

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

ANNUAIRE DE L'UNIVERSITE DE SOFIA "ST. KLIMENT OHRIDSKI"
FACULTE DE GEOLOGIE ET GEOGRAPHIE
Livres 1 – GEOLOGIE
Tome 104

МИНЕРАЛЕН СЪСТАВ НА ЕПИТЕРМАЛНО ЗЛАТНО-СРЕБЪРНО НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК, ЗАПАДНО СРЕДНОГОРИЕ

РАЛИЦА СЪБЕВА, ВАСИЛКА МЛАДЕНОВА

*Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми
e-mail: rsabeva@gea.uni-sofia.bg; vassilka@gea.uni-sofia.bg*

Ralica Sabeva, Vassilka Mladenova. MINERAL COMPOSITION OF THE MILIN KAMAK EPITHERMAL GOLD-SILVER DEPOSIT, WESTERN SREDNOGORIE

The Milin Kamak epithermal gold-silver deposit is located in Western Srednogorie zone in Bulgaria, which is a part of the Late Cretaceous Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie magmatic and metallogenic belt. The deposit is hosted by trachybasalt and basaltic trachyandesites, products of the Breznik paleovolcano. Sericitic and argillic alteration are typically associated with the ore. The outermost alteration zone is propylitic. On the basis of paragenetic studies and mineral intergrowth in the ore, hydrothermal and supergene mineralization are subdivided. The Milin Kamak hydrothermal mineralization is separated into three stages. The earliest quartz-pyrite stage consists of quartz and pyrite, also pyrrhotite, hematite. The main ore quartz-polymetallic sulfide stage is characterized by deposition of pyrite, pyrrhotite, marcasite, arsenopyrite, galena, sphalerite, chalcopyrite, tetrahedrite-tennantite, bournonite, hessite, petzite, altaite and electrum. The gangue minerals in this stage are represented of quartz and carbonates. The Ag-Au tellurides and electrum occur as blebs in galena. The last hydrothermal stage is carbonate-gold, with dominance of carbonates with native gold, stibnite and barite. The post-ore supergene mineral assemblage is scarce and consists of copiapite, ferricopiapite, epsomite and gypsum, also iron and manganese oxides and hydroxides, rarely jarosite.

Key words: Western Srednogorie, Milin Kamak deposit, ore stages, ore and gangue minerals, gold.

УВОД

В световен мащаб обект на научен интерес и задълбочена изследователска работа са епитермалният тип находища. Развитието на представите за генезиса през последното десетилетие разви търсенето им като перспективен източник на злато, сребро и други полезни изкопаеми. У нас през последните години се провеждат търсещи работи предимно за злато и съпътстващото го сребро, също и за мед.

Находище Милин камък се намира на около 2 km южно от гр. Брезник. Обявено е за находище през 2011 г., когато получава и името Милин камък. Преди това е известно като рудопроявление „Бърдото“ (Панайотов и др., 1982), кръстено на едноименната местност, в която се намира. Находището попада в рамките на Средногорската зона, чиято западната част е най-слабо изучена и сравнително неизяснена в металогенно отношение. Находище Милин камък е обект на две научни изследвания, в които се обсъжда минерален състав, но не и последователността на минералоотлагането (Stumny et al., 2001; Stoykov et al., 2007). И двата авторски колектива интерпретират данни от по-ранен етап на геолого-проучвателните работи, когато рудните зони все още не са добре проучени.

Основна цел на това изследване е определянето на минералния състав на орудяването в находището и извеждане на последователността на отлагане на минералите в парагенетичните асоциации.

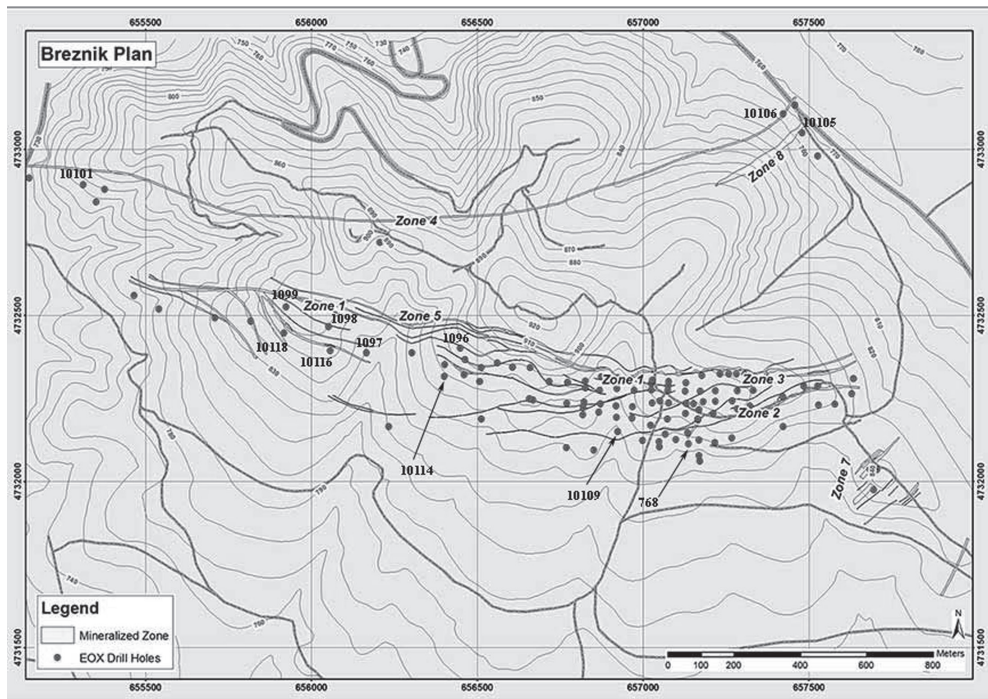
МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

За целите на изследването са опробвани 12 ядкови сондажа и материали от рекултивирани канали и от естествени разкрития. От сондажи 10105, 10109 и 10114 проби са вземани системно средно през 3 до 5 m в пълния им вертикален обхват, а от останалите сондажи материалите са подбрани основно от интервали с видимо орудяване. На фиг. 1 е представено разположението на рудните зони и с цифри са обозначени опробваните сондажи. Материалите са предоставени от „Трейс Рисорсиз“ ЕООД.

Оптическите изследвания на минералите са извършени с микроскоп Opton Universal Pol-U.

Рентгеноспектралните микросондови анализи на рудни минерали са направени в Института за науки за Земята към Университета KARL-FRANZENS в Грац, Австрия, по програма СЕЕPUS. Анализите са извършени на рентгеноспектрален микроанализатор JEOL JSM 6310, снабден със система Oxford Link ISIS EDS и Microspec WDS (за S и Cd). Режимът на работа се определя от следните аналитични условия: сила на тока – 20 kV, 6 nA, 100 s за EDS спектъра. Използваните стандарти са: CuFeS₂ (Cu, Fe, S), чист манган (Mn), ZnS (Zn), Pd₃As (As), CuSe (Se), чист кадмий (Cd), чисто сребро (Ag), NiSb (Sb), чист кобалт (Co), Bi₂Te₃ (Bi, Te), PbS (Pb), чисто злато (Au). Границите на откриваемост са: 0,1 wt% за Ag, Au, Cu, Co, Fe, Zn; 0,2 wt% за Sb, Te, Cd; 0,5 wt% за As; 0,9 wt% за Bi; 1,5 wt% за Pb. Рентгеноспектралните микросондови изследвания на нерудни минерали са осъществени в Института по електрохимия и енергийни системи (ЦЛЕХИТ) при БАН на рентгеноспектрален микроанализатор JEOL Superprobe 733, снабден със система ORTEC EDS и Tracor Northern TN-2000 аналитична система при следните аналитични условия: сила на тока – 15 и 25 kV и 0,5 nA, и JEOL JSM 35 CF; природни и синтетични стандарти: CuFeS₂ (Cu, Fe, S), FeS₂ (Fe, S), CdS (Cd), ZnS (Zn), чисто сребро (Ag), SnO₂ (Sn), Cu₃AsS₄ (Cu, As, S), FeAsS (As), Sb₂S₃ (Sb), чист телур (Te), чист кобалт (Co), GeS₂ (Ge), Bi₂S₃ (Bi).

Част от минералите от супергенната зона на находището са доказани с прахова рентгенова дифракция в лабораторията по рентгено-структурен анализ при Катедра Минералогия, петрология и полезни изкопаеми, ГГФ към СУ „Св. Климент Охридски“. Използван е дифрактометър TUR M-62. Спектрите са заснети в ъгловия диапазон 4–80 °2θ с филтрувано кобалтово лъчение. Стъпка на сканиране 0,06 °2θ и време на експозиция на стъпка 1,5 s.



Фиг. 1. Разположение на рудните зони и сондажната мрежа – находище Милин камък („Трейс Ресорсиз“ ЕООД). Цифрово обозначени са само сондажите, които са опробвани за целите изследването

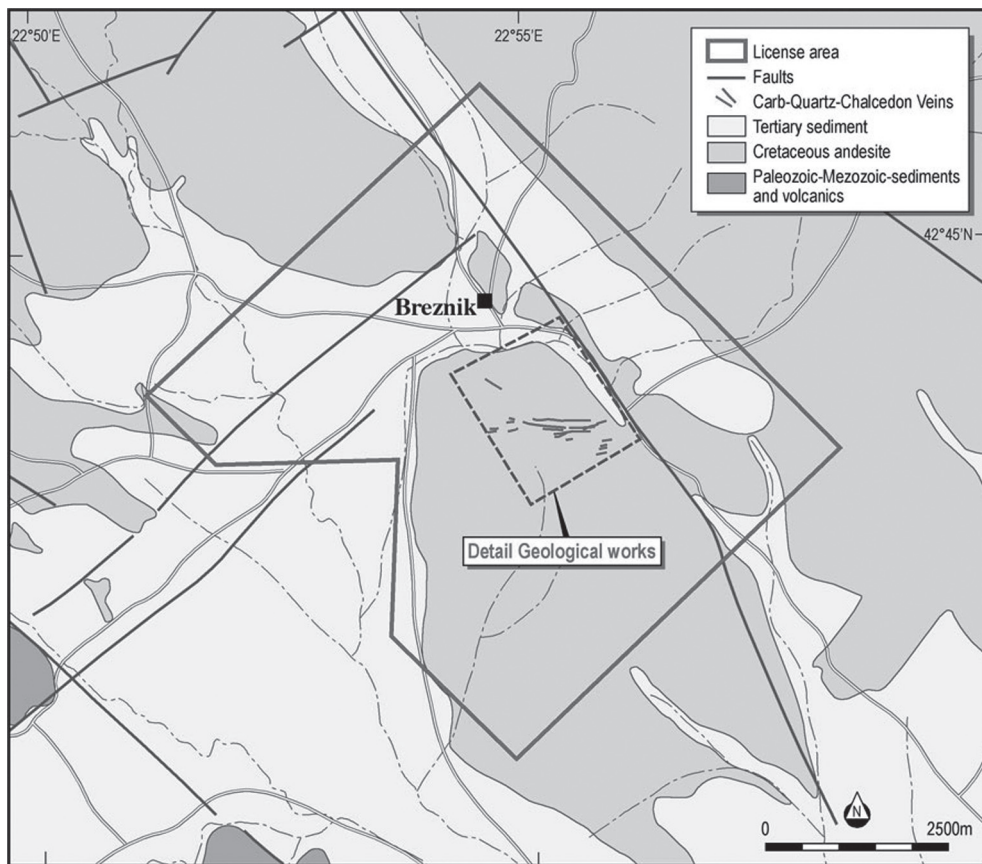
Fig. 1. Location of the ore zones and drill holes in the Milin Kamak deposit (“Thrace Resources” Ltd). The sampled drill holes are marked with numbers

КРАТКА ГЕОЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА

Находище Милин камък попада в рамките на Софийска тектонска единица в западната част на Средногорската зона от Апусени-Банат-Тимок-Средногорския пояс (Роров et al., 2002). Вместено е в пропилитизирани, серицитизирани и аргилизирани горнокредни вулкански и вулканокластични скали с трахибазалтов и трахиандезитобазалтов състав, продукти на Брежнишкия палеовулкан. Част от тях са покрити от терциерни наслаги. Югозападно от тях се проследява една последователност от континентални до морски седименти с пермска до юрска възраст, изградена от пясъчници, глини, глинести шисти и варовици (фиг. 2).

Златно-сребърно находище Милин камък се намира югозападно от Красавската синклинала.

Основните разломни структури и зони на напукване са със северозападна посока – успоредна на линията на палео-субдукция (на океанска кора под Евроазиатската активна крайнина (Dabovski et al., 1991)) и североизточна посока – напречна на зоната на субдукция. Характерни са и такива с изток-западно направление, които вместват орудяването.



Фиг. 2. Схематична геоложка карта на находище Милин камък (по данни на „Трейс Рисорсиз“ ЕООД)

Fig. 2. Simplified geological map of the Milin Kamak deposit (after “Thrace Resources” Ltd)

В района са отделени 8 рудни зони, които са изградени от жилни тела и от помалки оперяващи рудни жили (фиг. 1). Рудните жили са с изток-западно направление и се вместиат във вторичните разломни нарушения. Дължината им варира от 400 до 1000 m, средната им дълбочина е около 80–90 m, като на места достигат до 200 m. Те затъват стръмно на юг. Широки са от няколко десетки cm до 3–4 m, рядко до 10–15 m. Главната рудна зона заема централните части на находището и е означена с № 1. На дълбочина тази зона достига около 200 m, като в нея са установени и най-голямото количество запаси руда. На база на получените резултати от геолого-проучвателните работи в находище Милин камък, са изчислени доказани и вероятни запаси 13,132 t Au и 59,537 t Ag при борт 2 g/t в общ обем от 2,439 хил. t руда със средно съдържание 5,91 g/t злато и 26,78 g/t сребро (по данни на „Трейс Рисорсиз“ ЕООД от 2011 г.).

МИНЕРАЛЕН СЪСТАВ НА НАХОДИЩЕ МИЛИН КАМЪК

Минералообразуването в находище Милин камък се осъществява в два големи етапа – хидротермален и супергенен.

На базата на парагенетичните взаимоотношения и минерални прораствания в *хидротермалния етап* на минералообразуването са отделени три стадия, като всеки от тях се характеризира с определена минерална парагенеза (фиг. 3).

Кварц-пиритовият стадий се проявява първи във времето на рудообразуването. Разпространен е повсеместно и се наблюдава във всички опробвани сондажни интервали. Отличава се със сравнително прост минерален състав – пирит, пиротин, хематит,

МИНЕРАЛИ		Руден етап		
		Кварц-пиритов стадий	Кварц-полиметален стадий	Карбонат-златен стадий
НЕРУДНИ	Кварц			
	Карбонати			
	Барит			
РУДНИ	Пирит			
	Пиротин			
	Хематит			
	Марказит			
	Арсенопирит			
	Галенит			
	Сфалерит			
	Халкопирит			
	Тетраедрит-тенантит			
	Бурнонит			
	Хесит			
	Петцит			
	Алтаит			
	Електрум			
	Злато			
	Стибнит			

Фиг. 3. Последователност на минералообразуването в хидротермалния (рудния) етап

Fig. 3. Paragenetic sequence of hydrothermal (ore) stage of mineralization

кварц. Характеризира се с преобладаване на кварца над пирита. В по-високите нива на находището, поради по-голямата активност на кислорода, вместо пирит се отлага хематит.

Кварц-полиметалният стадий е застъпен почти навсякъде в рудното поле, но минерализацията е най-добре проявена в централните участъци на находището в рудна зона № 1. Този стадий се отличава с разнообразен минерален състав – пирит, пиротин, марказит, арсенопирит, галенит, сфалерит, халкопирит, тенантит-тетраедрит, бурнонит, телуриди (хесит, петцит, алтаит), електрум. От нерудни минерали са представени кварц и карбонати. С най-широко разпространение са пиритът и галенитът, а сфалеритът и халкопиритът са в подчинено количество. Установени са още минерали от редицата тетраедрит-тенантит, бурнонит, телуриди и електрум. Последователността на отлагане е: пирит, марказит → галенит с електрум и телуриди → сфалерит → сулфосоли (тенантит-тетраедрит, бурнонит) → халкопирит. В този стадий се отлага първата генерация на златото в асоциация с телуриди. Тесните прораствания между тях се наблюдават само в сондаж 10116 от рудна зона № 1 на дълбочина 115,9 m. Основен неруден минерал е кварцът, който се отлага през целия стадий. Характерни са и карбонати.

Карбонат-златният стадий също е най-добре проявен в централните участъци на находището. Парагенезата на този стадий е със сравнително прост състав – стибнит, злато, а от нерудни минерали – карбонати и барит. Тук се отлага втората генерация злато в карбонати в непосредствена близост до фазовата граница с кварца от кварц-полиметалния, и по-рядко кварц-пиритовия стадий. Златинки са описани в препаратите от ядков сондаж 10109 на дълбочина 58,1, 92, 92,5 и 155,8 m от рудни зони № 1 и № 6. Установяват се във вертикален интервал от 100 m, което предполага сравнително равномерно разпределение, но поради изключително дребните размери е възможно на някои места златото да не бъде забелязано. Карбонатите, които включват самородното злато, също барит и стибнит, са типоморфни за този стадий.

Супергенният етап е резултат на въздействие предимно на приповърхностни води върху ендегенната минерализация. Процесите на изветряне протичат при ниски температури и висока активност на кислорода. Супергенната зона в находище Милин камък е слабо изразена и не се отличава с голямо минерално разнообразие. Тъй като находището не е разкрито на повърхността, супергенните минерали се наблюдават в проучвателни канали и в разкрития, образувани при изграждане на асфалтови и черни пътища в местността „Бърдото“. С най-голямо разпространение са железосъдържащи сулфати от копиапитовата група (копиапит и ферикопиапит) и много рядко от ярозитовата група (ярозит). Установени са и магнезийсъдържащи сулфати, представени от епсомит. Често в асоциация с тях се среща гипс. Наблюдават се също железни и манганови оксиди и хидроксиди.

РУДНИ МИНЕРАЛИ

ПИРИТ

Пиритът е в най-голямо количество от рудните минерали и е единственият сулфиден минерал, който е отлаган продължително. В главните стадии на рудообразуването е представен в две генерации.

Пирит I е представен в най-ранния кварц-пиритов стадий на рудообразуване. Кристалите са предимно хипидиоморфни и ксеноморфни, характерни са и идиоморф-

ните форми. Разполагат се като отделни самостоятелни индивиди сред кварцовата маса или образуват дребно- до среднозърнести агрегати под формата на гнезда или прожилки. Често в пирита, особено в периферните му части, се наблюдават запазени пиротинови зърна.

Пирит II е представен в кварц-полиметалния стадий и образува гнезда с по-големи размери, достигащи 2–3 см. Обикновено се наблюдават пиритови кристали с хипидиоморфна (фиг. 4а) до ксеноморфна форма, и единични идиоморфни кристали. Пиритът от този стадий се кородира или сече от по-късните сулфиди – най-често галенит и сфалерит.

Много характерна особеност на пирит II от находище Милин камък е порестата му морфология, както и наличието на призматични кристали от марказит по периферията на повечето зърна. Една от причините за тази специфична морфология на пирита е свиване в обема в резултат на превръщането на марказита в пирит. Според Migowchick (1992) пирит, образуван за сметка на марказит, може да се разпознае в полирани препарати по следните особености: показва слаба до ясна анизотропност, съдържа множество празнини, които формират характерна морфология, и в някои случаи пиритовите кристали са с ориентировка в две различни от първичния марказит направления. Според Dodony et al. (1996) наличието на марказитови ламели в пирита, при липса на ясни доказателства за псевдоморфоза, са резултат от дефекти в кристалния растеж. Не се изключва и възможността структурата на пиритите да се дължи на съвместен кристален растеж с кварц или на други по-късни корозионни процеси. Според микроскопските наблюдения налице са ясни доказателства, на база на които можем да интерпретираме порестата морфология на пирита от находище Милин камък като резултат от псевдоморфозирането на марказит от пирит.

От двете генерации пирит се разпознава само пирит I от кварц-пиритовия стадий, който, в сравнение с пирит II, по-често е идиоморфен и плътен. При налагането на главните рудообразователни стадии един върху друг, разпознаването на пирита от двете генерации става почти невъзможно.

АРСЕНОПИРИТ

При микросондовите изследвания на пирит в тясно прорастване с него са установени редки и дребни зърна от арсенопирит. Малките размери не позволяват изготвяне на оптична характеристика и определяне на неговия произход и пространствени взаимоотношения. Рентгеноспектралният микросондов анализ на арсенопирит се изчислява близо до теоретичната формула на минерала: $Fe_{0,98}As_{0,99}S_{1,03}$.

ПИРОТИН

Пиротин се наблюдава сравнително рядко в изследваните препарати. Запазени пиротинови зърна се срещат като капковидни включения в пирит. На много места марказитът показва характерен плочест хабитус с празнини, което говори за трансформацията на пиротин в марказит.

МАРКАЗИТ

Марказит се наблюдава рядко. Образува самостоятелни ксеноморфни зърна, които при кръстосани николи показват ясна анизотропия. Наблюдават се и като иглести

кристалчета по периферията на пирита, както и като псевдоморфоза по плочести кристали от пиротин. Характерно за марказита е, че се формира при всякакви температури, но само при стойности на $pH \leq 5$ (James, Barnes, 1986). Затова установяването на марказита е важно, тъй като той дава индикация за промяна в характера на средата.

ГАЛЕНИТ

Галенитът е втори по разпространение руден минерал след пирита. Отложен е в кварц-полиметалния стадий от хидротермалния етап на минералообразуване и се установява във всички изследвани сондажи, но е в променливо количество. Галенит се наблюдава като кристали с микроскопски размери, а така също образува и гнезда, достигащи до 2–3 cm. Запълва пукнатини и празнини основно сред кварц. Асоциира с всички рудни минерали. Галенитът се среща и като изометрични зърна, включения и жилки в пирит и по-рядко в останалите сулфиди. Често запълва интерстициите между пиритови агрегати и другите сулфиди (фиг. 4а).

В проба от сондаж 10116 на дълбочина 115,9 m в галенита са установени многобройни овални включения от електрум и телуриди (алтаит, хесит и петцит), най-често тясно прораснали (фиг. 5). Електрум се отлага и самостоятелно в микропукнатини или между цепителните повърхнини на галенита.

При микросондовия анализ, освен видеообразуващите елементи, са установени As, Fe и Cd, и по-рядко Zn и Cu (табл. 1). Тези елементи са присъщи за галенита, като повечето от тях най-вероятно са концентрирани във включения от други минерали в галенита (Blackburn, Schwendeman, 1977). Среброто е един от елементите с ясно изявен афинитет към галенита и много често се среща в него под формата на Ag_2S (Рамдор, 1962; Sharp, Buseck, 1993). В галенита от находище Милин камък сребро се установява само в два от анализите и е с много ниски съдържания (0,40 и 0,49 wt%).

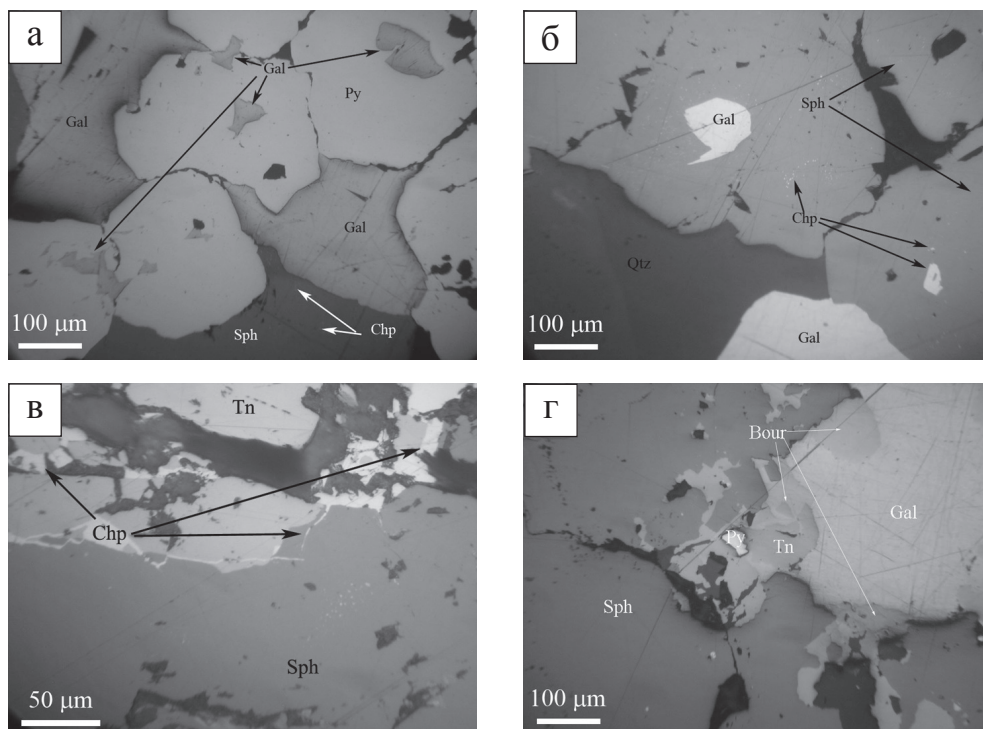
СФАЛЕРИТ

Сфалеритът е отложен в кварц-полиметалния стадий на рудообразуването и е в почти еднакви количествени съотношения с галенит. Наблюдава се предимно като гнезда до 1–2 cm, понякога и като жилки сред или заедно с останалите сулфиди. На места сфалеритът обхваща пирита (фиг. 4а) или образува фини жилчици, пресичащи пиритовите агрегати, което указва по-късното му отлагане. Обикновено сулфосоли от редицата на тетраедрит-тенантитите и по-рядко бурнонит го оконтурват или сечат (фиг. 4в, г).

В сфалерита много често се наблюдават хаотично разпределени, и по-рядко подредени по цепителните повърхнини дребни включения със сферична и капковидна форма. Тези включения са от халкопирит и явлението е известно като „халкопиритова болест“ в сфалерита (фиг. 4а, б) (Barton, Bethke, 1987; Bortnikov et al., 1991).

В сфалерита от находище Милин камък съдържанията на желязо не са високи. Те варират от 0,16 до 0,91 wt%, като само в един от анализите стойностите са по-завишени и достигат 8,16 wt% (табл. 2). Следователно сфалеритът от находището се определя като нискожелезист. Бедният на Fe сфалерит е характерен за умереносулфидния тип епитермални орудявания (Einaudi et al., 2003; Sillitoe, Hedenquist, 2003).

Освен желязото, сфалеритът е важен минерал-носител и на редица други елементи. Кадмият е най-характерният и един от най-изучаваните примеси в сфалерита.



Фиг. 4. Микроскопски снимки на галенит и взаимоотношения с други минерали
а – галенит (Gal) като включения в хипидиоморфен пирит (Py) и запълващ интерстичии между пиритовите зърна (сондаж 10118 – 89,6 m); *б* – сфалерит (Sph) с включения от галенит (Gal) и дребни зърна от халкопирит (Chp) („халкопиритова болест“), разположени неравномерно (сондаж 10118 – 89,6 m); *в* – халкопирит (Chp), отложен на границата между сфалерит (Sph) и тенантит (Tn) (сондаж 10114 – 141,5–143 m); *г* – тенантит (Tn) и бурнонит (Bour), отложени на границата между галенит (Gal) и сфалерит (Sph) (сондаж 10116 – 115,9 m)

Fig. 4. Photomicrographs of galena associated with other minerals
a – galena (Gal) inclusions in subhedral pyrite (Py); galena between interstices of pyrite (drill hole 10118 – 89.6 m); *б* – inclusions of galena (Gal) in sphalerite (Sph) and irregular distributions of chalcopyrite (Chp) blebs in sphalerite (chalcopyrite disease) (drill hole 10118 – 89.6 m); *в* – chalcopyrite (Chp) occurs between sphalerite (Sph) and tennantite (Tn) (drill hole 10114 – 141.5–143 m); *г* – tennantite (Tn) and bournonite (Bour) precipitated between galena (Gal) and sphalerite (Sph) (drill hole 10116 – 115.9 m)

Основният механизъм на заместване е по схемата: $Cd^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$. Съдържанията на кадмий в сфалерит обикновено варират в интервала от 0,2 – 1,0 wt% (Cook et al., 2009). В находище Милин камък съдържанията на кадмий в сфалерита са в количества от под границата на откриваемост, т. е. от под 0,2 до 0,42 wt% (табл. 2). Злато в сфалерита присъства в три от анализираниите препарати със съдържания 0,66 и 0,68 wt% в сондаж 10114 от 112 m и 0,7 wt% в сондаж 1097 от 64,8 m (табл. 2 – проби 1, 5 и 6). Сфалеритът

Таблица 1
Table 1

Представителни резултати от рентгеноспектрален микросондов анализ
на галенит от находище Милин камък

Representative compositions of galena from Milin Kamak deposit.
Results from electron-microprobe analyses

№ сондаж	1097	1097	1097	10106	10109	10109	10109	10114	10114	10114	10114
m	64,8 m	64,8 m	64,8 m	93,4 m	92 m	92 m	92,5 m	112 m	112 m	134,8 m	134,8 m
№ проба	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
S wt%	13,89	14,6	16,47	14,49	15,48	14,66	15,64	14,79	15,08	14,7	14,51
Fe	0,23	0,30	5,44	2,82	2,02	2,04	bdl	bdl	0,15	2,35	bdl
Co	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cu	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,22
Zn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1,54	bdl	bdl
As	1,52	bdl	1,88	1,95	1,58	1,60	1,67	bdl	bdl	1,59	1,39
Ag	bdl	bdl	bdl	bdl	0,49	bdl	bdl	bdl	0,40	bdl	bdl
Cd	1,12	0,88	0,66	1,00	1,09	0,93	1,25	1,17	1,13	0,96	1,05
Sb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Te	*	*	*	*	*	*	*	bdl	bdl	*	*
Au	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Pb	84,09	86,02	77,08	78,81	81,89	78,78	85,31	84,54	85,33	80,94	84,23
Bi	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Total:	100,85	101,8	101,53	99,07	102,55	98,01	103,87	100,5	103,63	100,54	101,4

Кристалохимични формули на галенит:

Crystal-chemical formulae of galena:

1097–64,8 m/ 1	$(\text{Pb}_{0,93}\text{Cd}_{0,02}\text{As}_{0,05})_{1,00}\text{S}_{0,99}$
1097–64,8 m/ 2	$(\text{Pb}_{0,93}\text{Cd}_{0,02}\text{Fe}_{0,01})_{0,96}\text{S}_{1,02}$
1097–64,8 m/ 3	$(\text{Pb}_{0,73}\text{Fe}_{0,19}\text{As}_{0,05}\text{Cd}_{0,01})_{0,98}\text{S}_{1,01}$
10106–93,4 m/ 4	$(\text{Pb}_{0,83}\text{Fe}_{0,11}\text{As}_{0,06}\text{Cd}_{0,02})_{1,02}\text{S}_{0,99}$
10109–92 m/ 5	$(\text{Pb}_{0,83}\text{Fe}_{0,08}\text{As}_{0,04}\text{Cd}_{0,02}\text{Ag}_{0,01})_{0,98}\text{S}_{1,02}$
10109–92 m/ 6	$(\text{Pb}_{0,84}\text{Fe}_{0,08}\text{As}_{0,05}\text{Cd}_{0,02})_{0,99}\text{S}_{1,01}$
10109–92,5 m/ 7	$(\text{Pb}_{0,87}\text{As}_{0,05}\text{Cd}_{0,02})_{0,94}\text{S}_{1,04}$
10114–112 m/ 8	$(\text{Pb}_{0,91}\text{Cd}_{0,02})_{0,93}\text{S}_{1,03}$
10114–112 m/ 9	$(\text{Pb}_{0,87}\text{Zn}_{0,05}\text{Cd}_{0,02}\text{Ag}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{0,96}\text{S}_{1,00}$
10114–134,8 m/ 10	$(\text{Pb}_{0,85}\text{Fe}_{0,09}\text{As}_{0,05}\text{Cd}_{0,02})_{1,01}\text{S}_{1,00}$
10114–134,8 m/ 11	$(\text{Pb}_{0,92}\text{As}_{0,04}\text{Cd}_{0,01}\text{Cu}_{0,01})_{0,98}\text{S}_{1,02}$

bdl – below detection limit – под границата на откриваемост;

* – не е заложен стандарт при осъществяване на анализа.

bdl – below detection limit;

* – standard is not used.

не е важен концентратор на структурно-свързано злато, но в много находища съдържания на златото в минерала са констатирани като включения и микровключения от самородно злато или електриум (Hurley, Crocket, 1985). Мед се установява само в един от анализиранияте препарати със стойност 0,43 wt% в сондаж 10109 от 167 m (табл. 2). Често обогатяването на сфалерита с мед се дължи на по-късно заместване, т. е. на

Представителни резултати от рентгеноспектрален микросондов анализ
на сфалерит от находище Милин камък

Representative compositions of sphalerite from Milin Kamak deposit.
Results of electron-microprobe analyses

№ сондаж	1097	10109	10109	10109	10114	10114	10114
m/ № проба	64,8 m/ 1	92,5 m/ 2	167 m/ 3	167 m/ 4	112 m/5	112 m/ 6	134,8 m/ 7
S wt%	33,78	34,07	32,15	32,23	32,39	35,39	33,05
Fe	0,66	0,16	0,91	0,36	0,65	8,16	0,64
Co	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cu	bdl	bdl	0,43	bdl	bdl	bdl	bdl
Zn	65,73	66,16	65,49	66,69	65,81	56,79	64,76
As	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ag	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cd	0,42	0,39	bdl	0,31	0,38	bdl	0,30
Sb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Te	*	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	*
Au	0,70	bdl	bdl	bdl	0,66	0,68	bdl
Pb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Bi	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Total:	101,29	100,78	98,98	99,59	99,89	101,02	98,75

Кристалохимични формули на сфалерит:
Crystal-chemical formulae of sphalerite:

1097–64,8 m/ 1	$(Zn_{0,97}Fe_{0,01})_{0,98}S_{1,01}$
10109–92.5 m/ 2	$Zn_{0,97}S_{1,02}$
10109–167 m/ 3	$(Zn_{0,99}Fe_{0,02}Cu_{0,01})_{1,02}S_{0,99}$
10109–167 m/ 4	$(Zn_{1,00}Fe_{0,01})_{1,01}S_{0,99}$
10114–112 m/ 5	$(Zn_{0,99}Fe_{0,01})_{1,00}S_{0,99}$
10114–112 m/ 6	$(Zn_{0,82}Fe_{0,14})_{0,96}S_{1,04}$
10114–134,8 m/ 7	$(Zn_{0,97}Fe_{0,01})_{0,98}S_{1,01}$

bdl – below detection limit – под границата на откриваемост;

* – не е заложен стандарт при осъществяване на анализа.

bdl – below detection limit;

* – standard is not used.

„халкопиритовата болест“ (Barton, Bethke, 1987). Най-вероятно съдържанията на мед в сфалерита от Милин камък се дължат на микровключения от халкопирит.

ХАЛКОПИРИТ

Халкопиритът заедно с минералите от редицата на тетраедрит-генантитите са единствените медсъдържащи минерали и са отложени в най-малки количества в кварц-полиметалния стадий. Макроскопски халкопирит се установява много рядко в

изследваните образци от сондажна ядка. Микроскопски обаче се диагностицира по-често и се отличава по характерния си цвят, отражение и минерални асоциации. Най-често халкопиритът е като дребни включения в сфалерит („халкопиритова болест“) (фиг. 4а, б). Среща се и като неправилни зърна, оформя малки гнезда или прожилки сред по-големите пиритови агрегати или в нерудните минерали (обикновено кварц и карбонати). Халкопиритът често е в асоциация с тетраедрит-тенантит (фиг. 4в). Обикновено тетраедрит-тенантитът обхваща халкопирита, но на редки места се забелязват и обратни отношения. Двата минерала се отлагат в близки физико-химични условия и почти едновременно в хода на минералообразователния процес, което обуславя и техните противоречиви взаимоотношения.

От сондаж 10116 на дълбочина 115,9 m е анализиран халкопирит като получените стойности се изчисляват близо до теоретичната формула на минерала: $Cu_{1,00}Fe_{1,01}S_{1,98}$.

ТЕТРАЕДРИТ-ТЕНАНТИТОВА РЕДИЦА

Най-разпространени от групата на сулфосолите в находище Милин камък са минералите от тетраедрит-тенантитовата изоморфна редица и са установени в сондажи 10106 (дълбочина 93,4 m и 115,9 m) и 10109 (дълбочина 92,5 m). Те са по-късни от главните рудни минерали на кварц-полиметалния стадий – пирит, галенит и сфалерит (фиг. 4в, г). Обикновено те се срещат като включения в сфалерит и заедно с халкопирита, с който взаимно се заместват и пресичат (фиг. 4б), обхващат по-ранните минерали на стадия. По-рядко се срещат и в асоциация с бурнонит (фиг. 4г).

Тенантитът микроскопски показва същите оптически характеристики като тетраедрита. Минералите от тази редица са изотропни, сиви със зеленикав оттенък, затова разграничаването става въз основа на химичния състав. Тетраедрит-тенантитите са с теоретична формула $(Cu,Ag)_{10}(Fe,Zn)_2(Sb,As)_4S_{13}$ (тетраедрит: Sb_4 ; тенантит: As_4) като Fe и Zn често се заместват от Mn, Cd и Hg; As и Sb – от Bi и Te и S – от Se (Charlat, Levy, 1974; Johnson et al., 1986).

По данни от микросондовите анализи на минерали от групата на тетраедрит-тенантитите са определени кристалохимичните формули при база 29 атома (табл. 3 – проби 1 и 2). Съгласно изискванията за класифициране на твърди разтвори на Комисията за нови минерали и минерални имена (CNMMN) към Международната минералогическа асоциация (IMA) определянето на кристалохимичните формули се базира на съотношенията Cu – Ag, Sb – As и Fe – Zn, като се прилага т. нар. „50%-но правило“ (Nickel, 1992). На този принцип представителите на тетраедрит-тенантитовата изоморфна редица са определени като цинкови тенантити.

За тази редица е характерна нестехиометричност, която се изразява в отклонения на формулните единици от теоретично възприетите. Мозгова (1985) обобщава крайните отклонения и ги представя във формулата: $Me_{12\pm 0,58}PMe_{4\pm 0,35}S_{13\pm 0,60}$, където Me са метали, а ПМе са полуметали. Отклонения в стехиометрията са установени и в анализирания от Милин камък тенантити, съответно за анализ 10109–92,5 m/ 1 са $Me_{12+0,05}PMe_{4-0,23}S_{13+0,20}$ и за анализ 10106–93,4 m/ 2 – $Me_{12+0,06}PMe_{4-0,68}S_{13+0,58}$ (табл. 3 – проби 1 и 2). Следователно, разглеждайки системата метали – полуметали – сярата, най-малки отклонения от формулните единици се наблюдават при металите, докато при сярата и полуметалите се достигат максималните стойности, определени от Мозгова (1985). При един от анализите отклонението при полуметалите е почти двойно ($PMe_{4-0,68}$) в сравнение със стойностите, посочени от Мозгова (1985) ($PMe_{4\pm 0,35}$). Вероятно това се дължи на завишените стойности на сярата в същия анализ ($S_{13+0,58}$).

Таблица 3
Table 3

Представителни резултати от рентгеноспектрален микросондов анализ на тенантит и бурнонит от находище Милин камък

Representative compositions of tennantite and bourmonite from Milin Kamak deposit.
Results from electron-microprobe analyses

№ сондаж	10109	10106	10109	10109	10109
m/ № проба	92,5 m/ 1	93,4 m/ 2	92,5 m/ 3	92,5 m/ 4	92,5 m/ 5
минерал	тенантит	тенантит	бурнонит	бурнонит	бурнонит
S wt%	27,39	28,73	21,79	22,12	21,35
Fe	1,27	3,57	bdl	bdl	bdl
Co	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cu	40,75	39,18	15,99	13,63	14,04
Zn	6,58	6,85	0,60	bdl	0,87
As	10,87	9,39	3,83	bdl	6,51
Ag	1,25	0,80	bdl	bdl	0,35
Cd	bdl	bdl	0,61	0,43	0,45
Sb	12,06	11,39	23,07	26,22	17,39
Te	bdl	*	bdl	bdl	bdl
Au	0,60	0,63	bdl	bdl	bdl
Pb	bdl	bdl	35,96	39,29	38,94
Bi	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Total:	100,77	100,54	101,85	101,69	99,9

Кристалохимични формули на тенантит и бурнонит:

Crystal-chemical formulae of tennantite and bourmonite:

10109–92,5 m/ 1	$(\text{Cu}_{9,91}\text{Ag}_{0,18}\text{Au}_{0,05})_{10,14}(\text{Zn}_{1,56}\text{Fe}_{0,35})_{1,91}(\text{As}_{2,24}\text{Sb}_{1,53})_{3,77}\text{S}_{13,2}$
10106–93,4 m/ 2	$(\text{Cu}_{9,34}\text{Ag}_{0,11}\text{Au}_{0,05})_{9,50}(\text{Zn}_{1,59}\text{Fe}_{0,97})_{2,56}(\text{As}_{1,90}\text{Sb}_{1,42})_{3,32}\text{S}_{13,58}$
10109–92,5 m/ 3	$(\text{Pb}_{0,76}\text{Zn}_{0,04}\text{Cd}_{0,02})_{0,82}\text{Cu}_{1,11}(\text{Sb}_{0,83}\text{As}_{0,23})_{1,06}\text{S}_{3,01}$
10109–92,5 m/ 4	$(\text{Pb}_{0,86}\text{Cd}_{0,02})_{0,88}\text{Cu}_{0,97}\text{Sb}_{0,97}\text{S}_{3,11}$
10109–92,5 m/ 5	$(\text{Pb}_{0,85}\text{Ag}_{0,01}\text{Zn}_{0,06}\text{Cd}_{0,02})_{0,94}\text{Cu}_{1,00}(\text{Sb}_{0,64}\text{As}_{0,39})_{1,03}\text{S}_{3,00}$

bdl – below detection limit – под границата на откриваемост;

* – не е заложен стандарт при осъществяване на анализа,

bdl – below detection limit;

* – standard is not used,

Микросондовите анализи на тенантит установяват съдържания на злато от 0,60 и 0,63 wt% и на сребро от 1,25 и 0,8 wt% (табл. 3 – проби 1 и 2). В сравнение с други сулфиди, минералите от тенантит-тетраедритовата редица не са най-благоприятната среда за отлагане на злато, но все пак в редица световни находища са отбелязани включения от злато в тетраедрит и/или тенантит (Harris, 1990).

БУРНОНИТ

Бурнонитът за първи път е докладван от Crummy et al. (2001) в рудопроявление Бърдото, но няма представени никакви оптични, аналитични или други данни за този минерал.

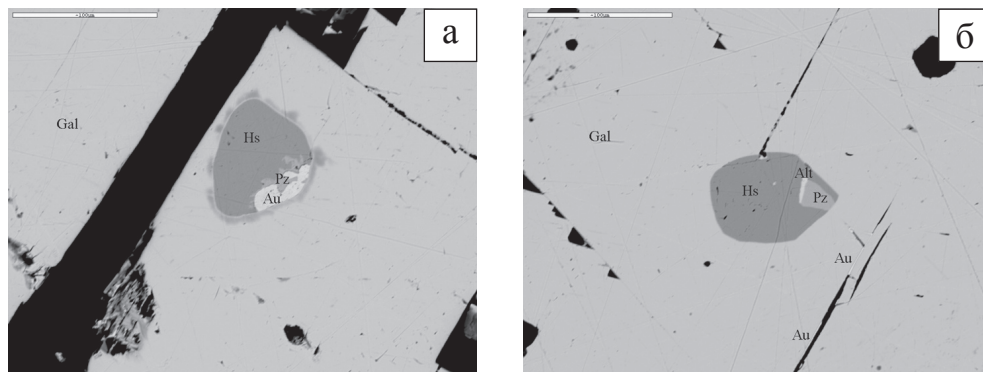
В находище Милин камък бурнонитът, наред със стибнита, е един от главните Sb-съдържащи минерали. От изследваните проби от сондажна ядка се среща само в сондаж 10109 на дълбочина 92,5 m. Бурнонитът се отлага като ксеноморфни агрегати най-често на границата между галенит и сфалерит заедно с тенантит и запълва празнини в сфалерита, което доказва по-късното му отлагане в кварц-полиметалния стадий (фиг. 4г).

Бурнонитът е установен с рентгеноспектрални микросондови анализи (табл. 3 – проби 3, 4 и 5). В два от тях се наблюдава отклонение от стехиометричния състав и се установява изоморфно заместване на антимона от арсен (табл. 3 – проби 3 и 5). Wu, Birnie (1977) първи докладват, че при заместването на антимон от арсен в бурнонит, стойностите на отношението As/(As+Sb) (в at%) могат да се увеличат значително повече от първоначално възприетите от Рамдор (1962). Те извеждат стойността As/(As+Sb) = 0,54 и така доказват съществуването на пълен изоморфизъм между бурнонит (CuPbSbS_3) и селигманит (CuPbAsS_3). Стойностите на отношението As/(As+Sb) в бурнонита от находище Милин камък са съответно 0,21 at% при 3,83 wt% As и 0,38 at% при 6,51 wt% As, което ги определя като арсенсъдържащи представители на бурнонит-селигманитовата изоморфна редица. В ниски съдържания се установяват още Zn, Cd и Ag (табл. 3).

ТЕЛУРИДИ

Групата на телуридите е представена от хесит, петцит и алтаит. Тези минерали се установяват за първи път в находище Милин камък.

Телуридите се наблюдават само микроскопски като овални включения в галенита с размери до 75 μm (фиг. 5) в един препарат от дълбочина 115,9 m на сондаж 10116,



Фиг. 5. Асоциация на телуриди и електрум в галенит (сондаж 10116 – 115,9 m) при обратно отразени електрони

а – овално включение от хесит (Hs), петцит (Pz) и електрум (Au) в галенит (Gal); петцитът обхваща електрума; *б* – овално включение от хесит (Hs), петцит (Pz) и алтаит (Alt) в галенит (Gal), и електрум (Au) отложен в цепителните повърхнини на галенита (Gal) в близка пространствена връзка с телуридите

Fig. 5. Back-scattered electron (BSE) images of tellurides and electrum in galena (drill hole 10116 – 115.9 m)

a – Bleb of hessite (Hs), petzite (Pz) and electrum (Au) in galena (Gal); electrum surrounded by petzite; *b* – bleb of hessite (Hs), petzite (Pz) and altaite (Alt) in galena (Gal) in close spatial relationship with electrum (Au), precipitated in cleavage planes in galena

рудна зона № 1. Основният минерал в тези овални включения е хеситът. Алтаитът и петцитът се установява единствено при наблюдение в обратно отразени електрони (фиг. 5).

Хеситът Ag_2Te заема най-голям обем от овалните включения. Винаги тясно асоциира с петцит (фиг. 5). Петцитът Ag_3AuTe_2 е по-рядък от хесита и микроскопски много трудно се отличава от него. Обикновено обхваща алтаита (фиг. 5б) или електрума (фиг. 5а) в овалните включения. Алтаитът PbTe е най-рядко представен от групата на телуридите, но ясно се отличава от тях по високото си отражение (фиг. 5б), което е по-близо до това на електрума, отколкото на хесита и петцита.

Навсякъде телуридите асоциират с електрум, с който обикновено изграждат овалните включения. Има и случаи, в които електрумът не е в тези включения, но е в непосредствена близост до тях.

Таблица 4
Table 4

Представителни резултати от рентгеноспектрален микросондов анализ на телуриди
(хесит, петцит и алтаит) от сондаж 10116 – 115,9 m

Representative compositions of tellurides (hessite, petzite and altaite) from drill hole 10116 – 115,9 m.
Results from electron-microprobe analyses

№ сондаж	10116	10116	10116	10116	10116
m/ № проба	115,9 m/ 1	115,9 m/ 2	115,9 m/ 3	115,9 m/ 4	115,9 m/ 5
минерал	алтаит	хесит	хесит	петцит	петцит
S wt%	bdl	0,39	bdl	bdl	bdl
Fe	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cu	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Zn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ag	4,74	60,72	62,70	39,93	41,52
Cd	0,52	bdl	bdl	bdl	bdl
Sb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Te	35,91	32,96	34,95	29,45	30,92
Au	bdl	0,92	bdl	21,96	22,45
Pb	57,60	bdl	bdl	3,39	4,78
Bi	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Total:	98,77	94,99*	97,65*	94,73*	99,67

Кристалохимични формули на телуриди:

Crystal-chemical formulae of tellurides:

10116–115,9 m/ 1	$(\text{Pb}_{0,91}\text{Ag}_{0,14})_{1,05}\text{Cd}_{0,02}\text{Te}_{0,93}$
10116–115,9 m/ 2	$(\text{Ag}_{2,00}\text{Au}_{0,02})_{2,02}(\text{Te}_{0,92}\text{S}_{0,04})_{0,96}$
10116–115,9 m/ 3	$\text{Ag}_{1,99}\text{Te}_{0,94}$
10116–115,9 m/ 4	$\text{Ag}_{3,09}\text{Au}_{0,93}\text{Pb}_{0,14}\text{Te}_{1,92}$
10116–115,9 m/ 5	$\text{Ag}_{3,14}\text{Au}_{0,93}\text{Pb}_{0,14}\text{Te}_{1,98}$

bdl – below detection limit – под границата на откриваемост;

* – занижените суми в някои от анализите най-вероятно се дължи преди всичко на дребните размери на минералните зърна и анализът се повлиява от химизма на съседните минерали.

bdl – below detection limit;

* – low total probably due to very small grain-size and results are influenced of the chemistry of surrounding minerals.

Рентгеноспектралните микросондови анализи показват, че установените телуриди са със състав, близък до стехиометричния (табл. 4). В един от анализите на хесит се установяват 0,92 wt% Au, а в алтаита – 4,74 wt% Ag. Смята се, че хеситът е важен носител на златото. В редица научни публикации, свързани с телуридите от находищата в района на Златния четириъгълник, Румъния, са представени данни от микросондовите анализи на хесит, които показват, че златото почти винаги се концентрира в този телурид (Ciobanu et al., 2004, 2004a; Cook et al., 2004).

ЗЛАТО

Златото се установява в две парагенези – полиметална и карбонат-златна.

Първата генерация злато е установена в кварц-полиметалния стадий в сондаж 10116 на дълбочина 115,9 m от рудна зона № 1. Макроскопски в този интервал се наблюдава предимно плътен галенит, но микроскопски са доказани още пирит, сфалерит, халкопирит, тенантит и телуриди (фиг. 5). Златото се установява най-често в овални образувания в галенит, в които то тясно прораства с телуриди (най-често хесит и петцит, и по-рядко алтаит) (фиг. 5). Отлага се и самостоятелно, като запълва пукнатини, празнини и пространството между цепителните повърхнини на галенита (фиг. 5б), но почти навсякъде е в пространствена близост с телуридите. Златото е предимно с неправилни очертания, а по-рядко зърната са със заоблена и капкообразна форма. В овалните включения размерите му достигат до 40–50 μm (фиг. 5а), но обикновено златинките са с размери 3 до 5 μm . Когато златото е отложено в празнини, те определят неговата морфология и размер.

Златото от полиметалната парагенеза се отличава с ниска пробност. По класификацията на Петровская (1973) то се определя като относително нископробно, а според Harris (1990) – като електрум:

- $(\text{Au}_{0,69}\text{Ag}_{0,36}\text{Pb}_{0,05})_{1,1} \rightarrow 729\text{‰}$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 21,03 \text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990);
- $(\text{Au}_{0,68}\text{Ag}_{0,35}\text{Pb}_{0,06}\text{Cu}_{0,01})_{1,1} \rightarrow 724\text{‰}$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 20,70 \text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990).

Втората генерация злато е установена в сондаж 10109 на дълбочина 92,5 m. Съставът на парагенезата не се отличава с многообразие. Установени са злато, стибнит, карбонати и барит.

Златото се наблюдава в карбонатите (фиг. 6б). То е отложено почти винаги в непосредствена близост до границата кварц-карбонати. Изглежда, че с първите импулси на отлагане на карбонатите се отлагат златото и стибнита, затова златинки и фини стибнитови кристали се наблюдават около тази фазова граница. Стибнит се установява сравнително рядко в микроскопските препарати. Ако смятаме стибнита като необходим минерал в парагенезата, то тя не би трябвало да е широко развита. Все пак е възможно стибнитът да не е отложен навсякъде и тогава парагенезата би имала по-широко разпространение.

Златото се отлага като самостоятелни зърна предимно с изометрична и заоблена форма. Установени са множество дребни зърна с размер 3–7 μm , като вероятно има и още по-дребни, които не могат да се наблюдават с микроскопско увеличение.

Според рентгеноспектралните микросондови анализи на златото от карбонат-златната парагенеза, то се определя като самородно злато. Характеризира се с по-висока

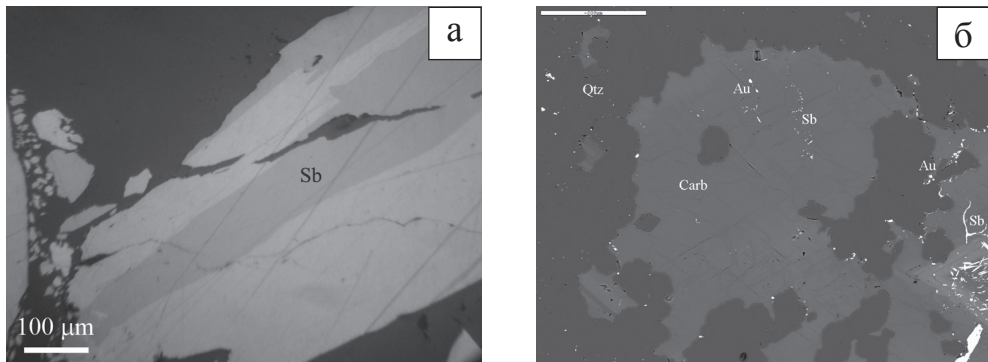
пробност от златото от полиметаллната парагенеза, което обяснява и наситеножълтия му цвят и по-високо отражение. По класификацията на Петровская (1973) втората генерация злато се отличава със средна пробност, а по Harris (1990) се определя като самородно злато:

- $(\text{Au}_{0,83}\text{Ag}_{0,13}\text{Pb}_{0,06}\text{Cu}_{0,05}\text{Fe}_{0,02}\text{Cd}_{0,01})_{1,1} \rightarrow 838\text{‰}$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 6,25 \text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990)
- $(\text{Au}_{0,96}\text{Ag}_{0,16}\text{Pb}_{0,07}\text{Cu}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{1,21} \rightarrow 854\text{‰}$ (Петровская, 1973) $\rightarrow 7,78 \text{ wt\% Ag}$ (Harris, 1990)

Високата пробност на златото в най-късния карбонат-златен стадий, на който съответстват и по-ниски температури на минералообразуване, вероятно се дължи на процесите на автолиза или самоочистване на златото (Петровская, 1973).

СТИБНИТ

Стибнит се наблюдава единствено в карбонат-златния стадий в тясна парагенеза с карбонати и самородно злато. Установява се в сондажи 10109 и 10114. Стибнитът се среща основно като неравномерно разпределени дългопризматични до иглести кристали и често образува гнезда предимно сред карбонатите (фиг. 6). По-рядко се наблюдава



Фиг. 6. Стибнит (Sb) и самородно злато (Au) от карбонат-златния стадий
a – част от по-дебела стибнитова (Sb) жила при кръстосани николи, където ясно се наблюдава силният анизотропен ефект (сондаж 10114 – 112 m); *б* – зърна от самородно злато (Au) сред карбонатите (Carb), както и по границата карбонат–кварц (Qtz) в асоциация със стибнит (Sb) (при обратно отразени електрони); повечето от блестящите точки вероятно са злато; в долния десен ъгъл на изображението се наблюдава гнездо барит, също характерен за парагенезата

Fig. 6. Stibnite (Sb) and native gold (Au) from carbonate-gold stage
a – a part of wide stibnite (Sb) vein with clear anisotropy (under crossed Nichols) (drill hole 10114 – 112 m); *б* – grains of native gold (Au) in carbonates (Carb) and on the phase boundary between carbonates and quartz (Qtz) in association with stibnite (Sb); (BSE image); most of the sparkle objects are probably native gold grains; in the bottom right corner of BSE image it may be observed a nest of barite, also typical for carbonate-gold stage

дава като по-дебели жилки, достигащи най-много до 0,5–1 см, видими и с просто око (фиг. 6а). Подобно на самородното злато и стибнитът често се концентрира по границата между карбонатите и кварца.

Освен че асоциира със злато, стибнитът е и носител на злато. Антимонът е един от главните елементи-индикатори за златни орудявания, именно заради доказана връзка между двата елемента (Boyle, Jonasson, 1984). Микросондовите анализи показват съдържания на злато в стибнита от 0,5 до 0,69 wt% (табл. 5). Най-вероятно златото оформя самостоятелна фаза в сулфида. Стибнитът се отлага преди златото, в резултат на което се понижава концентрацията на H₂S в рудния разтвор, т.е. се понижава и тази на сярата. При температури под 300 °C, златото се транспортира под формата на бисулфидни комплекси – Au(HS)₂⁻ (Seward, 1973; Shenberger, Barnes, 1989). Следователно отлагането на стибнита предизвиква промяна в баланса на разтвора, което води до дестабилизиране на тези бисулфидни комплекси на златото и до неговото утаяване (Krupp, 1988). Този механизъм обяснява връзката между двете фази в карбонат-златния стадий.

Таблица 5
Table 5

Представителни резултати от рентгеноспектрален микросондов анализ на стибнит

Representative compositions of stibnite. Results from electron-microprobe analyses

№ сондаж	10109	10114	10114
m/ № проба	92,5 m/ 1	112 m/ 2	112 m/ 3
Swt%	27,85	28,12	28,54
Fe	0,12	bdl	bdl
Co	bdl	bdl	bdl
Cu	0,32	bdl	bdl
Zn	bdl	bdl	bdl
As	bdl	bdl	1,10
Ag	bdl	bdl	bdl
Cd	bdl	bdl	bdl
Sb	69,86	69,88	70,34
Te	bdl	bdl	bdl
Au	0,50	0,64	0,69
Pb	bdl	bdl	bdl
Bi	bdl	bdl	bdl
Total:	98,65	98,64	100,67

Кристалохимични формули на стибнит:

Crystal-chemical formulae of stibnite:

10109–92,5 m/ 1 $(\text{Sb}_{1,97}\text{Cu}_{0,02}\text{Au}_{0,01})_{2,00}\text{S}_{2,97}$

10114–112 m/ 2 $(\text{Sb}_{1,95}\text{Au}_{0,01})_{1,96}\text{S}_{2,99}$

10114–112 m/ 3 $(\text{Sb}_{1,95}\text{As}_{0,05}\text{Au}_{0,01})_{2,01}\text{S}_{3,00}$

bdl – below detection limit – под границата на откриваемост.

bdl – below detection limit.

ХЕМАТИТ

Хематитът се наблюдава като впръследи и понякога като гнезда из цялата нерудна маса от кварц. Установен е само в първия кварц-пиритов стадий от хидротермалния етап на минералообразуване. Среща се в по-високите нива на находището, където поради по-високата активност на кислорода, вместо пирит се отлага хематит.

НЕРУДНИ МИНЕРАЛИ

КВАРЦ

Кварцът се отлага през първите два стадия на минералообразуване.

Кварц I от кварц-пиритовия стадий изгражда предимно масивни агрегати, които включват и кородират пирит I.

Кварц II от кварц-полиметалния стадий се отличава с разнообразие от структури и асоциации с другите минерали. Той е дребно- до едрозърнест и запълва пукнатини и празнини. На единични места формира друзи. Обикновено е безцветен, прозрачен, но предимно мътен и много рядко бистър. На места се срещат и разновидности със сив до бял цвят. В отделни жили е установен халцедон в асоциация с кварц и карбонати, но той е по-скоро спорадичен.

КАРБОНАТИ

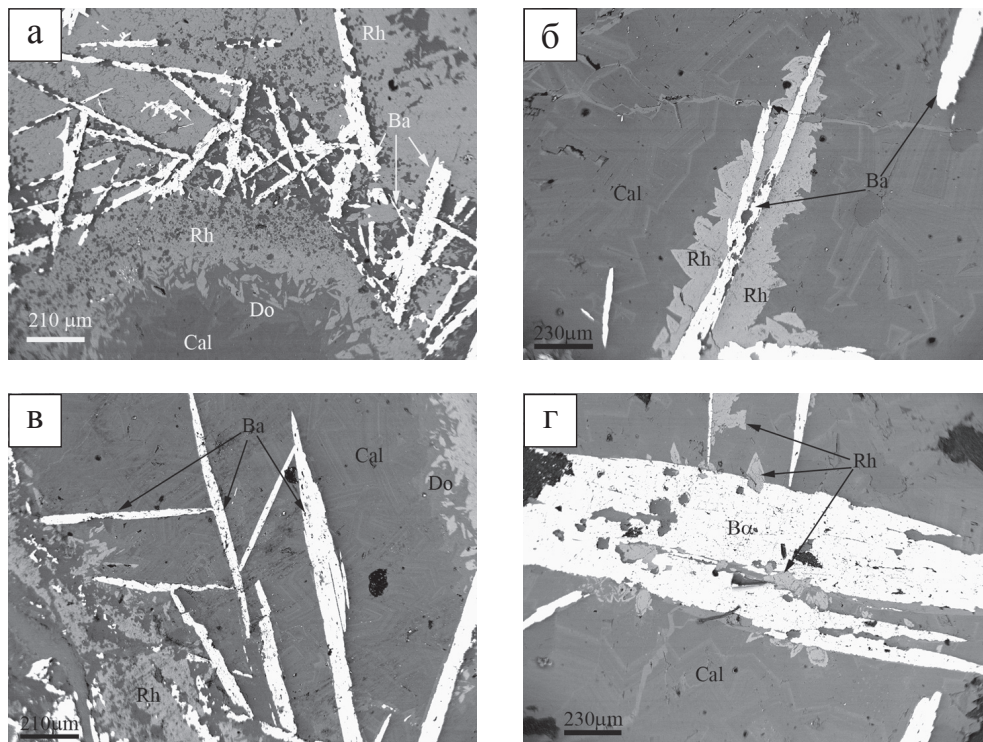
Карбонатите са широко разпространени, дори на места са изобилно представени. Те се отлагат предимно в карбонат-златния стадий на минералообразуването, където са в парагенеза с втората генерация злато, но присъстват и в кварц-полиметалния стадий, в който са с по-малко разпространение.

Карбонатите образуват по-късни жили и гнезда сред хидротермално променени скали, като в главните стадии на рудообразуването тясно асоциират или вместиат орудяването. Често запълват празнини заедно с барит (фиг. 7а, б) или нарастват върху кристалите на барита (фиг. 7б, г). Много важна е тясната парагенеза на карбонатите със самородно злато и стибнит, който също е носител на злато в находището (фиг. 6б).

Обикновено карбонатите са среднозърнести, по-рядко едро- и в единични случаи образуват идиоморфни кристали със скаленоедричен хабитус.

Чрез микросондови анализи са определени калцит, доломит и родохрозит (табл. 6; фиг. 7). Калцитът CaCO_3 е най-разпространен от групата на карбонатите в находище Милин камък. В най-големи количества е отложен в празнините заедно с останалите карбонати. За него са характерни примеси от магнезий, манган и желязо. Доломитът $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ е най-слабо представен. Практически е почти невъзможно да се разпознае под микроскоп поради сходните с калцит оптични свойства. Родохрозитът MnCO_3 се отличава по розовия си цвят. Микросондовите анализи установяват присъствие на желязо, калций и магнезий в малки количества, което е характерно за минерала (табл. 6) (Костов, 1993).

Характерно е зонално отлагане на карбонатите, което най-ясно се установява в празнини и каверни. От периферията към центъра на празнините в следния последователен ред се наблюдават: родохрозит→доломит→калцит (фиг. 7а, в). Следователно калцитът е най-късно отложен в празнините.



Фиг. 7. Изображения в обратно отразени електрони (BSE) на взаимоотношения между родохрозит (Rh), доломит (Do), калцит (Cal) и барит (Ba) (сондаж 768)

a – горна част на каверна, в която ясно се наблюдава зонално отлагане на карбонати; *б* – нараствания от родохрозит (Rh) по баритови (Ba) кристали; *в* – централна част на каверна – зоналност на карбонати и едри баритови (Ba) кристали в калцит (Cal); *г* – Баритов (Ba) кристал с включения и нараствания от родохрозит (Rh)

Fig. 7. Back-scattered electron (BSE) images of carbonates (rhodochrosite (Rh), dolomite (Do) and calcite (Cal) in association with barite (Ba) (drill hole 768)

a – the top of cavity with clear zonal deposition of carbonates; *б* – overgrowths of rhodochrosite (Rh) on barite (Ba) crystals; *в* – the central part of cavity with zonal deposition of carbonates and large barite (Ba) crystals in calcite (Cal); *г* – inclusions and overgrowths of rhodochrosite (Rh) on barite (Ba) crystal

БАРИТ

Баритът е отложен като плочести и призматични, на места иглести кристали предимно сред родохрозит и доломит (фиг. 7). Размерите на кристалите варират от части от mm до 1–2 mm. По-едрите индивиди (около и над 0,5 cm) се наблюдават в празнини и каверни, запълнени и с по-едрозърнести карбонати (фиг. 7а, в).

По повечето индивиди се наблюдава нарастване от една до няколко ивички от други минерали. Микросондовият анализ установи, че тези ивички са изградени от един и същ минерал – родохрозит (фиг. 7б, г).

Таблица 6
Table 6

Представителни резултати от рентгеноспектрален микросондов анализ на карбонати
(калцит, доломит, родохрозит) (сондаж 768)

Representative compositions of carbonates (calcite, dolomite and rhodochrosite) from drill hole 768.
Results from electron-microprobe analyses

CaCO ₃ wt%	MgCO ₃ wt%	MnCO ₃ wt%	FeCO ₃ wt%	Total:	Формула	Номенклатура	фиг. №
54,81	35,33	4,37	5,50	100,01	(Ca _{0,55} Mg _{0,35} Mn _{0,04} Fe _{0,06}) _{1,00} CO ₃	калцит	7 – а
53,69	27,89	3,23	15,19	100,00	(Ca _{0,54} Mg _{0,28} Mn _{0,03} Fe _{0,15}) _{1,00} CO ₃	калцит	7 – а
51,36	25,50	15,34	7,04	99,24	(Ca _{0,51} Mg _{0,26} Mn _{0,15} Fe _{0,07}) _{0,99} CO ₃	калцит	7 – а
56,50	37,51	2,80	3,20	100,01	(Ca _{0,57} Mg _{0,38} Mn _{0,03} Fe _{0,38}) _{1,01} CO ₃	калцит	7 – б
53,37	34,89	1,66	4,24	94,16	(Ca _{0,53} Mg _{0,35} Mn _{0,02} Fe _{0,04}) _{0,94} CO ₃	калцит	7 – б
51,71	30,57	14,83	2,88	99,99	(Ca _{0,52} Mg _{0,31} Mn _{0,15} Fe _{0,03}) _{1,01} CO ₃	калцит	7 – в
54,03	40,92	4,29	0,75	99,99	(Ca _{0,54} Mg _{0,41} Mn _{0,04} Fe _{0,01}) _{1,00} CO ₃	доломит	7 – в
5,81	4,50	87,41	2,28	100,00	(Mn _{0,87} Ca _{0,06} Mg _{0,05} Fe _{0,02}) _{1,00} CO ₃	родохрозит	7 – а
3,20	2,26	91,85	1,57	98,88	(Mn _{0,92} Ca _{0,03} Mg _{0,02} Fe _{0,02}) _{0,99} CO ₃	родохрозит	7 – а
4,91	1,57	71,92	21,59	99,99	(Mn _{0,72} Ca _{0,05} Mg _{0,02} Fe _{0,22}) _{1,01} CO ₃	родохрозит	7 – б
1,84	2,86	95,04	1,58	101,32	(Mn _{0,95} Ca _{0,02} Mg _{0,03} Fe _{0,02}) _{1,02} CO ₃	родохрозит	7 – б
2,31	2,73	93,43	1,53	100,00	(Mn _{0,93} Ca _{0,02} Mg _{0,03} Fe _{0,02}) _{1,00} CO ₃	родохрозит	7 – г

Освен главните елементи, рентгеноспектралният микросондов анализ определи още съдържания на стронций (3,42; 2,76 wt%), който често замества бария. Между BaSO₄ и SrSO₄ съществува пълна изоморфна смесимост, като промеждутъчните членове се наричат баритоцелестин, които се срещат рядко в природата (Nanor, 1968; 2000). Според състава най-точно този минерал се определя като богат на стронций барит.

СУПЕРГЕННИ МИНЕРАЛИ

Изветрителната зона на находище Милин камък не заема значителен обем и установените в нея минерали представляват интерес единствено от минераложка гледна точка.

Теренните наблюдения и рентгенофазовият анализ установиха асоциацията копиаптит, епсомит и гипс. Тя се среща единствено в повърхностни разкрития на хидротермално променени скали в близост до минералния извор „Желязната вода“. В канави тези минерали не са установени. Минералите от групата на копиаптита Fe²⁺Fe³⁺₄(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O са едни от най-разпространените желязосъдържащи сулфати. Обикновено се образуват при окисление на железни сулфиди, най-често пирит (Berry, 1947; Jambor et al., 2000). В находище Милин камък копиаптитът образува жълти до жълто-оранжеви кори по глинестите минерали, в които на много места се наблюдават впръснати дребни кристалчета пирит. Ферикопиаптитът Fe³⁺_{2/3}Fe³⁺₄(SO₄)₆(OH)₂·20H₂O е с относително ограничено поле на стабилност и се утаява от много кисели, богати на

Fe^{3+} и SO_4 води (Merwin, Posnjak, 1937). Не се отличава макроскопски от копиапита. Установен е само в една проба. Епсомитът $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ също се образува при окисляване на първични сулфиди. В находището се отличава по характерния си бял цвят и образува корички или ефлорисценции отново по глинестите минерали на умерено аргилизираните скали. Тясно асоциира с гипс. Гипсът образува кристали най-често с размери до 1 cm, рядко по-големи, които се разполагат сред белите прашести маси от епсомит.

Ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ се установява чрез рентгенофазов анализ в една от изследваните скални проби.

От железните оксиди и хидрооксиди рентгенографски са установени хематит и гьотит. Хематитът е доста по-чест. Лесно се разпознава по яркочервения си цвят и землести агрегати. Гьотитът не се наблюдава ясно на терен, но се установява чрез рентгенофазов анализ. Най-вероятно заедно с хематит образуват смесени землести маси – лимонит.

Мангановите оксиди не са установени аналитично, но манганооксидни черни дендрити често се наблюдават на терен.

ИЗВОДИ

Рудообразуването в находище Милин камък е поделено на два етапа – хидротермален и супергенен.

Хидротермалният етап включва три стадия с присъщите им парагенетични минерални асоциации. Кварц-пиритовият стадий се проявява първи във времето на рудообразуването и е повсеместен. Кварц-полиметалният стадий е застъпен почти навсякъде в рудното поле, но минерализацията е най-добре проявена в централните участъци на находището. Този стадий се отличава с разнообразие от минерали. Тук се отлага първата генерация на златото. То е представено като електрум заедно с хесит и петцит в овални включения в галенита. Карбонат-златният стадий също е най-добре проявен в централните участъци на находището. Парагенезата на този стадий се отличава със сравнително прост състав и отлагане на втора генерация злато, представено от самородно злато. От всички рудни минерали, с повсеместно разпространение е само пиритът, докато другите минерали са в подчинено количество и с ограничено разпространение.

Супергенната зона в находище Милин камък е слабо изразена и не се отличава с голямо разнообразие.

Благодарности. Изказваме благодарност на Euromax Resources Ltd., по-специално на Димитър Димитров – геолог и изпълнителен директор, както и на всички геолози и служители на фирмата за всички предоставени материали, данни и финансови средства, без които тази работа нямаше да се осъществи. Благодарим на всички, които помогнаха за осъществяване на анализите, на Юрген Нойбауер, ас. Цветослав Илиев и Веселина Накова.

ЛИТЕРАТУРА

- Костов, И. 1993. Минералогия. С., Техника, 734.
- Мозгова, Н. Н. 1985. Нестехиометрия и гомологическите ряды сульфосолей. М., Наука, 264.
- Панайотов, А., К. Цветков, К. Сапунджиев, И. Стоянов. 1982. Комплексни изследвания за търсене на орудявания в Западното Средногорие на примера на рудопроявление Бърдото, Брезнишко. – *Год. Ком. геол.*, 22, 103–111.

- Петровская, Н. В. 1973. Самородное золото (общая характеристика, типоморфизм, вопросы генезиса). М., Наука, 347.
- Рамдор, П. 1962. Рудны минералы и их срastания. М., Иностранной литературы, 1132.
- Barton, P., P. M. Bethke. 1987. Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology. – *American Mineralogist*, 72, 451–467.
- Berry, L. G. 1947. Composition and optics of copiapite. – *Univ. Tor. Stud. Contrib. Canadian Mineralogist*, 51, 21–34.
- Blackburn, W.H., J. F. Schwendeman. 1977. Trace-element substitution in galena. – *Canadian Mineralogist*, 15, 365–373.
- Bortnikov, N. S., A. D. Genkin, M. G. Dobrovolskaya, G. N. Muravitskaya, A. A. Filimonova. 1991. The nature of chalcopyrite inclusion in sphalerite: exsolution, coprecipitation or “disease”? – *Economic Geology*, 86, 1070–1082.
- Boyle, R. W., I. R. Jonasson. 1984. The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. – *Journal of Geochemical Exploration*, 20, 223–302.
- Charlat, M., C. Levy. 1974. Substitutions multiples dans la serie tennantite-tetrahedrite. – *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Crystallographie*, 97, 241–50.
- Ciobanu, C. L., N. J. Cook, G. Damian, F. Damian, G. Buia. 2004. Telluride and sulphosalt associations at Sacarimb. – In: N. J. Cook, C. J. Cionanu (Eds.), *Gold-Silver-Telluride Deposits of the Golden Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania*. IAGOD Guidebook Series 12, 145–186.
- Ciobanu, C. L., N. J. Cook, C. Tamas, S. Leary, S. Manske, G. O’Connor, A. Minut. 2004a. Telluride-gold-base metal associations at Rosia Montana: The role of hessite as gold carrier. – In: N. J. Cook, C. J. Cionanu (Eds.), *Gold-Silver-Telluride Deposits of the Golden Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania*. IAGOD Guidebook Series 12, 187–202.
- Cook, N. J., C. L. Ciobanu, G. Damian, F. Damian. 2004. Tellurides and sulphosalts from deposits in the Golden Quadrilateral. – In: N. J. Cook, C. J. Ciobanu (Eds.), *Gold-Silver-Telluride Deposits of the Golden Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania*. IAGOD Guidebook Series 12, 111–144.
- Cook, N. J., C. L. Ciobanu, A. Pring, W. Skinner, M. Shimizu, L. Danyushevsky, B. Saini-Eidukat, F. Melcher. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4761–4791.
- Crummy, J., I. Mutafchiev, I., Velinov, R., Petrunov. 2001. The Breznik epithermal Au occurrence, Western Srednegorie – Bulgaria: an “atypical”(?) low-sulphidation hydrothermal system. – In: Piestrzynski, A. et al., (eds) *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*, Balkema, Lisse. Proceedings 6th biennial SGA meeting, Cracow, Poland, 723–726.
- Dabovskii, C., A. Harkovska, B. Kamenov, B. Mavroudchiev, G. Stanisheva-Vasileva, Y. Yanev. 1991. A geodynamic model of the Alpine magmatism in Bulgaria. – *Geologica Balcanica*, 21, 4, 3–15.
- Dodony, I., M. Posfai, P. R. Buseck. 1996. Structural relationship between pyrite and marcasite. – *American Mineralogist*, 81, 119–125.
- Einaudi, M. T., J. W. Hedenquist, E. E. Inan. 2003. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: Transitions from porphyry to epithermal environments. – *Society of Economic Geologists*, Special Publication, 10, 285–313.
- Hanor, J. S. 1968. Frequency distribution of compositions in the Barite-Celestine series. – *American Mineralogist*, 53, 1215–1222.
- Hanor, J. S. 2000. Barite–Celestine Geochemistry and Environments of Formation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 193–275.
- Harris, D. C. 1990. The Mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. – *Mineralium Deposita*, 25, 3–7.
- Hurley, T. D., J. H. Crocket. 1985. A gold–sphalerite association in a volcanogenic base-metal-sulfide deposit near Tilt Cove, Newfoundland. – *Canadian Mineralogist*, 23, 423–430.
- Jambor, J. L., D. K. Nordstrom, C. N. Alpers. 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. – In: Alpers, C.N., J. L. Jambor, D. K. Nordstrom, (Eds.), *Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 303–350.
- James, B., H. L. Barnes. 1986. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 2615–2629.
- Johnson, N. E., J. R. Craig, J. D. Rimstidt. 1986. Compositional trends in tetrahedrite. – *Canadian Mineralogist*, 24, 385–397.
- Krupp, R. E. 1988. Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25 to 350°C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 3005–3015.
- Merwin, H. E., E. Posnjak. 1937. Sulfate incrustations in the Copper Queen Mine, Bisbee, Arizona. – *American Mineralogist*, 22, 567–571.

- Murowchick, J. B. 1992. Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. – *Economic Geology*, 87, 1141–1152.
- Nickel, E. H. 1992. Solid solutions in mineral nomenclature. – *Canadian Mineralogist*, 30, 231–234.
- Popov, P., T. Berza, A. Grubic, I. Dimitru. 2002. Late Cretaceous Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie (ABTS) magmatic and metallogenic belt in the Carpathian-Balkan Orogen. – *Geologica Balcanica*, 32, 2–4, 145–163.
- Seward, T. M. 1973. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 370–399.
- Sharp, T. G., P. R. Buseck. 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: Inclusions versus solid solution. – *American Mineralogist*, 78, 85–95.
- Shenberger, D. M., H. L. Barnes. 1989. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2, 269–278.
- Sillitoe, R. H., J. W. Hedenquist. 2003. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits. – In: S. F. Simmons, I. J. Graham. (Eds.), *Volcanic, geothermal and ore-forming fluids: Rulers and witnesses of processes within the Earth*. – *Society of Economic Geologists*, Special Publication, 10, 315–343.
- Wu, I. J., R. W. Birnie. 1977. The bournonite-seligmannite solid solution. – *American Mineralogist*, 62, 1097–1100.

Постъпила април 2016 г.