,49	-0,04	0,15	0,17	-0,50
Co			-0,04	0,18	-0,36	-0,53	-0,20	-0,09	0,05	-0,43
Ni				0,52	0,38	0,24	0,57	-0,36	-0,22	-0,63
Cu					-0,01	0,16	0,21	-0,25	-0,09	-0,46
Zn						0,55	0,28	-0,27	-0,32	0,22
Ag							0,40	-0,10	-0,13	0,18
As								0,13	-0,49	-0,36
Sb									-0,25	0,01
Se										0,07

те агрегати, така и за по-едрозърнестите зонални разновидности на пиритите (табл. 4). В същото време обаче, рентгеноспектралните микроанализи не показват значителни вариации на концентрацията му в дълбочина.

СРЕБРОНОСНОСТ НА ЕНАРГИТ, СФАЛЕРИТ И ХАЛКОЦИТ

Енаргитът е вторият в количествено отношение руден минерал в блок 151. Образува големи хип- до идиоморфни кристали с големина над 500 μm , като запълва пукнатини и/или замества по-ранния пирит. Среща се и под форма на дребнозърнести агрегати със сложни прораствания (главно с тенантит, пирит и галенит) и фазова нееднородност (вероятно дължаща се на промени в състава и процеси на заместване). На места има зонален строеж с редуване на ивички, обогатени и обеднени на антимон (в обр. № ЧД-206, хор. 165 от табл. 7).

Сребро е установено във всички SEM-EDS и ICP-LA-MS анализи, като съдържанието му варира от 3,17 ppm до 0,76 тегл.% (табл. 7, 8). Сравнително постоянните му стойности, доста хомогенното разпределение в спектрите, както и частичното съвпадение с пиковите на Pb, предполага предимно изоморфно включване в структурата чрез заместване на Cu^+ , въпреки липсата на ясна връзка между тях (табл. 9). Част от него вероятно се дължи и на (микро)примеси от галенит и/или пирит предвид повишените им съдържания на Pb и Fe в някои от анализите. Не се изключва и наличие на Ag-съдържащи сулфосоли (напр. тенантит, който също е среброносен и замества енаргита).

Единичните рентгеноспектрални и ICP-LA-MS анализи на *сфалерит* и *халкоцит* показват, че *сребро* е типоморфен елемент-примес и за тях

Таблица 6
Table 6

Коефициенти на линейна корелация на елементите-примеси в пирит (по данни от ICP-LA-MS)
Coefficients of linear correlation of trace elements in pyrite (according ICP-LA-MS)

	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Te	Se	Pb	Tl	Au	Ge
Fe	0,22	0,42	-0,43	0,07	0,23	0,12	-0,27	-0,61	-0,51	-0,17	-0,14	0,22	-0,11	-0,02	-0,39	0,25	-0,15
Ti		0,33	-0,10	-0,10	-0,07	-0,13	-0,08	-0,14	0,09	-0,20	-0,09	-0,15	-0,19	0,28	-0,04	-0,01	-0,06
Cr			-0,17	0,13	0,23	-0,24	-0,15	-0,20	-0,19	-0,08	-0,12	-0,21	-0,20	-0,07	-0,01	-0,07	-0,28
Mn				-0,07	-0,16	-0,29	0,05	0,49	0,43	-0,14	-0,15	-0,31	-0,22	-0,05	0,11	-0,09	0,001
Co					0,91	0,02	-0,03	-0,11	-0,17	1,00	-0,19	-0,29	0,46	-0,19	-0,07	-0,08	-0,46
Ni						0,17	-0,04	-0,25	-0,19	0,69	0,02	0,12	0,39	-0,15	-0,14	-0,12	0,51
Cu							-0,03	-0,28	-0,30	0,58	0,08	0,20	0,52	-0,18	-0,19	-0,02	0,10
Zn								0,04	0,85	1,00	0,05	-0,15	-0,25	0,18	0,09	-0,13	0,97
As									0,37	-0,16	0,10	-0,28	-0,03	0,02	0,75	-0,24	-0,02
Ag										0,91	-0,02	-0,23	-0,24	0,31	0,21	-0,17	0,77
Cd											0,27	0,10	-0,65	0,60	0,09	-0,16	0,98
Sb												0,40	0,15	0,05	0,01	0,04	0,03
Te													0,04	0,44	-0,19	0,44	-0,06
Se														-0,28	-0,24	-0,12	-0,18
Pb															0,11	0,33	0,54
Tl																-0,24	0,12
Au																	-0,06

Таблица 7
Table 7

Рентгеноспектрални микроанализи на енаргит [теоретичен състав Cu_3AsS_4] (тегл. %)*

Electron microprobe analyses of enargite [empirical formula Cu_3AsS_4] (wt %)*

№	Обр. №	Хор.	Cu	Fe	Co	Ni	Ag	Ge	Zn	As	Sb	Se	S		
1	ЧД-28а	390	47,26	0,45	0,07	0,26	0,27	0,35	–	18,14	0,21	–	32,99		
2	ЧД-30б	360	46,88	0,31	0,04	0,32	0,41	–	–	17,81	0,37	0,18	33,69		
3			48,54	0,51	–	0,13	0,26	–	0,17	17,64	0,26	–	32,49		
4			47,62	–	–	–	0,54	–	0,40	17,55	0,22	0,03	33,65		
5			ЧД-3б	360	47,32	0,99	–	0,26	0,61	0,16	–	17,58	–	–	33,07
6	ЧД-9б	300	47,14	0,20	0,02	0,31	0,63	–	–	18,55	–	–	33,15		
7			44,92	2,21	–	0,09	0,28	0,07	0,54	17,99	0,73	–	33,17		
8			46,68	1,35	–	0,25	0,37	0,06	0,30	17,06	1,04	–	32,88		
9			ЧД-34а	300	49,00	1,58	–	0,32	0,55	0,33	–	15,69	–	0,20	32,22
10			ЧД-13а	225	47,84	1,26	0,07	0,10	0,49	–	0,23	17,10	–	–	32,91
11			ЧД-18	195	47,90	0,25	–	0,18	0,76	–	–	18,20	0,13	–	32,57
12			45,75	1,82	0,03	0,22	0,18	–	–	12,04	7,40	–	–	31,23	
13			45,03	2,17	0,08	0,63	0,51	0,29	–	14,60	3,20	0,25	–	31,05	
14	ЧД-16б	195	48,09	0,78	0,04	0,39	0,12	0,30	0,03	17,96	0,04	–	32,19		
15			46,77	1,65	–	0,28	0,05	0,29	0,07	17,01	0,30	–	33,57		
16			47,56	1,14	–	0,33	0,37	0,25	0,28	17,52	0,11	–	32,44		
17	ЧД-37	165	50,64	0,13	0,08	0,14	0,37	–	–	16,28	0,10	–	32,26		
18	ЧД-20б	165	47,07	0,68	–	0,41	0,59	–	–	12,68	6,25	1,06	31,06		
19			48,45	0,45	–	0,24	0,03	0,45	–	18,33	0,02	0,38	31,57		
20	ЧД-38б	105	47,05	1,06	0,07	–	0,18	–	–	16,80	0,86	–	33,98		
21	ЧД-40б	55	46,86	0,39	0,11	0,40	0,45	–	0,23	17,51	1,22	0,10	32,73		
22	ЧД-23	55	45,67	0,36	0,11	0,15	0,35	–	0,20	14,79	5,71	–	32,66		
23			47,88	0,38	–	0,12	0,26	–	0,15	16,29	1,95	–	32,92		

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

Забележка: В анализи № 9, 14, 18, 19 и 23 е установен Mn (съответно 0,12%; 0,06%; 0,19%; 0,08% и 0,07%); в № 12 – Te (1,12%), Mn и Cd (по 0,11%); а в № 13 – Te (1,96%), Cd (0,22%) и Mn (0,02%).

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

Note: In analyses № 9, 14, 18, 19 and 23 is determined Mn (0,12%; 0,06%; 0,19%; 0,08% and 0,07% respectively); in № 12 – Te (1,12%), Mn and Cd (по 0,11%); in № 13 – Te (1,96%), Cd (0,22%) and Mn (0,02%).

(табл. 1, 2, 8). Като правило присъствието му в ZnS се обяснява по два начина: като микровключения и като твърд разтвор (Cook et al., 2009). В случая вероятно е първото, тъй като са регистрирани включения от пирит и галенит (които са носители на сребро в блока), а предвид повишените съдържания на мед, олово и арсен може да се предполага и наличие на техни собствени фази (като галенит, енаргит и тенантит). Доста хомогенното му разпределение в спектъра (фиг. 5А), както и почти пълното съвпадение на поведението му с това Cu (отчасти и с Ga), а не Pb предполага и възможност за хетеровалентен

Таблица 8
Table 8

ICP-LA-MS анализи на сфалерит, енарцит и халкоцит (ppm)
ICP-LA-MS analyses of sphalerite, enargite and chalcocite (ppm)

Обр. №	ЧД-256		ЧД-306		ЧД-37		ЧД-386		ЧД-37		
	1	2	3	4	5	6	7	8	8	9	10
	Sph	Enl	En2	Enl	En2	Enl	En2	Ce1	Ce2	Ce3	
P31	<258,47	<87,54	46,98	67,70	<129,93	56,70	38,81	<82,12	<86,16	<80,08	
Ti49	133,58	25,87	14,84	23,65	<24,49	15,21	11,67	17,00	<21,31	<19,05	
V51	42,98	7,38	228,08	4,49	<2,95	147,26	192,00	10,69	<1,59	<1,88	
Cr53	92,10	<20,46	<6,57	<11,93	<24,60	<7,58	11,26	23,42	<20,92	<16,69	
Mn55	1805,25	3,17	4,84	3,95	3,21	5,54	12,45	<2,02	7,38	<2,19	
Fe57	365110	190,78	2966,91	2586,05	<209,05	3840,19	7694,73	6600,95	68487	5992,21	
Co59	<3,45	<0,74	<0,25	0,58	<1,2304	<0,30	<0,28	<0,75	1,04	<1,01	
Ni62	<29,81	260,24	260,41	313,08	273,02	293,80	240,33	473,06	475,68	461,49	
Cu65	11868	468800	476200	506400	506400	470500	470500	755500	755500	755500	
Zn66	641400	218,93	237,46	2192,73	195,04	33,28	336,82	<3,12	<17,42	<14,67	
Ga69	866,51	<1,56	<0,76	<1,31	<2,75	<0,81	2,90	2,49	<1,87	2,43	
Ge73	528,16	379,08	389,06	63,72	1260,68	19,53	36,88	<7,97	<9,97	<9,18	
As75	5786	226185	238160	281920	292386	253782	244110	82,57	41,83	<6,69	
Se77	<98,43	84,12	75,41	5440,85	858,19	476,09	434,69	1727,60	1623,82	1435,38	
Y89	1,13	0,52	0,35	0,39	0,76	0,22	0,22	<0,40	<0,28	<0,31	
Pd105	<2,28	12,19	14,00	16,72	13,59	15,74	14,16	28,04	24,99	27,55	
Ag107	1896,49	3,17	9,13	22,39	6,22	11,62	25,79	40,17	63,23	33,99	
Cd111	2781,38	4,60	3,17	17,12	8,29	<1,76	3,43	<4,87	<5,01	<2,63	
In115	275,01	1,65	2,14	50,72	<0,43	1,85	2,84	0,34	<0,17	<0,18	
Sn118	57,31	373,42	576,09	14802,63	28,05	471,86	755,16	32,50	35,27	6,98	
Sb121	49,78	4054,09	2839,58	18377,06	3113,75	7447,59	12491	4,76	6,94	<0,75	
Tel125	<26,88	21,53	24,35	188,49	<14,64	155,08	491,74	<3,93	<9,70	<7,61	
W182	4,37	2,79	152,94	155,87	<1,78	34,73	61,61	1,86	<1,06	<0,93	
Au197	<0,90	<0,58	2,38	6,45	0,78	2,66	8,16	<0,45	2,85	0,59	
Hg202	101,96	5,84	3,03	61,42	22,89	1,45	3,47	<3,13	<2,94	<2,51	
Pt205	563,24	4,13	<0,14	<0,32	<0,79	1,38	2,02	<0,51	0,50	<0,32	
Pb208	7023,83	34,03	19,37	50,68	12,34	69,05	206,04	9,46	44,79	19,06	
Вкл.	Pу	Сп		Сп		Сп		Сп			Сп

Анализатор: Димитрина Димитрова @ Ge73 и Pd105 – полигономно пречречено съответно от Fe и Cu
Забележка: Та, Re и Pt не са открити; в анализ № 1 са установени Se (14,29), Zr (18,99) и Mo (20,57), а в № 2 – Mo (4,14)
Съкращения: Sph = сфалерит; En = енарцит; Сп = галенит; Ру = пирит; Сс = халкоцит; Ау е като включения (вкл.)

Коефициенти на линейна корелация на елементите-примеси в енаргит
(по данни от рентгеноспектралните микроанализи)Coefficients of linear correlation of trace elements in enargite
(according to electron microprobe analyses)

	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Ge	As	Sb	Se	S
Fe	-0,12	0,26	-0,34	0,17	-0,20	0,11	-0,53	0,21	-0,02	-0,23
Co		0,12	-0,15	-0,13	-0,04	0,002	-0,15	0,21	-0,15	-0,01
Ni			-0,23	0,39	0,17	0,20	-0,22	0,18	0,42	-0,22
Cu				-0,30	0,03	0,38	0,28	-0,50	-0,02	0,01
Zn					-0,03	-0,25	0,22	-0,11	-0,27	0,32
Ag						-0,52	-0,02	-0,03	0,19	-0,03
Ge							0,25	-0,43	-0,05	-0,07
As								-0,90	-0,47	0,62
Sb									0,42	-0,55
Se										-0,55

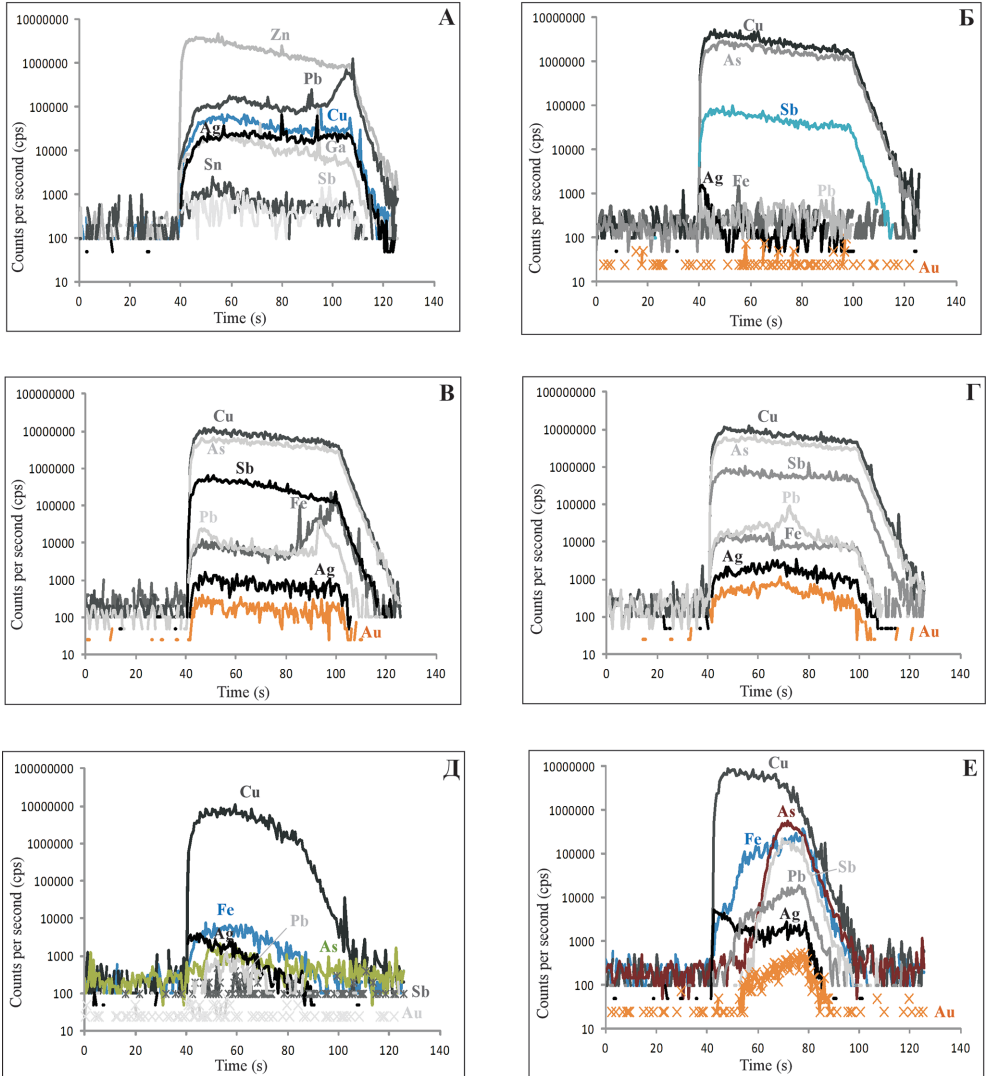
и/или комбинационен изоморфизъм от типа на $Zn^{2+} \leftrightarrow 2Ag^+$, $Zn^{2+} \leftrightarrow Ag^+Cu^+$, $3Zn^{2+} \leftrightarrow 2(Ag,Cu)^+Sn^{4+}$ или $2Zn^{2+} \leftrightarrow Ag^+Ga^{3+}$. Според данните от ICP-LA-MS (табл. 8) съдържанието на сребро в халкоцита е сравнително ниско (от 33,99 до 63,23 ppm), въпреки че в рентгеноспектралните анализи достига 0,73 тегл.%. По-голямата част от него вероятно е резултат от изоморфизъм с Cu^+ предвид разминаването на пиковете му с тези на останалите елементи-примеси (фиг. 5Д, Е). Отчасти среброто следи оловото в спектрите, причина за което по всяка вероятност са включения от галенит.

ЗЛАТОНОСНОСТ НА СУЛФИДНИТЕ МИНЕРАЛИ

Според данните от ICP-LA-MS анализи злато е установено в 73,5% от пиритите, 5 от шестте енаргита и 2 от трите халкоцита (табл. 8). На този етап разграничаването на различните форми на свързване на „невидимото“ злато в тях не е възможно поради недостатъчната резолюция на използваните методи, но все пак могат да се направят някои предположения въз основа на установените при рентгеноспектралния микроанализ минерални фази, коефициентите на линейна корелация в пирит (табл. 5, 6), разпределението на Au в спектрите от ICP-LA-MS анализите (фиг. 4), както и на базата на публикуваните литературни данни.

Златото в пирита може да е свързано по няколко начина: във вид на твърд разтвор (индикатор за което е хомогенното му разпределение), под форма на микровключения от самородно злато или Au-съдържащи минерални фази (с размери от 50 до 200Å, което обуславя хетерогенното му разпределение) или

(хеми)сорбция. В зависимост от валентността му в разтвора (Au^+ или Au^{3+}) се предлагат различни схеми на заместване, като в случая ще бъдат разгледани само тези с участие на Au^{3+} , което е по-характерно за по-окислителните ус-



Фиг. 5. ICP-LA-MS дълбочинни спектри на избрани елементи в сфалерит (А – обр. № ЧД-256), енаргит (Б – обр. № ЧД-37, анализ 5 от табл. 3; В и Г – обр. № ЧД-386) и халкоцит (Д, Е – обр. № ЧД-37, съответно анализи 8 и 9 от табл. 3)

Fig. 5. Single-spot ICP-LA-MS spectra for selected elements in sphalerite (A – sample № ЧД-256), enargite (B – sample № ЧД-37, analysis 5 from table 3; B and Г – sample № ЧД-386) and chalcocite (Д, Е – sample № ЧД-37, analyses 8 and 9 respectively from table 3)

ловия на високосулфидните епитермални находища, каквото е Челопеч. За изоморфното включване на злато спомага и наличието на елементи-примеси от типа на As, Te, Se и Sb, тъй като те деформират структурата на пирита (Kesler et al., 2007). Действително съдържанието на някои от тях е доста високо (напр. до 2,19 тегл. % за As и до 1058,94 ppm за Se), но те не винаги съответстват на повишените стойности на Au, а по-силна положителна връзка се установява само между Au и Te (табл. 6). Същевременно сравнително хомогенното разпределение на Au в ICP-LA-MS спектрите, както и известно сходство в поведението му с това с това на As, Ag, Fe и Cu (фиг. 4), въпреки липсата на значими корелации между тях (табл. 6), не изключва възможността за изоморфизъм по схеми от типа на $Fe^{2+} \leftrightarrow Au^{3+}$ (при едновременно заместване на сярата от арсена), $2Fe^{2+} \leftrightarrow Au^{3+}As^{3+}$ или $2Fe^{2+} \leftrightarrow Au^{3+}Cu^{+}(Ag^{+})$ (Arehart et al., 1993; Simon et al., 1999).

Смята се, че присъствието на ламели от марказит и/или арсенопирит също е от съществено значение, тъй като и двата минерала могат да включват много по-големи количества As от пирита (max 16,5 тегл.% As в синтетични марказити и до 53,5 тегл.% As в арсенопирит според Simon et al., 1999). Тези слойчета обаче, са с ангстръмови размери (от порядъка на 10–15 Å) и не могат да бъдат анализирани с наличните методи, но при рентгеноспектрални и рентгенофазови анализи са установени марказитови слоеве в коломорфни пирити, чието въздействието вероятно е аналогично, тъй като над 70% от последните са златоносни (табл. 4). Съдържанието на злато в тях достига 33,43 ppm (хор. 360), което предполага както наличие на структурно свързано злато (като Au^{+} или Au^0), така и присъствие на нанозлато (Au^0) в резултат на хемисорбция или адсорбция (още повече че при SEM-EDS анализи са наблюдавани златни „люспи“).

Най-високите съдържания на злато (66,18 ppm) обаче, са установени в такалазирани пиритови агрегати от обр. № ЧД-37 (хор. 165), което потвърждава и тезата за наличие на (суб)микроскопични включения от самородно злато и Au-носни фази по пукнатини и интерстиции (Zhao et al., 2011 и др.).

Освен за пирит, „невидимо“ злато е характерно и за *енаргити* и *халкоцити* от блок 151 (табл. 8). Съдържанието му варира съответно между 0,78 и 8,16 ppm за първите и от 0,59 до 2,85 ppm за вторите. За формата му на свързване няма достатъчно публикувани данни, но би могло да се предполага предимно присъствие на микро(нано)частици от самородно злато, до голяма степен унаследени от замествания от тях пирит (предвид почти повсеместното присъствие на Fe според ICP-LA-MS анализите, чиито стойности достигат 0,6 тегл.%). Възможно е и наличие на Au-Ag минерални фази (напр. електрум) поради доста сходното поведение на двата елемента в дълбочинните им профили (фиг. 5B, Г). Не се изключва и изоморфно включване на Au в структурата на двата минерала, включително под форма на двойно заместване с участие на As, Cu и Fe (подобно на това в пирита), предвид доста хомогенното му разпределение в спектрите и известно сходство с поведението на As, в по-малка степен с това на Fe и Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среброто е типоморфен елемент-примес за повечето рудни минерали в блок 151, въпреки че собствена сребърна (и златна) минерализация не е установена. По отношение на пиритите с най-висока среброносност (до 1992 ppm) се отличават коломорфните им разновидности с марказитови и галенитови ивички от най-високите експлоатационни хоризонти (360 и 390). Формата му на свързване се интерпретира по три начина. От една страна, негов носител е галенитът (въпреки относително ниските му съдържания на сребро, които не превишават 0,0n–0,n тегл.%) предвид сходството в поведението на Pb и Ag в някои от дълбочинните спектри. От друга страна, сравнително хомогенното разпределение на среброто и силната корелация с As и Cu предполагат заместване от типа на $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ \text{As}^{3+}$ или $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ \text{Cu}^+$, както и наличие на Ag-Cu-As минерални фази. Не е изключена и адсорбция на Ag (вкл. под форма на „сребърна емулсия“) от марказитови и/или коломорфни пиритови слоеве. Съдържанието на сребро в енергията варира от 3,17 ppm до 0,76 тегл.%. Доста хомогенното му разпределение в спектрите, както и липсата на пълно съвпадение с пиковите на Pb, насочва предимно към изоморфно включване в структурата на мястото на Cu^+ , макар че са възможни и (микро)примеси от галенит. Среброносността на халкоцита, подобно на енергит, се свързва предимно с изоморфизъм, докато за сфалерита освен хетеровалентно и/или комбинационно заместване се предполага и наличие на (микро)включения от галенит или Cu-As минерални фази.

Съдържанието на Au в анализирани сулфиди е относително ниско, като с повишена златоносност се отличават коломорфните пирити (до 33,43 ppm от хор. 360) и катаклазираните пиритови агрегати (до 66,18 ppm от хор. 165). Сравнително хомогенното му разпределение в LA-MS-LA спектрите и сходството в поведението с As и Ag, в по-малка степен с Cu и Fe, предполага хетеровалентен изоморфизъм по схеми $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} \text{As}^{3+}$, $2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Au}^{3+} \text{Cu}^+ (\text{Ag}^+)$ или двойно заместване на Au за Fe и As за S и/или (хеми)сорбция. Не се изключва и възможността за наличие на (микро)включения от самородно злато, електриум или Au-съдържащи минерални фази.

Благодарности: Искаме да изкажем своята благодарност на вицепрезидента и главния мениджър на „Дънди Прешъс Металс Челопеч“ Илия Гърков за полученото разрешение за достъп, както и на целия Геоложки отдел за тяхната отзивчивост и съдействие при опробването на експлоатационните хоризонти в находището, работата с база данни и 3D моделиране на рудните тела, като сме особено задължени на Мартин Добрев, Маги Каракушева, Стефан Стаевски и Петя Кузманова.

Изследванията са финансирани по договор № 170/2015 „Структурна и минералого-геохимична характеристика на блок 151 в находище Челопеч“ към Фонд научни изследвания на СУ „Св. Климент Охридски“.

ЛИТЕРАТУРА

- Годовиков, А. А. 1983. Минералогия. М., Недра, 647 с.
Добрев, М., П. Кузманова. 2015. Основни разломни зони в участък „Западен“ на находище „Челопеч“. – Год. МГУ, 58, 1.

- Терзиев, Г. 1968. Минерален състав и генезис на рудното находище Челопеч. – *Изв. ГИ, Сер. геох., минер. и негр.*, 18, 127–187.
- Abratis, P. K., R. A. D. Patrick, D. J. Vaughan. 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. – *International Journal of Mineral Processing*, 74, 41–9.
- Arehart, G. B., S. L. Chryssoulis, S. E. Kesler. 1993. Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: implications for depositional processes. – *Econ. Geol.*, 88, 171–185.
- Chambefort, I., R. Moritz. 2006. Late Cretaceous structural control and Alpine overprint of the high-sulfidation Cu-Au epithermal Chelopech deposit, Srednogie belt, Bulgaria. – *Miner. Deposita*, 41, 259–280.
- Chambefort, I., R. Moritz. 2014. Subaqueous environment and volcanic evolution of the Late Cretaceous Chelopech Au-Cu deposit, Bulgaria. – *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 289, 1–13.
- 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., C. L. Ciobanu, A. Pring, W. Skinner, M. Shimizu, L. Danyushesky, B. Saini-Eidukat, F. Melcher. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4761–4791.
- Kesler, S. E., A. P. Deditius, S. Chryssoulis. 2007. Geochemistry of Se and Te in arsenian pyrite: new evidence for the role of Se and Te hydrothermal complexes in Carlin and epithermal-type deposits. – *Geological Survey of Finland, Guide 53*, 57–59.
- Mikhlin, Y., A. Romanchenko, M. Likhatski, A. Karacharov, S. Erenburg, S. Trubina. 2011. Understanding the initial stages of precious metals precipitation: nanoscale metallic and sulfidic species of gold and silver on pyrite surfaces. – *Ore Geology Reviews* (in press).
- 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 Xiaojinling gold district, China: implications for ore genesis. – *Ore Geology Reviews*, 43, 142–153.

Постъпила април 2016 г.