

ГОДИШНИК НА СОФИЙСКИЯ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“

ГЕОЛОГО-ГЕОГРАФСКИ ФАКУЛТЕТ

Книга 1 – ГЕОЛОГИЯ

Том 102

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITE DE SOFIA "ST. KLIMENT OHRIDSKI"

FACULTE DE GEOLOGIE ET GEOGRAPHIE

Livre 1 – GEOLOGIE

Tome 102

НОВИ ДАННИ ЗА МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧНИТЕ
И ГЕНЕТИЧНИТЕ ОСОБЕНОСТИ НА НАХОДИЩЕ ГОВЕДАРНИКА,
ЛЪКИНСКО РУДНО ПОЛЕ

ВИКТОРИЯ ВАНГЕЛОВА¹, ЦВЕТΟΣЛАВ ИЛИЕВ², **БОРИС КОЛКОВСКИ**¹

¹ *Катедра минералогия, петрология и полезни изкопаеми, СУ*

² *Секция минералогия и минерални ресурси, ГИ на БАН*
e-mail: patrikova@yahoo.com

Victoria Vangelova, Tzvetoslav Iliev, Boris Kolkovski. NEW DATA ON MINERALOGY,
GEOCHEMISTRY AND GENETIC FEATURES OF GOVEDARNIKA DEPOSIT, LAKI ORE
FIELD

Govedarnika is operating Pb-Zn mine with economic important metasomatic ores in Laki ore field, Central Rhodopes. The hypogene mineralization includes over 40 minerals. Polybasite, pearceite, ferrodolomite, ferromangandolomite, manganankerite, siderite, montmorillonite, illite, saponite and hemimorphite are new established minerals for the entire ore field; specularite, pyroxmangite, kutnohorite, oligonite, Mg calcite and green quartz are new minerals for the deposit. Fifth stages of the hypogene mineralization are determined: I – johannsenite-rhodonite (skarn alteration); II – quartz-pyrite; III – quartz-sphalerite-galena (economic important); IV – quartz-hematite-chlorite and V – quartz-carbonate stages. The average content of trace elements (represented in orders) in sphalerite and pyrite (electron microprobe analyses, wt. %) are respectively: Fe (2,84) > Mn (0,43) > Cd (0,28) > Ag (0,13) > Sb (0,10) > Cu (0,08) > Co (0,06) > Ni (0,03) and Zn (0,48) > Co (0,37) > Ag (0,24) > As (0,21) > Cu (0,11) > Ni, Se (0,10) > Mn (0,09) > Cd (0,07) > Sb (0,05); and in galena (atomic absorption analyses, ppm) are: Bi (733) > Ag (672) > Mn (173) > Sb (105) > Cu (70) > Cd (68) > Ni (2) > Co (1). Homogenizations temperatures in quartz varies in the intervals of 355-190°C (quartz-sphalerite-galena stage) and 320-235°C (quartz stage). On the basis of $\delta^{34}\text{S}$ data in galena and pyrite (from +9,6 to +1,0 ‰), is accepted homogenic source of sulfur. K-Ar age of felsite dykes from Djurkovska reka (paragenetic related to Pb-Zn mineralization) is 26-27 Ma.

Key words: hydrothermal Pb-Zn deposits, skarn mineralization, carbonates, trace elements, sulphur isotopes, K-Ar age, Govedarnika, Laki ore field, Central Rhodopes.

Говедарника е едно от най-старите находища в България, което продължава да се разработва и досега. Влиза в състава на Лъкинското рудно поле и се експлоатира от рудник „Дружба“. Теренните изследвания са проведени през 2006, 2007 и 2008 г. във връзка с работата по проектите № 18/2006 „Среброносност на сулфидните минерали в Лъкинското рудно поле“ и № 210/2008 „Елементи-примеси в сулфидните минерали от находищата Горанска падина и Говедарника, Лъкинско рудно поле“ към Фонд научни изследвания на СУ. Опробвани са предимно новите по-високите нива на находището на експлоатационни хоризонти 1283, 1034 и 984, за които няма данни в литературата. Получените резултати, както и използваните непубликувани материали (предоставени от проф. д-р Борис Кольковски) позволиха да се направи актуализирано обобщение на минераложкия състав и геохимичните особености на находището през различните години от неговата експлоатация.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

При изследванията са използвани над 300 образеца от 13 хоризонта (1283, 1233, 1183, 1133, 1078, 1034, 984, 934, 884, 834, 784, 734, 684), от които са изготвени 55 аншлифа. Атомно-абсорбционните анализи (135 броя) са извършени на атомно-абсорбционен спектрофотометър Perkin-Elmer 3030, пламък: въздух-ацетилен, в Лабораторията по химичен анализ при ГГФ на СУ (аналитици: Петя Ботева, Елка Ланджева). Рентгеноспектралните микроанализи (71 броя) са направени със сканиращ електронен микроскоп JEOL SUPERPROBE 733 с EDS HNU X-ray system 5000 с разделителна способност 155 eV, ускоряващо напрежение 26 kU, големина на тока 0,45 nA, с използване на ZAF корекция за нормиране на анализите в Геологическия институт на БАН (аналитик: Цветослав Илиев). Рентгенографските изследвания (64 броя) са осъществени с дифрактометър TUR M62 със стъпково сканиране. Праховите дифрактограми са заснети с филтрувано кобалтово лъчение в ъгловия диапазон 2θ 4–80°, стъпка 0,03° 2θ и време на експозиция на стъпка 1,5 s (аналитик: Веселина Накова). За определяне на минералния състав е използвана международна база данни за прахови дифрактограми ICDD. Рамановите спектри (40 броя) са заснети под микроскоп на микрорамапов спектрометър на фирма HORIBA Jobin Yvon с възбуждане 632,8 nm с детектор CCD матрица с разделителна способност на спектъра $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ (аналитик: Илия Вергилов). Температурата на минералообразуване е определена по метода на хомогенизация на флуидните включения в кварц под ръководството на доц. д-р Параскев Петров на термомасичка тип Kofler, монтирана на микроскоп Amplival Pol U. K-Ar датировки са извършени в Лабораторията за абсолютна възраст от д-р Петър Лилов, а изотопните анализи на сярата в галенит и пирит са направени от научен сътрудник Татяна Рябова в Института по минералогия и геохимия на редките елементи в Москва.

КРАТКА ГЕОЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА НАХОДИЩЕТО

В геоложкия строеж на находището участват предимно скалите от Лясковска и Чепеларска свита, представени от биотитови и мигматизирани гнайси

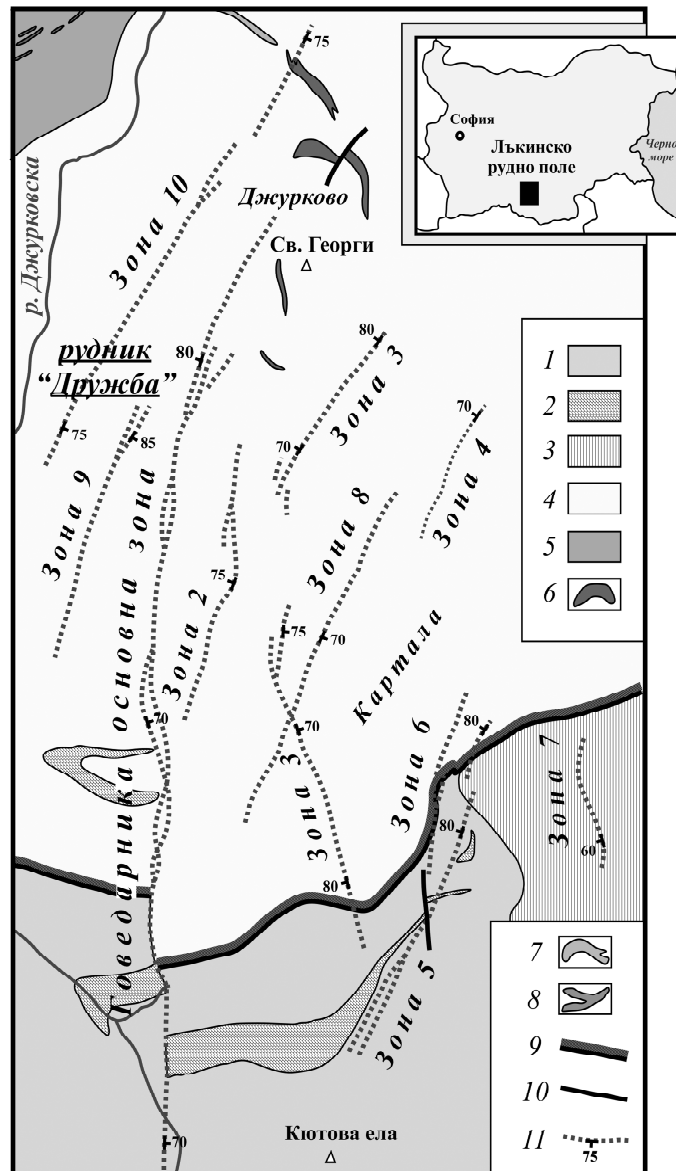
и анатектити със среднозърнести мрамори, по-рядко амфиболити (фиг. 1). Според по-ранни изследвания (Стойнова и др., 1974) орудяванията са се формирали след приключване на вулканската дейност и възсед-навлачните движения, като в обхвата на находището са разграничени 3 системи разломни нарушения: меридионални, диагонални и субекваториални.

При проучване и експлоатация на Говедарника са установени 11 рудни зони и множество апофизни тела, от които с по-издържан характер са четири зони. Най-голямо промишлено значение има зона 1, означена като *Основна рудна зона*. Рудовместващата структура е сулфидна жила със средна дебелина около 1,50 m, с ясни контакти. Зоната е с посока 333–27° и запада на изток под ъгъл 58–90°. Орудяването е под форма на жилки, впръследи и гнезда, представено от сфалерит, галенит, пирит и по-рядко халкопирит. По зони 2, 3, 4, 6, 9 и 10 промишленото орудяване е установено в отделни къси интервали, докато зони 5, 7, 8 и 11 са непромишлени. Характерно за тях е, че в по-голямата си част са представени от хидротермално променени скали, вместиращи по-късна кварц-карбонатна минерализация.

Типоморфен елемент от разреза на Чепеларската свита е пластът от средно- до едрозърнести бели или сиво-бели мрамори с дебелина от 3 до 40 m, западащ на запад под ъгъл от 9° до 27°. В местата на пресичане на рудните зони с мраморния пласт се обособяват метасоматични рудни тела. До настоящия етап по мраморния пласт на находището са разкрити и отработени над 45 метасоматични рудни тела. Скарнирането е развито до десет метра встрани от рудната зона, а в местата на пресичане със субекваториалните разломи с южно затъване, където са проявени разсед-възседни движения, заместването достига до 420 m, какъвто е случаят с метасоматичните рудни тела 4^A, 42 и 44; 30, 36, 35, 37 и 38. Обект на цялостния работен проект са зона 1 – основна зона, зона 3 и 4, зона 9 и зона 10.

По *рудна зона 1 (Основна зона)* са проведени значителни по обем експлоатационни работи, които продължават и досега. Зоната представлява стръмно западащ, усложнен от раздвоявания и апофизни тектонски разлом с посока на простирание 330–35° и предимно източно затъване под ъгъл 55–90°. На повърхността е проследена с прекъсване в интервал от 11 km. Детайлно е проучена само централната част на зоната с дължина около 3 km. Тук основните експлоатационни работи са развити на 16 хоризонта между коти 1435 и 634. Зоната има дебелина от 0,20 до 15 m и е изградена от хидротермално променени (серицитизирани, хлоритизирани и окварцени) скали, напукани и раздробени, вместиращи кварц-сулфидна и по-рядко кварц-карбонатна жилна минерализация с дебелина от 0,10 до 6 m.

Рудна зона 3 се разкрива в централния участък на находището, на 500 m източно от рудна зона 1. Простирането ѝ е североизточно (9–36°), а затъването – северозападно (280–305°) под ъгъл 68–90°. Тя е изградена от хидротермално променени (серицитизирани, каолинитизирани и хлоритизирани) гнайси, мрежесто разсечени от тънки кварцови и кварц-сулфидни жилки. Дебелината ѝ варира от 0,20 до 2,60 m. *Рудна зона 4* се намира на 750–900 m източно от основния за находището руден разлом – зона 1. Тя е със северно до североизточно простирание (0–35°) и северозападно затъване (270–305°) под ъгъл 68–86°. Дебелината ѝ варира от 0,30 до 3,60 m. Изградена е от хидротермално променени (интензивно окварцени и хлоритизирани) гнайси, разсечени от



кварц-сулфидни жилки с впръследи и гнезда от сулфиди. В отделни интервали тези жилки се обединяват в кварц-сулфидна жила с кондиционно съдържание на полезните компоненти и дебелина от 0,20 до 1,20 m.

Рудна зона 9 се разкрива в централната част и северния фланг на находището на 140–300 m северозападно от Основна рудна зона. Генералното ѝ про-



Фиг. 1. Геоложка карта на част от Лъкинското рудно поле с находище Говедарника в мащаб 1 : 10 000 (по Иванов и др., 1986 с изменения – по непубликувани материали)

1 – биотитови гнайси (*Чепеларска свита*); 2 – среднозърнести мрамори; 3 – биотитови и двуслюдени мигматизирани гнайси и анатектити (*Върбовска свита*); 4 – мигматизирани гнайси и анатектити (*Лясковска свита*); 5 – амфибол-биотитови гнайси и амфиболити (*Посестримска свита*); 6 – мрамори с графит; 7 – горноеоценски и олигоценски седиментни и вулканогенно-седиментни скали; 8 – риолитови дайки; 9 – кварц-трахитови дайки; 10 – латити; 11 – син-метаморфен навлак; 12 – разломни нарушения; 13 – рудни разломи

Fig. 1. Geological map of a part of Laki ore field with Govedarnika deposit in scale 1 : 10 000 (modified by Ivanov et al., 1986 – unpublished material)

1 – biotite gneisses (*Chepelare Fm.*); 2 – medium grained marbles; 3 – biotite and two mica migmatized gneisses and anatexites (*Varbovo Fm.*); 4 – migmatized gneisses and anatexites (*Lyaskovo Fm.*); 5 – hornblende-biotite gneisses and amphibolites (*Posestrimo Fm.*); 6 – marbles with graphite; 7 – Upper Eocene and Oligocene sedimentary and volcano-sedimentary rocks; 8 – rhyolite dykes; 9 – quartz trachyte dykes; 10 – latites; 11 – synmetamorphic trust; 12 – faults; 13 – ore faults

стиране е североизточно (9–36°), а затъването от север на юг преминава от западно в източно под ъгъл 77–90°. Дебелината ѝ варира от 0,40 до 3,50 m. Изградена е от хидротермално променени (окварцени, хлоритизирани и частично каолинитизирани) гнайси, разсечени от карбонатни, кварцови и кварц-сулфидни жилки. Рудна зона 10 е в северозападната част на находището, на 200–400 m западно от главния разлом. На повърхността е подсечена от 40 канали през интервал 2100 m. Простирането ѝ е североизточно (9–45°), а затъването е от източно по фланговете до западно в централния участък под ъгъл 72–90°. Дебелината ѝ варира от 0,40 до 3,48 m.

Разработен е проект за допълнително проучване на приетите за неперспективни части на рудника с простиране 340–35°, където е установено непромишлено (спрямо приетите за находището кондации) оловно-цинково орудяване. В процеса на проведеното проучване и експлоатация са доказани промишлени запаси по мраморния пласт на контактите с някои от паралелните слабо проучени рудни структури на Основна рудна зона. Такива са метазалежите 41 на хоризонт 984 по зона 2, метазалеж 39 на хоризонт 1034 по зона 3, метазалежи 37, 42, 43, 44 и 45 по зона 9 на хоризонт 984 и метазалеж 38 на хоризонт 984 по зона 10. Приема се е, че все още не са изчерпани всички възможности за откриване на нови метасоматични тела и жили, които и сега осигуряват 80% от добива със сумарно съдържание на Pb и Zn = 4,5%. Съобразно с това през следващите години ще продължи проучването по южния фланг на Основна зона (зона 1) по хоризонти 1283 и 1078, както и търсенето на метасоматични рудни тела в мраморния пласт покрай Основна рудна зона и слабо проучените рудни зони 3, 4, 9 и 10.

**НОВИ ДАННИ ЗА МИНЕРАЛНИЯ СЪСТАВ И ПОСЛЕДОВАТЕЛНОСТТА
НА ХИПОГЕННОТО МИНЕРАЛООБРАЗУВАНЕ**

В хипогенната минерализация на находището са установени над 40 минерала и минерални разновидности (фиг. 2). Нови за рудното поле са *полибазит* и *пирсеит* (табл. 1; фиг. 3 – А, Д), *хемиморфит* (фиг. 4 – Д), *феродоломит*, *фероманган-доломит*, *мангананкерит* и *сидерит* (табл. 2а, 2б; фиг. 5), *монт-*

СТАДИИ		ЙОХАНСЕНИТ-РОДОНИТОВ	КВАРЦ-ПИРИТОВ	КВАРЦ-СФАЛЕРИТ-ГАЛЕНИТОВ	КВАРЦ-ХЕМАТИТ-ХЛОРИТОВ	КВАРЦ-КАРБОНАТЕН	
МИНЕРАЛИ	Андрадит	—					
	Волластонит	—					
	Везувиан	—					
	Диопсид	—					
	Йохансенит	—					
	Родонит	—					
	Пироксмангит* (X-ray)	—					
	Магнетит	—					
	Апатит	—					
	Клиноцоизит	—					
	РУДНИ	Пирит		—			
		Халкопирит		—			
		Борнит		—			
Сфалерит			—	—			
Вюртцит (X-ray, Raman)			—	—			
Галенит			—	—			
Тетраедрит			—	—			
Полибазит**			—	—			
Пирсеит**			—	—			
Хематит			—	—	—		
Спекуларит*		—	—	—			
ЖИЛНИ	Кварц		—				
	Зелен кварц*		—	—			
	Епидот		—	—			
	Хлорит (клинохлор)		—	—	—		
	Каолинит		—	—	—		
	Монтморилонит** (X-ray)		—	—	—		
	Илит** (X-ray)		—	—	—		
	Мусковит (серицит)		—	—	—		
	Халуазит		—	—	—		
	Сапонит** (X-ray)		—	—	—		
	Калцит		—	—	—	—	
	Манганокалцит		—	—	—	—	
	Mg калцит* (X-ray)		—	—	—	—	
	Доломит (вкл. феродоломит и феромангандоломит**)		—	—	—	—	
	Родохрозит		—	—	—	—	
	Кутнахорит* (вкл. Mg)		—	—	—	—	
	Мангананкерит**		—	—	—	—	
Анкерит		—	—	—	—		
Олигонит*		—	—	—	—		
Сидерит**		—	—	—	—		
Хемиморфит**		—	—	—	—		

морилонит, сапонит и илит, а само за находището – спекуларит, пироксмангит, Mg калцит, кутнахорит (вкл. Mg), олигонит и зелен кварц. Установен е цинков тетраедрит с повишено съдържание на сребро (табл. 1, фиг. 3 – Г), както и хипогенен борнит (фиг. 3 – Б, В). Спекуларит е характерен за високите хоризонти, като обикновено е привързан към пукнатини в кварц или карбонати, по които по-късно се развива гьотит. В по-ранните работи (Димитров, 1966; Стойнова, 1965, 1988) са описвани също арсенопирит, молибденит, пиротин, шеелит, марказит, актинолит, барит и др., но тяхното присъствие не е потвърдено.

Отделени са 5 стадия на хипогенно минералообразуване: I – йохансенит-родонитов; II – кварц-пиритов; III – кварц-сфалерит-галенитов; IV – кварц-хематит-хлоритов и V – кварц-карбонатен стадий (фиг. 2).

Таблица 1
Table 1

Рентгеноспектрални микроанализи на Zn тетраедрит, полибазит и пирсеит (тегл. %*)
Electron microprobe analyses of Zn tetraedrite, polybasite and pearceite (wt. %*)

№	Хор.	Обр. №	Cu	Ag	Zn	Fe	Sb	As	S
1	884	№ 179	34,22	5,96	7,65	0,09	26,81	–	25,27
2			33,64	6,08	6,98	–	28,19	–	25,11
3	1034	V-133	4,80	68,67	0,26	–	10,21	–	16,06
4		V-127	2,86	71,21	0,10	–	8,08	2,38	15,36
5			2,86	73,30	–	–	4,02	3,82	16,01

* Всички анализи са нормирани. Аналитик: Цветослав Илиев.

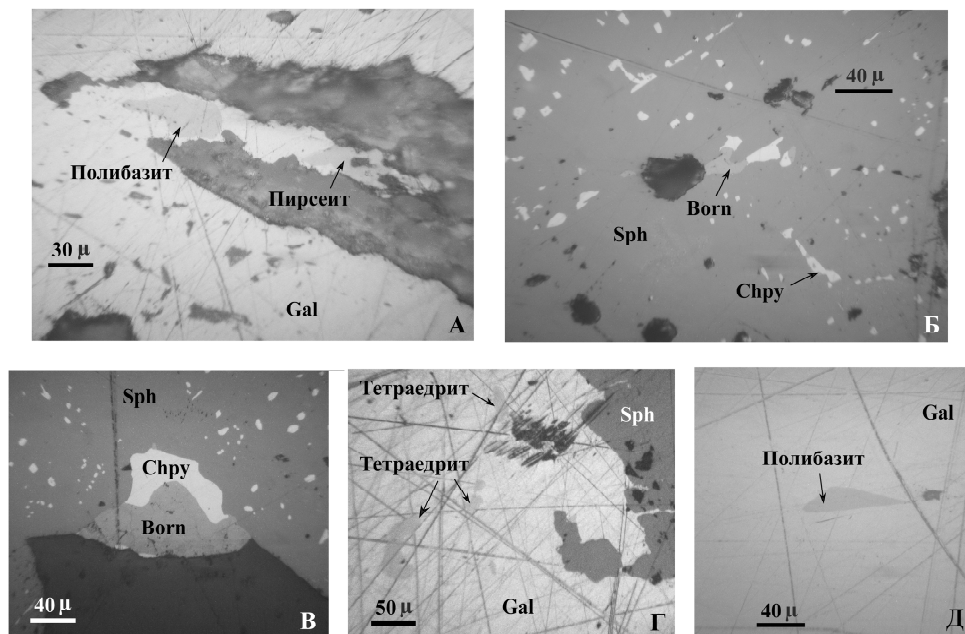
* All analyses are normalized. Analyst: Tzvetoslav Iliev.

1. $(\text{Cu}_{9,07}\text{Ag}_{0,93})_{10,00}(\text{Zn}_{1,97}\text{Fe}_{0,03})_{2,00}\text{Sb}_{3,71}\text{S}_{13,28} \Rightarrow \text{Zn}$ тетраедрит
[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. $(\text{Cu}_{8,99}\text{Ag}_{0,96})_{9,95}\text{Zn}_{1,81}\text{Sb}_{3,93}\text{S}_{13,30} \Rightarrow \text{Zn}$ тетраедрит
3. $(\text{Ag}_{14,19}\text{Cu}_{1,68}\text{Zn}_{0,09})_{15,96}\text{Sb}_{1,87}\text{S}_{11,16} \Rightarrow$ полибазит [теор. състав: $(\text{Ag,Cu})_{16}(\text{Sb,As})_2\text{S}_{11}$]
4. $(\text{Ag}_{14,90}\text{Cu}_{1,02}\text{Zn}_{0,03})_{15,95}(\text{Sb}_{1,50}\text{As}_{0,72})_{2,22}\text{S}_{10,82} \Rightarrow$ полибазит
5. $(\text{Ag}_{15,06}\text{Cu}_{1,00})_{16,06}(\text{As}_{1,13}\text{Sb}_{0,73})_{1,86}\text{S}_{11,07} \Rightarrow$ пирсеит [теор. състав: $(\text{Ag,Cu})_{16}(\text{As,Sb})_2\text{S}_{11}$]

←

Фиг. 2. Схема за последователността на хипогенното минералообразуване (стадият на околорудната метасоматоза не е включен). С „*“ и са означени новите за находището, а с „**“ – новите за рудното поле минерални фази; с „X-ray“ и „Raman“ са отбелязани минералите, установени съответно само рентгенографски и чрез раманова спектроскопия

Fig. 2. Scheme of succession of hypogene mineral formation (preceding-ore metasomatic stage is not included). With “*” are marked the new minerals for the deposit and with “**” – for the entire ore field; with “X-ray” and “Raman” – the minerals determined only by X-ray and Raman spectroscopy respectively

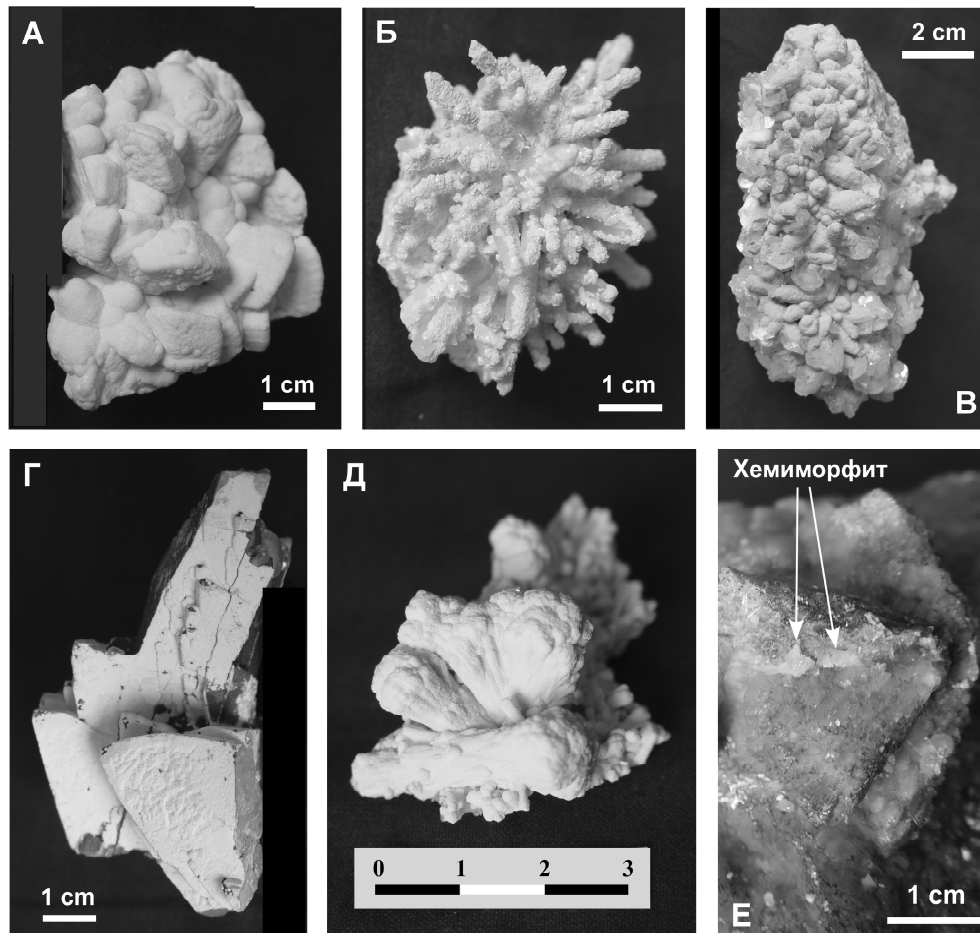


Фиг. 3. А – полибазит и пирсеит в галенит (обр. V-127, хор. 1034);
 Б, В – хипогенен борнит, асоцииращ с халкопирит в сфалерит
 (обр. V-1326, хор. 1034); Г – цинков тетраедрит в галенит
 (обр. № 179, хор. 884); Д – полибазит в галенит (обр. V-133, хор. 1034).
 Съкращения: Sph – сфалерит, Gal – галенит, Chpy – халкопирит,
 Q – кварц, Born – борнит

Fig. 3. A – polybasite and pearceite in galena (sample V-127, level 1034);
 Б, В – hypogene bornite associated with chalcopyrite in sphalerite
 (sample V-1326, level 1034); Г – Zn tetrahedrite in galena (sample № 179, level 884);
 Д – polybasite in galena (sample V-133, level 1034).
 Abbreviations: Sph – sphalerite, Gal – galena, Chpy – chalcopyrite,
 Q – quartz, Born – bornite

I. Йохансенит-родонитов стадий. Характеризира се с формиране на скарна минерализация в мраморите, върху която често се налага по-късната кварц-сулфидна. В количествено отношение преобладават йохансенит и родонит, представени във вид на агрегати с розов до кафеникав цвят и масивен зърнест до радиалнолъчест строеж с размери на отделните кристали до 3–4 cm. По-рядко се среща андрадит (табл. 3), който често е напукал от по-късни тектонски движения и пресечен от сулфидни жилки. На места в него (под микроскоп) се наблюдават включения от дребнозърнест магнетит с неправилна форма. В отделни образци се установява апатит, който заедно с родонита се замества от по-късните карбонатни минерали (фиг. 6 – А, Б).

II. Кварц-пиритов стадий. Съвсем ограничено проявен в промишлените части на находището, като според Димитров и др. (1960) е по-добре предста-



Фиг. 4. А – жълтеникав ромбоидален доломит (обр. V-85, хор. 984); Б – бели доломитови кристали върху кварц (обр. V-87, хор. 1034, метазалеж 4^А); В – прозрачни калцитови кристали върху сфероидални агрегати от жълтеникав доломит (обр. V-109, хор. 1034, метазалеж 29); Г – бяла кора от калцит и анкерит върху прозрачен калцит (обр. V-152, хор. 1034); Д – доломит (обр. V-86, хор. 1034, метазалеж 4^А); Е – радиалнолъчести агрегати от хемиморфит върху прозрачен калцит (обр. V-153, хор. 1078)

Fig. 4. A – yellowish rhomboidal dolomite (sample V-85, level 984); Б – white dolomite crystals overgrowth quartz (sample V-87, level 1034); В – transparent calcite crystals overgrowth spheroidal aggregates of yellowish dolomite (sample V-109, level 1034); Г – white crust of calcite and ankerite overgrowth transparent calcite (обр. V-152, хор. 1034); Д – dolomite (sample V-86, level 1034); Е – radial aggregates of hemimorphite overgrowth transparent calcite (sample V-153, level 1078)

Таблица 2а
Table 2а

Рентгеноспектрални анализи на карбонати от хоризонт 1034 (тегл. %)*
Electron microprobe analyses of carbonates from level 1034 (wt. %)*

№	Обр. №	CaCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃	MgCO ₃	BaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	NiO
1	V-140	66,29	30,48	1,33	0,53	0,72	0,49	0,01	–	0,17
2		13,93	67,21	13,85	4,20	–	0,44	–	–	0,14
3	V-1326	4,44	11,26	61,18	22,02	0,04	0,65	–	–	0,07
4	V-21	75,49	17,60	1,91	1,61	0,11	2,79	0,13	0,29	–
5		64,91	27,55	1,82	1,10	0,06	4,07	0,15	–	–
6	V-18	49,85	13,34	19,74	15,06	–	1,23	0,45	0,17	–
7		11,52	33,33	49,56	5,13	–	0,22	–	–	–
8	V-16	86,91	10,25	0,89	0,45	–	0,45	–	–	–
9	V-15	35,26	63,24	1,06	0,69	–	0,10	0,02	0,22	–
10		53,70	15,13	11,29	17,84	–	0,01	–	–	0,15

* Всички анализи са нормирани. Аналитик: Цветослав Илиев.
Забележка: В 2 проби е определен СоО: № 3 (0,21%) и № 6 (0,14%); а в анализи с № 5 и 9 – SrCO₃, съответно: 0,04 и 0,14%.

* All analyses are normalized. Analyst: Tzvetoslav Iliev.
Note: In 2 sample is determined CoO: № 3 (0,21%) and № 6 (0,14%); and in analysis № 5 and № 9 – SrCO₃: 0,04 and 0,14% respectively.

1. (Ca_{0,69}Mn_{0,28}Fe_{0,01}Mg_{0,01})_{0,99}CO₃ ⇒ манганокалцит
2. (Mn_{0,65}Ca_{0,16}Fe_{0,13}Mg_{0,06})_{1,00}CO₃ ⇒ родохрозит
3. (Fe_{0,56}Mg_{0,28}Mn_{0,10}Ca_{0,05})_{1,00}CO₃ ⇒ Mg сидерит
4. (Ca_{0,78}Mn_{0,16}Fe_{0,02}Mg_{0,02})_{0,98}CO₃ ⇒ манганокалцит
5. (Ca_{0,68}Mn_{0,25}Fe_{0,02}Mg_{0,01})_{0,96}CO₃ ⇒ манганокалцит
6. Ca_{1,01}(Fe_{0,35}Mg_{0,02}Mn_{0,24})_{0,95}(CO₃)₂ ⇒ мангананкерит
7. (Fe_{0,48}Mn_{0,32}Ca_{0,13}Mg_{0,07})_{1,00}CO₃ ⇒ олигонит
8. (Ca_{0,89}Mn_{0,09}Fe_{0,01}Mg_{0,01})_{1,00}CO₃ ⇒ калцит
9. (Mn_{0,60}Ca_{0,38}Fe_{0,01}Mg_{0,01})_{1,00}CO₃ ⇒ родохрозит
10. Ca_{1,10}(Mg_{0,43}Mn_{0,27}Fe_{0,20})_{0,90}(CO₃)₂ ⇒ мангананкерит

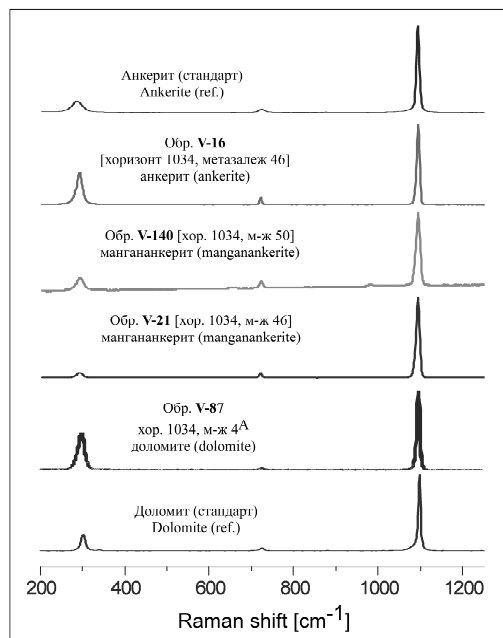
Таблица 2б
Table 2б

Силикатни анализи на карбонати с доломитов тип структура (тегл. %)
Silicate analyses of carbonates with dolomite type structure (wt. %)

№	Хор.	Обр. №	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ *	MnO	SiO ₂ (н.о.)	Al ₂ O ₃
1	984	V-85	34,50	14,86	4,02	0,52	0,34	0,19
2		№ 123	31,83	15,12	4,34	1,93	3,59	0,17
3		№ 3136	32,05	11,18	9,04	1,40	3,12	0,29
4	1034	V-60	31,21	11,88	5,06	0,92	10,63	0,08
5		V-113	33,04	13,26	6,37	1,29	1,96	0,09
6		V-114	32,62	13,36	6,16	1,20	2,87	0,09

Аналитик: Петя Ботева.
Analyst: Petja Boteva.

1. (Ca_{1,18}Mg_{0,71}Fe_{0,10}Mn_{0,01})_{2,00}(CO₃)₂ ⇒ феродоломит (по Костов, 1993)
2. (Ca_{1,11}Mg_{0,73}Fe_{0,11}Mn_{0,05})_{2,00}(CO₃)₂ ⇒ фероманганоломит
3. (Ca_{1,16}Mg_{0,57}Fe_{0,23}Mn_{0,04})_{2,00}(CO₃)₂ ⇒ мангананкерит (на границата с анкерит)
4. (Ca_{1,20}Mg_{0,64}Fe_{0,14}Mn_{0,03})_{2,01}(CO₃)₂ ⇒ анкерит (на границата с мангананкерит)
5. (Ca_{1,16}Mg_{0,65}Fe_{0,16}Mn_{0,04})_{2,01}(CO₃)₂ ⇒ мангананкерит (на границата с анкерит)
6. (Ca_{1,15}Mg_{0,66}Fe_{0,15}Mn_{0,03})_{1,99}(CO₃)₂ ⇒ анкерит (на границата с мангананкерит)



Фиг. 5. Раманови спектри на карбонати с доломитов тип структура
 Fig. 5. Raman spectrum analysis of carbonate with dolomite type structure

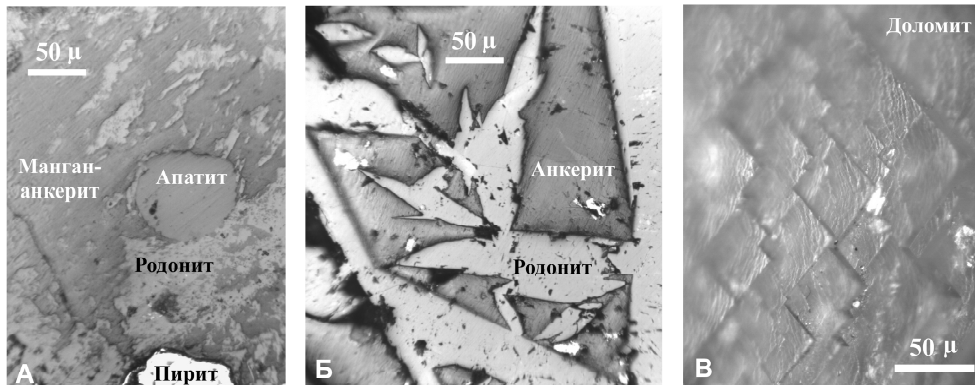
Таблица 3
 Table 3

Рентгеноспектрални микроанализи на гранат, клиноцоизит и родонит (тегл. %*)
 Electron microprobe analyses of garnet, clinozoisite and rhodonite (wt. %*)

№	Хор.	Обр. №	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃ (FeO)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	BaO	K ₂ O
1	984	№ 116	33,76	0,25	29,12	–	35,20	–	0,27	0,20
2	1034	V-1326	24,21	1,34	7,62	27,51	37,54	–	0,33	0,28
3		V-21	8,51	42,87	3,14	0,31	44,24	0,85	–	–
4		V-16	10,83	39,59	4,67	0,25	44,31	0,30	–	–

* Всички анализи са нормирани. Аналитик: Цветослав Илиев.
 Забележка: В проба № 1 са установени TiO₂ и Na₂O (съответно 0,14 и 0,21%).
 * All analyses are normalized. Analyst: Tzvetoslav Iliev.
 Note: In sample № 1 are determined TiO₂ and Na₂O (0,14 and 0,21% respectively).

- $(Ca_{3.17}Mn_{0.02})_{3.19}(Fe_{2.13}Ti_{0.01})_{2.14}(Si_{1.03}O_{3.84})_3 \Rightarrow$ андрадит
 [теор. състав: $(Ca, Mn)_3(Fe^{3+}, Al)_2(SiO_4)_3$]
- $(Ca_{1.98}Mn_{0.09}Ba_{0.01})_{2.08}(Al_{2.48}Fe_{0.49})_{2.97}Si_{2.87}O_{12.05}(OH) \Rightarrow$ клиноцоизит
 [теор. състав: $Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)$]
- $(Mn_{0.78}Ca_{0.20}Fe_{0.06}Mg_{0.03})_{1.07}Si_{0.95}O_{2.98} \Rightarrow$ родонит [теор. състав: $MnSiO_3$]
- $(Mn_{0.72}Ca_{0.25}Fe_{0.08}Mg_{0.01})_{1.06}Si_{0.95}O_{3.00} \Rightarrow$ родонит



Фиг. 6. А – апатит и родонит сред по-късен мангананкерит (обр. V-21, хор. 1034, метазалеж 46); Б – взаимоотношения между родонит и анкерит (обр. V-16, хор. 1034); В – стъпала на растеж в доломитов кристал (обр. V-115, хор. 1034, метазалеж 29)

Fig. 6. А – apatite and rhodonite in later manganankerite (sample V-21, level 1034); Б – relationships between rhodonite and ankerite (sample V-16, level 1034); В – growth steps in dolomite crystal (sample V-115, level 1034)

вен в южния фланг, който не е обект на експлоатация. Включва предимно дребнозърнест до масивен белезникав кварц с впръслещи и гнезда от пирит.

III. Кварц-сфалерит-галенитов стадий. Представен е почти повсеместно и има най-голямо промишлено значение. Предшества се от интензивно натрошаване и напукване на променените гнайси и скарни. Кварцът обикновено е дребно- до едрозърнест, белезникав до безцветен. Отлагането му е непрекъснато, докато образуването на сулфидите върви по реда: пирит → сфалерит → халкопирит + борнит → галенит + Zn тетраедрит + полибазит + пирсеит. *Пиритът и халкопиритът* са сравнително редки, като относителното им количество нараства в долните нива на находището. Пиритовите кристали, отложени в началото на стадия, са относително по-едрозърнести и силно кородирани от останалите сулфиди, докато по-късният пирит е по-дребнозърнест с идиоморфни (най-често кубични) очертания, в редица случаи представен във вид на „верижки“ или ивички, привързани към пукнатини в сфалерит. *Сфалеритът* обикновено е масивен средно- до едрозърнест, като сравнително рядко се установяват неясно оформени кристали с размери до 4–5 mm. Цветът му обикновено е кафяв до тъмнокафяв, по-рядко с по-светли нюанси, и то главно в по-горните нива на находището. В повечето случаи съдържа различни по форма халкопиритови включения с размери до няколко микрона (които са резултат от заместване както от Cu, така и Cu-Fe разтвори предвид вариращото съдържание на желязо в сфалерита според рентгеноспектралните анализи). Галенитът се среща във вид на средно- до едрозърнести агрегати, към които са привързани Ag-съдържащите фази (тетраедрит, полибазит и пирсеит). По-голямата му част се отлага след сфалерита и го пресича, по-рядко се уста-

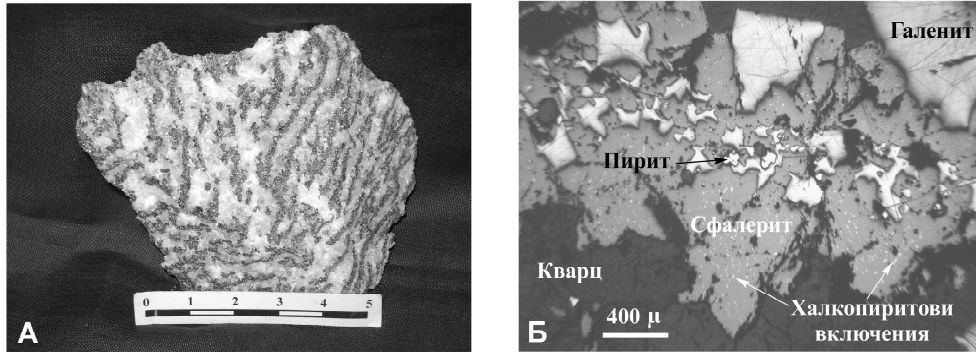
новяват субграфични прораствания между тях. От нерудните минерали доста добре е представен епидотът, който формира светлозелени зърнести или лъчести агрегати и на места тясно асоциира със сулфидите (особено галенит).

IV. Кварц-хематит-хлоритов стадий. Проявен главно в централните части на находището и на по-високите му нива. Предшества се както от напукване, така и от натрошаване на по-рано отложените минерални асциации. Изграден е почти изцяло от плътен неяснокристалинен, обикновено млечнобял кварц (на места зелен) с импрегнации от хематит (много по-рядко спекуларит), хлорит и епидот, с вариращо съотношение на различни слоести силикати. В единични случаи в него се установяват фини впръследи от пирит, в по-малка степен от останалите сулфиди. По-рядко се установява друзовиден кварц, изграден от дългопризматични бистри кристали с дължина обикновено до 1–1,5 cm.

V. Кварц-карбонатен стадий. Характеризира се с преобладаване на карбонатите над кварца. Последният обикновено е плътен и халцедоновиден, а към края на стадия – и във вид на фини иглести кристали. Карбонатите се характеризират с твърде различен състав, морфология и размери. В началото обикновено се образува масивен едрозърнест бял калцит, като в каверни (които достигат до няколко метра в метазалежите) възникват и скаленоедрични кристали с дължина до 1,5 cm и повече. След него се отлагат дребнозърнести карбонати с беззънчав или жълтеникаво-кафеникав цвят и доста смесен състав с доломитов тип структура с различни вариации на магнезий, манган и желязо (от кутнахорит до анкерит и доломит – табл. 2а и 2б; фиг. 5) и изключително разнообразна форма (фиг. 4). Те асоциират с късен дребнозърнест пирит и вюртцит. По-рядко се срещат бистри розови (с по-бледи и по-наситени нюанси) кристали от манганов и магнезиален калцит, кутнахорит и родохрозит или жълтеникаво-кафеникави масивни агрегати от сидерит и олигонит. Накрая се формират ромбоедрични прозрачни кристалчета с милиметрови размери от калцит и доломит с характерни стъпала на растеж (фиг. 6 – В).

ГЕОХИМИЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА НА СУЛФИДНИТЕ МИНЕРАЛИ

Главните рудни минерали в находището са сфалерит и галенит, като в повечето случаи първият слабо преобладава над втория и заедно с кварц оформя агрегати с характерна ивичеста текстура в метазалежите (фиг. 7). За геохимичната характеристика на **сфалерита** са използвани 22 рентгеноспектрални (РСА) и 54 атомно-абсорбционни (ААА) анализа (табл. 4, 5). Установени са 10 елементи-примеси, които образуват следните редове (в скоби са дадени средните съдържания в тегл. %): **Fe** (2,84) > **Mn** (0,43) > **Cd** (0,28) > **Ag** (0,13) > **Sb** (0,10) > **Cu** (0,08) > **Co** (0,06) > **Ni** (0,03) по данни от РСА и **Fe** (4,14) > **Cu** (0,40) > **Mn** (0,37) > **Cd** (0,29) > **Co** (0,006) > **Ag** (0,004) > **Ni** и **Bi** (0,0008) според ААА. Оловото не е включено, т. к. данните за него са предимно полуколичествени, а високите му съдържания му се дължат на онечистване на пробите с галенит. *Желязото* е преобладаващият и най-характерен примес в сфалерита. Съдържанията му се променят в доста широк интервал от 0,38 до 7,50% (по ААА) и от 0,89 до 6,82% (по РСА), но със сравнително ниски коефициенти на вариация: съответно 42 и



Фиг. 7. А – характерна ивичеста текстура на метазалежите, оформена от редуване на кварц и сулфиди (предимно сфалерит – обр. V-90, хор. 1034); Б – състав на сулфидните ивички от (А) в отразена светлина.

Fig. 7. A – typical banded structure of meta-ore from alternated quartz and sulfides (mostly sphalerite – sample V-90, level 1034); Б – the composition of the sulfide bands from (A) under the microscope

Таблица 4
Table 4

Рентгеноспектрални микроанализи на сфалерит (тегл. %)*
Electron microprobe analyses of sphalerite (wt. %)*

№	Хор.	Обр. №	Zn	Fe	Mn	Cd	Cu	Ag	Co	Ni	Sb	S
1	1283	V-36	62,90	2,96	0,34	0,19	–	0,27	–	0,02	–	33,32
2			57,82	6,82	1,40	0,22	–	–	–	–	0,11	33,63
3		V-154	65,72	1,68	0,18	0,13	0,10	0,06	–	–	0,26	31,88
4			65,46	1,47	0,38	0,51	–	0,12	–	–	0,14	31,93
5	1233	№ 363	67,14	1,10	0,11	0,34	0,60	0,31	–	0,02	–	30,38
6	1183	№ 342	62,27	4,81	0,36	0,19	–	–	0,15	–	–	32,22
7	1034	V-18	63,96	2,57	0,45	0,20	–	–	0,05	0,07	0,10	32,59
8		V-22	62,35	3,36	0,69	0,22	–	0,31	0,01	0,06	–	33,00
9		V-906	64,59	2,06	0,26	0,34	–	–	0,02	–	–	32,73
10		V-120	64,28	3,00	0,37	0,27	–	–	–	0,03	–	32,04
11		V-127	64,18	2,40	0,42	0,22	0,06	0,26	–	0,07	0,25	32,14
12		V-1326	65,96	0,89	0,07	0,51	0,10	0,27	0,08	0,08	0,07	31,97
13		V-133	63,71	2,45	0,41	0,54	–	0,04	0,06	0,01	0,02	32,76
14		V-140	63,16	3,35	0,70	0,15	–	0,16	0,15	–	0,11	32,23
15	984	V-5a	62,43	2,85	1,20	–	0,03	–	–	0,01	0,23	33,24
16		№ 123	66,31	1,01	0,40	0,22	0,21	0,14	0,04	–	–	31,67
17	934	№ 310	63,29	3,02	0,44	0,27	–	0,20	0,17	0,03	0,05	32,53
18	884	№ 179	63,16	2,68	0,19	0,41	–	0,03	–	0,13	0,41	32,99
19	784	№ 133	62,42	4,31	0,43	0,27	0,02	–	0,05	0,06	0,19	32,24
20	734	№ 427	62,95	3,60	0,23	0,39	0,31	0,31	0,13	0,02	–	32,07
21			64,61	2,40	0,21	0,17	0,18	0,17	0,16	0,02	0,21	31,87
22	684	№ 449	63,20	3,61	0,29	0,36	0,03	0,11	0,21	0,08	–	32,11
Средно за находището				2,84	0,43	0,28	0,08	0,13	0,06	0,03	0,10	

* Всички анализи са нормирани. Аналитик: Цветослав Илиев

* All analyses are normalized. Analyst: Tzvetoslav Iliev

Таблица 5
Table 5

Элементы-примеси в сфалерит, тегл. % (атомно-абсорбционные анализы – ААА)
Trace elements in sphalerite, wt. % (atomic absorption analyses – AAA)

№	Хор.	Обр. №	Fe	Mn	Cd	Cu	Co ppm	Ni ppm	Ag ppm	Bi ppm	Pb
1	1283	№ 356	4,13	0,42	0,21	1,82	10	10	100	< 20	0,20
2	1233	№ 381	1,14	0,12	0,28	0,02	100	6	60	< 20	0,10
3	1183	№ 13	5,51	0,41	0,30	0,07	15		6,5	< 20	0,07
4		№ 15	3,66	0,13	0,65	0,52	30		10	< 20	0,65
5		№ 18	4,57	0,15	0,20	0,20	15		6,5	< 20	0,20
6		№ 342	3,80	0,37	0,23	1,05	20	10	30	< 20	0,30
7		№ 343	1,26	0,12	0,28	0,04	20	6	30	< 20	0,008
8		№ 345	3,42	0,24	0,25	0,50	100	10	100	30	0,20
9		№ 348	4,54	0,36	0,23	0,96	30	10	30	30	0,50
10	1133	№ 2	4,64	0,20	0,65	0,07	20		6,5	< 20	0,65
11		№ 55	6,30	0,50	0,20	0,07	10		6,5	< 20	0,10
12		№ 61	2,48	0,08	0,20	0,04	10		3	< 20	0,07
13		№ 61a	0,38	0,65	0,65	0,0003	10		< 2	< 20	0,007
14		№ 323	6,18	0,44	0,23	1,05	20	< 5	168	< 20	0,10
15		№ 337-1	0,65	0,06	0,32	0,02	50	6	30	< 20	0,01
16		№ 337-2	2,94	0,41	0,24	0,35	30	10	100	< 20	0,06
17		№ 339	4,82	0,57	0,24	0,58	30	10	30	< 20	0,30
18		№ 340	4,86	0,58	0,23	0,53	50	10	100	< 20	0,30
19		№ 354	2,82	0,22	0,27	0,06	200	10	30	60	0,30
20		№ 379	3,58	0,58	0,25	0,08	50	10	30	< 20	0,01
21		№ 419	2,00	0,21	0,25	1,05	60	6	100	< 20	0,03
22		№ 423	4,70	0,34	0,24	2,30	30	6	100	< 20	0,02
23	1078	№ 57	2,54	0,80	0,20	0,03	10	< 5	6,5	< 20	0,07
24		№ 66	5,47	0,45	0,30	0,07	10	< 5	6,5	< 20	0,07
25		№ 67	2,24	0,70	0,65	0,02	20	< 5	20	< 20	0,003
26		№ 372	3,54	0,33	0,28	0,17	60	6	30		0,03
27		№ 373	3,47	0,21	0,27	0,13	60	6	60		0,60
28		№ 375	3,37	0,21	0,28	0,07	60	6	60		0,30
29		№ 421	1,74	0,15	0,25	0,04	60	6	100		0,01
30	984	№ 241	5,18	0,10	0,24	0,11	102	30	< 2		
31		№ 243	6,94	0,21	0,36	0,08	76	24	< 2		
32	934	№ 310	3,64	0,22	0,35	0,17	50	< 5	63	70	0,10
33	884	№ 75	4,60	0,77	0,30		222	30	21		
34		№ 76	5,83	0,79	0,27		117	10	21		
35		№ 157	7,50	0,60	0,10		100	10	3		
36		№ 159	7,50	1,00	0,30		150	30	2		
37	884	№ 177	7,50	0,60	0,15		100	65	< 2		
38		№ 202	4,28	0,39	0,30		140	15	2		
39		№ 214	6,03	0,80	0,21		84	12	3		
40		№ 316	4,18	0,33	0,35	1,03	30	< 5	63	< 20	1.
41	784	№ 135	4,45	0,52	0,30	0,50	30	< 5	45	50	1.
42		№ 136	5,00	0,48	0,29	0,65	20	< 5	26	< 20	1.
43		№ 137	2,49	0,24	0,29	0,05	20	< 5	7	< 20	1.
44		№ 137a	3,34	0,27	0,27	0,16	20	< 5	42	< 20	0,30
45		№ 138	3,00	0,26	0,32	0,12	5	< 5	14	< 20	1.
46		№ 139	2,93	0,21	0,34	0,07	< 5	< 5	5	< 20	0,70

Таблица 5 (продължение)
Table 5 (continuation)

№	Хор.	Обр. №	Fe	Mn	Cd	Cu	Co ppm	Ni ppm	Ag ppm	Bi ppm	Pb
47		№ 142	4,86	0,28	0,34	0,60	20	< 5	27	< 20	1.
48		№ 144	4,65	0,37	0,29	0,45	50	< 5	55	50	1.
49		№ 297	3,83	0,14	0,34	0,20	157	18	4		0,22
50		№ 299	5,80	0,19	0,31	0,26	142	6	20		
51		№ 300	6,02	0,32	0,13	0,86	71	< 5	28		
52		№ 303	5,58	0,28	0,29	0,46	85	< 5	19		
53		№ 325	6,18	0,57	0,25	0,93	10	< 5	100	< 20	1.
54	684	№ 448	1,34	0,11	0,33	0,008	60	< 5	20	< 20	0,003
Средно за находището			4,14	0,37	0,29	0,40	57	8	36	8	

Аналитици: П. Ботева, Е. Ланджева, Л. Алексиева.

Граница на откриваемост за отделните елементи (в ppm): Cu (1); Mn, Ag, Cd (2); Co, Pb (5); Fe (12).
Забележка: Във всички анализирани проби под границата на откриваемост на метода са съдържанията на Ni (< 5 ppm); Sb, As и Bi (< 20 ppm). Анализите с точка след тях са полуколичествени.

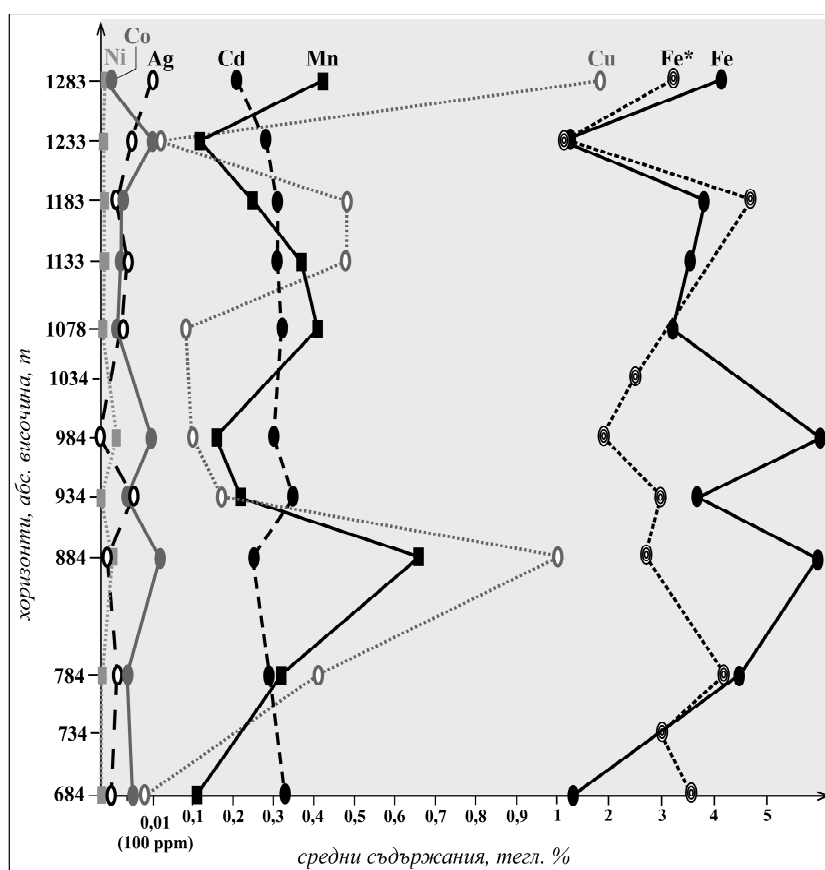
Analysts: P. Boteva, E. Landgeva, L. Aleksieva.

Limit of determination of the method for the elements (ppm): Cu (1); Mn, Ag, Cd (2); Co, Pb (5); Fe (12).
Note: In all samples below limit of determination of the method are Ni (< 5 ppm); Sb, As and Bi (< 20 ppm). The analyses with point are semiquantative.

48%. Включено е предимно изоморфно в структурата на сфалерита, като слабо завишените му стойности в ААА в сравнение с РСА и положителната връзка между Fe и Cu в ААА (табл. 6) предполага, че част от него се дължи и на халкопиритови включения. Разпределението му по хоризонти е доста променливо (фиг. 8) и като цяло не се съгласува с приетата тенденция за увеличаване в дълбочина поради по-високата температура на минерало-образуване (Кольковски и др., 1980; Костов, 1993). Това вероятно е свързано с преобладаване на метазалежите спрямо жилните рудни тела, при което минерало-отлагането в находището се осъществява латерално встрани от рудоконтролиращите разломи по мраморните нива, а не толкова по вертикала.

Манган и кадмий са следващите по важност елементи-примеси в сфалерита. *Манган* се установява във всички проби със съдържания от 0,07 до 1,40% в РСА и от 0,06 до 1,00% в ААА с коефициенти на вариация съответно 74 и 60%. *Кадмий* присъства във всички ААА (от 0,10 до 0,65%) и в 96% от РСА като достига 0,54% с коефициенти на вариация 41 и 50%. Преобладаващата им форма на свързване в сфалерита е изоморфната, макар че биха могли да се очакват и микровключения от собствени Mn фази (напр. алабандин, описан от Стойнова, 1988). Разпределението на манган по хоризонти на находището е незакономерно и в повечето случаи следи тренда на желязото със същата тенденция за слабо намаляване в дълбочина. За разлика от тях разпределението на *кадмий* в дълбочина е сравнително равномерно, което предполага изцяло изоморфното му включване в структурата на сфалерита, т. к. кристалохимичното му сходство с цинка е по-голямо отколкото на желязото и мангана (Иванов, 1966).

Сравнително постоянен елемент-примес в сфалерита е и *среброто*. То е установено в 93% от ААА и в 68% от РСА, като съдържанията му достигат съответно 168 ppm и 0,31% с относително високи коефициенти на вариация от порядъка на 100%. Обикновено присъствието му се свързва с примеси от галенит или Ag-съдържащи минерали, макар че в ограничени количества се приема и изоморфното му включване в сфалерита (Минчева-Стефанова, 1973). Според данните от РСА обаче, олово не е установено. Коефициентите на линейна корелация на Ag и Sb са отрицателни, а на Ag и Cu – положителни (табл. 6),



Фиг. 8. Изменение на средното съдържание на основните елементи-примеси в сфалерит в дълбочина, тегл. % (по данни от ААА в табл. 5).

Забележка: Разпределението на Fe* е по данни от рентгеноспектралните микроанализи

Fig. 8. Variation of the average content of principal trace elements in sphalerite in depth, wt. % (according to atomic absorption analyses in Table 5).

Note: The distribution of Fe* is according to electron microprobe analyses

Таблица 6
Table 6

Коефициенти на линейна корелация на елементите-примеси в сфалерит
(по данни от ААА, а в скоби – по данни от рентгеноспектралните микроанализи)
Coefficients of linear correlation of trace elements in sphalerite (according atomic
absorption and in brackets – according electron microprobe analyses)

Елементи	Mn	Cd	Cu	Ag	Co	Ni	Sb	Pb
Fe	0,43 (0,62)	-0,33 (-0,28)	0,33 (-0,38)	-0,11 (-0,33)	0,21 (0,20)	0,41 (-0,06)	(-0,04)	0,28
Mn		-0,08 (-0,48)	0,20 (-0,36)	-0,09 (-0,31)	0,12 (-0,20)	0,26 (-0,28)	(0,08)	-0,21
Cd			-0,26 (0,10)	-0,21 (0,16)	-0,14 (0,04)	-0,25 (0,27)	(-0,19)	0,24
Cu				0,56 (0,52)	-0,16 (-0,01)	-0,04 (-0,14)	(-0,18)	0,03
Ag					-0,16 (0,12)	-0,28 (0,11)	(-0,26)	-0,17
Co						0,54 (0,01)	(-0,27)	-0,0002
Ni							(0,38)	0,14

което предполага еднаквата им форма на свързване: изоморфна или във вид на микропримеси от сребърни и/или Ag-съдържащи медни минерални фази (които според микроскопските наблюдения са доста редки). Същевременно постоянните стойности на Ag в ААА при съдържания на Sb, Bi и As под границата на откриваемост на метода (< 20 ppm), както и доста равномерното му разпределение в дълбочина, предполагат, че възможностите за изоморфното му включване в решетката на сфалерита не са толкова „ограничени“, колкото се смята и е твърде вероятна комбинацията на Ag с 1-но или 3-валентен метал в схемите му на изоморфизъм за компенсация на зарядите им с Zn (напр. с Cu или Sb от типа на $2Zn^{2+} \Leftarrow Ag^+Sb^{3+}$ или $Zn^{2+} \Leftarrow Ag^+Cu^+$).

Кобалтът и *никелът* също са характерни примеси в сфалерита от находището (табл. 4, 5), въпреки че коефициентите им на вариация са доста по-високи: съответно 90–110 и 130–140%. Съдържанието на никел почти не се променя в дълбочина по хоризонти (фиг. 8), докато разпределението на кобалта е малко по-неравномерно и съвпада с тренда на желязото. Коефициентите на линейна корелация на Co и Fe са слабо положителни (около 0,20), докато на Ni и Fe е положителен само според ААА (0,41), което би могло да се обясни с микропримеси от пирит. По-вероятно е обаче, че в повечето случаи и двата елемента заместват желязото, което влиза изоморфно в структурата на сфалерита, още повече, че кобалтът по принцип се счита за типоморфен във високо- и средно-температурните сфалерити (Минчева-Стефанова, 1973). Съдържанията на *мед* и *антимон* в сфалерита обикновено се свързват с микропримеси от галенит и халкопирит. Преобладаващото им „механично включване“, включително и във вид на собствени фази, се потвърждава от твърде неравномерното им разпределение в дълбочина и високите коефициенти на вариация (над 100%). Същевременно те са определени в повечето от PCA (при липса на оло-

во), като корелацията помежду им и с желязото е отрицателна (табл. 6). Освен това не винаги най-богатите на Fe сфалерити са и с най-високите съдържания на Cu и Sb (дори в някои случаи това е обратно → напр. в № 2, 6 и 10 от табл. 4), което предполага, че известна част от тях би могла да включва изоморфно: самостоятелно или в комбинация със сребро.

С малки изключения **галенитът** е втори по разпространение руден минерал след сфалерита. Въз основа на 70 атомно-абсорбционни анализа (AAA – табл. 7) в него са установени 11 елемента-примеси, които образуват следния ред (в ско-

Таблица 7
Table 7

Елементи-примеси в галенит, ppm (атомно-абсорбционни анализи – AAA)
Trace elements in galena, ppm (atomic absorption analyses – AAA)

№	Хор.	Обр. №	Ag	Sb	Bi	Cd	Mn	Cu	Fe	Zn	Ni
1	1283	V-36	357	91	< 20	17	17	99	252	17	9
2		№ 358	139	25	< 20	80	200	350	3000	10000	10
3		№ 356	196	35	< 20	350	200	140	1000	4500	< 5
4	1233	№ 381	460	< 20	221	60	60	35	50	150	< 5
5		№ 368	234	84	120	70	100	25	100	2500	< 5
6		№ 363	62	43	< 20	100	60	150	100	4000	< 5
7		№ 175	260	< 20	< 20			3		1000	
8		№ 34	310	190	50						
9		№ 33	170	120	< 20						
10	1183	№ 348	260	50	20	80	100	350	1000	8000	10
11		№ 345	167	30	< 20	100	10	80	200	4000	< 5
12		№ 343	420	218	< 20	80	30	80	100	80	< 5
13		№ 342	211	30	< 20	70	2000	90	1000	4500	< 5
14	1133	№ 423	310	< 20	< 20	80	10	50	60	10000	< 5
15		№ 354	1340	< 20	1887	80	60	6	10	1500	< 5
16		№ 176	260	140	< 20			100			
17	1078	№ 422	666	< 20	866	80	60	10	100	1500	< 5
18		№ 378	415	< 20	482	70	100	3	100	1400	< 5
19		№ 377	518	< 20	637	60	100	40	100	2500	< 5
20		№ 375	25	< 20	744	80	100	10	300	4500	< 5
21		№ 373	300	< 20	218	60	80	3	100	1800	< 5
22		№ 351	92	25	< 20	150	200	100	1000	7000	20
23	1034	V-29	160	99	< 20	28	45	15	49	164	6
24		V-27	183	156	< 20	29	70	42	199	1417	12
25		V-11	119	130	< 20	23	104	122	99	373	18
26	984	№ 251	482	180	172	54	57	38	376	2500	
27		№ 243	465	189	154	51	39	40	389	2560	
28		№ 230	754	258	< 20	30	21	124	700	2600	
29		№ 123	565	200	< 20						
30		№ 122	562	200	< 20						
31	934	№ 311	388	130	310	50	100	30	30	10000	
32		№ 310	1388	50	2250	50	300	150	50	10000	< 5
33		№ 278	355	150	177	43	34	24	779	635	
34		№ 132	655	50	700	40	300	50	20	320	< 5
35	884	№ 316	427	50	380	40	1000	50	500	10000	< 5
36		№ 202	600	200	177	54	40	38	446	2600	
37		№ 1296	2570	< 20	4250	60	70	50	20	10000	< 5

Таблица 7 (продължение)
Table 7 (continuation)

№	Хор.	Обр. №	Ag	Sb	Bi	Cd	Mn	Cu	Fe	Zn	Ni
38	834	№ 214	550	195	171	52	38	38	399	2620	
39		№ 204	450	187	156	53	38	38	294	2500	
40		№ 128	985	50	960	50	100	50	10	150	< 5
41	834	№ 114	450	60	940	49	1000	100	1000	1400	< 5
42	784	№ 325	223	150	< 20	40	700	70	70	10000	
43		№ 322	262	150	< 20	70	300	100	100	10000	
44		№ 321	875	530	< 20	60	500	600	50	2900	
45		№ 319	415	70	< 20	70	100	50	50	870	
46		№ 303	333	134	216	50	30	28	706	7000	
47		№ 300	240	105	322	54	60	16	629	2880	
48		№ 299	405	165	181	53	40	37	545	4970	
49		№ 298	305	125	227	55	23	21	262	1730	
50		№ 297	400	165	100	64	35	31	779	3600	
51		№ 296	380	152	175	46	30	21	689	615	
52		№ 141	878	50	1120	50	100	50	20	300	
53		№ 140	2560	30	4750	70	50	50	20	850	
54		№ 139a	583	480	< 20	40	300	30	70	10000	
55		№ 139б	610	520	< 20	70	30	100	20	170	
56		№ 137	380	200	< 20	50	70	50	10	50	
57		№ 136	30	50	50	70	1000	70	30	10000	
58		№ 135	3800	30	7820	40	30	50	30	500	
59		№ 126	2065	50	3200	50	70	50	10	120	
60		№ 125	275	50	30	70	200	50	20	750	
61	734	№ 436	218	< 20	< 20	100	30	100	60	3000	< 5
62		№ 435	443	113	112	100	10	100	30	2000	< 5
63		№ 432	444	< 20	506	100	100	60	60	1000	< 5
64		№ 427	772	< 20	1035	100	100	30	100	800	< 5
65		№ 425	258	< 20	229	100	10	20	60	3000	< 5
66	684	№ 452	372	137	51	60	10	10	10	300	< 5
67		№ 449	8950	< 20	14310	60	100	10	10	100	< 5
68		№ 445	416	171	< 20	60	10	60	30	200	< 5
69		№ 440	197	70	25	60	100	30	60	1500	< 5
70		№ 439	639	< 20	814	100	100	10	60	1000	< 5
Средно за находището			672	105	733	68	173	70			2

Аналитици: П. Ботева, Е. Ланджева.

Граница на откриваемост за отделните елементи (в ppm): Cu (1); Ag, Cd, Mn, Fe и Zn (2); Ni и Co (5); Sb и Bi (20).

Забележка: В 3 проби е установен Co (в ppm): № 2 (10), № 10 (10) и № 22 (20).

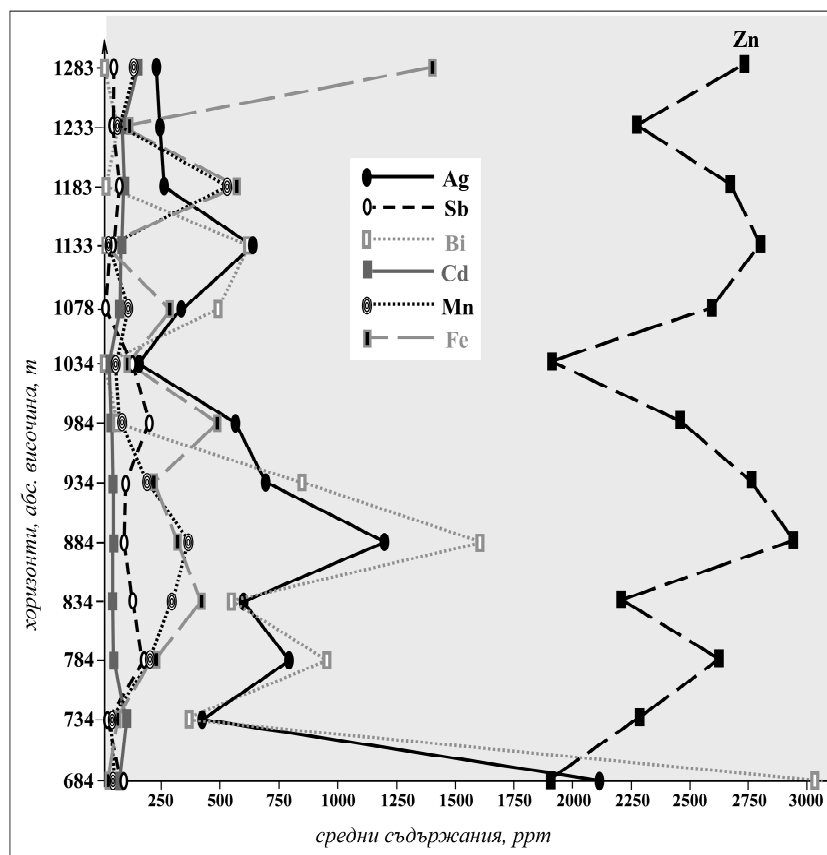
Analysts: P. Boteva, E. Landgeva.

Limit of determination of the method for the elements (ppm): Cu (1); Ag, Cd, Mn, Fe and Zn (2); Ni and Co (5); Sb and Bi (20).

Note: In 3 samples is determined Co (ppm): № 2 (10), № 10 (10) and № 22 (20).

би са дадени средните съдържания в ppm): **Bi (733) > Ag (672) > Mn (173) > Sb (105) > Cu (70) > Cd (68) > Ni (2) > Co (1)**. Най-важни и специфични за него са *среброто, бисмутът и антимонът*, въпреки че коефициентите им на вариация са доста високи: съответно 176, 108 и 283%. Сребро е установено във всич-

ки проби със съдържания от 25 до 8950 ppm, докато антимонът и бисмутът в 77 и 61% от ААА, като стойностите им достигат съответно 530 и 14310 ppm. Разпределението на Ag и Bi в дълбочина е доста сходно, но сравнително неравномерно, с тенденция за повишаване в дълбочина (фиг. 9). За разлика от тях съдържанието на Sb сравнително слабо варира по хоризонти, а трендът му на разпределение в повечето случаи е обратен на предходните. Тези закономерности се потвърждават и от коефициентите на линейна корелация (табл. 8):



Фиг. 9. Изменение на средното съдържание на основните елементи-примеси в галенит в дълбочина, ppm (по данни от ААА в табл. 7).

Забележка: Разпределението на Zn в дълбочина е дадено извън мащаба, поради доста по-високите му съдържания в сравнение с останалите елементи

Fig. 9. Variation of the average content of principal trace elements in galena in depth, ppm (according to atomic absorption analyses in Table 7).

Note: The distribution of Zn in depth is not in scale because of its too high content in comparison with other elements

Таблица 8
Table 8

Коефициенти на линейна корелация на елементите-примеси в галенит
(по данни от ААА – табл. 7)
Coefficients of linear correlation of trace elements in galena (according AAA – table 7)

Елементи	Sb	Bi	Sb+Bi	Cd	Mn	Cu	Zn	Fe	Ni	Co
Ag	-0,14	0,98	0,99	-0,10	-0,09	-0,08	-0,15	-0,19	-0,16	-0,11
Sb		-0,25	-0,20	-0,24	-0,03	0,34	0,01	-0,05	0,26	-0,08
Bi			1,00	-0,08	-0,07	-0,13	-0,13	-0,18	-0,16	-0,10
Sb+Bi				-0,09	-0,08	-0,11	-0,13	-0,18	-0,15	-0,10
Cd					-0,02	0,13	0,10	0,20	-0,09	0,20
Mn						0,18	0,33	0,21	-0,09	-0,01
Cu							0,25	0,38	0,43	0,54
Zn								0,30	0,13	0,41
Fe									0,39	0,61
Ni										0,69

отрицателни на Sb със Ag и Bi и силно положителни между Ag и Bi (което предполага еднаквата им форма на свързване в галенита → изоморфна и/или като самостоятелни Ag-Bi минерални фази). Според баланса на атомните количества (табл. 9) в над 30% от анализите съотношенията между Ag, Sb и Bi са близки до стехиометричните, почти без излишък на сребро, което насочва към изоморфното им включване в структурата. Пробите, в които среброто силно доминира над антимона и бисмута, са сравнително малко и са характерни само за най-горните нива (напр. хоризонт 1183), което би могло да се дължи на микровключения от сребърни минерали. При съотношение Ag : (Sb и/или Bi) ~ 1 : 1 освен еднаква схема на изоморфизъм, може се предположи и наличие на *миаргурит* AgSbS₂ и/или *матилдит* AgBiS₂ или *фрайеслебенит* AgPbSbS₃ и *диафорит* Ag₃Pb₂Sb₃S₈.

Възможно е и присъствието на други минерални фази, като:

- *пираргурит* Ag₃SbS₃ (при съотношение Ag : Sb ~ 3 : 1);
- *стефанит* Ag₅SbS₂ (с Ag : Sb ~ 5 : 1);
- *антимонбилдингслейит* Ag₇SbS₆ (с Ag : Sb ~ 7 : 1);
- *полибазит* Ag₁₆Sb₂S₁₁ (с Ag : Sb ~ 8 : 1);

Въз основа на всички тези данни е логично да се предположи предимно изоморфното включване на Ag, Sb и Bi в галенита, най-често от типа на $2Pb^{2+} \Leftarrow Ag^+Bi^{3+}$ (Годовиков, 1975, 1983; Bethke, Barton, 1971). Според цитираните автори среброносните галенити се отличават с повишени съдържания на бисмут, което се потвърждава и от настоящото изследване. При липса или недостиг на бисмут са възможни и други схеми на изоморфизъм, като: $Pb^{2+} \Leftarrow 2Ag^+$ и $2Pb^{2+} \Leftarrow Ag^+Sb^{3+}$ (Годовиков, 1975, 1983). По-малка част от среброто в галенита се дължи на микровключения от сребърни и Ag-съдържащи минерални фази с Bi и/или Sb. Сравнено с други, сходни по генезис находища в Централните и Източните Родопи, както и Лъкинското рудно поле като цяло (табл. 10), Говедарника показва голямо сходство в съдържанията на среброто и бисмута с Маданските находища, но при доста по-ниски средни съдържания на антимон. Стойностите на антимона са по-близки до тези от Давидков-

Таблица 9
Table 9

Баланс на атомните количества на сребро, антимон и бисмут в галенит
(по данни от ААА – табл. 7)
Balance of silver, antimony and bismuth atomic quantities in galena
(according ААА – table 7)

№	Хор.	Обр. №	Атомни количества × 100 000			Ag : Sb	Ag : Bi	Ag : (Sb + Bi)	Излишък
			Ag	Sb	Bi				
1	1283	V-36	33	8	–	4,1 : 1		4,1 : 1	3,1 Ag
2		№ 358	13	2	–	6,5 : 1		6,5 : 1	5,5 Ag
3		№ 356	18	3	–	6 : 1		6 : 1	5 Ag
4	1233	№ 381	43	–	11		3,9 : 1	3,9 : 1	2,9 Ag
5		№ 368	22	7	6	3,1 : 1	3,6 : 1	1,7 : 1	0,7 Ag
6		№ 363	6	4	–	1,4 : 1		1,4 : 1	0,4 Ag
7		№ 175	24	–	–				
8		№ 34	29	16	2	1,8 : 1	14,5 : 1	1,6 : 1	0,6 Ag
9		№ 33	16	10	–	1,6 : 1		1,6 : 1	0,6 Ag
10	1183	№ 348	24	4	1	6 : 1	24 : 1	4,8 : 1	3,8 Ag
11		№ 345	15	2	–	7,5 : 1		7,5 : 1	6,5 Ag
12		№ 343	39	18	–	2,2 : 1		2,2 : 1	1,1 Ag
13		№ 342	20	2	–	10 : 1		10 : 1	9 Ag
14	1133	№ 423	29	–	–				
15		№ 354	124	–	90		1,4 : 1	1,4 : 1	0,4 Ag
16		№ 176	24	11	–	2,2 : 1		2,2 : 1	1,1 Ag
17	1078	№ 422	62	–	41		1,5 : 1	1,5 : 1	0,5 Ag
18		№ 378	38	–	23		1,7 : 1	1,7 : 1	0,7 Ag
19		№ 377	48	–	30		1,6 : 1	1,6 : 1	0,6 Ag
20		№ 375	2	–	36		0,05 : 1	0,05 : 1	
21		№ 373	28	–	10		2,8 : 1	2,8 : 1	1,8 Ag
22		№ 351	9	2	–	4,5 : 1		4,5 : 1	3,5 Ag
23	1034	V-29	15	8	–	1,9 : 1		1,9 : 1	0,9 Ag
24		V-27	17	13	–	1,3 : 1		1,3 : 1	0,3 Ag
25		V-11	11	11	–	1 : 1		1 : 1	0
26	984	№ 251	45	15	8	3 : 1	5,6 : 1	1,9 : 1	0,9 Ag
27		№ 243	43	16	7	2,7 : 1	6,1 : 1	1,9 : 1	0,9 Ag
28		№ 230	70	21	–	3,3 : 1		3,3 : 1	2,3 Ag
29		№ 123	52	16	–	3,3 : 1		3,3 : 1	2,3 Ag
30		№ 122	52	16	–	3,3 : 1		3,3 : 1	2,3 Ag
31	934	№ 311	36	11	15	3,3 : 1	2,4 : 1	1,4 : 1	0,4 Ag
32		№ 310	129	4	108	32,3 : 1	1,2 : 1	1,1 : 1	0,1 Ag
33		№ 278	33	12	8	2,7 : 1	4,1 : 1	1,7 : 1	0,7 Ag
34		№ 132	61	4	33	15,3 : 1	1,9 : 1	1,7 : 1	0,7 Ag
35	884	№ 316	40	4	18	10 : 1	2,2 : 1	1,8 : 1	0,8 Ag
36		№ 202	56	16	8	3,5 : 1	7 : 1	2,3 : 1	1,3 Ag
37		№ 129	238	–	203		1,2 : 1	1,2 : 1	0,2 Ag
38	834	№ 214	51	16	8	3,2 : 1	6,4 : 1	2,1 : 1	1,1 Ag
39		№ 204	42	15	7	2,8 : 1	6 : 1	1,9 : 1	0,9 Ag
40	834	№ 128	91	4	46	22,8 : 1	2 : 1	1,8 : 1	0,8 Ag
41		№ 114	42	5	45	8,4 : 1	0,9 : 1	0,8 : 1	
42	784	№ 325	21	12	–	1,7 : 1		1,7 : 1	0,7 Ag
43		№ 322	24	12	–	2 : 1		2 : 1	1 Ag
44		№ 321	81	44	–	1,8 : 1		1,8 : 1	0,8 Ag
45		№ 319	38	6	–	6,3 : 1		6,3 : 1	5,3 Ag
46		№ 303	31	11	10	2,8 : 1	3,1 : 1	1,5 : 1	0,5 Ag

Таблица 9 (продължение)
Table 9 (continuation)

№	Хор.	Обр. №	Атомни количества × 100 000			Ag : Sb	Ag : Bi	Ag : (Sb + Bi)	Излишък
			Ag	Sb	Bi				
47		№ 300	22	9	15	2,4 : 1	1,5 : 1	0,9 : 1	
48		№ 299	38	14	9	2,7 : 1	4,2 : 1	1,7 : 1	0,7 Ag
49		№ 298	28	10	11	2,8 : 1	2,5 : 1	1,3 : 1	0,3 Ag
50		№ 297	37	14	5	2,6 : 1	7,4 : 1	1,9 : 1	0,9 Ag
51		№ 296	35	12	8	2,9 : 1	4,4 : 1	1,7 : 1	0,7 Ag
52		№ 141	81	4	54	20,2 : 1	1,5 : 1	1,4 : 1	0,4 Ag
53		№ 140	237	2	227	118,5 : 1	1 : 1	1 : 1	0
54		№ 139a	54	39	5	1,4 : 1	10,8 : 1	1,2 : 1	0,2 Ag
55		№ 139b	57	43	–	1,3 : 1		1,3 : 1	0,3 Ag
56		№ 137	35	16	–	2,2 : 1		2,2 : 1	1,2 Ag
57		№ 136	3	4	2	0,8 : 1	1,5 : 1	0,5 : 1	
58		№ 135	352	2	374	176 : 1	0,9 : 1	0,9 : 1	
59		№ 126	191	4	153	47,8 : 1	1,2 : 1	1,2 : 1	0,2 Ag
60		№ 125	25	4	1	6,2 : 1	25 : 1	5 : 1	4 Ag
61	734	№ 436	20	–	–				
62		№ 435	41	9	5	4,5 : 1	8,2 : 1	2,9 : 1	1,9 Ag
63		№ 432	41	–	24		1,7 : 1	1,7 : 1	0,7 Ag
64		№ 427	72	–	50		1,4 : 1	1,4 : 1	0,4 Ag
65		№ 425	24	–	11		2,2 : 1	2,2 : 1	1,1 Ag
66	684	№ 452	34	11	2	3,1 : 1	17 : 1	2,6 : 1	1,6 Ag
67		№ 449	829	–	685		1,2 : 1	1,2 : 1	0,2 Ag
68		№ 445	39	14	–	2,8 : 1		2,8 : 1	1,8 Ag
69		№ 440	18	6	1	3 : 1	18 : 1	2,6 : 1	1,6 Ag
70		№ 439	59	–	39		1,5 : 1	1,5 : 1	0,5 Ag

Забележка: Съдържанията на елементите под границата на откриваемост на атомно-абсорбционния анализ се приемат за 0.

Note: The content of elements under the limit of determination of atomic absorption analysis are considered zero.

ското рудно поле, което обаче се характеризира с много ниски съдържания на бисмут. Най-големи са различията с Източнородопските (Au)-Pb-Zn-полиметални находища от типа на Спахиевското рудно поле, за които са присъщи по-ниски съдържания на елементите-примеси (особено на Bi) в галенита. Може би донякъде това се дължи на ерозионния срез, но по-скоро отразява различните условия на минералообразуване на Централнородопския и Източнородопския тип находища, включително и като среда на отлагане (метазалежите в мраморните нива на Говедарника и Горанска падина, както и в някои от находищата в Маданското рудно поле), които водят до промяна на състава им от Pb-Zn ± Cu до Au-полиметални епитермални от типа на Чала в Спахиевското рудно поле.

Обикновено *кадмий* и *манган* не се приемат за типични примеси в галенит. Същевременно те са установени във всички анализирани проби със съдържания съответно от 17 до 350 ppm и от 10 до 2000 ppm с коефициенти на вариация 63 и 186%. Съдържанието на *кадмий* е по-устойчиво и почти не се промен

ня в дълбочина. Трендът му не следва този на цинка, максималните им стойности в анализите не съвпадат, а коефициентът на линейна корелация между тях е слабо положителен (0,10), което насочва към преобладаващото му изоморфно включване в галенита (подтвърждавайки тезата на Ескенази и др., 1974). За разлика от Cd разпределението на манган по хоризонти е доста неравномерно. Трендът му като цяло е сходен с този на цинка, а коефициентът на линейна корелация помежду им е положителен (докато между Mn и Cd е отрицателен). Това предполага, че значителна част от Mn се дължи на примеси от сфалерит, без да се отхвърля и изоморфното му включване в структурата

Таблица 10
Table 10

Съдържание на Ag, Sb и Bi в галенита (в ppm) от находищата в Лъкинското рудно поле и някои други рудни полета в Централни и Източни Родопи
Content of Ag, Sb and Bi in galena (ppm) from Laki ore field deposits and some other ore fields in Central and Eastern Rhodopes

Атомно-абсорбционни анализи		Ag	Sb	Bi
Говедарника	Брой проби	70	70	70
	R	25 ÷ 8950	0 ÷ 530	0 ÷ 14310
	\bar{x}	672	105	733
Горанска падина	Брой проби	60	60	60
	R	175 ÷ 2098	45 ÷ 600	0 ÷ 3350
	\bar{x}	624	221	390
Четрока	Брой проби	64	64	64
	R	58 ÷ 849	22 ÷ 400	0 ÷ 55
	\bar{x}	302	126	9
Кенан дере	Брой проби	33	33	33
	R	195 ÷ 6370	49 ÷ 380	0 ÷ 11200
	\bar{x}	961	148	1215
Лъкинско рудно поле	Брой проби	228	228	228
	R	25 ÷ 8950	0 ÷ 750	0 ÷ 14310
	\bar{x}	621	150	554
Маданско рудно поле	Брой проби	539	539	539
	\bar{x}	667	665	585
Давидковско рудно поле	Брой проби	69	69	69
	\bar{x}	435	93	2
Спахиевско рудно поле	Брой проби	66	65	32
	R	41 ÷ 300	0 ÷ 90	0 ÷ 50
	\bar{x}	150	29	14

Забележка: Данните за находищата в Лъкинското рудно поле са взети от отчетите по проектите № 18/2006 и №210/2008 г.; от Маданско и Давидковско рудни полета са по Кольковски и др. (1993); от Спахиевско рудно поле – от дисертацията на Вангелова (2000). С „R“ е означен размахът в съдържанията на елементите, а с \bar{x} – средното им съдържание.

Note: The data from Laki ore field deposits are according projects №18/2006 and №210/2008 report results; from Madan and Davidkovo ore fields are according Kolkovski et al (1993); from Spahievo ore field are according Vangelova's PhD work (2000). With “R” is marked the range of element contents and with \bar{x} – their mean content.

на галенита (което обаче е по-ограничено в сравнение с това на кадмия). Присъствието на *цинк, мед, желязо, никел* и *кобалт* най-вероятно се обуславя от микропримеси от сфалерит, халкопирит и пирит, с които галенитът е в тясна асоциация. Това се потвърждава и от положителните линейни корелации между тях.

Пиритът е третият по разпространение сулфиден минерал в находището. Геохимичната му характеристика е направена въз основа на 18 рентгеноспектрални (РСА) и 15 атомно-абсорбционни (ААА) анализа (табл. 11, 12). Установени са 11 елемента-примеси, които образуват следния ред по данни от РСА (в скоби са дадени средните съдържания в тегл. %): **Zn (0,48) > Co (0,37) > Ag (0,24) > As (0,21) > Cu (0,11) > Ni и Se (0,10) > Mn (0,09) > Cd (0,07) > Sb (0,05)**, а според ААА (в ppm): **Cu (987) > As (201) > Mn (59) > Co (43) > Cd (35) > Ni (19) > Ag (13)**. Оловото и цинкът не са включени в реда по ААА, т. к. съдържанието им се дължи на замърсяване на пробите с галенит и сфалерит. Специфични за пирита са примесите от *кобалт, никел, арсен* и *селен*, които се включват предимно изоморфно в структурата му. *Никел* и *кобалт* са установени в

Таблица 11
Table 11

Рентгеноспектрални микроанализи на пирит (тегл. %)*
Electron microprobe analyses of pyrite (wt. %)*

№	Хор.	Обр. №	Fe	Co	Ni	Ag	Zn	Cu	Mn	Cd	As	Sb	Se	S
1	1283	V-36	46,04	–	0,07	0,15	0,44	0,11	–	0,17	–	–	0,13	52,85
2		V-154	46,65	0,33	0,03	0,27	–	–	–	0,12	0,22	–	0,27	52,10
3	1233	№ 363	47,22	0,44	–	0,03	0,25	–	0,03	–	0,01	–	0,17	51,84
4	1183	№ 342	46,68	0,26	–	0,34	0,06	–	0,02	0,07	–	–	0,14	52,43
5	1034	V-18	46,12	–	0,21	0,13	0,25	–	0,04	–	0,03	0,04	0,28	52,70
6		V-906	45,15	0,38	0,08	0,54	0,38	–	0,13	0,23	–	–	–	53,09
7		V-120	46,25	–	0,18	0,27	0,73	0,07	0,14	–	0,12	–	–	52,24
8		V-127	42,64	3,16	0,14	0,29	–	–	–	0,20	0,48	0,03	0,11	52,96
9		V-133	45,61	–	0,08	0,25	0,20	0,16	0,18	0,03	–	0,08	0,10	53,33
10		V-140	46,64	0,34	0,02	0,09	–	–	0,39	–	–	0,04	0,01	52,46
11	984	V-5a	45,87	–	0,27	0,33	0,02	0,14	0,06	0,19	0,69	0,25	–	52,44
12		№ 123	46,72	0,30	0,10	–	0,17	–	0,03	–	0,26	–	–	52,42
13	934	№ 310	44,48	0,06	0,09	0,24	1,06	0,66	0,12	–	1,57	–	0,54	51,18
14			41,63	0,26	0,12	0,26	3,65	0,64	0,12	0,06	0,31	0,26	–	52,67
15	884	№ 179	45,06	0,25	0,02	0,15	0,48	0,03	0,12	0,18	0,01	0,20	–	53,50
16	784	№ 133	46,46	0,30	0,08	0,36	0,32	–	0,03	0,05	–	–	–	52,39
17	734	№ 427	46,51	0,22	0,25	0,19	0,14	0,06	0,13	–	0,03	–	–	52,46
18	684	№ 449	46,15	0,29	0,14	0,40	0,41	0,08	–	–	–	–	–	52,53
Средно за находището			0,37	0,10	0,24	0,48	0,11	0,09	0,07	0,21	0,05	0,10		

* Всички анализи са нормирани. Аналитик: Цветослав Илиев.
Забележка: Не са установени Au и Te (< 0,0n%).

* All analyses are normalized. Analyst: Tzvetoslav Iliev.
Note: Au and Te are not determined (< 0,0n%).

Таблица 12
Table 12

Елементи-примеси в пирит, ppm (атомно-абсорбционни анализи – ААА)
Trace elements in pyrite, ppm (atomic absorption analyses – ААА)

№	Хор.	Обр. №	Co	Ni	Mn	Ag	Cu	Pb	Zn	Cd	As
1	1034	V-14	56	< 5	84	76	106	732	331	< 2	60
2		№ 103	53	60	23	6	40	7400	2800	6	100
3		№ 103a	32	10	14	10	50	3520	1520	3	100
4		№ 98	18	120	20	10	50	7100	200	8	200
5	984	№ 112	26	10	120	10	12	2800	5930	28	600
6		№ 111	41	10	12	10	100	8500	1300	4	100
7		№ 111a	10	10	136	10	205	7500	6200	36	100
8		№ 46	239	60	4	5	20	700	150	2	200
9	934	№ 318	10	< 5	140	21	14000	10000	9100	90	318
10		№ 15	< 5	< 5	110	3	100	7000	7700	300	150
11	834	№ 279	16	< 5	92	6	11	33	3500	17	120
12		№ 257	50	< 5	25	7	8	106	2500	7	120
13		№ 248	22	< 5	17	4	44	34	2900	10	420
14	784	№ 288	43	6	67	5	50	31	3080	12	200
15		№ 285	35	2	15	6	14	30	1700	6	230
Средно за находището			43	19	59	13	987			35	201

Аналитици: П. Ботева, Е. Ланджева.

Граница на откриваемост за отделните елементи (в ppm): Cu (1); Ag, Mn и Cd (2); Co, Ni, Zn и Pb (5); As (20).

Забележка: Във всички анализирани проби под границата на откриваемост на метода са съдържанията на Sb и Bi (< 20 ppm). Анализите с точка след тях са полуколичествени.

Analysts: P. Boteva, E. Landgeva.

Limit of determination of the method for the elements (ppm): Cu (1); Ag, Mn and Cd (2); Co, Ni, Zn and Pb (5); As (20).

Note: In all samples below limit of determination of the method are Sb and Bi (< 20 ppm). The analyses with point are semiquantative.

над 70% от РСА с коефициенти на вариация 80 и 192%, като съдържанията им достигат съответно 0,27 и 3,16%. Разпределението им по хоризонти е доста неравномерно със слаба тенденция за намаляване в дълбочина, което не съвпада с общоприетата вертикална геохимична зоналност и вероятно се обуславя от карбонатната вместваща среда. Малка част от Co вероятно е включена в пирита и във вид на собствени минерални фази (особено в „ураганната проба“ № 8). Арсен и селен се срещат по-рядко: съответно в 61 и 50% от РСА с много високи коефициенти на вариация (186 и 150%) и стойности до 1,57 и 0,54%. Същевременно арсен е установен във всички ААА със сравнително устойчиви съдържания (табл. 12). Това предполага неравномерното (зонално или секториално) разпределение при изоморфното му влизане в структурата на пирита (което затруднява идентифицирането му при точковите анализи) или наличие на As-съдържащи фази (онечистващи пробите). Същевременно разпределението и на арсена, и на селена по хоризонти е доста неравномерно, с тенденция за

понижаване в дълбочина и в известна степен се съгласува с това на медта. Като се имат предвид и силно положителните коефициенти на линейна корелация между тях, може да се предполага наличие на микровключения от Cu-As±Se минерални фази.

Присъствието на *сребро* най-често се обяснява с микропримеси от галенит, но според получените резултати то е един от най-характерните примеси в пирита, при това с най-високи средни съдържания и най-нисък коефициент на вариация (58%) в сравнение с останалите редки елементи, въпреки изключително неравномерното му разпределение в дълбочина. Коефициентът му на линейна корелация е положителен само с Cd (според PCA), Mn (според AAA), както и с Ni и Co. Връзка с олово не се установява, т. к. то липсва в PCA, а коефициентът на линейна корелация между Pb и Ag в AAA е отрицателен. Следователно, голяма част от Ag влиза изоморфно в структурата на пирита, макар че директното заместване на желязото е трудно осъществимо. Затова въпреки слабите връзки на Ag с As, Sb и Cu не може да се отхвърля съвместното им участие в схеми на изоморфизъм от типа на $2\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Ag}^+\text{As}^3$ или $\text{Fe}^{2+} \leftarrow \text{Ag}^+\text{Cu}^+$ или присъствието на микровключения от Ag-As, Ag-Cu или Ag-As-Cu минерални фази. По-неясно е положението на *мангана* и *кадмия*, които обикновено се свързват с микропримеси от сфалерит. Действително в AAA връзката между тях и цинка, както и помежду им, е доста силна (табл. 13), но в PCA слаба корелация се установява само между Mn и Zn, докато за Cd и Zn такава липсва. По този начин те би трябвало да се отнесат към групата елементи с възможности за ограничен изоморфизъм в структурата на пирита. Още повече, че се

Таблица 13
Table 13

Коефициенти на линейна корелация на елементите-примеси в сфалерит (по данни от AAA, а в скоби – по данни от рентгеноспектралните микроанализи)

Coefficients of linear correlation of trace elements in sphalerite (according atomic absorption and in brackets – according electron microprobe analyses)

Елементи	Ni	Ag	Zn	Cu	Mn	Cd	As	Sb	Se	Pb
Co	0,32 (-0,01)	0,0004 (0,10)	-0,49 (-0,14)	-0,17 (-0,19)	-0,44 (-0,21)	-0,30 (0,37)	-0,09 (0,10)	(-0,10)	(-0,03)	-0,32
Ni		-0,15 (0,16)	-0,43 (0,04)	-0,16 (0,11)	-0,40 (-0,10)	-0,22 (-0,05)	-0,08 (0,20)	(0,23)	(-0,17)	0,27
Ag			-0,19 (0,07)	0,13 (0,06)	0,23 (-0,15)	-0,14 (0,44)	-0,22 (0,04)	(0,02)	(-0,15)	-0,07
Zn				0,59 (0,79)	0,82 (0,10)	0,66 (-0,10)	0,35 (0,21)	(0,51)	(-0,03)	0,46
Cu					0,45 (0,14)	0,20 (-0,16)	0,22 (0,69)	(0,40)	(0,39)	0,47
Mn						0,48 (-0,24)	0,22 (-0,03)	(0,17)	(-0,18)	0,31
Cd							0,01 (0,01)	(0,33)	(-0,18)	0,38
As								(0,14)	(0,62)	-0,12
Sb									(-0,29)	

установяват сравнително често при РСА (в над 50% от анализите), като съдържанията им варират в сравнително малък интервал (макар и с доста високи коефициенти на вариация). Обикновено присъствието на *мед* и *цинк* се свързва изцяло с примеси от други сулфиди (Годовиков, 1975). Данните от РСА обаче показват постоянни съдържания на *цинк* (с изключение на няколко „ураганни проби“ с № 13 и 14, които вероятно се дължат на „захващане“ на сфалерит), а често и на мед, което предполага и изоморфното им включване в пирита, т. к. дори при много големи увеличения (40 000) в повечето случаи не са наблюдавани други минерални фази.

Халкопиритът е второстепенен минерал в находището. Спектрално в него са установени 9 елемента-примеси (табл. 14), които образуват следния ред по данни от рентгеноспектралните микроанализи (РСА – в скоби са дадени средните съдържания в тегл. %): **Ag (0,21) > Co (0,16) > Mn и Cd (0,11) > Sb (0,04) > Ni (0,03)**. Цинкът не е включен, т. к. се предполага, че завишените му стойности

Таблица 14
Table 14

Рентгеноспектрални (1÷7, в тегл. %*) и атомно-абсорбционни (8÷13, в ppm) анализи на халкопирит

Electron microprobe (1÷7, wt. %*) and atomic absorption (8÷13, ppm) analyses of chalcopyrite

№	Хори-зонт	Обр. №	Cu	Fe	Ni	Co	Ag	Zn	Mn	Cd	Sb	S
1	1283	V-154	34,64	30,55	-	0,30	0,01	-	0,09	-	0,20	34,22
2	1034	V-22	34,15	30,47	-	0,18	0,18	0,02	0,12	-	0,09	34,79
3		V-127	34,36	29,93	0,06	0,06	0,29	-	-	0,13	-	35,18
4		V-1326	34,80	29,44	-	0,11	0,17	0,59	0,12	0,03	-	34,75
5	984	V-5a	34,03	29,00	0,15	-	-	2,09	-	-	-	34,73
6		№123	33,61	28,35	-	0,21	0,46	2,26	0,39	0,35	-	34,36
7	884	№179	34,39	29,31	-	0,26	0,38	-	0,08	0,26	-	35,32
Средно за находището					0,03	0,16	0,21		0,11	0,11	0,04	
8	984	№ 241		45. (Pb)			6	1500.		10		
9		№ 248		100. (Pb)			10	3000.		10		
10	934	№ 257		300. (Pb)			20	10000.	10	100.		
11		№ 279		300. (Pb)			25	4500.	10	100.		
12		№ 285		100. (Pb)			20	1500.	10	50		
13	784	№ 288		30. (Pb)			6	5000.	15	50		
Средно за находището							15		11			

* Всички рентгеноспектрални микроанализи са нормирани. Аналитик: Цветослав Илиев. Граница на откриваемост на атомно-абсорбционните анализи (в ppm): Ag, Mn и Cd (2); Co, Ni, Zn и Pb (5) ⇒ аналитици: П. Ботева, Е. Ланджева.

Забележка: Във всички проби от ААА под границата на откриваемост на метода са съдържанятия на Ni (< 5 ppm); Sb и Bi (< 20 ppm). Анализите с точка след тях са полуколичествени.

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

Limit of determination of atomic absorption analyses (ppm): Ag, Mn and Cd (2); Co, Ni, Zn and Pb (5) ⇒ analysts: P. Boteva, E. Landgeva.

Note: In all samples analyzed by atomic absorption below limit of determination of the method are Sb and Bi (< 20 ppm). The analyses with point are semiquantative.

в РСА се дължат на захващане на сфалерит (с който пиритът тясно асоциира), а оловото в ААА се обуславя от онечистване на пробите с галенит. За специфични примеси в халкопирит се приемат *никел*, *кобалт* и *манган*. Съдържанията им са доста ниски, особено на *манган* (често под 0,0n%), но сравнително постоянни, което предполага предимно изоморфното им включване. Още повече, че при аномално високи стойности на цинка (проба с № 5) манган не се установява. Присъствието на *кадмий* обикновено се свързва с микропримеси от сфалерит, което се потвърждава и от положителния коефициент на линейна корелация между Cd и Zn. Обаче *кадмий* се установява и в РСА, при това както и в случая с мангана в пробите с № 5 с аномално съдържание на цинк, кадмий липсва, което предполага, че поне отчасти се включва и изоморфно в структурата на халкопирита. Положителният коефициент на линейна корелация на Cd и Mn също насочва към еднаквата им форма на присъствие, т.е. и по двата начина. За *среброто* се предполага както изоморфна форма на свързване до 0,n% (Костов, 1993), вероятно като замества медта, така и в резултат на микропримеси от други минерални фази. В случая то може да се приеме за сравнително характерен елемент-примес в халкопирита (присъства в 86% от РСА и във всички ААА), при това съдържанията му в ААА са доста устойчиви.

ГЕНЕТИЧНИ ОСОБЕНОСТИ

Температурата на минералоотлагане за продуктивния кварц-сфалерит-галенитов и кварцовия стадий, определена по метода на хомогенизация на флуидни включения в кварц, е съответно в интервалите 355–190°C и 320–235°C (табл. 15), което отнася Говедарника към среднотемпературните хидротермални находища (Шнейдерхлн, 1958). Тези данни напълно се съгласуват с най-често срещания интервал (между 260 и 320°C) за кварц-сфалеритовата асоциация според термометричните изследвания на Кольковски и др. (1978) и Кръстева и др. (1988), като показват леко завишаване за кварцовия стадий (280–160°C според цитираните източници), което може да се дължи на по-малкия брой измервания в настоящото изследване.

За източника на рудоносните разтвори може да се съди по изотопния състав на сярата и оловото. Дисперсията на $\delta^{34}\text{S}$ е сравнително малка, което свидетелства за хомогенен източник на сяра. Стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ в галенит варират от +9,6 и +7,0‰ (обр. № 77 и 76, хор. 884) до +3,7 и +2,1‰ (обр. № 141 и № 140, хор. 784) и до +1,0‰ (обр. № 123, хор. 984, метазалеж 38), а в пирит е +6,9‰ (обр. № 122, хор. 984, м-ж 38). Подобни резултати са получени и от Димитров и др. (1986) за другите находища в Лъкинското рудно поле със степен на фракционирание на $\delta^{34}\text{S}$ предимно в интервала +1 ÷ +7‰. Изотопните отношения на ураногенното олово в галенит (Амов и др., 1993) също са доста константни и индикират хомогенен коров източник на оловото. Тези данни позволяват да се предположи, че източникът на рудоносните разтвори е бил хомогенен, а рудоотлагането е протичало в сравнително равновесни условия със слабо фракционирание на сярата и оловото в хидротермалните разтвори.

K-Ar датировки в две фелзични дайки по р. Джурковска в близост до находището дават възраст 26–27 Ma. Тези стойности са доста близки до тези на

Таблица 15
Table 15

Температура на хомогенизация (T_x) на газово-течни включения в кварц
Homogenization temperatures (T_x) of fluid inclusions in quartz

№	Хор.	Обр. №	T_x
Кварц-сфалерит-галенитов стадий			
1	1183	343	250, 260 (2), 265 (3) , 280, 290 (3) , 305, 330
2		344	190, 200, 205 (4) , 210, 225 (2), 235, 240, 270, 280 (2), 305 (2), 310, 320 (2), 325 (6) , 355
3	734	436	250, 280 (2), 295
Кварцов стадий			
4	1183	344	235 (2), 250, 290 (2), 315 (3) , 320
5	1078	372	235, 250, 255, 290 (2), 310 (2)

Забележка: В скоби е даден брой включения, хомогенизиращи се при съответната температура.

Note: In the braces is the number of fluid inclusions in quartz with equal homogenization temperatures.

рудоотлагане в Джурково (~ 29 Ма според $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ по Kaiser-Rohrmeier et al., 2004) и възрастта на галенита в Говедарника (30 Ма) според Рb-изотопни анализи на Амов и др. (1993), което доказва парагенетичната връзка между рудите и дайките. Малко по-стара е възрастта на Лъкинския гранит (35–36 Ма от 3 проби) и гранита при Юговско ханче (33 ± 1 Ма от 3 проби), които съответстват на главния магматичен етап непосредствено след издигането на метаморфните ядрени комплекси в условия на постколизиянна екстензия преди формирането на дайките и интензивната хидротермална дейност в района.

ИЗВОДИ

1. Получени са нови и изключително интересни данни за минералния състав на находището, особено за карбонатната минерализация, която е изключително разнообразна по състав и морфология (а някои от образците са и с музейна стойност). Установени са над 40 минерала и минерални разновидности, от които нови за Говедарника (а в някои случаи и за цялото рудно поле) са *пирсцит*, *полибазит*, *спекуларит*, *пироксмангит*, *Mg калцит*, *феродоломит*, *феромангандоломит*, *мангананкерит*, *кутнахорит* (вкл. Mg), *олигонит*, *сидерит*, *илит*, *монтморилонит*, *сапонит*, *зелен кварц* и *хемиморфит*.

2. Хипогенното минералообразуване в находището е протекло в пет главни стадия: *йохансенит-родонитов* (скарнов), *кварц-пиритов*, *кварц-сфалерит-галенитов* (най-широко застъпен и с най-голямо промишлено значение за находището), *кварц-хематит-хлоритов* и *кварц-карбонатен*. За разлика от метазалежите в Горанска падина, където Mn карбонати (и силикати) са широко разпространени, в Говедарника преобладават Mg и Mg-Fe разновидности.

3. В сфалерита са установени 10 елементи-примеси, които образуват следните редове (в скоби са дадени средните съдържания в тегл. %): **Fe** (2,84) > **Mn** (0,43) > **Cd** (0,28) > **Ag** (0,13) > **Sb** (0,10) > **Cu** (0,08) > **Co** (0,06) > **Ni** (0,03) по данни от рентгеноспектралните анализи (РСА) и **Fe** (4,14) > **Cu** (0,40) > **Mn** (0,37) > **Cd** (0,29) > **Co** (0,006) > **Ag** (0,004) > **Ni** и **Bi** (0,0008) според атомно-абсорбционните (ААА). Предимно изоморфно включени са **Cd**, **Mn**, **Co** и **Ni**. По-голямата част от **Fe** също се дължи на изоморфизъм с цинка, в много по-малка степен на халкопиритовите включения в него. За **Cu**, **Ag** и **Sb** са характерни и двете форми на свързване: изоморфна и като микровключения от други сулфиди, докато присъствието на **Pb** в ААА изцяло се отдава на онечистване на пробите с галенит. Средните съдържания на **Fe**, **Mn** и **Ag** по хоризонти доста варират със слаба тенденция за намаляване в дълбочина, което не се съгласува с приетите температурни геохимични зоналности и се обяснява с преобладаване на карбонатната вместваща среда и формиране предимно на метазалежи. Вертикалното разпределение на **Cd**, **Ni**, **Co** и **Sb** е сравнително равномерно, докато стойностите на медта са по-непостоянни и най-високи на междинните хоризонти.

4. **Галенитът** в повечето случаи е вторият по разпространение руден минерал и основен носител на елементи-примеси, които биха могли да представляват промишлен интерес. Те образуват следните редове (в скоби са дадени средните съдържания в ppm според ААА): **Bi** (733) > **Ag** (672) > **Mn** (173) > **Sb** (105) > **Cu** (70) > **Cd** (68) > **Ni** (2) > **Co** (1). Най-важните и специфични за галенита са **Ag**, **Sb** и **Bi**, които са включени предимно изоморфно и по-рядко във вид на собствени минерални фази. Вертикалното разпределение на **Ag** и **Bi** е сравнително неравномерно с тенденция за повишаване в дълбочина, докато съдържанието на **Sb** сравнително слабо варира по хоризонти. **Mn** и **Cd** също могат да се приемат за типични примеси в галенита, свързани предимно изоморфно в структурата му и в по-малка степен привнесени от сфалерит. Присъствието на **Zn**, **Cu**, **Fe**, **Ni** и **Co** най-вероятно се обуславя от включения от сфалерит, халкопирит и пирит, с които галенитът е в тясна асоциация.

5. **Пиритът** е третият по разпространение сулфиден минерал в находището и основният, който се изхвърля в хвостохранилището на Лъки. В него са установени 11 елементи-примеси, които образуват следните редове по данни от РСА (в скоби са дадени средните съдържания в тегл. %): **Zn** (0,48) > **Co** (0,37) > **Ag** (0,24) > **As** (0,21) > **Cu** (0,11) > **Ni** и **Se** (0,10) > **Mn** (0,09) > **Cd** (0,07) > **Sb** (0,05), а според ААА (в ppm): **Cu** (987) > **As** (201) > **Mn** (59) > **Co** (43) > **Cd** (35) > **Ni** (19) > **Ag** (13). Специфични за пирита са примесите от **Co**, **Ni**, **As** и **Se**, които се включват предимно изоморфно в структурата му, като се предполага и присъствие на някои по-редки минерални фази с тяхно участие. Разпределението им по хоризонти е сравнително неравномерно, със слаба тенденция за намаляване в дълбочина. За **Cu**, **Ag**, **Cd**, **Mn** и **Zn** са характерни и двете форми на свързване: изоморфна и като микропримеси от други сулфиди, докато присъствието на **Pb** изцяло се дължи на замърсяване на пробите с галенит.

6. **Халкопиритът** е второстепенен минерал в находището, но не се извлича при флотация, а се изхвърля в хвостохранилището. Спектрално в него са установени 9 елементи-примеси, които образуват следните редове по данни от РСА (в скоби са дадени средните съдържания в тегл. %): **Ag** (0,21) > **Co** (0,16) > **Mn** и **Cd** (0,11) > **Sb** (0,04) > **Ni** (0,03). Специфични за халкопирита са **Ni**, **Co** и **Mn**,

които се включват предимно изоморфно в структурата му, в много по-малка степен се привнасят от пирит, сфалерит и/или други минерални фази. За Ag са характерни и двете форми на свързване, а Cd преобладаващата е втората (главно от микропримеси от сфалерит).

7. Говедарника е типичен представител на Централнородопския тип Pb-Zn находища, към които се отнася и Маданското рудно поле. Установените вариации и отклонения в съдържанията и разпределението на някои от елементите-примеси в сулфидните минерали се дължат предимно на преобладаващата карбонатна среда на рудообразуване и съответно по-големия дял на метазалезите в сравнение с жилните рудни тела, в резултат на което геохимичната вертикална зоналност не е толкова ясно проявена предвид заместване на мраморите латерално спрямо рудоконтролиращите разломи.

8. Находището е среднотемпературно (образувано в интервала от 355–190° C) с хомогенен коров източник на сярата и олово. Парагенетично е свързано с олигоценския магматизъм в района, и по-точно с киселите дайки, чиято възраст е 26–27 Ma (по K/Ar).

Благодарности. Благодарим на ръководството и целия колектив на рудник Дружба за тяхната отзивчивост и съдействие при опробването на експлоатационните хоризонти в находището и особено на инженер-геолог Милчо Чаушев и макшайдер Даниела Раичкова за предоставената от тях информация и материали.

Изследванията са финансирани по договорите №18/2006 „Среброносност на сулфидните минерали в Лъкинското рудно поле“ и №210/2008 г. „Елементи-примеси в сулфидните минерали от находищата Горанска падина и Говедарника, Лъкинско рудно поле“ към Фонд научни изследвания на СУ. Рамановите спектри са регистрирани със съдействието на проект № D01-835/2007 към Национален фонд научни изследвания на МОН.

ЛИТЕРАТУРА

- Амов, Б., Б. Кольковски, Р. Димитров. 1993. Генезис и възраст на хидротермални рудни минерализации в Родопската металогенна зона въз основа на изотопния състав на оловото в галенит. – *Год. на СУ, ГГФ*, 85, 1, 73–98.
- Годовиков, А. А. 1975. Минералогия. Москва, Недра, 520 с.
- Годовиков, А. А. 1983. Минералогия. Москва, Недра, 647 с.
- Димитров, Д. 1966. Редки и разсеяни елементи в полиметалните месторождения на Лъкинското рудно поле. – *Изв. НИГИ*, 3, 215–231.
- Димитров, Д., М. Латифян, К. Нецов, Ж. Милев, Д. Найденов. 1960. Геология на полиметалното находище Говедарника. – *Год. на упр. геол. проучв.*, 10, 269–285.
- Димитров, Р., К. Богданов, В. Бресковска, С. Мънков, Д. Аревадзе, В. Ярошевич. 1986. Изотопен състав на сярата от оловно-цинковите и меднорудните находища в България. – *Рудообр. проц. и минер. нах.*, 25, 3–21.
- Ескенази, Гр., Ф. Кожухарова. 1974. О форме связи кадмия в галените. – *Сп. на БГД*, 35, 2, 159–169.
- Иванов, В. 1966. Геохимия рассеяных элементов в гидротермальных месторождениях. Москва, Недра, 389 с.
- Кольковски, Б., Ф. Мельников, В. Никовски. 1978. Температура на минералообразуване в находище Говедарника, Централни Родопи. – *Рудообр. проц. и минер. нах.*, 9, 27–40.
- Кольковски, Б., К. Богданов, С. Петров. 1980. Минералогия, геохимия и генетични особености на находищата по разлома Голям Палас-Рибница, Маданско рудно поле. – *Год. на СУ, ГГФ*, 74, 1, 97–139.
- Кольковски, Б., С. Добрев. 1993. Елементи-примеси в галенита от оловно-цинкови находища в България. – Развитие на българската минералогия (научна сесия), сборник-резюме, 1993. София, Съюз на учените в България.

- Костов, И. 1993. Минералогия. С., Техника, 734 с.
- Кръстева, М., М. Стойнова. 1988. Газово-течни включения в кварца от находищата в Лъкинското рудно поле, Централни Родопи. – *Геох., минер. и петр.*, 24, 41–54.
- Манева, Б. 1988. Структурни особености на Лъкинското рудно поле. – В: Мин.-сур. база на Б-я – постижения и задачи. С., Техника, 106–111.
- Минчева-Стефанова, Й. 1973. Химизъм на сфалерита от оловно-цинковите находища на България. – *Изв. ГИ, сер. геох., минер., петр.*, 22, 227–303.
- Стойнова, М. 1965. Минераложки изследвания на Лъкинските оловно-цинкови месторождения – *Год. МГИ* (1963-1964), 10, 2, 61–78.
- Стойнова, М. 1988. Лъкинското рудно поле. – В: Оловно-цинковите находища на България, С., Техника, 79–90.
- Стойнова, М., Ц. Пиров. 1974. Полиметаллическое месторождение Говедарника. – В: Дванадцать рудных месторождений Болгарии. IV симп. JAGOD, Варна, гид экскурсий, 130–143.
- Шнейдерхён, Г. 1958. Рудные месторождения. М., Изд. иностр. литер., 501 с.
- Bethke, P. M., P. V. Barton. 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. – *Econ. Geol.*, 66, 140–163.
- Kaiser-Rohrmeier, M., R. Handler, A. v. Quadt, C. Heinrich. 2004. Hydrothermal Pb-Zn ore formation in the Central Rhodopian Dome, south Bulgaria: Review and new time constraints from Ar-Ar geochronology. – *Schw. Miner. und Petrog. Mit.*, 84, 37–58.

Постъпила април 2009 г.