

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

НОВИ ДАННИ ЗА МИНЕРАЛОГИЯТА И ГЕОХИМИЯТА НА ЗЛАТО-СРЕБЪРНО НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК, ЗАПАДНО СРЕДНОГОРИЕ

БИЛЯНА ВАСИЛЕВА¹, ВИКТОРИЯ ВАНГЕЛОВА²

¹ „Трейс Рисорсиз“ ЕООД

² Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми, СУ
e-mails: billyvv93@gmail.com; vpartick@gea.uni-sofia.bg

Biljana Vasileva, Victoria Vangelova. NEW MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY DATA OF GOLD-SILVER MILIN KAMAK DEPOSIT, WESTERN SREDNOGORIE

Intermediate sulfidation epithermal Au-Ag deposit Milin Kamak is situated within the Western Srednogorie Zone in Bulgaria which is regionally part of the Late Cretaceous Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie magmatic and metallogenic belt. The host rocks (trachybasalt to andesitic trachybasalt volcanites and volcanoclastites) have undergone extensive hydrothermal alteration, dominated by propylitic alteration with local sericitic, argillic and advanced argillic alteration near mineralised zones. The samples were collected mainly from economic important ore zone 1 with 1.6 km length, 0.3–10 m width and an average of 200 m depth (a maximum of 365 m). The hypogene mineralization is dominated by pyrite, galena, sphalerite, chalcopyrite, Zn tennantite, quartz, rhodochrosite, dolomite and calcite. Native gold and barite are less common. Antimony-bearing seligmannite, Zn tetrahedrite, Zn tennantite-tetrahedrite, Fe tennantite, magnesian calcite, ferromagnesian kutnohorite, ferromangandolomite, siderite, oligonite, magnesiosiderite are new established minerals. The average content of trace elements from LA-ICP-MS in ppm (represented in orders) are: As (1412) > Cu (119) > Se (117) > Pb (112) > Mn (57) > Cr (46) > Bi (24) > Te (23) > Ti (22) > Ag (9) > Zn (6) > Ni (5) > Au (3) > Co (2) > Sb (0,6) > In (0,3) in pyrite; Fe (7266) > Cd (3444) > Mn (2993) > Cu (1376) > Ge (150) > As (130) > In, Cr (29) > Hg (25) > Se (21) > Ga (20) > Ti, Pb (9) > Ag, Sn (7) > Sb (5) > Co, Bi, V (1) in sphalerite; Zn (3053) > Sb (923) > As (426) > Pb (86) > Sn (73) > Ag (59) > Mn (38) > Ge, Cd (30) > Cr (26) > In (19) > Ti (14) > V (10) > Ga (4) > Au (3) > Tl (2) > Bi (1) in chalcopyrite and Ag (6359) > Mn (2738) > Cd (745) > Te (261) > Pb (134) > Sn (37) > Bi (30) > Hg (24) > Se (18) > In (16) > Ge (14) > Ga (1) > Tl (0,4) in tennantite-tetrahedrites.

Key words: intermediate sulfidation epithermal Au-Ag deposit, Milin kamak, trace elements in sulphide minerals, invisible gold, SEM-EDS, LA-ICP-MS.

Епитермалното умереносулфидно златно-сребърно находище Милин камък попада в западната част на Средногорската металогенна зона, която е най-слабо

изучена. Целта на това изследване е да се актуализира минералният му състав и геохимичната характеристика на главните рудни минерали (пирит, сфалерит, халкопирит, тенантит-тетраедрити), което би спомогнало при бъдещите търсещи-проучвателни и добивни работи. Подробно се разглежда формата на свързване на елементите-примеси (дали влизат изоморфно в структурата на минералите и/или са във вид на микровключения от собствени фази), което в перспектива би могло да се използва за оценка на възможността за извличането им при съответните пазарни условия (цена, технология) или евентуален риск от замърсяване в района на находището. Особено внимание е обърнато върху т. нар. *невидимо злато* (включено в структурата на минералите или с размер на частиците под 250 nm), тъй като са получени нови LA-ICP-MS данни, които биха представлявали интерес както от научна, така и от практическа гледна точка.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

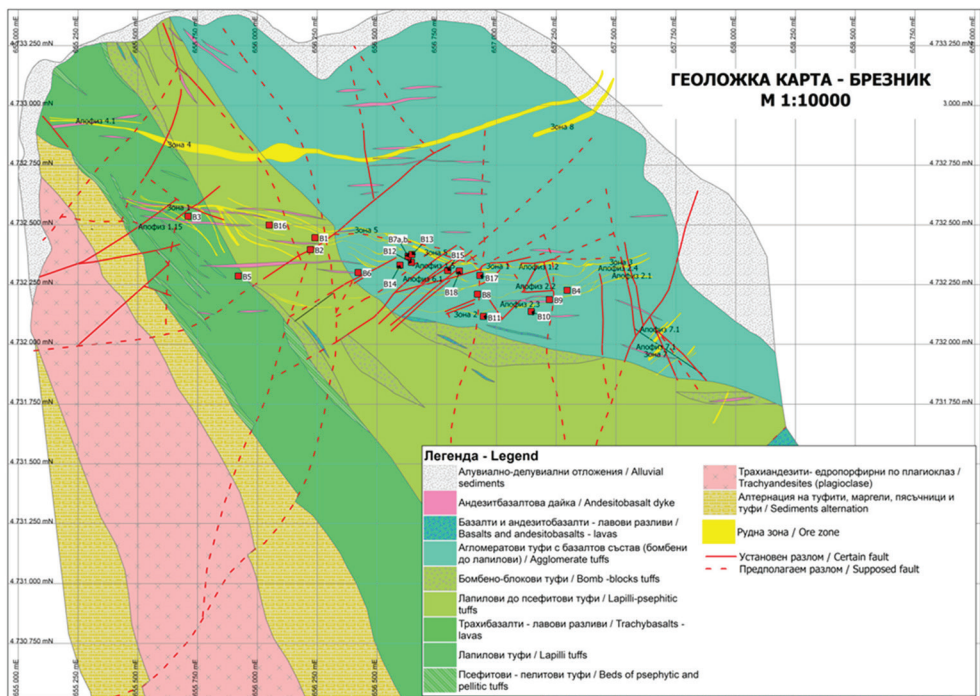
Теренните изследвания и опробването са проведени през периода 2017–2018 г. по време на описание на сондажна ядка в Ядкоохранилище 1 на находище Милин камък. Анализираните образци са от ядката на 22 сондажа (наземни и подземни), от които са изготвени 36 аншлифа. Образците са подбирани основно от сулфидни жили с различно съотношение на главните рудни минерали и от интервали със струпване на впръсната минерализация. Рентгеноспектралните микроанализи (56 броя на тенантит-тетраедрити, Sb-съдържащ селигманит, самородно злато, карбонати и барит) са безеталонни, извършени на SEM JEOL JSM-6010 PLUS/LA и EDX с разделителна способност над 129 eV при MnKa в Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски“. ICP-MS-LA анализи (44 броя на пирит, сфалерит, халкопирит и тенантит-тетраедрити) 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 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. 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.

КРАТКА ГЕОЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА НАХОДИЩЕТО

Милин камък се намира на около 0,5 km югоизточно от град Брезник в местността Бърдото. В геоложко отношение се отнася към горнокредния Апусени-Банат-Тимок-Средногорския магматичен и металогенен пояс (Petrov et al., 2003). В района на находището се разкриват различни вулканогенно-седи-

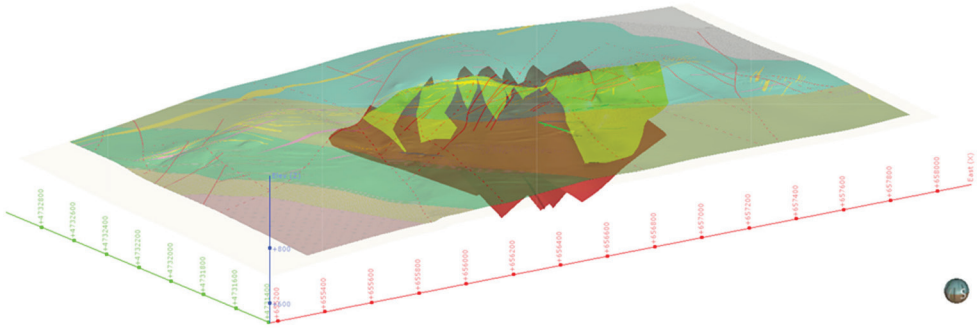
ментни скали, продукти на Брезнишкия палеовулкан: главно силно променени андезити, андезитови брекчи и туфи, трахиандезити и глинести седименти (мергели до алевролити) в периферните части. Срещат се и два основни типа дайки: андезитбазалтови и андезит-порфирни. Метасоматичните изменения са представени от пропицитизация, серицитизация или кварц-серицитизация и аргилизация. Пропицитите са с най-голямо площно разпространение, като типоморфни минерали са карбонати, хлорит, епидот и пирит. Серицитовата промяна се характеризира с преобладаване на кварц, серицит и пирит, а аргилизовата – на глинести минерали и пирит (Sabeva et al., 2017).

Отделени са два етапа на минералоотлагане – хидротермален, който включва 3 стадия (кварц-пиритов, кварц-полиметален и карбонат-златен) и супергенен (Събева, 2015; Събева, Младенова, 2016). Рудите в находището се характеризират с доста разнообразни текстури и структури, като от първите преобладават жилна, впръсната, брекчозна, масивна, гнездовидна, ивичеста и



Фиг. 1. Геоложка карта на находище Милин камък, М1:10000 (по данни на Зиновиев, 1997), с допълнения и изменения, показваща главните рудни зони и част от апофизите им. С червени точки са отбелязани сондажите, от които са взимани образци

Fig. 1. Geological map of the Milin Kamak deposit, M1: 10000 (according to Zinoviev, 1997), with additions and changes, showing the main ore zones and some of their apophyses. The sampled drill holes are indicated with red dots



Фиг. 2. Рудна зона 1 (в жълто) и разломните плоскости (в червено)

Fig. 2. Ore Zone 1 (in yellow) and fault plates (in red)

друзова, а от вторите – хип- до идиоморфнозърнеста, корозионна, емулсионна, катакластична, копиевидна (присъща за барита) и колморфна.

В находището са установени 8 рудни зони, изградени от жилни тела и техните апофизи – по-малки оперяващи рудни жили (фиг. 1). Дължина им е различна: от 400 m до над 1000 m и дебелина, варираща в големи граници – от няколко сантиметра до 3–4 m, при широчина от десетки cm до 3–4 m, достигаща на места 10–15 m. Рудните зони са с изток-западно направление, затъват стръмно на юг и са пресечени от СИ-ЮЗ и ССИ-ЮЮЗ разломи.

Зона 1 е основната икономическа рудна зона (фиг. 2). Тя е установена по цялата дължина (1,6 km) от проектната зона. Дебелина ѝ варира от 0,3 до 10 m (средно 2,4 m). Средната ѝ дълбочина е около 200 m (максимално 365 m). Тя е най-добре проучената и е основният носител на златните запаси в находището. Характеризира се с латерална зоналност с по-високи концентрации на Au в централните участъци и повишено съдържание на по-ниско температурните Pb и Zn в периферията (Marinov et al., 2018).

НОВИ ДАННИ ЗА МИНЕРАЛНИЯ СЪСТАВ НА НАХОДИЩЕТО

При настоящото изследване в хипогенната рудна минерализация са установени пирит, галенит, сфалерит, тенантит-тетраедрити (Zn тенантит, Zn тетраедрит, Zn тенантит-тетраедрит, Fe тенантит) (табл. 1; фиг. 3А, Б, В, Г), халкопирит, Sb-съдържащ селигманит (фиг. 3Д) и самородно злато (фиг. 3Е); а в нерудната – кварц, карбонати (калцит, магнезиален калцит, родохрозит, доломит, фероманган-доломит, сидерит, магнезиосидерит, олигонит, феромагнезиев кутнохорит) (табл. 2; фиг. 3Ж, З, И) и барит (фиг. 3И). Нови за находището са Sb-съдържащ селигманит, Zn тетраедрит и различните карбонатни фази с изключение на калцит, доломит и родохрозит. В работите на Събева (2015,

Таблица 1
Table 1

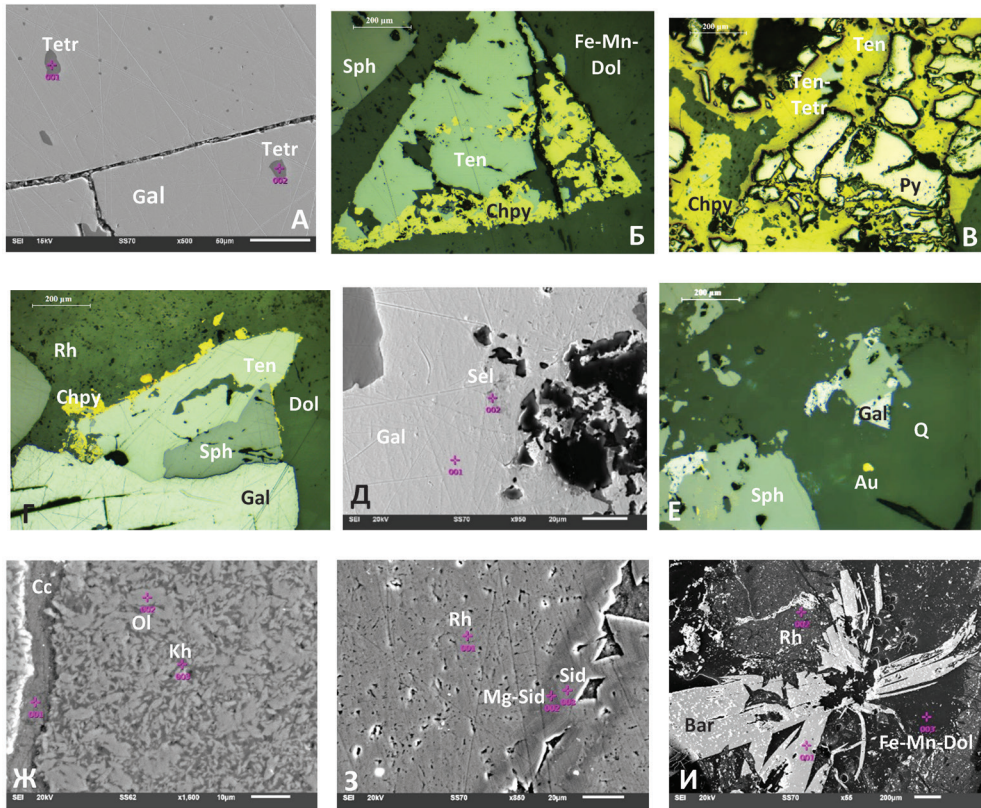
Рентгеноспектрални микроанализи на тенантит-тетраедрити (тегл. %) *
Electron microprobe analyses of tennantite-tetrahedrites (wt %) *

№	Обр. №	Сондаж (m)	Fe	S	Cu	Zn	As	Ag	Sb
1	B-2в	BC17183 (61,90)	5,53	26,96	42,72	3,96	14,07	0,33	6,42
2			0,81	25,50	41,18	7,27	9,46	0,63	15,16
3			2,22	25,73	41,65	5,79	10,78	0,63	13,19
4			2,68	25,59	41,17	4,90	9,68	0,76	15,23
5	B-8б	BC17308 (139,80)	2,04	26,71	40,97	6,16	17,95	0,58	5,59
6			0,78	24,00	36,83	5,91	1,90	3,32	27,26
7			1,28	25,12	38,93	5,18	6,47	2,39	20,63
8			1,03	27,18	41,71	6,90	19,87	0,38	2,93
9			1,00	24,03	36,27	5,90	2,17	4,05	26,58
10			2,49	26,09	41,73	5,91	16,48	0,64	6,66
11	B-9а	BC17329 (77,30)	1,24	27,44	37,58	12,37	13,77	-	7,59
12			1,37	24,98	39,01	7,68	6,59	-	20,37
13	B-10в	BC17345 (64,90)	0,24	25,67	41,12	6,71	9,62	1,10	15,54
14			0,63	25,83	41,29	6,60	9,61	1,14	14,90
15			0,23	25,77	42,11	6,86	10,66	0,30	14,07
16	B-15а	BC18432 (86,70)	1,45	26,32	42,74	5,91	13,18	0,56	9,84
17			0,96	25,46	40,81	6,73	8,39	0,86	16,80
18			1,26	25,60	39,81	7,25	10,07	1,19	14,83
19			0,92	25,69	41,72	7,11	10,74	-	13,82
20			0,59	24,74	39,83	6,57	6,29	1,05	20,94
21	B-18б	BC18417 (54,00)	0,65	24,63	38,95	6,57	8,62	1,71	18,87
22			0,52	25,67	40,97	6,80	11,56	0,93	13,55

* Всички анализи са нормирани. *Аналитик*: Георги Лютов.

* All analyses are normalized. *Analyst*: Georgi Lutov.

1. $(\text{Cu}_{10,17} \text{Ag}_{0,05})_{10,22} (\text{Fe}_{1,50} \text{Zn}_{0,92})_{2,42} (\text{As}_{2,84} \text{Sb}_{0,80})_{3,64} \text{S}_{12,72} \Rightarrow$ Fe тенантит (в халкопирит)
[теор. състав: $(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Cu,Fe,Zn,Hg})_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ по Charlat et al., 1974]
2. $(\text{Cu}_{10,29} \text{Ag}_{0,09})_{10,38} (\text{Zn}_{1,77} \text{Fe}_{0,23})_{2,00} (\text{As}_{2,00} \text{Sb}_{1,98})_{3,98} \text{S}_{12,63} \Rightarrow$ Zn тенантит-тетраедрит (a16)
3. $(\text{Cu}_{10,30} \text{Ag}_{0,09})_{10,39} (\text{Zn}_{1,39} \text{Fe}_{0,62})_{2,01} (\text{As}_{2,26} \text{Sb}_{1,70})_{3,96} \text{S}_{12,62} \Rightarrow$ Zn тенантит (a05-06)
4. $(\text{Cu}_{10,27} \text{Ag}_{0,11})_{10,38} (\text{Zn}_{1,19} \text{Fe}_{0,76})_{2,95} (\text{As}_{2,05} \text{Sb}_{1,98})_{4,03} \text{S}_{12,64} \Rightarrow$ Zn тенантит-тетраедрит (a09)
5. $(\text{Cu}_{9,84} \text{Ag}_{0,08})_{10,02} (\text{Zn}_{1,44} \text{Fe}_{0,56})_{2,00} (\text{As}_{3,66} \text{Sb}_{0,70})_{4,36} \text{S}_{12,71} \Rightarrow$ Zn тенантит (c15)
6. $(\text{Cu}_{9,82} \text{Ag}_{0,52})_{10,34} (\text{Zn}_{1,53} \text{Fe}_{0,24})_{1,77} (\text{Sb}_{3,79} \text{As}_{0,43})_{4,22} \text{S}_{12,67} \Rightarrow$ Zn тетраедрит (в галенит)
7. $(\text{Cu}_{10,00} \text{Ag}_{0,36})_{10,36} (\text{Zn}_{1,29} \text{Fe}_{0,37})_{1,66} (\text{Sb}_{2,77} \text{As}_{1,41})_{4,18} \text{S}_{12,79} \Rightarrow$ Zn тетраедрит (в галенит)
8. $(\text{Cu}_{9,91} \text{Ag}_{0,05})_{9,96} (\text{Zn}_{1,59} \text{Fe}_{0,28})_{1,87} (\text{As}_{4,00} \text{Sb}_{0,36})_{4,36} \text{S}_{12,80} \Rightarrow$ Zn тенантит (в галенит)
9. $(\text{Cu}_{9,66} \text{Ag}_{0,63})_{10,29} (\text{Zn}_{1,53} \text{Fe}_{0,30})_{1,83} (\text{Sb}_{3,69} \text{As}_{0,49})_{4,18} \text{S}_{12,69} \Rightarrow$ Zn тетраедрит (в галенит)
10. $(\text{Cu}_{10,10} \text{Ag}_{0,09})_{10,19} (\text{Zn}_{1,39} \text{Fe}_{0,69})_{2,08} (\text{As}_{3,38} \text{Sb}_{0,84})_{4,22} \text{S}_{12,51} \Rightarrow$ Zn тенантит (в халкопирит)
11. $\text{Cu}_{9,00} (\text{Zn}_{2,88} \text{Fe}_{0,34})_{3,22} (\text{As}_{2,80} \text{Sb}_{0,95})_{3,75} \text{S}_{13,03} \Rightarrow$ Zn тенантит (в сфалерит)
12. $\text{Cu}_{9,94} (\text{Zn}_{1,90} \text{Fe}_{0,40})_{2,30} (\text{Sb}_{2,71} \text{As}_{1,42})_{4,13} \text{S}_{12,62} \Rightarrow$ Zn тетраедрит (в сфалерит)
13. $(\text{Cu}_{10,30} \text{Ag}_{0,16})_{10,46} (\text{Zn}_{1,63} \text{Fe}_{0,07})_{1,70} (\text{As}_{2,04} \text{Sb}_{2,03})_{4,07} \text{S}_{12,75} \Rightarrow$ Zn тенантит-тетраедрит
14. $(\text{Cu}_{10,30} \text{Ag}_{0,17})_{10,47} (\text{Zn}_{1,60} \text{Fe}_{0,18})_{1,78} (\text{As}_{2,03} \text{Sb}_{1,94})_{3,97} \text{S}_{12,77} \Rightarrow$ Zn тенантит
15. $(\text{Cu}_{10,47} \text{Ag}_{0,04})_{10,51} (\text{Zn}_{1,66} \text{Fe}_{0,06})_{1,72} (\text{As}_{2,23} \text{Sb}_{1,82})_{4,07} \text{S}_{12,69} \Rightarrow$ Zn тенантит
16. $(\text{Cu}_{10,42} \text{Ag}_{0,08})_{10,50} (\text{Zn}_{1,40} \text{Fe}_{0,40})_{1,80} (\text{As}_{2,73} \text{Sb}_{1,25})_{3,98} \text{S}_{12,72} \Rightarrow$ Zn тенантит
17. $(\text{Cu}_{10,27} \text{Ag}_{0,13})_{10,40} (\text{Zn}_{1,64} \text{Fe}_{0,27})_{1,91} (\text{Sb}_{2,20} \text{As}_{1,79})_{3,99} \text{S}_{12,69} \Rightarrow$ Zn тетраедрит
18. $(\text{Cu}_{9,95} \text{Ag}_{0,17})_{10,12} (\text{Zn}_{1,76} \text{Fe}_{0,36})_{2,12} (\text{As}_{2,13} \text{Sb}_{1,93})_{4,06} \text{S}_{12,68} \Rightarrow$ Zn тенантит
19. $\text{Cu}_{10,35} (\text{Zn}_{1,71} \text{Fe}_{0,26})_{1,97} (\text{As}_{2,26} \text{Sb}_{1,79})_{4,05} \text{S}_{12,63} \Rightarrow$ Zn тенантит
20. $(\text{Cu}_{10,24} \text{Ag}_{0,16})_{10,40} (\text{Zn}_{1,64} \text{Fe}_{0,17})_{1,81} (\text{Sb}_{2,81} \text{As}_{1,37})_{4,18} \text{S}_{12,61} \Rightarrow$ Zn тетраедрит
21. $(\text{Cu}_{9,99} \text{Ag}_{0,26})_{10,25} (\text{Zn}_{1,64} \text{Fe}_{0,19})_{1,83} (\text{Sb}_{2,53} \text{As}_{1,88})_{4,21} \text{S}_{12,52} \Rightarrow$ Zn тетраедрит (b06)
22. $(\text{Cu}_{10,20} \text{Ag}_{0,14})_{10,34} (\text{Zn}_{1,65} \text{Fe}_{0,15})_{1,80} (\text{As}_{2,44} \text{Sb}_{1,76})_{4,20} \text{S}_{12,67} \Rightarrow$ Zn тенантит (b05)



2016, 2017) са описани също арсенопирит, пиротин, марказит, бурнонит, хесит, петцит, алтаит и стибнит.

Тенантит-тетраедритите са най-разпространените минерални фази от групата на сулфосолите в находище Милин камък. Отлагат се по време на кварц-полиметалния стадий, едновременно или малко по-късно от главните рудни минерали. Срещат се в асоциация със сфалерит, галенит и халкопирит (фиг. 3Б, Г) или като петна в тях (фиг. 3А, В). Според направените рентгеноспектрални микроанализи (табл. 1) и „50%-ното правило“ (Никел, 1992) те се отнасят предимно към цинкови тенантити, но са характерни и смесени състави (Zn тенантит-тетраедрити) с почти еднакви съотношения между арсен и антимон, както и цинкови тетраедрити (най-често включени в галенит). По-рядко в халкопирит се среща Fe тенантит.

Антимон-съдържащ селигманит е установен само в обр. В-9а (сондаж ВС17329 – 77,30 m) като включение в галенит. Според единствения рентгеноспектрален микроанализ (Pb = 47,72%; Cu = 11,39%; As = 10,36%; Sb = 13,69% и S = 16,84%) кристалохимичната му формула е $Cu_{0,91}Pb_{1,17}(As_{0,70}Sb_{0,57})_{1,27}S_{2,66}$.

Фиг. 3. А – Zn тетраедрит в галенит (обр. В-86 – снимка от PCA); Б – заместване на Zn тенантит от халкопирит във феромангандоломит (обр. В-15а); В – заместване на пирит от халкопирит с петна от Zn тенантит и Zn тенантит-тетраедрит (обр. В-2в); Г – Zn тенантит с обвивка от халкопирит в асоциация с галенит и сфалерит в родохрозит (по-светъл) и доломит (по-тъмен) (обр. В-10в); Д – антимон-съдържащ селигманит в галенит (обр. В-9а – снимка от PCA); Е – самородно злато в кварц (обр. В-15а); Ж – шишаркоподобни прораствания от олигонит (точка 002) и феромагнезиев кутнохорит (точка 003), пресечени от калцитова жилка (обр. В-9а – снимка от PCA); З – пукнатина, зонално запълнена от сидерит (точка 003) и магнезиосидерит (точка 002) сред нехомогенен родохрозит (обр. В-9а – снимка от PCA); И – копиевиден барит в асоциация с родохрозит и феромангандоломит (обр. В-176 – снимки от PCA)

Съкращения: Gal – галенит, Sph – сфалерит, Chpy – халкопирит, Py – пирит, Ten – тенантит, Tetr – тетраедрит, Ten-Tetr – тенантит-тетраедрит, Sel – селигманит, Au – самородно злато, Q – кварц, Dol – доломит, Rh – родохрозит, Cc – калцит, Ol – олигонит, Kh – кутнохорит, Sid – сидерит, Mg-Sid – магнезиосидерит, Fe-Mn-Dol – феромангандоломит, Bar – барит, PCA – рентгеноспектрален микроанализ

Fig. 3. А – Zn tetrahedrite in galena (sample B-86 – photo from EMA); Б – replacement of Zn tennantite from chalcopyrite in ferromangandolomite (sample B-15a); В – replacement of pyrite from chalcopyrite with Zn tennantite and Zn tennantite-tetrahedrite spots (sample B-2в); Г – Zn tennantite with chalcopyrite rim in association with galena and sphalerite in rhodochrosite (brighter) and dolomite (darker) (sample B-10в); Д – antimony-bearing seligmannite in galena (sample B-9a – photo from EMA); Е – native gold in quartz (sample B-15a); Ж – pinolitic intergrowth of oligonite (point 002) and ferromagnesian kutnohorite (point 003) cross-cutting by calcite vein (sample B-9a – photo from EMA); З – zone-filled crack by siderite (point 003) and magnesian siderite (point 002) in inhomogeneous rhodochrosite (sample B-9a – photo from EMA); И – spear-shaped barite in association with rhodochrosite and ferromangandolomite (sample B-176 – photo from EMA)

Abbreviations: Gal – galena, Sph – sphalerite, Chpy – chalcopyrite, Py – pyrite, Ten – tennantite, Tetr – tetrahedrite, Ten-Tetr – tennantite-tetrahedrite, Sel – seligmannite, Au – native gold, Q – quartz, Dol – dolomite, Rh – rhodochrosite, Cc – calcite, Ol – oligonite, Kh – kutnohorite, Sid – siderite, Mg-Sid – magnesian siderite, Fe-Mn-Dol – ferromangandolomite, Bar – barite, EMA – electron microprobe analysis

Според Костов (1993) няма изоморфна редица между селигманит (CuPbAsS_3) и бурнонит (CuPbSbS_3), като само малки количества Sb могат да заместят As. Други автори, обаче, доказват съществуването на почти непрекъснат твърд разтвор между двата минерала и наличието съответно на As- и Sb-съдържащи представители на бурнонит-селигманитовата изоморфна редица (напр. Wu & Birnie, 1977).

Карбонатната минерализация е доста разнообразна (табл. 2), като преобладават доломит, калцит и родохрозит. Първите два се срещат предимно във вид на жили или гнезда и се характеризират с повишени съдържания на манган. Родохрозитът се наблюдава само под форма на жили в асоциация с рудните минерали. Останалите карбонати са нехомогенни с шишаркоподобни прораствания между различните фази (по-манганови и по-железисти или по-калциеви и по-манганови) и се пресичат от по-късни калцитни жилки (фиг. 3Ж, З).

Така представените накратко резултати са получени при изследване главно на две групи образци: първата е от интензивно пиритизиранни вулканици с кварц-пиритни жилки, които съответстват на първия кварц-пиритов стадий (Събева, 2015); докато втората е от кварц-карбонатни жили на запълване на отворени пространства, отнасящи се към втория кварц-полиметален стадий

Таблица 2
Table 2

Рентгеноспектрални микроанализи на карбонати (тегл.%)*
Electron microprobe analyses of carbonates (wt.%)*

№	Обр. №	Сондаж (m)	Ca	Mn	Fe	Mg	C	O
1	B-2в	BC17183 (61,90)	18,53	2,18	6,6	5,83	16,16	50,70
2	B-9a	BC17329 (77,30)	0,91	42,43	2,16	0,72	14,79	38,97
3			3,34	7,07	26,73	3,72	17,43	41,71
4			21,04	1,58	7,14	5,63	18,14	46,46
5			1,76	29,61	7,11	1,57	17,12	42,82
6			31,36	3,10	1,40	0,60	18,42	45,12
7			33,34	3,19	0,55	-	17,77	45,15
8			32,34	1,7	1,95	0,41	18,12	45,48
9			33,95	3,21	1,4	0,47	16,43	44,55
10			1,19	37,62	1,62	0,97	17,33	41,26
11			32,38	2,56	0,80	0,21	16,66	47,39
12			3,11	13,65	19,98	3,02	18,52	41,74
13			12,85	14,52	6,34	4,98	20,40	40,90
14			1,03	39,41	1,79	1,16	16,84	39,76
15			3,72	3,36	26,59	5,08	19,32	41,94
16			3,32	5,34	28,4	2,88	18,92	41,14
17	B-10в	BC17345 (64,90)	17,11	2,45	6,23	7,26	15,45	51,49
18			17,5	1,26	5,31	8,01	15,70	52,22
19			0,97	24,23	9,07	0,39	14,97	50,37
20			18,00	0,96	4,60	7,15	16,89	52,40
21	B-15a	BC18432 (86,70)	19,48	7,08	2,14	6,83	17,68	46,78
22			18,61	6,52	3,36	6,16	20,45	44,91
23			35,08	1,2	1,27	-	18,44	44,01
24			16,76	9,23	0,75	7,72	20,97	44,58
25			37,08	0,35	0,55	-	18,07	43,95
26	B-176	BUE028 (0,30)	0,86	41,11	0,64	0,75	15,35	41,30
27			21,82	2,97	2,81	10,14	15,86	46,40
28			0,94	44,33	0,34	0,66	16,62	37,12
29			20,84	4,06	2,98	10,15	17,62	44,36
30			19,16	2,61	2,84	8,94	18,18	48,28
31			2,09	39,53	0,43	0,83	15,20	41,93

* Всички анализи са нормирани. Аналитик: Георги Лютов.

* All analyses are normalized. Analyst: Georgi Lutov.

- $(\text{Ca}_{0,86}\text{Mg}_{0,45}\text{Fe}_{0,22}\text{Mn}_{0,07})_{1,60}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ доломит
- $(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,04}\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,02})_{0,94}\text{C}_{1,36}\text{O}_{2,69} \Rightarrow$ родохрозит
- $(\text{Fe}_{0,49}\text{Mg}_{0,16}\text{Mn}_{0,13}\text{Ca}_{0,08})_{0,86}\text{C}_{1,48}\text{O}_{2,66} \Rightarrow$ сидерит
- $(\text{Ca}_{0,49}\text{Mg}_{0,22}\text{Fe}_{0,12}\text{Mn}_{0,03})_{0,86}\text{C}_{1,42}\text{O}_{2,72} \Rightarrow$ Mg калцит
- $(\text{Mn}_{0,55}\text{Fe}_{0,13}\text{Mg}_{0,06}\text{Ca}_{0,04})_{0,78}\text{C}_{1,46}\text{O}_{2,74} \Rightarrow$ родохрозит
- $(\text{Ca}_{0,73}\text{Mn}_{0,05}\text{Mg}_{0,02}\text{Fe}_{0,02})_{0,84}\text{C}_{1,46}\text{O}_{2,69} \Rightarrow$ калцит
- $(\text{Ca}_{0,80}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{0,01})_{0,86}\text{C}_{1,42}\text{O}_{2,71} \Rightarrow$ калцит
- $(\text{Ca}_{0,77}\text{Fe}_{0,03}\text{Mn}_{0,03}\text{Mg}_{0,02})_{0,85}\text{C}_{1,44}\text{O}_{2,71} \Rightarrow$ калцит
- $(\text{Ca}_{0,83}\text{Mn}_{0,06}\text{Fe}_{0,02}\text{Mg}_{0,02})_{0,93}\text{C}_{1,34}\text{O}_{2,73} \Rightarrow$ калцит
- $(\text{Mn}_{0,71}\text{Mg}_{0,04}\text{Fe}_{0,03}\text{Ca}_{0,03})_{0,81}\text{C}_{1,50}\text{O}_{2,69} \Rightarrow$ родохрозит
- $(\text{Ca}_{0,77}\text{Mn}_{0,04}\text{Fe}_{0,01}\text{Mg}_{0,01})_{0,83}\text{C}_{1,33}\text{O}_{2,83} \Rightarrow$ калцит
- $(\text{Ca}_{0,36}\text{Mn}_{0,25}\text{Mg}_{0,12}\text{Ca}_{0,08})_{0,81}\text{C}_{1,55}\text{O}_{2,63} \Rightarrow$ олигонит
- $(\text{Ca}_{0,61}\text{Mn}_{0,51}\text{Mg}_{0,40}\text{Fe}_{0,22})_{1,74}\text{C}_{3,30}\text{O}_{4,96} \Rightarrow$ Fe-Mg кутнохорит
- $(\text{Mn}_{0,76}\text{Mg}_{0,05}\text{Fe}_{0,03}\text{Ca}_{0,03})_{0,87}\text{C}_{1,49}\text{O}_{2,64} \Rightarrow$ родохрозит
- $(\text{Fe}_{0,47}\text{Mg}_{0,20}\text{Ca}_{0,09}\text{Mn}_{0,06})_{0,82}\text{C}_{1,59}\text{O}_{2,59} \Rightarrow$ магнезиосидерит
- $(\text{Fe}_{0,51}\text{Mg}_{0,12}\text{Mn}_{0,10}\text{Ca}_{0,09})_{0,82}\text{C}_{1,59}\text{O}_{2,60} \Rightarrow$ сидерит
- $(\text{Ca}_{0,79}\text{Mg}_{0,55}\text{Fe}_{0,21}\text{Mn}_{0,08})_{1,63}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ доломит
- $(\text{Ca}_{0,40}\text{Mg}_{0,30}\text{Fe}_{0,09}\text{Mn}_{0,02})_{0,81}\text{C}_{1,20}\text{O}_{2,99} \Rightarrow$ Mg калцит
- $(\text{Mn}_{0,44}\text{Fe}_{0,16}\text{Ca}_{0,02}\text{Mg}_{0,01})_{0,63}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ родохрозит
- $(\text{Ca}_{0,81}\text{Mg}_{0,55}\text{Fe}_{0,15}\text{Mn}_{0,03})_{1,52}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ доломит
- $(\text{Ca}_{0,91}\text{Mg}_{0,55}\text{Mn}_{0,24}\text{Fe}_{0,07})_{1,75}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ доломит
- $(\text{Ca}_{0,86}\text{Mg}_{0,47}\text{Mn}_{0,21}\text{Fe}_{0,11})_{1,65}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ феромангандоломит
- $(\text{Ca}_{0,84}\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{0,02})_{0,88}\text{C}_{1,47}\text{O}_{2,64} \Rightarrow$ калцит
- $(\text{Ca}_{0,77}\text{Mg}_{0,55}\text{Mn}_{0,31}\text{Fe}_{0,02})_{1,68}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ доломит
- $(\text{Ca}_{0,90}\text{Fe}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})_{0,92}\text{C}_{1,45}\text{O}_{2,64} \Rightarrow$ калцит
- $(\text{Mn}_{0,75}\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{0,81}\text{C}_{1,28}\text{O}_{2,91} \Rightarrow$ родохрозит
- $(\text{Ca}_{1,03}\text{Mg}_{0,79}\text{Mn}_{0,10}\text{Fe}_{0,09})_{2,01}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ феромангандоломит
- $(\text{Mn}_{0,88}\text{Mg}_{0,30}\text{Ca}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{1,21}\text{C}_{1,51}\text{O}_{2,54} \Rightarrow$ родохрозит
- $(\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,79}\text{Mn}_{0,14}\text{Fe}_{0,10})_{2,01}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ феромангандоломит
- $(\text{Ca}_{0,87}\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,09}\text{Mn}_{0,09})_{1,72}(\text{CO}_3)_2 \Rightarrow$ феромангандоломит
- $(\text{Mn}_{0,76}\text{Mg}_{0,04}\text{Ca}_{0,05}\text{Fe}_{0,01})_{0,86}\text{C}_{1,34}\text{O}_{2,79} \Rightarrow$ родохрозит

с разнообразна рудна минерализация, вкл. самородно злато (Au = 86,66%; Ag = 13,03%; Fe = 0,31% в обр. В-15а, сондаж ВС18432 – 86,70 m) (фиг. 3Е). Последният факт е изключително важен, т.к. показва, че отлагането на злато започва още през втория стадий, а не едва през третия, както се е смятало досега (Събева, 2015). Само в един образец (В-176, сондаж ВUE028 – 0,30 m) е установен барит с повишено съдържание на Sr (0,83%) и характерна вретенодо копиевидна структура (фиг. 3И), който може да се отнесе към карбонат-баритната парагенеза на минералообразуване, отложена през третия карбонат-златен стадий.

ГЕОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА РУДНИТЕ МИНЕРАЛИ

Пиритът е най-разпространеният сулфиден минерал в находището и е единственият, който се е отлагал продължително време. Среца се главно под формата на жили, впръследи или гнезда. Геохимичната му характеристика е направена въз основа на 12 LA-ICP-MS анализа (табл. 3). По-често срещаните елементи-примеси образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): As (1412) > Cu (119) > Se (117) > Pb (112) > Mn (57) > Cr (46) > Bi (24) > Te (23) > Ti (22) > Ag (9) > Zn (6) > Ni (5) > Au (3) > Co (2) > Sb (0,6) > In (0,3).

Арсенът е най-характерния елемент-примес в пиритите от Милин камък. Въпреки големия размах в съдържанието му – от 5 до 7161 ppm (средно 1412 ppm) и коефициент на вариация $V=147\%$, той се включва предимно изоморфно в структурата. Доказателство за това са сравнително равните му спектри в повечето от анализите (фиг. 4А), както и силната положителна корелация със златото ($R=0,98$), което предполага комбинационното им хетеровалентно заместване на желязото или двойно заместване на Au за Fe и As за S до $(Au_x^{3+}, Fe_{1-x}^{2+})([AsS^3-]_x, [S_2^{2-}]_{1-x})$ (Simon et al., 1999). Същевременно е възможно арсенът да замества сярата и във вид на субмикроскопични ламели от арсенопирит или марказит (Chouinard et al., 2005). Влизайки в структурата на пирита като $[AsS]^{3-}$, As^{3+} предизвиква дисбаланс с Fe^{2+} и деформации в кристалната решетка, което благоприятства включването и на други тривалентни катиони като Au^{3+} , Sb^{3+} и др. (Cook et al., 1990) и/или Pb^{2+} (Pačevski et al., 2012). В настоящото изследване това се потвърждава от положителните корелации на As със Au, Sb и Pb (табл. 4). Същевременно положителните корелации на As с Cu, Ag, Te и Sb насочват и към наличие на микровключения от тенантит-тетраедрити, които са доста разпространени в находището. Антимон е установен в 58% от анализите със съдържание от 0,3 до 1,2 ppm (средно 0,6 ppm) и $V=45\%$. Въпреки тези ниски и сравнително постоянни стойности, по-новите изследвания (напр. Abratis et al., 2004) показват, че присъствието му се дължи предимно на микровключения от собствени минерални фази, в случая най-вероятно тенантит-тетраедрити предвид гореспоменатите положителни корелации, както и известно сходство в хода на техните спектри (фиг. 4Б).

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

№	1	2	3	4	5	6 (Π)	7 (Π)	8	9	10	11	12	
Обр. №	B-3a												
Сондаж	BC17200 (92,30 m)			B-86			BC17308 (139,80 m)			B-186			BC18417 (54,00 m)
Ti49	18,54	19,38	19,35	19,57	22,53	25,75	24,36	21,47	27,61	21,21	18,23	21,81	
Cr53	47,48	46,94	47,75	50,09	47,59	42,54	46,22	43,41	44,39	46,94	46,29	43,57	
Mn55	58,92	57,39	59,11	57,32	58,23	58,47	56,29	52,48	59,76	50,04	55,6	55,97	
Fe57	465500	465500	465501	465500	465500	465501	465500	465500	465500	465501	465500	465502	
Co59	<0,23	<0,30	1,47	<0,20	0,68	3,62	0,37	1,87	1,12	1,72	2,42	4,3	
Ni62	<1,24	<1,16	<1,01	1,61	1,51	<1,01	<1,41	1,28	2,76	2,09	8,77	13,93	
Cu65	<3,80	<14,79	<3,18	<3,43	22,44	442,47	98,52	147,38	<2,92	2,05	<2,35	3,31	
Zn66	<4,01	<4,91	<3,47	6	<9,22	5,09	7,63	<21,33	5,18	<3,39	<3,93	<4,72	
As75	676,4	936,57	561,58	376,8	2002,13	7161,18	1946,45	3257,97	7,28	8,23	4,67	5,53	
Se77	<7,15	<9,52	190,03	<8,20	<7,63	22,65	8,24	8,32	249,7	151,98	178,75	129,19	
Ag107	<0,21	<0,18	<0,16	<0,17	<0,18	18,04	1,43	7,29	<0,13	<0,11	<0,18	<0,18	
In115	<0,04	<0,06	<0,04	0,05	<0,05	0,53	0,41	0,53	<0,04	<0,06	<0,05	0,04	
Sb121	<1,25	<1,45	<0,45	<1,68	0,45	1,16	0,59	0,7	0,47	0,32	0,55	<0,38	
Te125	35,79	31,8	5,47	3,62	8,51	89,59	3,85	4,54	<2,50	<2,08	<1,56	<1,64	
Au197	<0,10	<0,21	0,42	<0,11	0,7	10,64	1,07	3,01	<0,12	<0,12	<0,10	<0,13	
Pb208	0,47	<0,20	<0,13	<0,12	0,68	532,05	66,5	290,92	0,15	<0,12	0,17	0,72	
Bi209	0,11	<0,14	<0,10	<0,14	0,34	93,02	8,28	42,5	<0,04	<0,09	<0,09	0,1	

Анализик: Димитрина Димитрова.

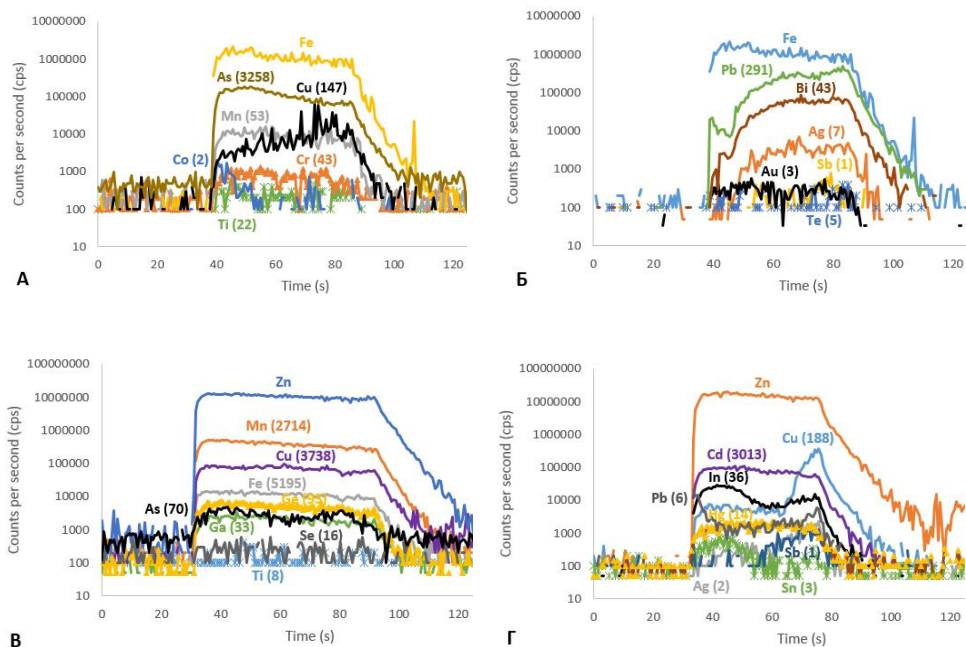
Съкращения: Ц – център, П – периферия.

Забележка: В единични анализи са установени V (0,36 ppm в №3); Sn (0,58 ppm в №6); Zr (0,15 ppm в №12); La (0,05 ppm в №10); Re (0,38 ppm в №9); Hg (0,33 ppm в №4). Под границата на откриваемост са Ga, Y, Nb, Mo, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Pt и Tl.

Analyst: Dimitrina Dimitrova.

Abbreviations: Ц – centre, П – periphery.

Note: In single analyses were detected V (0,36 ppm in №3); Sn (0,58 ppm in №6); Zr (0,15 ppm in №12); La (0,05 ppm in №10); Re (0,38 ppm in №9); Hg (0,33 ppm in №4). Ga, Y, Nb, Mo, Pd, Cd, Hf, Ta, W, Pt and Tl are below detection limit.



Фиг. 4. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни спектри на избрани елементи в пирит (А, Б – обр. В-86, анализ 8 от табл. 3) и сфалерит (В – обр. 86; Г – обр. 3а; съответно анализи № 4 и 1 от табл. 5). В скоби са дадени средните съдържания в ppm

Fig. 4. Representative single-spot LA-ICP-MS spectra for selected elements in pyrite (A, B – sample B-86, analysis 8 from table 3) and sphalerite (B – sample 86; Г – sample 3a; respectively analyses № 4 and 1 from table 5). The average content of trace elements is represented in orders

Таблица 4
Table 4

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

	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	In	Sb	Bi	Te	Au	Pb
Fe	-0,17	0,75	0,70	-0,04	-0,50	0,05	0,94	-0,37	0,34	0,13	0,51	0,50	0,19
Mn		-0,07	0,07	0,42	-0,88	0,09	0,51	-0,24	0,33	-0,05	0,36	0,09	-0,17
Co			0,91	0,34	-0,70	0,23	0,99	-0,49	0,72	0,39	0,88	0,92	0,36
Ni				-0,43	-1	-0,47		-0,54	0,11	-0,52	0,05	-1	-0,44
Cu					-1	0,97	0,98	0,70	0,99	0,98	0,95	-0,99	0,96
Zn						-0,27	-1	-0,08	-0,38	-1	-0,77	-1	-0,43
As							0,99	0,82	0,93	0,96	0,74	0,98	0,95
Ag								0,77	0,99	0,998	0,94	0,99	0,99
In									0,65	0,71	0,45	0,66	0,76
Sb										0,98	0,93	0,99	0,96
Bi											0,76	0,97	0,996
Te												0,97	0,71
Au													0,95

Манган е установен във всички анализи като съдържанието му е почти еднакво – от 50 до 60 ppm (средно 57 ppm) с $V=5\%$. Тези ниски и постоянни стойности, както и сравнително равните спектри (фиг. 4А) предполагат, че основната част от него се включва изоморфно в структурата на пирита. Според други автори (Събева, 2015) това не е типично за мангана и най-вероятно той присъства под форма на множество равномерно разпределени микровключения от родохрозит ($MnCO_3$). Титан присъства във всички анализи с доста малка вариация в стойностите: от 18 до 28 ppm (средно 22 ppm с $V=14\%$), което би предположило предимно изоморфно включване. Същевременно повечето му спектри са леко назъбени (фиг. 4А), което насочва и към наличие на микровключения от рутил или други Ti-съдържащи минерални фази.

Кобалт и никел са установени съответно в 75% и 58% от анализите, като съдържанието им достига до 4,3 ppm (средно 2 ppm с $V=67\%$) за Co и до 14 ppm (средно 5 ppm с $V=107\%$) за Ni. Те се считат за характерни примеси в пирит, като влизат в структурата му чрез стехиометрично (изовалентно) заместване по схема $(Co,Ni)^{2+} \Rightarrow Fe^{2+}$ предвид много близките им йонни радиуси. Това се потвърждава и от сравнително неголямата вариация в концентрациите им и слабо назъбените спектри (фиг. 4А). Подобни замествания са възможни и за селен и телур по отношение на сярата поради сходството в йонните им радиуси (особено за Se). И двата елемента са установени в 67% от анализите, като съдържанията им значително варират: от 8 до 250 ppm (средно 117 ppm с $V=79\%$) за Se и от 4 до 90 ppm (средно 23 ppm с $V=131\%$) за Te.

Мед се среща в 50% от анализите, като съдържанията ѝ силно варират – от 2 до 443 ppm (средно 119 ppm) с $V=141\%$. Не е изключено една малка част от нея да влиза изоморфно в структурата на пирита, но преобладаващата ѝ форма на свързване е като микровключения от собствени фази, главно халкопирит и тенантит-тетраедрит (предвид силно положителните корелации с Ag, Zn, As, Sb, Te и Bi) (табл. 4). Доказателство за това са и предимно назъбените и неравните ѝ пикове в повечето от спектрите (фиг. 4А).

Оловото, цинкът и бисмутът в пиритите от находище Милин камък са с вариращи количества, като средните им съдържания са съответно 112 ppm (от 0,2 до 532 ppm с $V=177\%$), 6 ppm (от 5 до 8 ppm с $V=20\%$) и 24 ppm (от 0,1 до 93 ppm с $V=156\%$). Смята се, че те се включват предимно под форма на собствени минерални фази (Abratis et al., 2004), в случая Bi-съдържащ галенит и сфалерит, към което насочват и доста назъбените им спектри, както и съвпадението в хода на спектрите на Pb и Bi (фиг. 4Б). Още повече големите йонни радиуси на оловото и бисмута не позволяват изоморфното им включване в структурата на пирита.

Злато се среща в 42% от анализите със стойности в интервал от 0,4 до 11 ppm (средно 3 ppm) и $V=136\%$. Формата му на свързване е както изоморфна, така и под форма на микровключения от самородно злато или Au-съдържащи минерални фази. Индикация за първото е присъствието на елементи като As, Te, Se и Sb, които заместват сярата и деформират решетката като способстват за влизането на злато (или Au-HS комплекси, които са по-характерните при

пренос на Au в по-нискотемпературни условия) на мястото на Fe или във вакантните катионни позиции (Simon et al., 1999; Kesler et al., 2007). Силната положителна връзка Au-As (с коефициент на линейна корелация $R=0,98$) предполага също двойно заместване от типа $Au^+ + As^{3+} \Rightarrow 2Fe^{2+}$ (Deditius et al., 2008) или $Au^{3+} + As^+ \Rightarrow 2Fe^{2+}$ (Arehart et al., 1993) и/или адсорбция или хемисорбция на Au върху богати на As повърхности на растеж в пирита вероятно поради полупроводников ефект (Mironov et al., 1981; Morishita et al., 2008). Към присъствието на микровключения от самородно злато насочват и назъбените спектри в повечето от спектрите (фиг. 4Б), а положителната корелация с телура и среброто (съответно $R=0,97$ и $0,99$) – към наличие на златни телуриди и електрум.

Сребро е установено само в 3 от анализите, като съдържанието му варира от 1,4 до 18 ppm (средно 9 ppm) с $V=94\%$. Положителните корелации на Ag с Pb, Sb и Bi (табл. 4), както и еднаквият ход на назъбените им спектри (фиг. 4Б) предполагат, че то присъства в пирита основно под формата на микровключения от Ag-съдържащ галенит, който носи също Sb и Bi според общата им схема на изоморфизъм: $Ag^+ + Sb(Bi)^{3+} \Rightarrow 2Pb^{2+}$ (George et al., 2015). Не се изключва и наличие на електрум, телуриди и тенантит-тетраедрити, предвид вече споменатите положителни корелации между съответните елементи.

Сфалеритът е третият по разпространение руден минерал в находището, като е в почти еднакви количествени съотношения с галенита. Наблюдава се във вид на гнезда, понякога и като жили заедно с останалите сулфиди. Много често, дори и макроскопски, е зонален. Геохимичната му характеристика е направена въз основа на 12 LA-ICP-MS анализа (табл. 5). По-често срещаните елементи-примеси образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): Fe (7266) > Cd (3444) > Mn (2993) > Cu (1376) > Ge (150) > As (130) > In, Cr (29) > Hg (25) > Se (21) > Ga (20) > Ti, Pb (9) > Ag, Sn (7) > Sb (5) > Co, Bi, V (1).

Желязото е преобладаващият и най-характерен примес в сфалерита, като съдържанията му са от 3575 до 13094 ppm (средно 7266 ppm). Ниският коефициент на вариация ($V=43\%$) и равният ход на спектрите (фиг. 5B) показват предимно изоморфното му включване. Слабо положителната корелация на Fe и Co (табл. 6), предполага, че изоморфното влизането на кобалта (който е установен само в 4 анализа със средна стойност 0,9 ppm) се подпомага от Fe. Манганът и кадмият са следващите по важност елементи-примеси в сфалерита. Те се установяват във всички проби като съдържанията им се променят от 1374 до 6766 ppm (средно 2993 ppm) за Mn и от 2542 до 5720 ppm (средно 3444 ppm) за Cd. Ниските коефициенти на вариация (съответно 52% и 25%), както и равните спектрите на двата елемента (фиг. 4B, Г) предполагат изоморфното им включване чрез директно заместване на цинка. Повсеместно е и присъствието на живак със стойности от 14 до 35 ppm (средно 25 ppm). Тези постоянни и сравнително ниски съдържания, най-ниският коефициент на вариация ($V=22\%$), както и доста равните спектри (фиг. 4Г) потвърждават общоприетото мнение за предимно изоморфното му включване в структурата на сфалерита. Същото се отнася и за титана, установен във всички анализи с

LA-ICP-MS на сфалерит (ppm)

LA-ICP-MS analyses of sphalerite (ppm)

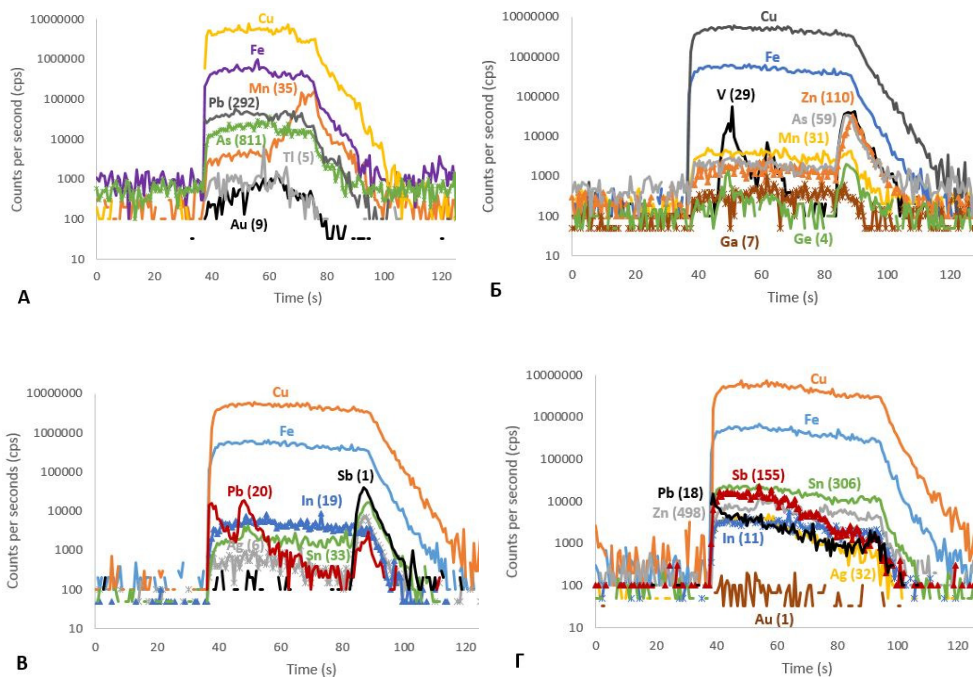
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Обр. №	В-86			В-186			ВС18417 (54,00 m)					
Сондаж	ВС17200 (92,30 m)			ВС17308 (139,80 m)			ВС18417 (54,00 m)					
Ti49	6,95	7,24	9,54	7,72	10,66	9,09	7,34	12,13	11,3	14,62	7,47	7,17
V51	<0,42	<0,33	0,67	<0,52	<0,34	0,92	<0,29	<0,41	<0,44	<0,32	<0,40	<0,32
Cr53	19,42	<6,11	<6,06	<5,17	<5,09	39,14	<5,51	<6,52	<6,03	<4,63	<4,88	<5,73
Mn55	3200,86	1683,42	3543,61	2713,74	4299,05	4364,25	2355,32	1373,98	1772,14	1898,14	6765,73	1942,82
Fe57	9432,7	4321,71	3574,82	5194,89	6232,13	5565,5	6204,85	11747	6403,83	13094	4941,81	10475
Co59	2,79	<0,18	0,23	<0,26	0,26	<0,21	<0,153	0,39	<0,20	<0,20	<0,20	<0,28
Cu65	188,31	269,58	1672,97	3738,26	4615,32	4586,25	141,51	228,51	265,20	130,96	531,63	137,65
Zn66	660001	660000	660002	660000	660000	660001	660002	660000	660000	660001	660000	660000
Ga71	17,37	8,79	33,52	33,02	1,05	23,83	2,28	54,75	4,76	7,13	53,19	5,62
Ge74	<0,57	<0,56	333,7	92,82	<0,62	313,61	<0,69	1,5	<0,78	<0,40	8,66	<0,62
As75	4,16	15,54	233,31	69,47	<3,97	668,8	24,53	13	8,77	<3,74	<3,44	<4,08
Se77	28,98	20,88	17,83	16,06	23,87	24,46	21,43	19,64	19,58	19,16	21,48	20,84
Ag107	1,46	1,76	8,37	8,08	5,34	49,47	0,76	0,86	0,92	0,8	1,28	0,63
Cd110	3013	2827,21	3410,27	4105,32	5719,74	4181,04	3313,6	3340,12	2857,52	3153,3	2542,15	2861,8
In115	35,86	62,06	65,61	23,1	6,59	47,22	0,12	46,24	55,81	0,53	1,15	2,69
Sn118	2,77	4,8	19	6,94	<0,29	14,75	<0,30	10,21	0,62	0,32	5,34	0,67
Sb121	0,52	7,27	12,07	3,12	<0,30	6,54	<0,75	0,62	<0,35	<0,31	1,5	<0,36
Hg202	13,81	19,51	25,95	27,52	24,67	27,5	35,28	26,7	29,45	24,41	24,33	19,34
Tl205	<0,09	0,11	<0,13	0,17	<0,10	<0,09	<0,08	<0,14	<0,17	<0,10	<0,09	<0,10
Pb208	6,00	2,43	4,99	8,44	0,72	74,41	0,24	0,90	0,43	0,47	1,27	<0,15
Bi209	<0,08	<0,09	0,62	0,18	<0,09	1,67	<0,08	<0,09	<0,07	<0,06	<0,08	<0,09

Анализ: Димитрина Димитрова.

Забележка: В единични анализи са установени Те (2,13 ppm в №4); Мо (0,78 ppm в №4); W (0,18 ppm в №11); W (0,18 ppm в №12); Zr (0,17 ppm в №4). Под границата на откриваемост са Ni, Y, Nb, Pd, La, Hf, Ta, Re, Pt и Au.

Анализ: Dimitrina Dimitrova.

Note: In single analyses were detected Te (2,13 ppm in №4); Mo (0,78 ppm in №4); W (0,18 ppm in №11); W (0,18 ppm in №12); Zr (0,17 ppm in №4). Ni, Y, Nb, Pd, La, Hf, Ta, Re, Pt and Au are below detection limit.



Фиг. 5. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни спектри на избрани елементи в халкопирит (А – обр. В-186; Б, В – обр. В-86; Г – обр. В-3а; съответно анализи № 9, 7 и 2 от табл. 7). В скоби са дадени средните съдържания в ppm

Fig. 5. Representative single-spot LA-ICP-MS spectra for selected elements in chalcopyrite (A – sample B-186; B, В – sample B-86; Г – sample B-3a; respectively analyses № 9, 7 and 2 from table 7). The average content of trace elements is represented in orders

много малък размах в концентрацията (от 7 до 15 ppm, средно 9 ppm) и коефициент на вариация само 27%.

Мед е установена във всички LA-ICP-MS анализи със стойности от 131 до 4615 ppm (средно 1376 ppm) и $V=133\%$. Обикновено съдържанието ѝ се свързва с микропримеси от халкопирит (т. нар. *халкопиритова болест*), която е установена и при микроскопските наблюдения в някои сфалерити. Все пак в случая по-високите ѝ концентрации по-скоро се дължат на микровключения от тенантит-тетраедрити предвид положителните корелации на Cu с Sb, As и Ag (табл. 6), както и съвпадението на пиковете в назъбените им спектри (фиг. 4Г). Не се изключва и изоморфното ѝ включване в структурата на сфалерита, като се имат предвид доста равните ѝ спектри в някои от анализите (фиг. 4В). Освен това положителните корелации Cu-Ag-Sn (табл. 6) насочват и към схема на изоморфизъм от типа на $Ag^+ + Cu^+ + Sn^{4+} \Rightarrow 3Zn^{2+}$ (Cook et al., 2009).

Сребро се среща във всички анализи със съдържание от 0,6 до 50 ppm (средно 7 ppm) с висок коефициент на вариация $V=133\%$. Като правило се приема,

Таблица 6
Table 6

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

	Mn	Fe	Co	Cu	Ga	Ge	Ag	Cd	In	As	Sb	Sn	Hg	Bi	Pb
Zn	0,02	-0,12	0,14	-0,07	-0,14	0,91	0,20	-0,04	0,06	0,29	0,65	0,57	0,30	0,30	0,16
Mn		-0,47	0,001	0,41	0,38	0,04	0,32	0,20	-0,25	0,80	-0,05	0,31	-0,03	0,97	0,27
Fe			0,37	-0,42	-0,07	-0,57	-0,28	-0,18	-0,35	-0,32	-0,72	-0,49	-0,26	0,40	-0,19
Co				-0,51	-0,23	-1	-0,53	-0,48	-0,07	-0,58	-0,55	-0,87	-0,98		0,67
Cu				0,02	0,58	0,87	0,68	0,87	0,03	0,79	0,30	0,59	0,19	0,50	0,58
Ga					-0,85	0,09	0,09	-0,19	0,19	0,14	-0,37	0,53	0,03	-0,94	0,07
Ge						0,67	0,67	0,51	0,70	0,76	0,92	0,88	0,33	0,67	0,60
Ag						0,38	0,38	0,27	0,98	0,98	0,32	0,57	0,17	0,96	0,99
Cd							-0,13	0,69	0,69	0,22	0,22	0,58	0,21	0,32	0,26
In								0,20	0,20	0,69	0,69	0,54	-0,10	0,36	0,24
As										0,43	0,43	0,66	0,14	1	0,95
Sb												0,72	0,25	0,16	0,22
Sn													0,37	0,44	0,48
Hg														0,22	0,08
Bi															0,94

че присъствието му се дължи главно на микровключения от галенит. Това се доказва и от положителните корелации Ag-Pb-Sb-Bi (табл. 6), както и сравнително еднакъв ход на назъбените им спектри (фиг. 4Г). В същото време положителните корелации на Ag с Cu, As и Sb, както и сходството в спектрите им (фиг. 4Г), предполагат и наличие на микровключения от тенантит-тетраедрити. Част от среброто вероятно се включва и изоморфно в структурата на сфалерита предвид положителната корелация с Ge ($R=0,67$) по схема $2Ag^+ + Ge^{4+} \Rightarrow 3Zn^{2+}$ (Belissont et al., 2014) или според гореописаната схема на комбинационен изоморфизъм с Cu и Sn.

Характерни примеси в сфалерит са също индий, германий и галий. Първите два елемента са установени във всички анализи, съответно със стойности от 0,2 до 66 ppm (средно 29 ppm с $V=90\%$) и от 1 до 55 ppm (средно 20 ppm с $V=94\%$), докато германият само в 42% от случаите с доста вариращо съдържание – от 2 до 334 ppm (средно 150 ppm) с $V=108\%$. Преобладаващо постоянните им и невисоки стойности, равните спектри (фиг. 4В) и разгледаните вече положителни корелации с Sn, Cu и Ag са индикация за предимно изоморфното им включване в сфалерита. Същевременно положителната корелация на In с Sn ($R=0,54$) и наличие на спектри, в които полегатите им пикове ясно се следват (фиг. 4Г), предполагат зонално разпределение на Sn и In в структурата на сфалерита и/или наличие на In-съдържащ каситерит или някакви общи Sn-In минерални фази. От своя страна калаят се среща в 83% от анализите със стойности от 0,3 до 19 ppm (средно 7 ppm) с $V=97\%$, като присъствието му може да се обясни с вече дискутираните форми на свързване: комбинационен изоморфизъм с Cu и Ag, зоналност и/или микропримеси от собствени фази.

Арсен и антимон са определени съответно в 67% и 58% от LA-ICP-MS като стойностите им достигат до 669 ppm (средно 130 ppm с $V=178\%$) за As и само до 12 ppm (средно 5 ppm с $V=95\%$) за Sb. Обикновено се смята, че арсенът замества сярата, което се потвърждава от полегатите му спектри (фиг. 4В). Същевременно положителните корелации с As-Sb-Ag-Cu насочват към наличие на микровключения от As-съдържащи минерални фази, най-вероятно тенантит и пирит (където As заедно със Ag или Cu може да замества Fe). Антимонът влиза както изоморфно в структурата на сфалерита (комбинационен изоморфизъм със Ag и Cu предвид положителните корелации между тях), така и под форма на микровключения от Sb-съдържащи минерални фази като тетраедрит или галенит, тъй като ходът на спектрите му има известно сходство както със Ag и Cu, така и Pb (фиг. 4Г).

Олово се среща в 92% от анализите със съдържания от 0,2 до 74 ppm (средно 9 ppm). Най-високият коефициент на вариация ($V=239\%$) и преобладаващо назъбените спектри (фиг. 4Г) показват, че основната му форма на свързване е във вид на микропримеси от Bi-носен галенит предвид силно положителната му корелация с бисмута ($R=0,94$). Последният е установен само в 25% от анализите и се характеризира с доста ниски стойности (средно 0,8 ppm) и сравнително висок коефициент на вариация ($V=93\%$).

Халкопиритът е второстепенен минерал в находището, като се среща предимно във вид на малки гнезда, неправилни зърна или жилки сред по-големите пиритови агрегати, кварц и карбонати. Геохимичната му характеристика е направена въз основа на 9 LA-ICP-MS (табл. 7). По-често срещаните елементи-примеси образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): Zn (3053) > Sb (923) > As (426) > Pb (86) > Sn (73) > Ag (59) > Mn (38) > Ge, Cd (30) > Cr (26) > In (19) > Ti (14) > V (10) > Ga (4) > Au (3) > Tl (2) > Bi (1). Характерни за него са манган и хром, които са определени във всички анализи и влизат предимно изоморфно в структурата като заместват желязото. Съдържанията им варират от 30 до 61 ppm (средно 38 ppm с V=32%) за първия и от 20 до 35 ppm (средно 26 ppm с V=17%) за втория. Към същата група могат да се отнесат титан и ванадий, които са установени съответно в 89% и 44% от

Таблица 7
Table 7

LA-ICP-MS на халкопирит (ppm)
LA-ICP-MS analyses of chalcopyrite (ppm)

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Обр. №	B-3a			B-86			B-186		
Сондаж	BC17200 (92,30 m)			BC17308 (139,80 m)			BC18417 (54,00 m)		
Ti49	12,41	10,70	21,51	14,47	13,67	10,97	10,33	<14.94	18,88
V51	<0.81	<0.69	<0.83	0,93	7,25	0,78	29,21	<1.36	<0.60
Cr53	25,83	21,97	34,53	27,48	27,13	21,26	27,37	25,99	19,56
Mn55	60,93	31,95	31,70	30,94	33,02	29,98	30,97	57,41	35,33
Zn66	21108	498,44	<209.90	232,71	122,88	124,69	110,40	2168,09	62,56
Ga71	3,07	5,59	0,74	3,57	2,58	<0.78	6,59	<1.51	<0.72
Ge74	<1.18	122,71	16,23	1,34	5,33	<1.14	3,80	<2.29	<1.15
As75	140,04	206,15	459,65	60,28	34,11	<5.90	58,83	1635,17	811,22
Ag107	7,21	31,47	32,75	11,97	6,51	3,89	5,93	304,02	131,19
Cd110	114,32	2,86	<4.93	3,36	<2.26	<2.15	2,23	28,09	<1.71
In115	5,63	11,21	<0.13	21,03	27,72	31,08	18,47	<0.18	<0.07
Sn118	106,56	305,53	40,46	45,94	42,12	7,82	32,72	<0.98	1,30
Sb121	<6.78	155,06	536,58	13,41	6,06	0,58	0,90	3406,82	3267,59
Au197	<0.15	0,99	0,27	<0.20	<0.17	<0.26	<0.25	2,20	9,08
Hg202	<0.74	<0.70	<0.94	<0.80	<0.87	<0.62	0,77	1,56	<0.39
Tl205	<0.15	0,48	4,08	<0.18	0,09	<0.13	<0.21	1,85	4,61
Pb208	4,49	18,28	69,38	14,35	3,11	3,50	19,89	345,59	292,11
Bi209	<0.11	1,38	1,24	0,17	<0.11	<0.09	<0.11	2,55	0,15

Аналитик: Димитрина Димитрова.

Забележка: В единични анализи са установени Te (65,12 ppm в №8); Se (39,39 ppm в №8); Mo (1,62 ppm в №9). Под границата на откриваемост са Co, Ni, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Re и Pt.

Analyst: Dimitrina Dimitrova.

Note: In single analyses were detected Te (65,12 ppm in №8); Se (39,39 ppm in №8); Mo (1,62 ppm in №9). Co, Ni, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Re and Pt are below detection limit.

LA-ICP-MS, със стойности от 10 до 22 ppm (средно 14 ppm с $V=29\%$) за Ti и от 1 до 29 ppm (средно 10 ppm с $V=141\%$) за V. В някои случаи, обаче, ясните пикове в спектрите на мангана и ванадия (фиг. 5А, Б) индикират и наличие на собствени минерални фази, напр. Mn карбонати или манганоносен сфалерит предвид положителните корелации Mn-Zn-Cd (табл. 8).

Индий се среща в 67% от анализите със съдържания от 6 до 31 ppm (средно 19 ppm). Доста постоянните и невисоки стойности, относително niskият коефициент на вариация ($V=50\%$) и преобладаващо равните спектри (фиг. 5В) предполагат предимно изоморфното му включване в структурата на минерала. Ондулиращите спектри на In в някои от анализите (фиг. 5Г) и липсата на корелация с калая (табл. 8) биха могли да се дължат и на зоналното му разпределение в халкопирита. Калай е установен в 89% от LA-ICP-MS, като е с доста вариращи съдържания от 1 до 306 ppm (средно 73 ppm). Формата му на свързване, вероятно, е както изоморфна (предвид сравнително равните спектри в някои от случаите – фиг. 5Г), така и като микропримеси от собствени фази, към което насочва сравнително високият коефициент на вариация ($V=136\%$) и ясните пикове в други спектри (фиг. 5В).

Цинк е установен във всички анализи като съдържанието му се променя в доста широки граници – от 63 до 21108 ppm (средно 3053 ppm). Въпреки че не може да се изключи изоморфното му включване в структурата на халкопирита поради слабо назъбените ондулиращи спектри в някои случаи (фиг. 5Г), негова преобладаваща форма на свързване е като микропримеси от сфалерит предвид

Таблица 8
Table 8

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

	Mn	Fe	Zn	Ga	Ge	Ag	Cd	In	As	Sb	Sn	Bi	Pb
Cu	0,44	-0,05	0,33	-0,29	0,56	0,39	0,49	-0,39	0,47	0,51	0,31	0,52	0,41
Mn		-0,41	0,77	-0,17	0,18	0,53	0,82	-0,70	0,49	0,77	0,13	0,77	0,40
Fe			0,13	-0,70	-0,75	-0,62	0,26	-0,10	-0,56	-0,22	-0,58	-0,87	-0,31
Zn				-0,39	0,95	-0,13	0,99	-0,70	-0,13	0,60	0,14	0,94	-0,17
Ga					0,35	-0,24	-0,66	-0,19	-0,55	-0,64	0,39	0,02	-0,47
Ge						0,65	0,05	-0,81	0,24	0,14	0,99	0,68	-0,05
Ag							-0,06	-0,46	0,99	0,91	-0,13	0,66	0,94
Cd								-0,80	-0,004	1	-0,08	0,85	-0,06
In									-0,81	-0,78	-0,63	-1	-0,34
As										0,91	-0,23	0,67	0,94
Sb											-0,26	0,29	1
Sn												0,69	-0,29
Bi													0,36

най-високия коефициент на вариация ($V=240\%$) и неравния ход на спектрите с остри пикове на места (фиг. 5Б). На това вероятно се дължи и основната част от кадмия, който се среща в 56% от случаите със стойности от 2 до 114 ppm (средно 30 ppm) с $V=160\%$ и силно положителна корелация с цинка (табл. 8)¹. Същото се отнася и за германия, който се среща в 56% от анализите с голям размах в съдържанията: от 1 до 123 ppm (средно 30 ppm) с $V=175\%$ и има сходен ход на назъбените спектри с цинка (фиг. 5Б), както и висок коефициент на корелация с него ($R=0,95$). За разлика от тях галий е определен в 67% от LA-ICP-MS със стойности от 1 до 7 ppm (средно 4 ppm), като невисокият му коефициент на вариация ($V=57\%$), отрицателната връзка с цинка (табл. 8) и сравнително полегатите, макар и слабо назъбени спектри насочват към предимно изоморфно включване в структурата на халкопирита (фиг. 5Б).

Сребро присъства във всички LA-ICP-MS със съдържания от 4 до 304 ppm (средно 59 ppm). Това често се свързва с микровключения от Sb- и/или Bi-съдържащ галенит, което в случая се доказва от високия коефициент на вариация ($V=169\%$), положителните корелации Ag-Pb-Sb-Bi (табл. 8), както и назъбените им и следващи се спектри (фиг. 5Г). Освен това положителните корелации Ag-Cu-As-Sb (табл. 8) и съвпадението на пиковете на Ag, As и Sb в някои от спектрите (фиг. 5Б) предполагат и присъствие на тенантит-тетраедрит. Същевременно по-новите изследвания (George et al., 2018) показват, че ролята на изоморфното включване не трябва да се подценява, тъй като едновалентното сребро доста лесно замества Cu^+ в тетраедрична координация.

Арсен е установен в 89% от анализите, като съдържанията му силно варират – от 34 до 1635 ppm (средно 426 ppm) с $V=131\%$. Част от него вероятно замества изоморфно сярата, както се вижда от сравнително полегатите спектри на някои от LA-ICP-MS (фиг. 5А) с евентуално зонално разпределение. В повечето случаи, обаче, присъствието му се дължи на микровключения от други минерални фази (най-вероятно тенантит-тетраедрит) предвид положителните корелации As-Ag-Cu-Sb и съвпадение на пиковете им в спектрите (фиг. 5Б, В).

Олово присъства във всички анализи, а антимонът в 89% от тях. Съдържанията им също са с доста голям размах: от 3 до 346 ppm (средно 86 ppm с $V=131\%$) за Pb и от 1 до 3407 ppm (средно 923 ppm с $V=157\%$) за Sb. Положителната корелация помежду им, по-слабо с Bi и Ag (табл. 8), както и сходният ход на назъбените им спектри (фиг. 5Г), насочват към наличие на микровключения от Sb-съдържащ галенит с Bi и Ag. Същевременно част от антимона, както вече бе споменато, се дължи и на примеси от тенантит-тетраедрити, а оловото влиза и изоморфно в структурата на сфалерита (George et al., 2018). Бисмут е установен в 56% от LA-ICP-MS и се отличава с доста ниски съдържания: от 0,2 до 2,6 ppm (средно 1 ppm). Сравнително високият му кое-

¹ Според други автори (George et al., 2018) по-високите съдържания на изоморфно включения в структурата на халкопирита цинк като правило са свързани и с по-високи концентрации на Cd в твърд разтвор (а не се дължат на микропримеси от сфалерит), като отношението Cd:Zn нараства с температурата на кристализация.

фициент на вариация ($V=91\%$), неравномерното разпределение и положителните корелации с As и Ag, по-слабо с Pb и Sb предполагат, че присъствието му е свързано предимно с включения от други минерални фази (вероятно галенит и тенантит-тетраедрити).

Злато и талий се срещат съответно в 44% и 56% от анализите като достигат до 9 ppm (средно 3 ppm с $V=129\%$) за Au и до 5 ppm (средно 2 ppm с $V=92\%$) за Tl. Въз основа на сравнително високите им коефициенти на вариация и преобладаващо назъбените спектри (фиг. 5А) може да се твърди, че присъствието им се дължи предимно на микропримеси от собствени фази, макар че за талия не се изключва и изоморфно включване в структурата (George et al., 2018).

Геохимичната характеристика на *тенантит-тетраедрити* е направена въз основа на 11 LA-ICP-MS анализа (табл. 9). По-често срещаните елементи-примеси образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): Ag (6359) > Mn (2738) > Cd (745) > Te (261) > Pb (134) > Sn (37) > Bi (30) > Hg (24) > Se (18) > In (16) > Ge (14) > Ga (1) > Tl (0,4). За епитермалните находища се счита, че те са основният приемник на сребро, за сметка на Ga, In и Sn, които се натрупват в другите едновременно кристализиращи сулфидни минерали (George et al., 2017). Действително Ag е установено във всички анализи със стойности от 2089 до 13534 ppm (средно 6359 ppm). Ниският коефициент на вариация ($V=44\%$) и равните спектри (фиг. 5А) показват, че то изцяло влиза изоморфно като замества медта в групата на едновалентните метали.

В групата на двувалентните метали, освен главните цинк и желязо, повсеместно присъстват кадмий, живак и германий. Съдържанията им варират в сравнително малък интервал: от 92 до 1084 ppm (745 ppm с $V=45\%$) за Cd, от 6 до 42 ppm (средно 24 ppm с $V=38\%$) за Hg и от 8 до 20 ppm (средно 14 ppm с $V=23\%$) за Ge. Ниските коефициенти на вариация и равните им трендове в спектрите (фиг. 6А, Б) индикират за изоморфното им включване в структурата. Същото важи до голяма степен и за мангана, който е установен във всички анализи със стойности от 2 до 9010 ppm (2738 ppm). Високият му коефициент на вариация ($V=115\%$), обаче, както и полегатите пикове в някои от спектрите, съвпадащи с тези на желязото (фиг. 6В), насочват и към наличие на собствени фази, най-вероятно Mn-Fe карбонати.

Характерен примес за тенантит-тетраедритите е и телурът, който се среща в 91% от LA-ICP-MS със съдържания от 4 до 1297 ppm (средно 261 ppm). Доста високият му коефициент на вариация ($V=191\%$) и преобладаващо назъбените спектри (фиг. 6А, Г) предполагат, че основната му форма на свързване е във вид на телуриди (установени в находището от Събева, 2015). Същевременно не може да се изключи и изоморфното му включване в групата на полуметалите по схема $Cu^+ + Te^{4+} \rightleftharpoons (Cu,Fe,Zn)^{2+} + (As,Sb)^{3+}$ (George et al., 2017) предвид сравнително постоянните и невисоки стойности в половината от анализите.

Бисмут е елемент, типичен за епитермалните системи със сулфидни минерални състави. По правило, обаче, Bi избирателно влиза в структурата на галенит при едновременното му отлагане с тенантит-тетраедрит и съответно би трябвало да се очаква да има по-ниски стойности в последните (George et al.,

LA-ICP-MS на тенанит-тетраедри (ppm)
LA-ICP-MS analyses of tennantite-tetrahedrites (ppm)

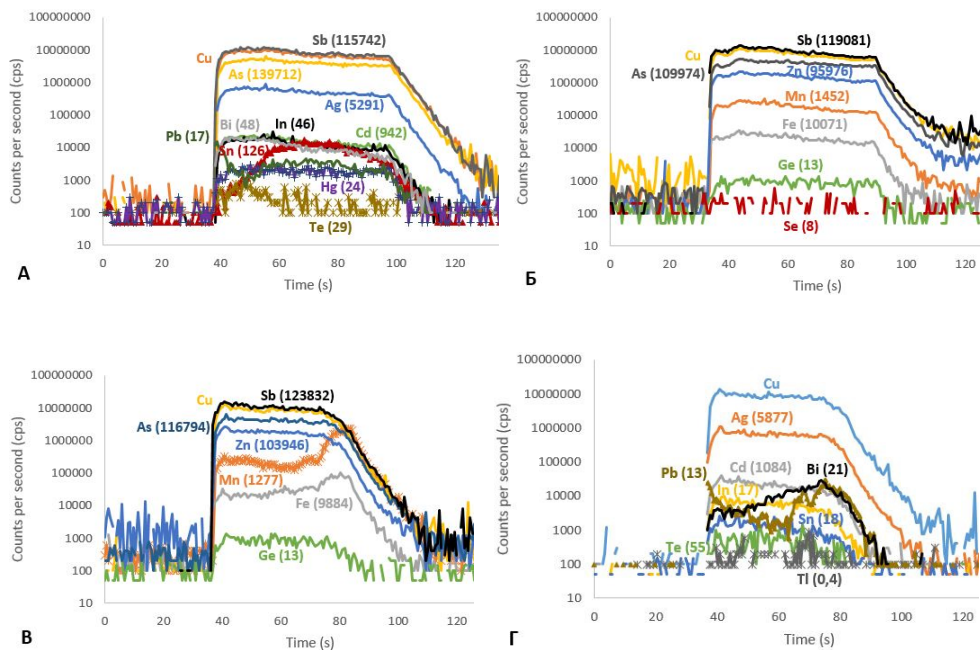
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Обр. №	В-3а											
Сондаж	ВС17200 (92,30 m)						ВС17308 (139,80 m)					
Cr53	<7,90	<8,38	<6,08	<6,76	11,99	13,19	<20,90	<14,24	<7,04	<6,58	<8,24	
Mn55	986,96	718,11	1609,31	2467,24	1276,64	1451,84	2,41	1,68	8174,26	4414,06	9009,74	
Fe57	15886	17668	30294	21094	9884,06	10071	21009	21123	4377,60	6815,13	5729,62	
Zn66	98531	91527	67972	90946	103946	95976	92744	97495	94533	89998	96392	
Ga71	<0,65	<0,68	<0,67	0,89	<0,63	<0,61	<1,86	<1,35	1,06	<0,52	0,84	
Ge74	16,84	15,55	13,16	20,07	13,31	13,25	16,82	16,68	11,15	7,89	12,42	
As75	139712	137995	123278	198789	116794	109974	161036	176028	110324	78543	126878	
Se77	<10,38	12,22	<7,29	<9,11	<9,08	8,10	<22,01	<21,21	12,68	37,72	19,12	
Ag107	5291,27	5109,10	6107,15	2089,02	5876,61	5177,11	5556,57	5979,20	8554,42	13534	6672,36	
Cd110	942,12	822,35	598,51	768,07	1084,41	1000,27	92,29	151,75	931,82	1009,25	795,92	
In115	46,05	39,18	17,12	17,40	16,50	21,97	2,36	7,50	4,29	0,89	5,02	
Sn118	125,91	65,01	17,07	9,36	17,47	56,12	2,26	2,61	<0,38	<0,30	<0,40	
Sb121	115742	110517	103790	31801	123832	119081	56242	5196942	121570	144287	112277	
Tel25	28,83	9,58	4,05	31,18	54,48	68,73	<6,04	7,28	1296,69	4,43	1107,34	
Hg202	23,65	27,85	6,39	26,15	22,99	22,02	42,04	36,41	18,88	20,42	21,55	
Tl205	<0,16	0,51	<0,11	<0,15	0,35	0,59	<0,27	0,29	<0,15	<0,12	0,29	
Pb208	16,99	19,87	2,57	3,49	12,85	38,03	761,36	616,97	1,98	1,12	1,13	
Bi209	48,42	15,02	60,48	68,85	21,26	37,96	<0,25	<0,31	5,38	2,37	5,27	

Анализ: Димитрина Димитрова.

Забележка: В анализ №8 е установен Mo (2,88 ppm). Под границата на откриваемост са V, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Re, Pt и Au.

Analyst: Dimitrina Dimitrova.

Note: In analysis №8 is detected Mo (2,88 ppm). V, Co, Ni, Zr, Nb, Hf, Ta, W, Re, Pt and Au are below detection limit.



Фиг. 6. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни спектри на избрани елементи в тенантит-тетраедрити (обр. В-3а): анализи № 1 (А), 6 (Б) и 5 (В, Г) от табл. 9. В скоби са дадени средните съдържания в ppm

Fig. 6. Representative single-spot LA-ICP-MS spectra for selected elements in tennantite-tetrahedrite (sample B-3a): analyses № 1 (A), 6 (B) and 5 (B, Г) from table 9. The average content of trace elements is represented in orders

2017). Затова в случая въпреки че е определен в 82% от анализите, максималните му съдържания достигат само 69 ppm (средно 30 ppm). Основната част от него влиза изоморфно в групата на полуметалите, което показват преобладаващо равните му спектри, почти успоредни на тези на Sb и As (фиг. 6А) и е индикация за минералообразуване при температури между 250 и 300°C (George et al., 2017). Същевременно сравнително високият коефициент на вариация ($V=86\%$) и явните му пикове в някои от спектрите, които донякъде съвпадат с тези на оловото (фиг. 6Г), насочват към наличие на примеси от Вi-съдържащ галенит.

Олово се установява във всички анализи, като показва доста голям размах в съдържанията: от 1 до 761 ppm (средно 134 ppm) и най-висок коефициент на вариация ($V=206\%$). Спектрите му са неравни (фиг. 6А), често с ясно изразени пикове (фиг. 6Г), което е доказателство за наличие на Рb-съдържащи микро-включения, вероятно галенит. В литературата (Мозгова, Цепин, 1983; George et al., 2017) е известно, че оловото може да замества изоморфно желязото или цинка в тенантит-тетраедритовите редици, но в случая липсват достатъчно данни за подобна форма на присъствие.

Повсеместно е и присъствието на германий със стойности от 8 до 20 ppm (средно 14 ppm). Много niskият коефициент на вариация ($V=23\%$) и преобладаващо полегатите спектри (фиг. 6Б, В) индикират предимно изоморфното му включване в структурата. Същото, вероятно, се отнася и за галия, който е определен само в 27% от анализите и се отличава с много ниско съдържание (средно 1 ppm). С още по-ниски концентрации (под 1 ppm) се характеризира талият, който се среща в 46% от анализите. Формата му на свързване, обаче, по всяка вероятност, е не само изоморфна, но и като микропримеси от други фази предвид назъбените спектри в някои от анализите (фиг. 6Г).

Индий присъства във всички анализи като стойностите му варират в сравнително малък интервал: от 1 до 46 ppm (средно 16 ppm). Въпреки относително високия коефициент на вариация ($V=92\%$) основната част от него влиза изоморфно в структурата на минерала, което се потвърждава от преобладаващо равните му спектри (фиг. 6А, Г). Силната положителна корелация с калая ($R=0,93$), обаче, предполага и наличие на In-носен каситерит или Sn-In минерална фаза. Калай се среща в 73% от LA-ICP-MS със съдържания от 2 до 126 ppm (средно 37 ppm). Сравнително високият коефициент на вариация ($V=117\%$) и преобладаващо назъбените спектри (фиг. 6А) предполагат, че основната му форма на свързване е във вид на микровключения от собствени фази. Все пак относително постоянните стойности и по-полегатите спектри в някои случаи (фиг. 6Г) индикират и за изоморфизъм.

ИЗВОДИ

Въз основа на проведените изследвания могат да се направят следните важни изводи:

1. Актуализиран е минералният състав на находището, като са установени нови за него минерални фази – Zn тетраедрит, Zn тенантит-тетраедрит, Fe тенантит, Sb-съдържащ селигманит, магнезиален калцит, феромангандоломит, сидерит, магнезиосидерит, олигонит и феромагнезиев кутнохорит. Доказано е, че отлагането на самородно злато започва още през втория кварц-полиметален стадий, а не е само през третия карбонат-златен, както се е смятало досега.

2. Пиритът (заедно с халкопирита) е основен носител на невидимо злато в находището. Според данните от LA-ICP-MS по-често срещаните елементи-примеси образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): As (1412) > Cu (119) > Se (117) > Pb (112) > Mn (57) > Cr (46) > Bi (24) > Te (23) > Ti (22) > Ag (9) > Zn (6) > Ni (5) > Au (3) > Co (2) > Sb (0,6) > In (0,3). Предимно изоморфно в него са включени Co, Ni и Se; присъствието на Pb, Sb, Bi, Zn и Ag се дължи главно на микровключения от други минерални фази; докато за Cu, As, Mn, Au, Te и Ti еднакво вероятни са и двете форми на свързване.

3. Сфалеритът е нискожелезист с прояви на халкопиритова болест в някои образци. Според данните от LA-ICP-MS по-често срещаните елементи-примеси

си образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): Fe (7266) > Cd (3444) > Mn (2993) > Cu (1376) > Ge (150) > As (130) > In, Cr (29) > Hg (25) > Se (21) > Ga (20) > Ti, Pb (9) > Ag, Sn (7) > Sb (5) > Co, Bi, V (1). Предимно изоморфно в него са включени Fe, Mn, Cd, Co, Hg, Ti, Ga, Ge и Se; присъствието на Pb, Bi и Mo се дължи основно на микровключения от други минерални фази; докато за Ag, As, Sb, Cu, Ti, Tl, In и Sn еднакво вероятни са и двете форми на свързване.

4. В халкопирита според данните от LA-ICP-MS по-често срещаните елементи-примеси образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): Zn (3053) > Sb (923) > As (426) > Pb (86) > Sn (73) > Ag (59) > Mn (38) > Ge, Cd (30) > Cr (26) > In (19) > Ti (14) > V (10) > Ga (4) > Au (3) > Tl (2) > Bi (1). Предимно изоморфно в структурата му влизат Ti, Cr, Ga, Se и Hg; присъствието на Au, Bi и Sb се дължи главно на микровключения от други минерални фази; докато за Mn, V, Ag, As, Pb, In, Sn, Ge, Tl, Zn и Cd еднакво вероятни са и двете форми на свързване.

5. В тенантит-тетраедритите според данните от LA-ICP-MS по-често срещаните елементи-примеси образуват следния ред (в скоби са дадени средните съдържания в ppm): Ag (6359) > Mn (2738) > Cd (745) > Te (261) > Pb (134) > Sn (37) > Bi (30) > Hg (24) > Se (18) > In (16) > Ge (14) > Ga (1) > Tl (0,4). Освен главните елементи в теоретичния им състав (Zn, Fe, As, Sb) предимно изоморфно са включени Ag, Hg, Bi, Se, Cd, Ga и Ge; присъствието на Pb и Mo се дължи основно на микровключения от други минерални фази; докато за Mn, Te, In, Sn и Tl са еднакво вероятни и двете форми на свързване.

Благодарности: Искаме да изкажем своята благодарност на инж. Атанас Тасмов – Управител на „Грейс Рисорсиз“ ЕООД за полученото разрешение за достъп! Специални благодарности на инж. Пламен Дойчев – Ръководител отдел Геоложки на „Грейс Рисорсиз“ ЕООД и на целия Геоложки отдел за тяхната отзивчивост и съдействие при подбирането и опробването на образците от находището!

ЛИТЕРАТУРА

- Зиновиев, К. 1997. Доклад за резултатите от проведените търсещо-оценъчни работи в Брезнишката структурно-вулканогенна зона, Западно Средногорие през периода 1995–1996 година. Договор No 26/24.03.1997 година „Софгеопроучване“ ЕООД, 1997.
- Костов, И. 1993. Минералогия. С., Техника, 734 с.
- Маринов, И., Н. Темелакиев, П. Дойчев, К. Попов. 2018. Фактори, контролиращи рудообразователните процеси в златно-сребърно находище „Милин камък“, Западно Средногорие. – Национална научна конференция на БГД с международно участие ГЕОНАУКИ 2018, 79, 3, 125–126.
- Мозгова, Н. Н., А. И. Цепин. 1983. Блеклые руды. М., Наука, 280 с.
- Никел, Е. Х. 1992. Твърдите разтвори в номенклатурата на минералите. – *Сп. на БГД*, 53, 3, 117-119.
- Събева, Р. 2015. Златно находище „Милин камък“, Западно Средногорие: хидротермално променени скали, минерален състав, генезис. – Автореферат за придобиване на образователна и научна степен „доктор“. Специалност Геология и проучване на полезни изкопаеми. София, 2015.
- Събева, Р., В. Младенова. 2016. Минерален състав на епитермално златно-сребърно находище Милин камък, Западно Средногорие. – *Год. на СУ*, 1, 104, 65–88.
- 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, 41–59.

- 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. – *Economic Geology*, 88, 171–185.
- Belissant, R., M. C. Boiron, B. Luais, M. Cathelineau. 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac - Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126, 518–540.
- Charlat, M., C. Levy. 1974. Substitutions multiples dans la serie tennantite-tetraedrite. – *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, 97, 241–250.
- 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. Chryssoulis. 1990. Concentration of “invisible gold” in the common sulfides. – *Canadian Mineralogist*, 28, 1–16.
- 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.
- Deditius, A. P., S. Utsunomiya, M. Reich, S. E. Kesler, R. C. Ewing, R. Hough, J. Walshe. 2011. Trace metal nanoparticles in pyrite. – *Ore Geology Reviews*, 42, 1, 32–46.
- George, L., N. J. Cook, C. L. Ciobanu, B. P. Wade. 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. – *American Mineralogist*, 100, 2, 548–569.
- George, L., N. J. Cook, C. L. Ciobanu. 2017. Minor and trace elements in natural tetrahedrite-tennantite: Effects on element partitioning among base metal sulphides. – *Minerals*, 7, 17, 26 pp.
- George, L., N. J. Cook, B. B. P. Crowe, C. L. Ciobanu. 2018. Trace elements in hydrothermal chalcopyrite. – *Mineralogical Magazine*, 82, 1, 59–88.
- 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.
- Mironov, A. G., S. M. Zhmodik, E. A. Maksimova. 1981. An experimental investigation of sorption 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, 1–20.
- Sabeva, R., V. Mladenova, A. Mogessie. 2017. Ore petrology, hydrothermal alteration, fluid inclusions, and sulfur stable isotopes of the Milin Kamak intermediate sulfidation epithermal Au-Ag deposit in Western Srednogie, Bulgaria. – *Ore Geology Reviews*, 88, 400–415.
- 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.
- Popov, P., S. Strashimirov, K. Popov. 2003. Geology and metallogeny of the Srednogie Zone and Panagyurishte ore region. – In Bogdanov & Strashimirov (Eds): Cretaceous porphyry-epithermal systems of the Srednogie zone, Bulgaria. Society of Economic Geologists Guidebook Series, 36, 7–25.
- Wu, I. J., R. W. Birnie. 1977. The bournonite-seligmannite solid solution. – *American Mineralogist*, 62, 1097–1100.

Постъпила април 2020 г.