

## Минералогия и геохимия на полиметалното находище Ардино

*Иван К. Бонев*

Bonев, I. K. 1991. Mineralogy and geochemistry of the Ardino polymetallic deposit. — *Geochem., miner. and petrol.*, 27, 25-62.

The Ardino hydrothermal skarn polymetallic deposit is located in the eastern part of the Central Rhodope ore zone. Although in space it is close to the other Tertiary deposits in the area and compositionally is very similar, it shows specific features of its own. It consists of several sloping sheet-like metasomatic bodies formed in marbles of a Precambrian gneiss complex around ore-controlling fault structures. No commercial vein mineralizations occur in the deposit.

Ore has been deposited in several successive hypogene mineral assemblages: 1) skarn, with manganoan hedenbergite (MnO 4,29—9,95 wt. %, FeO 22,30—19,05 wt. %) as a major mineral; 2) iron oxide, hematite-magnetite assemblage with early hematite-specularite replaced everywhere by magnetite; 3) galena-sphalerite assemblage bearing the bulk of ore and including also pyrite and the retrograde alteration products of the pyroxene skarns, i. e. manganoan actinolite (with 4,41—5,89 wt. % MnO), calcite, chlorite and quartz; 4) chalcopyrite with quartz, pyrrhotite and some less common minerals like tetradimite, wittichenite, etc.; 5) marcasite-pyrite formed after pyrrhotite, locally after chalcopyrite as well; 6) carbonate assemblage with calcite and commonly with smectite as well, and a final silver-bearing assemblage with acanthite, native silver, and some Ag-Bi-Te minerals such as matildite, hessite, benjaminite, gustavite, and native bismuth.

The systematic study of the main ore minerals has characterized them as follows: sphalerite is enriched in Fe (about 8 at. % FeS as an average) and contains also 0,39 wt. % Cd, 600 ppm Co, 155 ppm Ag and other elements; galena is enriched in Ag 0,35, Bi 0,77, Te 0,13, Se 0,44 wt. % and Sb 34 ppm; chalcopyrite shows a slight deficiency in sulphur ( $S_{1,96}$  on the average) and a ratio of  $(Fe+Zn):Cu=1,024$ , occasionally it contains inclusions of sphalerite, cubanite and mackinawite; major trace elements in it are Ag 331, Co 69, Cd 53 and Ga 46 ppm.

Notable geochemical features are: pronounced role of Fe, especially during the initial stages of mineral formation, with subordinate presence of Mn; predomination of Zn over Pb and appreciable contents of Cu as well; increased concentrations of Ag, Cd, Bi, Te and Se, low content of Au, very restricted occurrence of As, Sb, Ga, In, Mo and almost total absence of Sn, Ge, Tl and Hg, comparatively limited occurrence of Co and Ni, the former predominating.

Metasomatic processes have played an important role in ore formation. The skarn bodies, which were the first product of marble replacement, had suffered multiple successive reworking and replacement of later assemblages. The main sulphide assemblages deposited in the ore-forming process are high-temperature ones (360—320°C), and the later silver-bearing assemblage shows moderate temperatures of formation (235—220°C).

There is a horizontal mineralogical zoning expressed in iron oxides dominating the southern and central parts and in increasing relative contents of Cu and Pb from south to north at almost invariably high contents of Zn. Pyrrhotite and chalcopyrite increase in quantity with depth.

The Ardino polymetallic ores are a complex mineral commodity of high economic value. The Ardino deposit has a number of specific mineralogical-geochemical and geological features and should be treated as a separate ore field with an independent source of hydrothermal fluids, metals and sulphur.

*Key words:* polymetallic ores, ore mineralogy, ore geochemistry, skarns, Ardino.  
*Address:* Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia.

## Увод

Полиметалното скарново находище Ардино, намиращо се в източната част на Централнородопския руден район, се характеризира с богати и компактни, макар и неголеми по мащабите си орудявания. Рудите имат специфичен сложен състав, до известна степен отличаващ се от този на рудите в Маданското и Неделинското поле. Наред с основните компоненти — цинк, олово и мед, в тях се съдържат повишени концентрации на сребро и на други редки компоненти, които допълнително увеличават промишлената ценност на рудите. Тяхната изученост обаче доскоро беше недостатъчна и публикации по въпроса почти липсват.

Настоящата работа обобщава дългогодишните систематични наблюдения и изследвания на автора по изучаване на минералния състав, минералните парагенези, структурно-текстурните особености, геохимичните особености, формата на свързване на редките елементи в рудите. Тези данни са важни както за охарактеризиране на рудите, така и за разбиране на процесите и условията на рудоотлагането, ролята на различни контролиращи фактори, закономерностите на разпределение на полезните компоненти. Единствено на базата на такива знания могат ефективно да се насочват геологопроучвателните и минноексплоатационните работи, както и да се провежда рационално оползотворяване на тези комплексни руди.

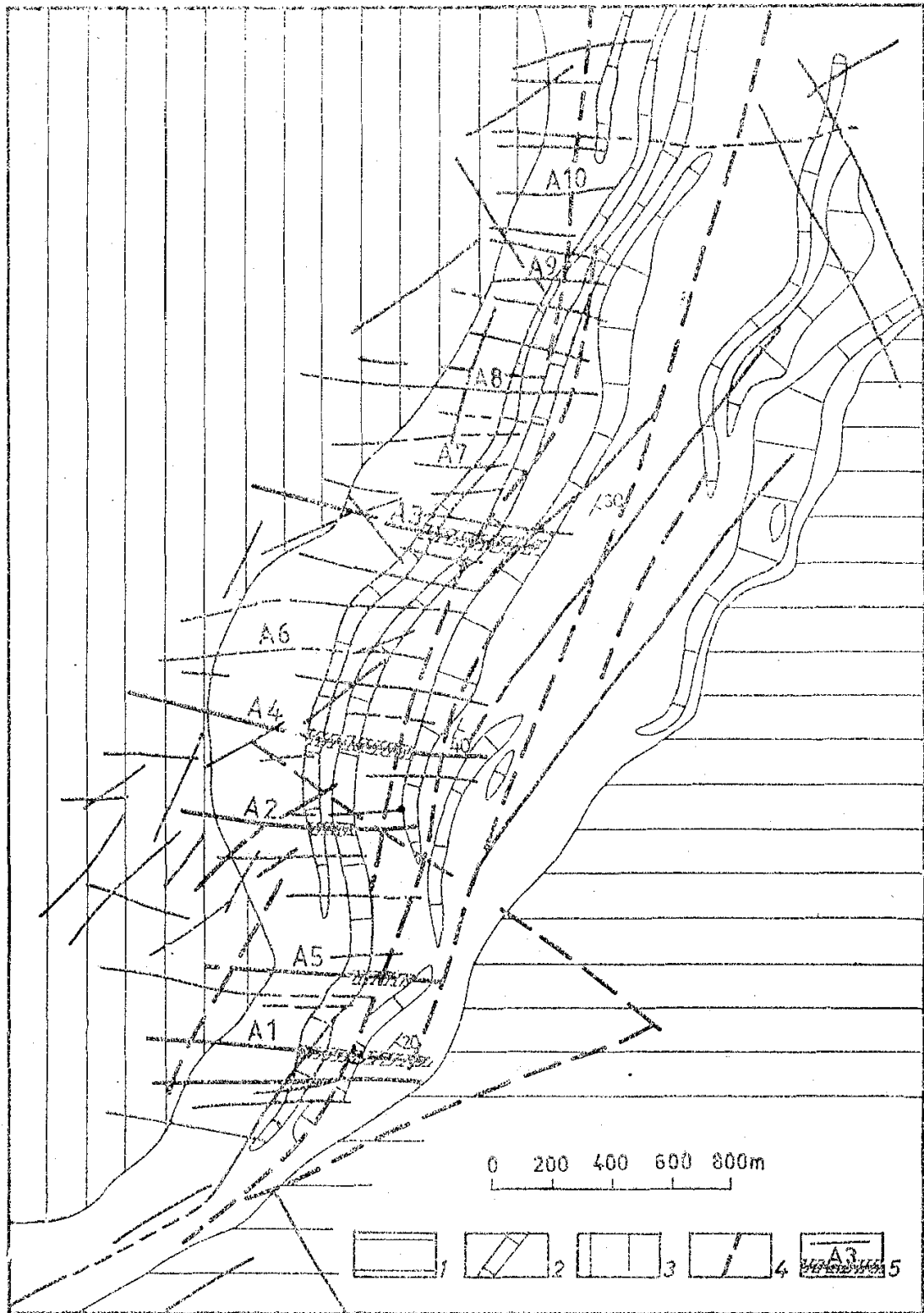
Основните данни за минералите на среброто, бисмута и телура бяха публикувани в предишна публикация (Бонев, Нейков, 1990). Отделно се съобщават и данните за пироксеновите и гранатови скарни (Бонев, 1991), които определено се отличават от скарните в съседните рудни полета.

Минералого-геохимичната информация за находище Ардино, съобщена от Кольковски и Нафтали (1988), се базира изцяло на предоставени им от автора предварителни данни<sup>1</sup>, което го освобождава от необходимостта да ги цитира и обсъжда.

## Геоложка обстановка

Обща геоложка характеристика на находище Ардино се дава от Янев и Бонев (1991). Районът (фиг. 1) е изграден предимно от метаморфните скали на Прародопския комплекс (гранитизирани и порфиробластични гнайси и мигматити) и Родопския комплекс, представен от най-долните си свити: 1) долна пъстра (Чепеларска) свита, включваща разнообразни биотитови гнайси и гнайсошисти, мрамори, амфиболити, амфиболони и амфибол-биотитови гнайси, аплитоидни гнайси и др.; 2) свита на мигматизираните гнайси (Богутевска); 3) средна пъстра (Въчанска) свита с разнообразни двуслюдени, гранат-дистенови и др. гнайси, амфиболити, мрамори, калкошисти и др. В метаморфните скали и особено в долната пъстра свита се сре-

<sup>1</sup> Бонев, И. К. 1982. Минералогия и генезис на Ардинските полиметални находища. Ръкопис, Геофонд на Геологически институт, БАН.



Фиг. 1. Геоложка схема на Ардинския район

1 — Богутевска свита — мигматизирани гнайси; 2 — Чепеларска пъстра свита с мраморни хоризонти; 3 — гранитогнайси от Прародопската супергрупа; 4 — безрудни разломи; 5 — рудоконтролиращи тектонски зони и проекция на лентообразните рудни залежи (напр. А3 — участък Ардино-3)

Fig. 1. Geological map of the Ardino district

1 — Bogutevo Formation of migmatized gneisses; 2 — Chepelare variegated Formation with marble interbeds; 3 — Pre-Rhodopean Supergroup (granite-gneisses); 4 — non-mineralized faults; 5 — ore-controlling faults and surface projections of the ore beds (A3 — Ardino-3 ore body)

щат многобройни, предимно послойни пегматитови тела. Срещат се още и серпентинизирани ултрабазитови тела, както и палеогенски риолитови субвулкански тела и дайки.

Районът съставя източната периклинална част на Маданско-Давидковското подуване и кристализационната шистозност и слоистост на скалите потъва на ENE или E при наклон  $15-25^\circ$ , рядко до  $50^\circ$ . Главна разломна структура се счита Ардинският разлом, проследяващ се в NE посока от Бял Извор до Ардино.

Рудните тела представляват наклонени лентообразни метасоматични скарново-рудни залежи, локализиращи в мраморните хоризонти на долната пъстра свита. Положението им се контролира от серия рудопроводящи разломни зони с ориентация изток—запад  $100-110^\circ$ . Ширината на телата, развити около зоната, е от няколко до  $20-25$  m, рядко до  $40-50$  и повече метра — в участъци на няколко сближени рудоносни структури (например Ардино-3). Орудени са най-долните един или два мраморни пласта, като тяхната мощност — от десетки cm до  $1,5$ , рядко  $3$  m — определя и дебелината на залежите. По рудоконтролиращите пукнатини не са ставали значителни разседно-отседни движения и минерализацията по тях няма мащабите на промишлено жилно орудяване. Протежението на рудните тела е значително, над  $500-600$  m при най-големите от тях (Ардино-1, Ардино-4 и Ардино-3), при вертикална разлика във височините до  $350$  m. Данни за прекъсване на орудяването в дълбочина засега няма.

Главните рудни тела в находището са пространствено обособени залежи, намиращи се на  $250-400$  m едно от друго. Установените досега при проучвателните и експлоатационни работи тела са означени (последователно от юг към север) съответно: Ардино-1 (Лисбовна чешма и „пиритен“ участък), Ардино-5, Ардино-2, Ардино-4, Ардино-3, Ардино-8. Няколко допълнителни зони от същата система не са достатъчно изучени.

Минералният състав и общият ход на минералообразуването в отделните рудни тела са еднотипни, но количествените минерални взаимоотношения варират дори и в границите на един залеж. Минералната асоциация на находището е доста разнообразна (фиг. 5). Представени са следните последователно образувани минерални парагенези: скарнова; железooksисна; пирит-сфалерит-галенитова с кварц и основните сулфиди; халкопирит-нитропинова, карбонатна и късна сребърна. Ранните клинопироксенови скарни, представени от лъчест манганхеденбергит, са повсеместно изменени и превърнати в манганов актинолит и карбонати, образуващи реликтови включения в сулфидните руди. Вместващите скали са епидотизирани, хлоритизирани, карбонатизирани и серицитизирани.

## Методика на изследване

Изучаването на строежа на скарново-рудните тела, пространствените и парагенетични отношения и сбора на образци беше извършено при многократно и систематично посещение на подземните минни изработки и на повърхностните разкрития. Изготвени бяха аншлифи (над  $250$  броя), дюшлифи, полирани щуфи и специални двустранно полирани пластинки. Мономинерални проби за химични изследвания са подбирани с помощта на стереомикроскоп. Използувани са следните методи и апаратури:

— оптична микроскопия в проходяща и отразена светлина с микроскопи Amplival pol-U на фирмата Carl Zeiss, Jena, и Ortoplan-Leitz;

— рентгеноструктурен анализ с камери Debye-Scherrer и Gandolfi, както и с автоматичен дифрактометър Siemens D-500;

— диференциално-термичен анализ с дериватограф Paulik;

— полуколичествен спектрален анализ с искров спектрограф ИСП;

— атомноабсорбционна спектроскопия (AAS) със спектрофотометър Perkin-Elmer-3030 за определяне на елементите Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Fe, Mn, Sb, Bi, Cd, Ga, Tl, Ag (точност 0,1—0,5%, огн. %);

— йонно-кондуктивен плазмен метод (ICP) за определяне на Se и Te с паралелно измерване на апарати Spectroflame и ARL35-80, като пробите се обработват предварително със специален метод за отстраняване на Al и други пречещи компоненти и привеждане на Se и Te в елементарна форма; точност 0,5%, понижаваща се до 3—4% при съдържания под 10 ppm (лаборатория на ГПЛИ);

— инструментален неутронно-активационен анализ (NAA) за определяне на Au след облъчване на пробите с Cd-неутрони и измерване на пика на Au<sup>198</sup> при 412 keV;

— електронно-рентгенов микроанализ (МА) с микроанализатор JEOL Superprobe-733 с вълнова дисперсия при стандарти галенит, стехиометричен халкопирит и чисти метали, както и анализ с EDS-система ORTEC-5000, при използване на безстандартния метод на Gedcke et al. (1982), привеждащ резултатите от анализа към сума 100%. Грешките се оценяват в следните граници (%): S и Fe 0,05—0,15; Cu 0,05—0,16; Ag и Te 0,11—0,30; Pb и Bi 0,20—1,00.

## Текстури и структури на рудите

Орудяването в находището е с предимно сфалерит-галенит-халкопиритов състав, компактно, едро- или среднозърнесто, с ограничено проявление на нерудни жилни минерали — силикати, кварц и калцит.

Текстурите на рудните агрегати не са особено разнообразни и свидетелствуват за метасоматичния характер на рудните тела. Главните рудни текстури са:

— М а с и в н а текстура — съставена е от сфалеритови, сфалерит-галенит-халкопиритови агрегати, понякога с присъствие и на магнетит.

— И в и ч е с т а текстура — сравнително по-рядко се среща. Очертава се от редуващи се ивици, наситени с определени минерали, например сфалерит и халкопирит или сфалерит и пирит, както и с редуване на различаващи се по зърнестост агрегати. Ивиците обикновено са паралелни на контактите на рудните тела.

— П е т н е с т а и г н е з д о в а текстура — когато в рудната маса са обособени гнезда от определени минерали.

— Т е к с т у р а т а на пр е с и ч а н е има ограничено проявление, например при пресичане на околорудните изменени скали или на рудните агрегати от прожилки с халкопиритов състав.

— Р а д и а л н о л ъ ч е с т а т а текстура е типично проявена при скарновите пироксени. Тя се запазва цялостно при псевдоморфозирането им от манганов амфибол или само като текстурен рисунък при частичното или пълно заместване на скарните от рудни минерали (табл. VIII, 2). Лъчести и дендритовидни микротекстури образува магнетитът (табл. VII, 1, 2).

— В п р ъ с л е ч н а текстура с впръследи от рудни минерали в нерудна маса — доста е разпространена, понякога с характер на п о р ф и-

р о и д н а — при наличие на едри кристални въръслени например от пирит.

— Д р у з о в и т е текстури не са характерни. Много рядко в малки празнинки се срещат микродрузови образувания от иглести кварцови кристали, от сулфиди или калцит.

Липсват брекчиеви, кокардови, кавернозни, крустификационни, клетъчни и коломорфни текстури, които се считат характерни за рудоотлагане, близко до повърхността в открити празнини.

Доста разнообразни са структурите на рудните агрегати: зърнести с различна степен на идиоморфност, графична, субграфична, „емулсионна“, решетеста, кластична, скелетна, реликтова, порфиروبластична, зонална, сферолитова, катакластична, корозионна и др. Интересни са реликтовите структури на заместване на пиритина от марказит  $\pm$  пирит.

## Минерали и техният химизъм

### 1. Рудни минерали

С ф а л е р и т ъ т е най-важният сулфиден минерал в находището, главен компонент на рудите, преобладаващ във всички рудни участъци при доста равномерно разпределение из тях.

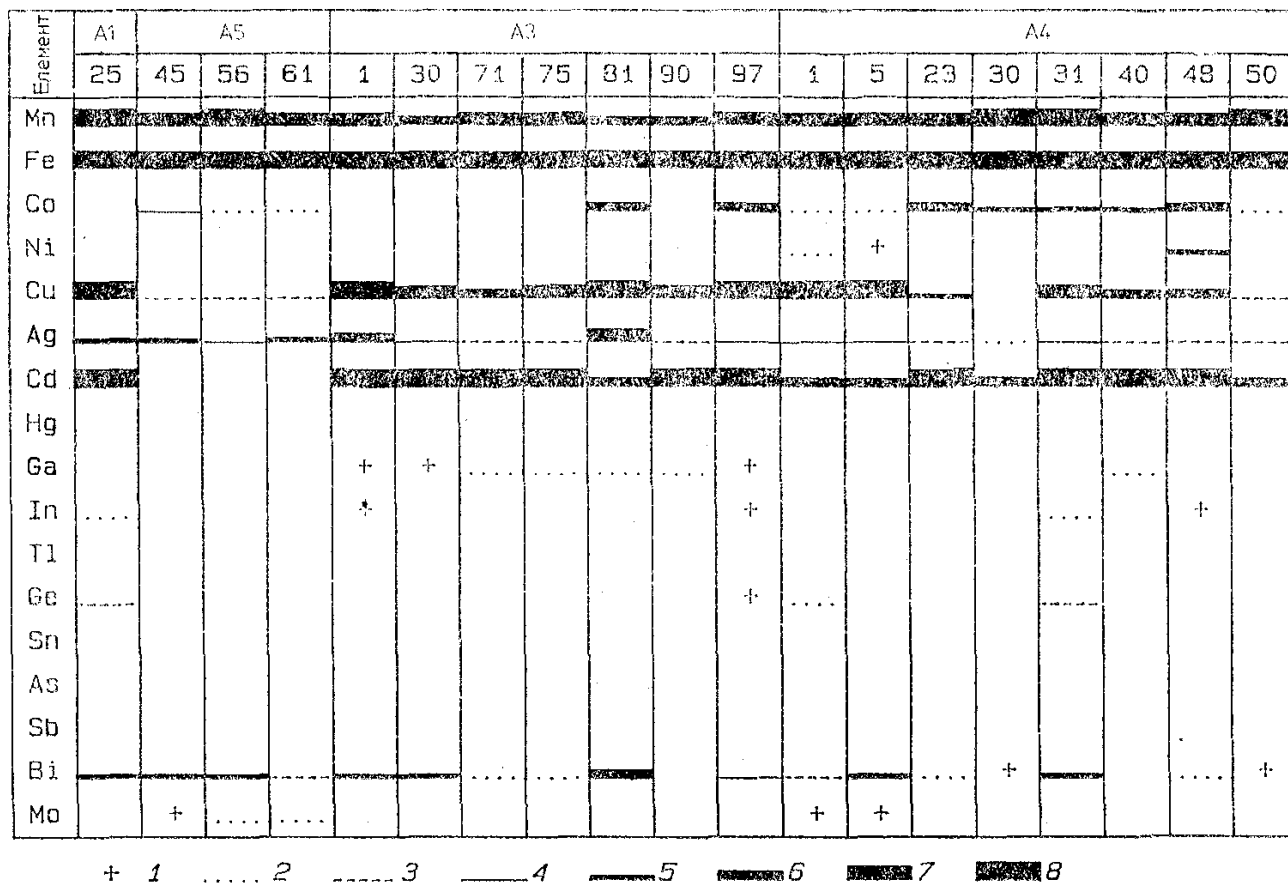
Макроскопски минералът има кафяв цвят в различни оттенъци. Образова зърнести агрегати, често в тясно прорастване с халкопирит и галенит. Зърната му са неправилни, изометрични, понякога овални в напречно сечение, с размери до 0,5—1 mm. Много рядко в малки празнинки се наблюдават добре оформени сфалеритови кристали с тетраедричен хабитус {111} и с интензивна шриховка на стените по [110]. Често зърната имат полисинтетен двойников строеж по (111), който се установява със структурно разяждане, а също и при несъвършена полировка. В тънки пластинки сфалеритовите зърна показват известна неконтрастна зоналност с по-тъмно-кафява, обогатена на желязо периферна зона (табл. I, 1).

Т а б л и ц а 1

Микроелементи в сфалерити в проби от участъци А1, А3 и А4 по данни от атомно

Елемент	A1	A3					
	25	1	30	71	75	81	85
Cu, %	1,41	2,12	1,54	0,53	0,84	5,28	1,28
Fe, %	8,05	9,50	7,50	1,58	1,77	7,34	5,25
Mn, %	0,52	0,21	0,20	0,24	0,29	0,10	0,14
Cd, %	0,17	0,26	0,31	0,40	0,42	0,32	0,33
Ni, ppm	0,1	0,1	0,1	0,1	1	4	0,1
Co, ppm	76	428	590	708	753	1000	941
Ga, ppm	25	31	18	0,1	11	28	19
Ag, ppm	203	778	540	26	15	56	189
Se, ppm			5,5	0,3	17,73		
Te, ppm			54,8	9,5	44,10		
FeS, %	11,48	13,26	10,50	1,82	1,67	5,02	6,90

\* С примес от магнетит.



Фиг. 2. Резултати от полуколичествения спектрален анализ на сфалерити (концентрационни интервали, ppm)

1 — следи; 2 — 3—10; 3 — 10—30; 4 — 30—100; 5 — 100—300; 6 — 300—1000; 7 — 1000—3000; 8 — над 3000

Fig. 2. Semiquantitative spectral analyses of sphalerites (concentration ranges, ppm)

1 — traces; 2 — 3—10; 3 — 10—30; 4 — 30—100; 5 — 100—300; 6 — 300—1000; 7 — 1000—3000; 8 — over 3000

абсорбционен анализ (ICP за Se и Te)

A3				A4				
90	97	103	109*	23	31*	40	44	48
1,49	1,98	1,15	1,74	0,15	2,49	0,98	0,21	2,38
8,15	5,29	5,04	17,35	7,35	20,60	5,33	5,48	7,06
0,18	0,15	0,19	0,21	0,18	0,50	0,40	1,10	0,34
0,32	0,34	0,35	0,26	0,21	0,24	0,42	0,07	0,30
0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2	7
591	932	994	623	380	418	265	310	791
26	15	12	53	24	55	0,1	0,5	18
58	92	24	86	12,5	155	83	49	109
4,58				0,9	18,60			7,91
3,3				3,3	22,08			4,54
11,25	7,03	6,57		11,41		7,48	8,51	8,40

Таблица 2

Химичен състав на сфалерити от проби от участъци А5, А3 и А4 по данни от микросондов анализ

Елемент	А5			А3		А4			
	10	85	19	12/2	12/1	60	32	24	24a

В тегл. %

S	33,05	32,63	33,02	33,21	32,39	33,22	32,26	33,28	32,94
Mn	0,23	0,28	—	—	0,15	0,47	0,70	0,16	0,14
Fe	3,29	0,90	2,57	6,97	8,43	1,95	4,32	4,41	4,71
Co	—	0,12	0,08	0,06	0,07	—	—	—	—
Ni	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—
Cu	0,10	0,29	0,07	—	0,49	0,40	—	—	—
Zn	62,73	65,42	63,81	59,91	57,23	64,27	62,06	61,70	61,67
Cd	0,60	0,35	0,58	0,34	0,46	0,48	0,48	0,45	0,55
Σ	100,00	100,00	100,00	100,52	99,22	100,00	100,00	100,00	100,00

В атомни %

S	50,03	49,66	50,00	49,77	49,22	49,17	49,05	50,20	49,82
Mn	0,20	0,25	—	—	0,13	0,42	0,62	0,14	0,12
Fe	2,86	0,79	2,24	6,00	7,37	1,70	3,77	3,82	4,19
Co	—	0,10	0,07	0,05	0,05	—	—	—	—
Ni	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—
Cu	0,08	0,22	0,05	—	0,37	0,31	—	—	—
Zn	46,58	48,83	47,51	44,02	42,66	48,10	46,26	45,64	45,70
Cd	0,26	0,15	0,25	0,15	0,20	0,21	0,21	0,20	0,24

А3 — 12/1 — сфалеритови включения в халкопирит; А3 — 12/2 — масивен сфалерит; в проба А4 — 32 е установено още 0,19 тегл. % (0,08 ат. %) Ag.

Таблица 3

Средни съдържания на елементи-примеси в основните рудни минерали

Елемент	Метод	Сфалерит			Халкопирит			Галенит		
		$\bar{x}$	$s$	$n$	$\bar{x}$	$s$	$n$	$\bar{x}$	$s$	$n$
Cu, %	AAS	1,60	1,21	16	—	—	—	—	—	—
Mn, %	AAS+MA	0,31	1,11	23	0,02	0,03	18	1068	1600	5
Cd, ppm	AAS+MA	3900	1300	23	53	41	18	382	416	5
Ni, ppm	AAS	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Co, ppm	AAS	600	300	16	69	43	18	22	16	5
Ga, ppm	AAS	21	16	16	46	10	18	—	—	—
Ag, ppm	AAS+MA	155	210	16	331	241	17	3520	5390	10
Se, ppm	AAS+MA	8	7	7	14	10	11	4443	1838	12
Te, ppm	ICP+MA	20	21	7	32	35	11	1349	1114	12
Bi, ppm	ICP+MA	—	—	—	35	66	18	7656	1401	12
Sb, ppm	AAS	—	—	—	—	—	—	34	22	5
Au, ppm	NAA	0,14	0,11	17	0,29	0,32	18	0,08	0,06	4
FeS, mol. %	AAS	7,96	3,51	16	—	—	—	—	—	—

$\bar{x}$  е средноаритметичната стойност;  $s$  — стандартното отклонение,  $n$  — броят анализи; AAS — атомноабсорбционна спектроскопия; MA — микросондов анализ, ICP — йонно-кондуктивна плазма; NAA — неутронноактивационен анализ.



Химичният състав на сфалерита беше изучен с различни методи. Спектралният анализ (фиг. 2) установява присъствието освен на Fe повишени количества на Cd и Mn, постоянно присъствие на Cu, Ag и Bi, известно присъствие на Co, следи от Ga. Почти напълно липсват такива специфични за сфалерита елементи като In, Ge, Sn, Sb, As, Hg, Tl.

Атомноабсорбционният анализ (табл. 1) потвърждава тези данни и дава по-прецизни определения за съдържанието на Cd, Mn и другите микрокомпоненти. Поради финото проникване на халкопирит в сфалерита пълното разделяне на тези фази не е възможно, поради което количеството на включения халкопирит беше определено на базата на съдържанието на Cu. Така изчислените реални съдържания на FeS в сфалерита варират в границите 1,6—13,2% mol. Сфалеритът от Ардино следователно е относително богат на Fe. Локални микросондови анализи на различни сфалерити са приведени в табл. 2, а в табл. 3 са дадени усреднените съдържания на елементите-примеси в сфалерита от находището, като са използвани най-надеждните данни.

По-съществени общи особености в химизма на минерала са следните: постоянно наличие и доста равномерно разпределение на Mn и Cd, съответно 0,31 и 0,39%, а също и на Co (600 ppm) при почти пълна липса на Ni, постоянно повишено съдържание на Ag (155 ppm), ниска концентрация на Ga (21 ppm). Установява се известно присъствие на Se и Te (8 и 20 ppm съответно — табл. 2) и определено съдържание на Au (табл. 9). Основната част от тези елементи традиционно се отнася към изоморфните примеси (Mn, Cd, Ga, а също и Co), докато Se и Te, а също и Ag имат връзка с пови-

Т а б л и ц а 4

Химичен състав на халкопирити в проби от участъци А3, А4 и А5 — данни от микросондов анализ

Елемент	А5 — 10	А3 — 12/1	А3 — 12/5	А4 — 32/6	А4 — 32/7
В тегл. %					
S	34,70	34,29	34,45	34,57	34,73
Co	0,17	—	0,04	—	—
Fe	30,84	31,24	31,51	30,44	30,29
Cu	34,38	34,66	35,04	34,15	34,38
Zn	—	0,02	0,05	0,69	0,55
Ag	—	—	0,02	0,15	0,05
Σ	100,00	100,09	101,10	100,00	100,00
В атомни %					
S	1,98	1,94	1,92	1,98	1,98
Co	—	—	—	—	—
Fe	1,01	1,01	1,01	1,00	0,99
Cu	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99
Zn	—	—	0,01	0,02	0,02
Ag	—	—	—	—	—
(Fe+Zn)	1,020	1,026	1,023	1,033	1,018
Cu					

Характеристика: съдържащ прожилка масивен с масивен масивен  
макино- в сфале- пиротин и масивен  
уит рит кубанит

Средни стойности:  $\frac{(Fe+Zn)}{Cu} = 1,024 \pm 0,005$ , S —  $1,962 \pm 0,022$

Element	A3												A4							
	1	30	71	79	81	84	89	90	92	95	97	102	105	3	4	14	15	31	40	48
Mn																				
Co																				
Ni														+	+	.....				
Ag																				
Cd																				
Hg																				
Ga																	+	+		
In																				
Tl																				
Ge																				
Sn																				
As																				
Sb																				
Bi																				
Mo														+	+	+	+	.....		

+ 1 ..... 2 ..... 3 ..... 4 ..... 5 ..... 6 ..... 7 ..... 8

Фиг. 3. Резултати от полуколичествения спектрален анализ на халкопирити (концентрационни интервали, ppm)  
 1 — следи; 2 — 3—10; 3 — 10—30; 4 — 30—100; 5 — 100—300; 6 — 300—1000; 7 — 1000—3000; 8 — над 3000

Fig. 3. Semiquantitative spectral analyses of chalcopyrites (concentration ranges, ppm)  
 1 — traces; 2 — 3—10; 3 — 10—30; 4 — 30—100; 5 — 100—300; 6 — 300—1000; 7 — 1000—3000; 8 — over 3000

шения геохимичен фон на тези елементи и най-вероятно са свързани със самостоятелни минерални фази. Наличието на Co, Ag и Bi, както и на Te в сфалерита от Ардино е отбелязано още от Минчев-а-Стефанова (1973) по данни от три химични анализа, като се обвързва с налагането на по-късна пиротинова парагенеза.

Сфалеритовите агрегати често съдържат неправилни остроъгълни галенинови зърна. Съотношенията между тези два важни минерала са в повечето случаи корозионни, с интензивно заместване на галенита от сфалерит.

Разнообразни са отношенията на сфалерита с халкопирита. Най-често сфалеритът съдържа многобройни халкопиритови „емулсионни“ включения (табл. I, 1, 2), които обаче не са реални отсмесвания на халкопирит-сфалеритов твърд разтвор, а представляват типична проява на „халкопиритовата болест“ в сфалерита (Vartol, Bethke, 1987) и имат метасоматична природа. Псевдоемулсионният характер на халкопиритовите включения от Ардино — Любовна чешма, е отбелязан от Минчев-а-Стефанова (1973). Включенията са линейно или зонално подредени в сфалерита и особено когато са по-едри, имат видими кристални очертания. Понякога са развити по протежение на междузърновите граници (табл. I, 3). Понякога наред с халкопиритовите се срещат и пиротинови включения, както и сложни двуфазни халкопирит-пиротинови или халкопирит-макиноуитови включения (табл. VI, 5).

Пространствените и генетични взаимоотношения между двата минерала

се наблюдават много по-пълно в тънки двустранно полирани пластинки, където сфалеритът е прозрачен. Най-важни са следните случаи:

— равномерно разпределени изометрични кристалчета с еднаква кристалографска ориентировка;

— фин халкопиритов „прах“;

— концентрично разполагащи се зони от халкопиритови включения в заоблени сфалеритови зърна; във външните зони включенията са по-гъсто разположени и по-малки по размер, докато във вътрешността остават по-едри и по-малко на брой (табл. I, 1, 2);

— особени, пространствено разклонени скелетно развити и игловидни халкопиритови включения в сфалеритовия кристал, даващи обаче в напречни срезове на полираните шлифи само единични прерези (табл. I, 4—6);

— фини включения, групирани по протежение на секущи пукнатини, а също и по междузърновите граници (табл. I, 3).

При тези наблюдения се установява, че желязното съдържание на сфалерита, което се корелира с цвета, не е хомогенно. Освен в периферните зони на кристалните зърна по-тъмни и непрогледни участъци се наблюдават около секущи пукнатини и около халкопиритови зърна. Ясно е, че тези обогатени на желязо зони имат наложен характер. Такива зони очертават метасоматичният фронт на заместване на сфалерита от по-късния халкопирит.

Наблюдаваните халкопирит-сфалеритови отношения са в съгласие с наблюденията на Barton (Barton, 1978; Barton, Bethke, 1987) и на японските автори от групата на Sugaki (Kojima, Sugaki, 1985, 1987; Sugaki et al., 1987), доказващи, че масовите халкопиритови включения в сфалерита — т. нар. халкопиритова болест, не са резултат от отсмесване поради ограничената възможност за изоморфно включване на Cu в сфалерита при температури от порядъка на 300°C. Те се формират по метасоматично-дифузионен път, и то само в богати на Fe изходни сфалерити.

В находището сфалеритът интензивно разяжда и други по-ранни минерали — магнетит, пирит-1, а също и мангановия хеденбергит.

Халкопиритът е един от главните рудни минерали. В най-големите и промишлено важни рудни тела Ардино-5, 4 и 3 неговото съдържание nerядко превишава сфалеритовото, достигайки до 25—30% и повече. В зърнестите масивни руди халкопиритът се среща както разсеян, така и в компактни едрокристални струпвания и дори като почти мономинерални халкопиритови руди. Минералните индивиди имат ксеноморфни очертания. Много рядко в малки празнинки се наблюдават и халкопиритови кристали с тетраедричен {112} облик и големина до 2 mm. Стените им са покрити с гъста шриховка на послоен растеж.

Рентгендифрактометричните изследвания доказват, че халкопиритът от Ардино във всички случаи има нормална тетрагонална структура с особени двойки рефлексии 200—004, 220—204, 312—116, 040—008, 332—136.

Химичният състав по микросондови данни на 5 образца (табл. 4) е близък до стехиометричния  $CuFeS_2$ . Забелязват се следните особености:

1. Желязното съдържание е слабо повишено спрямо медното, като отношението  $(Fe+Zn):Cu$  варира от 1,018 до 1,033, средно  $1,024 \pm 0,005$ .

2. Сярата е с постоянен неголям дефицит — средно  $S_{1,96}$ , а  $Cu+Fe=2,0$ .

3. Някои халкопирити съдържат Zn, достигащ до 0,69 тегл %, или 0,48 ат. %, което е по-ниско от максимално разтворимото количество (0,6 ат. %) в халкопирита при 300°C (Kojima, Sugaki, 1985).

Спектралният анализ установява в халкопиритите (фиг. 3) постоянно наличие на Mn и Cd, на Co и Ni, а също и на Mo, макар и в ниски концент-

Таблица 5

Микроелементи в халкопирити и пирити в проби от участъци А1, А3 и А4 по К данни

Елемент	А3*									
	1	30	71	75	79	81	84	85	89	90
Zn, %	1	1	0,15	0,23	0,18	0,49	0,33	0,99	0,32	1
Pb, ppm	2500	2700	1200	2600	37	10	670	2000	320	700
Ni, ppm	7	0,1	3	0,1	0,1	35	51	4	43	2
Co, ppm	69	58	21	21	3	110	109	58	110	118
Mn, ppm	230	335	33	22	403	92	88	1500	125	163
Sb, ppm	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
Bi, ppm	0,1	75	0,1	0,1	0,1	0,1	12	26	0,1	0,1
Cd, ppm	153	80	16	21	11	39	34	60	33	78
Ga, ppm	50	48	50	41	42	30	43	31	48	52
Ag, ppm		622	45	95	160	315	335	260	366	759
Tl, ppm	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
Se, ppm			20,4	20,0	0,7	12,9	3,2	19,1		13,87
Te, ppm			18,1	35,0	1,32	12,8	14,6	37,5		3,03

\* Пробите са от сфалерити. \*\* Пробите са от пирити.

рации (3—10 ppm). Характерно е повсеместно повишеното съдържание на Ag и вариращото — на Bi. Липсват Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, As, Sb.

Според данни от атомноабсорбционния анализ (табл. 5) съдържанието на Ag варира от 45 до 948, средно 331 ppm (табл. 3), без да се установява пряка корелация със съдържанието на Pb, определящо се от финодиспергираните галенитови включения в минерала. Микросондовите изследвания показват, че среброто в значителна степен е свързано с една късно наложена сребърна минерализация, представена главно от самородно сребро и акантит, локализираща се избирателно в халкопирита (Бонев, Нейков, 1990). Средните съдържания на другите примеси са дадени в табл. 3. Co и Ni са свързани в определена степен с включения от пиротин, кубанит и макиноуит, които имат систематично повишени съдържания на тези елементи, специално на Co. В халкопиритите се установява и сравнително равномерно разпределено съдържание на Se и на Te (с по-големи вариации), както и на Bi — вероятно свързани със собствени минерални фази (Бонев, Нейков, 1990). Концентрацията на Au, макар и невисока — 0,29 ppm (табл. 9), превишава тази в другите сулфиди и определя халкопирита като концентратор на златото.

Микроскопски халкопиритът е ясно анизотропен. Повсеместно проявена е двойникова ламеларна решетка по {102}. Срещат се и ориентирани включения от по-богати на Fe сулфидни фази — кубанит, пиротин и макиноуит (табл. VI, 1—5), което е естествено при повишеното отношение Fe:Cu. В много случаи са проявени и звездовидни сфалеритови включения със закономерна ориентировка, подсказващи за сравнително висока температура на рудообразуване (Ramdohr, 1969; Бонев, 1974; Kojima, Sugaki, 1985). Двойниковата решетка в редица случаи е свързана със сфалеритовите включения. Kojima, Sugaki (1985) показват експериментално, че сфалеритовите звезди са отсмесени от първоначално отложен цинков междинен твърд разтвор, преминаващ при понижени температури в халкопирит. Предположението на Magias (1989) за образуване и захващане на сфалеритовите звезди на фронта на нарастване на халкопиритовите кристали не може да се счита подходящо за случая на изцяло

A3*					A4*			A1**	A4**
92	95	97	102	105	31	32	40	24	1
0,25	0,23	1	0,25	0,20	1	0,75	0,69	0,38	0,08
92	121	2500	2800	2600	980	2800	1800	703	880
40	110	10	154	104	0,1	2	0,1	0,1	35
90	89	102	129	108	65	15	9	21	113
16	201	182	52	35	338	37	419	19	210
—	—	—	1	1	—	1	1	1	10
0,1	33	116	0,1	251	112	0,1	0,1	75	0,1
27	24	144	28	25	83	46	44	13	74
60	43	50	45	48	54	70	30	57	78
305	267	305	311	343	948	104	98	120	15
—	—	—	1	1	—	1	1	1	1
27,41	28,6	—	4,6	5,28	—	—	—	55,5	147,5
7,05	48,3	—	58,6	119,8	—	—	—	19,0	33,4

метасоматичното формиране на минерала в Ардинските рудни тела. Сфалеритовите включения в халкопирита имат високо желязно съдържание, например 8,43 тегл. % Fe в анализ A3—12/2 (табл. 2).

Данни за състава на халкопиритовите включения в сфалерита бяха получени също по микросондов път. Установи се равномерно съдържание на Zn от 1,2 тегл. % (0,83 ат. %), значително над фоновото в матрицата (табл. II, 2) и очевидно в изоморфна форма.

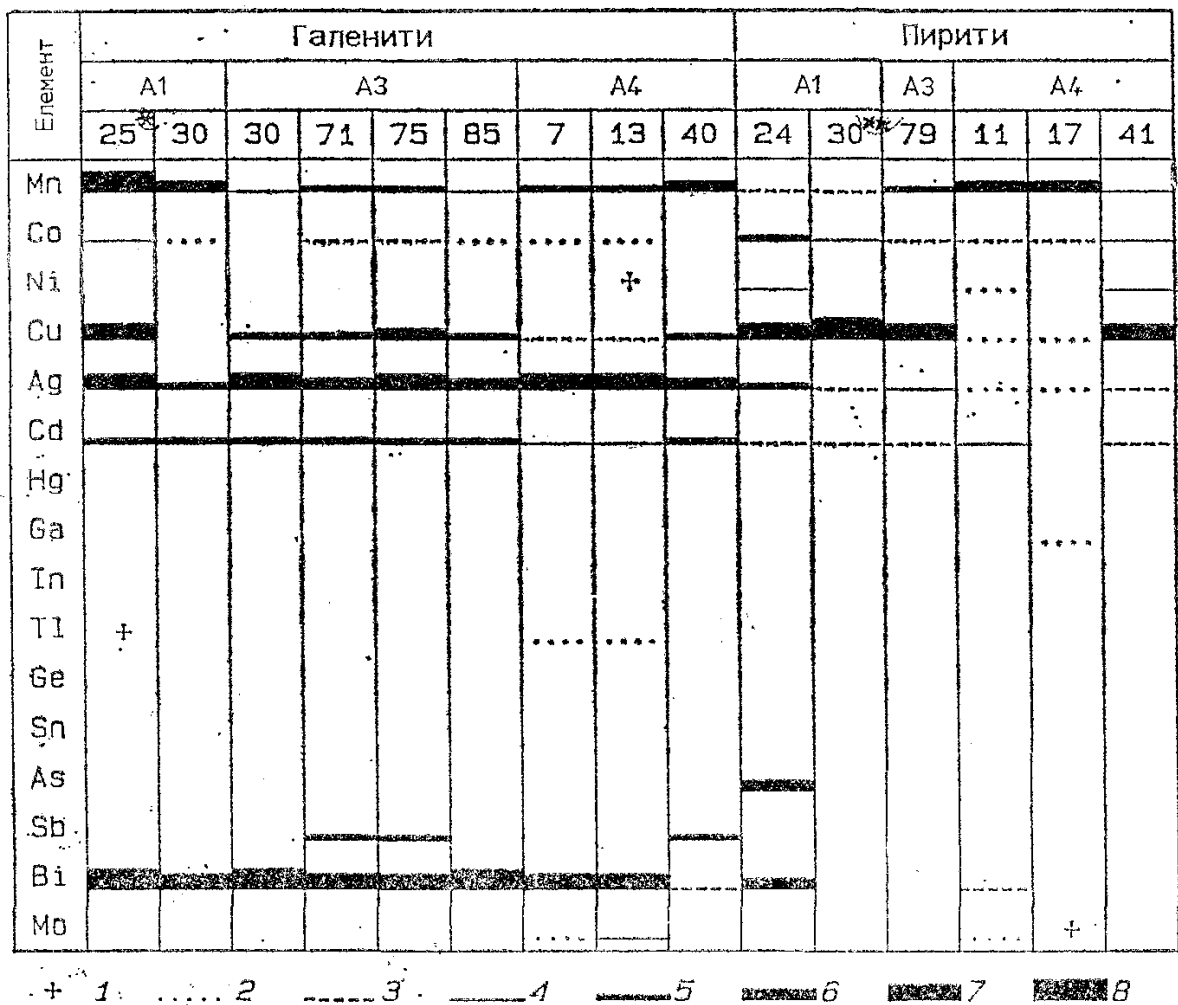
Халкопиритът в рудите интензивно замества желязосъдържащия хеденбергит, първоначално прониквайки между лъчестите индивиди в радиалните му агрегати, а след това оформяйки непрекъснат метасоматичен фронт (табл. III, 1, 3). Също така интензивно са кородира и магнетит-мушкетовитът (табл. VII, 3).

Отношенията сфалерит—халкопирит свидетелствуват за по-късно отлагане на халкопирита, който замества сфалерита. В редица случаи се наблюдават халкопиритови прожилки или кварц-халкопиритови жили, пресичащи сулфидните руди (табл. II, 1). Халкопиритът замества и галенита, от който често се запазват разпокъсани неправилни реликти (табл. III, 6).

Галенитът също е основен компонент на рудите, но се среща обикновено в подчинени количества и само в редки случаи е равностоеен със сфалерита. Отношението Zn:Pb обикновено е около 4:1 до 5:1. В галенит-сфалерит-халкопиритовите агрегати галенитът образува неправилни остроъгълни или назъбени зърна с ксеноморфни очертания (табл. III, 4—6). Размерите им не превишават няколко  $\mu\text{m}$ , но често са значително по-малки.

В много редки случаи в малки празнинки се срещат добре оформени галенитови кристали с кубичен или кубооктаедричен облик и големина до 5  $\mu\text{m}$ . В компактни галенитови гнезда, каквито бяха наблюдавани сред богатите руди на Ардино-3, се срещат и двойници на галенита по {111}, имащи специфична усложнена цепителност по две косо наклонени плоскости.

Възрастовите отношения между галенита и сфалерита невинаги са достатъчно ясни. Изобилните остроъгълни галенитови включения, наблюдавани в сфалерита, а също и в халкопирита, както по всичко личи, са остатъци от непълно заместване. Халкопиритът понякога запазва и унаследява началната форма на ранния галенит (табл. III, 4). Понякога галенитовите



Фиг. 4. Резултати от спектралния анализ на галенити и пирити (концентрационни интервали, ppm)

1 — следи; 2 — 3—10; 3 — 10—30; 4 — 30—100; 5 — 100—300; 6 — 300—1000; 7 — 1000—3000; 8 — над 3000

\* С примес от сфалерит. \*\* С примес от халкопирит

Fig. 4. Semiquantitative spectral analyses of galenas and pyrites (concentration ranges, ppm)

1 — traces; 2 — 3—10; 3 — 10—30; 4 — 30—100; 5 — 100—300; 6 — 300—1000; 7 — 1000—3000; 8 — over 3000

\* Mixed with sphalerite. \*\* Mixed with chalcopyrite

кристали съдържат голямо количество прахообразни нерудни включения, остатък от непълно заместване на вместиращите силикатни скали. В обхващащия ги халкопирит тези включения са значително по-малко (табл. III, 3).

Спектралният анализ (фиг. 4), както и другите химични изследвания (табл. 6, 7) показват, че важни примесни елементи за галенита са Ag, Bi, Te и Se, имащи постоянно високи концентрации. Повишени са съдържанията още на Mn, Cd, Cu, отчасти и на Co, но тяхното присъствие се дължи предимно на механични примеси. Sb, който е типичен елемент-примес за много галенити в Ардино, се среща само в единични проби и в ниски концентрации при средно съдържание 34 ppm. Броят на изследваните галенитови проби беше ограничен поради затрудненото отделяне на мономинерални фракции. Важна допълнителна информация беше получена при микросондовите определения (табл. 7). Въз основа на най-представителните анализи (атомноабсорбционни и вълноводисперсионни) са определени усреднените стойности за съдържанията на елементи-примеси в минерала (табл. 3).

Т а б л и ц а 6

Микроелементи в галенити в проби от участъци А1 и А3 по данни от атомноабсорбиционен анализ и от ICP (за Se и Te)

Елемент	A1	A3				
	25	9	71	75	85	40
Cu, %	0,82		0,09	0,16	0,11	0,29
Zn, %	1		1	1	0,52	1
Fe, %	5,60		0,12	0,19	0,12	0,37
Ni, ppm	0,1		0,5	1	1	4
Co, ppm	48		12	25	5	22
Mn, ppm	3000		325	178	92	848
Sb, ppm	0,1		45	23	48	52
Bi, ppm	1800		823	716	2400	4
Cd, ppm	1100		136	208	92	372
Ga, ppm	1		1	1	1	1
Ag, ppm	928		687	882	1620	786
Tl, ppm	0,1		0,1	0,1	0,1	0,1
Se, ppm		2998	3462	4624	4463	2695
Te, ppm		743	980	1013	1490	561

Т а б л и ц а 7

Микрохимизъм на галенит в проби от участъци А1, А3, А4, А5, А6 и А8 — данни от микросондови анализи, тегл. %

№ на анализа	Участък — проба	Se	Ag	Te	Bi	Забележка
1	A3 — 10	1,89	1,06	0,33	2,92	срастване с алексит
2	A4 — 24/3	0,61	1,40			
3	A4 — 32	0,17	1,61			сулфидна руда
4	A4 — 60	0,44	0,67			сулфидна руда
5	A5 — 68	—	0,79	0,18	—	срастване матилдит—галенит
6	A5 — 10/4	1,42		0,46	1,03	халкопиритова руда
7	A5 — 10/5	0,78		0,56	1,61	халкопиритова руда
8	A5 — 68/4	—	3,96	0,73	3,29	срастване с матилдит
9	A5 — 68/4	2,21	4,05			
10	A5 — 68/4	1,36	2,72			срастване с акантит
11	A5 — 68/2	0,37	3,65			в халкопирит
12	A5 — 45	0,98	1,24	0,39	0,47	съдържащ витихенит
13	A5 — 0	0,71	0,94	0,27	0,04	
14	A1 — 29	1,09	3,30	6,38	5,98	съдържащ ескимоит
15	A3 — 6	0,51	0,39	0,22	1,12	различни точки на един кристал
16	A3 — 6	0,49	0,32	0,21	1,02	
17	A3 — 6	0,52	0,44	0,21	1,16	
18	A3 — 6	0,40	0,33	0,21	1,20	
19	A3 — 15	0,33	0,69	0,19	1,72	
20	A3 — 30	0,94	1,78	0,46	4,90	
21	A4 — 1	0,46	0,12	0,10	0,22	
22	A5 — 92	0,68	0,07	0,09	0,50	
23	A6 — 1	0,18	—	0,01	0,13	
24	A8 — 5	0,33	—	0,07	0,02	

З а б е л е ж к а: Не са установени Sb, As, Tl, Cu. Анализи № 1 — 14 са извършени с EDS (енергийна дисперсия), а № 15—24 — с WDS (вълнова дисперсия).

Приведените данни показват, че галенитът от Ардино е с особено високи съдържания от Ag, Bi, Se и Te. За изясняване на формата на свързване допринасят следните изследвания:

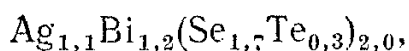
1. Няколко десетки галенитови зърна от различни участъци бяха изследвани с микроанализатора в режим на обратно отразени електрони при максимален контраст и чрез профилни определения. Наблюдава се значителна хомогенност на зърната.

2. Няколкото локални анализа, направени в едно едро галенитово зърно от Ардино-3 (образец АЗ—6, табл. 7, анализи 15—18), в точки, отдалечени една от друга по на 0,5 mm, установяват неговата висока хомогенност.

3. Прецизното определяне на решетъчната константа на този галенит дава стойност  $a=5,933\text{\AA}$ , много близка, но слабо понижена спрямо чистия галенит ( $a=5,936\text{\AA}$ ). Твърде вероятно е следователно, че въпросните елементи са нормални изоморфни примеси в галенита.

Включването на Se в галенитовата структура, както е известно и се потвърждава експериментално, обикновено е изоморфно. Съвместното срещане на Ag и Bi също обикновено се свързва с изоморфно включване на високотемпературен шапбахит — матилдит по схемата  $\text{Ag} + \text{Bi} \rightleftharpoons 2\text{Pb}$ . При наличието едновременно на трите компонента е възможно включване и на фазата  $\text{AgBiSe}_2$ , която има високотемпературна форма с кубична стенноцентрирана структура с  $a=5,82\text{\AA}$ . Такива изоморфни смеси са реализирани от *W e g n i s k* (1960). Тъй като разликата в параметрите на двете структури е малка (2%), изменението на параметрите при смесените кристали е невисоко.

Много важно потвърждение за основната роля именно на тази форма на изоморфно включване на Ag, Bi, Se и Te дават средните съдържания на тези елементи в галенита от Ардино (табл. 3). Техните атомни съотношения позволяват извеждането на обобщена кристалохимична формула:



която съответствува именно на телурсъдържащ  $\text{AgBiSe}_2$  с малък излишък от Bi, най-вероятно присъстващ в самородна форма.

Твърде интересно е също, че при някои галенити, много богати на тези елементи, протичат и разпадни процеси с образуване на самостоятелни минерални фази-включения в галенита — например ескимоит, матилдит и др. Обсъждането на тези явления дават *Б о н е в и Н е й к о в* (1990).

Ниското отношение  $\text{Sb}/\text{Bi}$  в галенита, както е известно (*М а л а х о в*, 1969; *F o o r d, S h a w e*, 1989), е индикаторно за високотемпературни условия на рудообразуване.

П и р и т ъ т също се отнася към основните минерали в ардинските руди. Установяват се две ясно обособени пиритови генерации.

Ранната генерация пирит-1 предхожда основното сулфидно орудяване, представлявайки най-ранната му проява. Най-интензивно този пирит е развит в участък Ардино-1 — Любовна чешма. Пирит-1 образува едрокристални метасоматични агрегати, развити в хлоритизирана силикатна маса (табл. IV, 2). Кристалите му са с големина до 1—2 mm, имат чисто кубичен хабитус и са с шриховани по [001] стени. На места пиритовите агрегати са почти мономинерални, а другаде пиритът е включен в сфалерит-галенитовите руди (табл. IV, 1). Пирит-1 интензивно замества богатите на Fe скарнови пироксени. В тях той образува радиално ориентирани включения или масивни кубични метакристали. В условията на повишен серен потенциал пиритът замества интензивно магнетит-мушкетовита.



Пиритовите кристали са кородирани от сфалерита заливообразно и по прожилки. Нерядко ранният пирит е напукан и процепен от кварцови и халкопиритови прожилки.

В отдавна отработения „пиритен“ участък на Ардино-1 (зона 2) преобладаващи са масивните пиритни руди. Поради интензивната хидротермална преработка на силикатната спойка на места те са дезинтегрирани до пиритов „пясък“.

Пирит-2 — късната пиритова генерация, е образуван преди всичко при изменение на пиротина. Тя е представена от зърнести маси или кристали с различни размери и кубичен (Ардино-4) или пентагондодекаедричен облик (Ардино-3), също с щриховани стени. Пирит-2 е широко развит в халкопиритовата маса, където образува отделни кристалчета, групи и сгрупвания от кристали и разнообразни прожилки. В много от тях се наблюдават дребни включения от пиротин, които имат еднаква оптична ориентация и представляват реликти от пиритинови зърна и прожилки. В пирит-2 се наблюдават и включения от галенит с неправилни или с праволинейни площи по (001) очертания (табл. IV, 5) — реликти от заместване на галенита. Понякога пиритът замества директно халкопирита, образувайки добре оформени кубични метакристали (табл. IV, 6). Повърхността им е неравна, с отделни, също кристалографски оформени издадени части. Тънки прожилки от пирит-2 пресичат и сфалерита.

Късното формиране на пирит-2 по отношение на другите основни сулфиди се проследява много ясно при изучаването на някои деформирани сфалерит-халкопиритови агрегати с ивичест строеж (табл. IV, 3, 4). В този случай пирит-2 замества халкопирита както по периферията на обособените халкопиритови ивици, така и по протежение на напречно ориентирани микроразседни пукнатини, срязващи и разместващи частите на агрегата. В пиритовите кристали сред халкопиритова маса понякога се съдържат сфалеритови звездовидни включения, запазващи ориентация както в съседния халкопирит. Очевидно този пирит замества селективно халкопирита едва след образуването на сфалеритовите звезди.

Спектралните и атомноабсорбционните анализи (фиг. 4 и табл. 5), макар и от неголям брой проби, показват известно невисоко и доста неравномерно съдържание на някои елементи-примеси — Mn (около 100 ppm), Cu, Cd (около 50 ppm), Pb, Zn, най-вероятно дължащи се на механични примеси, включително и на реликтови включения от непълно заместени рудни минерали, хеденбергит и др. Сравнително постоянно е съдържанието на Co, както и на Ag (в двата случая около 70 ppm), Ni почти липсва. Понякога се появяват Bi и As, също свързани с примесни минерали.

Интересни примеси са Se (101 ppm) и Te (26 ppm) (табл. 5 — по две определения с ИСР-метода), които определят минерала като втори по значение концентратор на тези елементи след галенита. Съдържанието на Au (табл. 9) е 0,20 ppm (от 3 анализа).

Микросондовият анализ (табл. 8) показва за пирит-2, заместващ пиротин от Ардино-1, почти стехиометричен състав — в границите на точността на метода.

Марказитът е второстепенен минерал в находището с екстензивно разпространение, особено характерен за Ардино-1. Навсякъде той е развит по пиротина и е много тясно свързан с пирит-2. Най-често е представен във финозърнести агрегати, заместващи пиротина или разположени в централните части на едри пиритови кристали. Образува и по-едри зърна. Самостоятелни идиоморфни марказитови кристали с ромбични или удължени призматични сечения се срещат понякога в халкопирита.

Таблица 8

Химичен състав на железни сулфиди в проби от участъци А1, А3 и А5 (тегл. %) — резултати от микросондов анализ

Елемент	Пирит	Марказит	Макиноуит		Хексаго- нален пиротин	Монокли- нен пиротин	Смайтит	
	А1 — 1 1	А5 — 103 2	А5—10/1 3	А5 — 10/2 4	А1 — 10 5	А1 — 10 6	А1 — 10 7	А1 — 10 8
S	53,65	52,89	35,48	35,85	38,98	39,63	41,39	41,23
Mn	—	0,04	0,09	0,06	—	—	—	—
Fe	46,35	45,35	58,54	56,79	61,01	60,37	58,61	58,75
Co	—	—	3,19	2,12	0,18	—	—	—
Ni	—	—	1,32	2,18	—	—	—	0,03
Cu	—	1,71	1,38	2,99	0,67	—	—	—
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,85	100,00	100,00	100,00

Кристалохимични формули: 1 —  $Fe_{0,99}S_2$  — пирит, заместващ пиротин; 2 —  $Fe_{0,98}S_2$  — марказит, заместващ пиротин; 3 —  $(Fe_{0,93}Co_{0,05}Ni_{0,02})_1S_{0,96}$  — макиноуит в халкопирит; 4 —  $(Fe_{0,93}Co_{0,03}Ni_{0,04})_1S_{0,98}$  — макиноуит в халкопирит; 5 —  $Fe_{0,908}S$  или  $Fe_{10}S_{11}$  — прожилки в халкопирит; 6 —  $Fe_{0,875}S$  или  $Fe_7S_8$  — масивен агрегат; 7 —  $Fe_{0,813}S$  или  $Fe_9S_{11}$  — замества пиротин 6; 8 —  $Fe_{0,818}S$  или  $Fe_9S_{11}$  — замества пиротин 6.

Микроскопски минералът е двуотражаващ, бледожълт до жълтозеленикав, с по-висока отражателна способност от пирита, спрямо който има по-зеленикав оттенък. Има ясна анизотропия с характерни цветни ефекти. Химичният състав на марказита е близък до стехиометричния (табл. 8).

Пиротините са характерни минерали въпреки неравномерното им разпространение. Най-добре са представени в дълбоките нива на Ардино-1, където рудните тела имат пиротин-сфалеритов състав. В по-високите хоризонти те интензивно са заместени от марказит и пирит. В другите рудни тела пиротин се среща в по-малки количества, главно като включения в халкопирита и сфалерита, и също често е заместен от марказит и пирит. Установяват се хексагонална и моноклинен пиротин, а също и смайтит.

Оптически пиротинът е с розово-кафяв цвят, със слаб, но ясен рефлекссионен плеохроизъм — от светлокремав до по-тъмно кафяв. Има силна анизотропия с цветни ефекти. Оптически хексагоналният пиротин не се отличава от моноклинния. Разграничаването им може да стане обаче с магнитна течност.

Хексагоналният пиротин не образува големи струпвания. Наблюдаван беше в следните форми:

1. Като неправилни заоблени включения в халкопирита с размери до 10 и повече  $\mu m$ . Подобни пиротинови включения се срещат понякога и в сфалерита. В пирит-2 пиротиновите включения имат реликтова природа.

2. Като криволинейни неправилни прожилки, развиващи се по границите на халкопиритовите зърна, което ясно се проследява при кръстосани николи. Дължината им е до 1 и повече  $mm$ , а ширината — до 20—30  $\mu m$ . Прожилките имат зърнест строеж и са съставени от ксеноморфни зърна.

3. Като лещовидни телца, заместващи кубанитови ламели в халкопирита, пиротиновите лещички са групирани в две системи със строго закономерно косо разположение (под ъгъл до  $40^\circ$ ) спрямо кубанита (табл. VI, 1, 3). Кристалографски и оптически двете системи са ясно обособени. На места се наблюдава решетка от X-видно кръстосващи се пиротинови лещички.

4. Понякога в халкопирита се срещат две аналогични системи от плоски пиротинови лещовидни телца, също строго ориентирани, но несвързани с кубанит. Те имат диагонално положение спрямо двойниковите ламели на халкопирита и спрямо лъчите на кръстовидните сфалеритови звезди, възможно по (100) и (001). Поради твърде малките им размери кристалографските им отношения с халкопиритовата матрица засега не могат да бъдат точно определени.

Съставът на пиротиновите лещообразни телца, заместващи кубанитови ламели в халкопирит (табл. 8, анализ 5), е  $Fe_{0,9084}S$  с 47,60 ат. %  $Fe+Co$ , което почти точно съответствува на  $Fe_{10}S_{11}$  или  $Fe_{0,909}S$ . Пиротин с такъв състав има междинна структура от тип 11C (Н о в и к о в и др., 1988). Установява се и известно количество  $Co$  (0,18 тегл. %), което е по-високо от това на вместващия го халкопирит — 0,04% (табл. 4, А4—32/7). Както и в другите минерали,  $Ni$  обаче не се регистрира (чувствителност около 0,01%). Съставът на пиротиновите прожилки в халкопирита не се отличава от този на лещообразните телца, заместващи кубанита.

Моноклинният пиротин се среща като масивни мономинерални агрегати, разпространени главно в Ардино-1, но и в някои от по-малките междинни тела (например Ардино-6). Агрегатите имат зърнест строеж и са съставени от ксеноморфни овални пиротинови зърна. Пиротинът има финоламеларен по (0001) строеж, като срастъчните ламели са ясно видими при кръстосани николи (табл. V, 1). Ламелите нерядко са огънати вследствие на пластични деформации. Изображението в обратно отразени електрони на микроанализатора показва, че зърната са хомогенни и ламеларният строеж не е обусловен от химични различия.

Химичният състав на минерала според микросондовия анализ (табл. 8, анализ 6) е  $Fe_{0,875}S$  и точно съответствува на състава на моноклинния пиротин  $Fe_7S_8$ . Този най-разпространен тип пиротин, както е известно (Н о в и к о в и др., 1988), действително нормално има строго стехиометричен състав с отклонения, непревишаващи  $\pm 0,01$  ат. %  $Fe$ . В структурно отношение той се отнася към моноклинния пиротин тип 4C. Дифрактограмата на минерала от Ардино потвърждава неговата моноклинност с характерното разцепване на базисния рефлекс 102 на 4 недобре разрешаващи се рефлекса —  $\overline{408}$ ,  $\overline{228}$ ,  $\overline{228}$  и  $\overline{408}$  в моноклинната свръхструктура. Има ясна магнитност.

С м а й т и т ъ т е в тясна връзка с пиротина и поради значителното структурно сходство с него замества зърната му. В пиротиновите агрегати той образува остроъгълни копиевидни области, развиващи се от пукнатините около марказитовите пластинковидни агрегати. Понякога се наблюдава само като много тънки ивици по продължение на марказитовите ламели в плоскостите (0001) на пиротина. Микроскопски се забелязва само при кръстосани николи, когато при тъмно положение е малко по-светлокремав от пиротина, докато в светло положение е жълт и неотличим. Зърната му са монокристални с паралелно потъмнение и с еднаква ориентировка в отделно пиротиново зърно — очевидно онаследена. Пространственото положение на смайтитовите области показва, че те са междинен продукт в хода на твърдофазното топотаксично превръщане моноклинен пиротин — марказит.

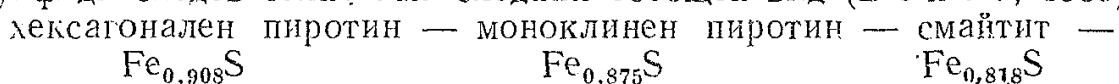
В обратно отразени електрони смайтитовите области са по-тъмни от пиротиновите. Микросондовият анализ (табл. 8, анализи 7 и 8) показва състав, съответстващ на теоретичния  $Fe_9S_{11}$ .

В находището са интензивно развити процесите на изменение на пи-

ротина в железни дисулфиди (табл. V). Разпространени са характерните финослоисти пластинковидни марказитови агрегати, известни добре от литературата (R a m d o h r, 1969; Б о н е в, 1966). Заместването, което има закономерен характер, започва от секущи пукнатини и междузърнови граници (табл. V, 2, 3), като се локализира по плоскостите на отделност (0001). В напредналите стадии пиротиновите зърна се заместват цялостно, като се получава слоест агрегат с пукнатини на съкращаване на обема, паралелни на пинакоидалните пиротинови плоскости, и с висока поръзност. Марказитовите агрегати се заместват от пиритови. В едни случаи се образуват скелетни поръзни пиритови образувания, а в други — масивни пиритни метакристали. Формирането на последните има характер на прекристализация с уедряване на микрозърнестите ранни дисулфиди. Между пиротина и марказита се наблюдава смайтитова зона. В някои случаи тези процеси се локализируют около определени центрове и тогава възникват концентричнозонални марказит-пиритови метасоматични агрегати от типа „птиче око“ (табл. V, 4), известни от описанието на R a m d o h r (1969).

Хексагоналният пиротин, включен в халкопирита, също претърпява подобен процес на заместване от марказит и пирит.

Последователността на топотаксичното преобразуване на железните сулфиди следователно има следния обобщен вид (B o n e v, 1989):



Тази последователност е указание за последователното повишаване на активността на серните компоненти в разтворите. Като илюстрация на Оствалдовото степенно правило процесът не започва с образуването на крайната стабилна фаза — пирита, а минава през междинни стъпала. Междинните фази са метастабилни, но с по-малки структурни изменения и постепенно водят до създаването на стабилната структура.

К у б а н и т ъ т се среща като ламеларни фини отсмесвания в халкопирита. В находището е отбелязан за първи път от М и н ч е в а-С т е ф а н о в а (1973). В отразена светлина минералът е бронзово-кафяв с отчетлив рефлексionen плеохроизъм и ясна анизотропия. Ламелите имат ширина 1—2  $\mu\text{m}$ , рядко до 5—10  $\mu\text{m}$ . Наблюдават се и групи от субпаралелни ламели (табл. VI, 1, 2). Кубанитовите ламели са ориентирани диагонално спрямо главните двойникови системи {102} в халкопирита. Две двойникови системи никога не се пресичат (табл. VI, 1). Тези отношения свидетелствуват, че в кубично опакованата халкопиритова матрица зараждането на кубанитовите плочки започва от дефектни плоскости на опаковката по {102}, представляващи по същество слоеве с хексагонална опаковка (Б о н е в, 1975).

Микросондовият анализ, направен на една от по-широките кубанитови ламели, дава следния състав (тегл. %): S 34,88, Fe 41,62, Co 0,04, Cu 23,44, Zn 0,05,  $\Sigma$  100,05.

Кристалохимичната формула на минерала  $\text{Cu}_{1,01}\text{Fe}_{2,05}\text{S}_3$  добре отговаря на идеалната кубанитова формула. Съдържа се и малко Co, както е и във включващата халкопиритова матрица (табл. 4, АЗ — 12/5).

М а к и н о у и т ъ т е един специфичен за находище Ардино минерал, тясно свързан с халкопирита. Извънредно фините — до няколко  $\mu\text{m}$ , екстремно анизотропни вретеновидни кристалчета на макиноуита са групирани в две системи от строго ориентирани индивиди (табл. VI, 4). Закономерната ориентация характеризира кристалохимичния контрол на

халкопиритовата кристална структура при образуването на макиноуита (Бонев, 1975).

Анализирането на най-големите макиноуитови зърна бе възможно след отчитане на матричното влияние (табл. 8, анализи 3 и 4). Минералът показва характерния макиноуитов железен дефицит. Особено интересно е повишеното съдържание на Co — 2—3 тегл. %, и на Ni — 1—2%, при положение, че вместващият халкопирит съдържа само 0,17% Co и е без Ni (табл. 4, А5 — 10).

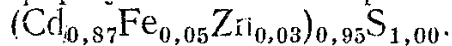
Понякога в сфалерита се срещат двуфазни халкопирит-макиноуитови „емулсионни“ включения (табл. VI, 5) — резултат от разпадане на високо температурен междинен твърд разтвор от халкопиритов тип. Размеритна тези включения са от порядъка на 1—2  $\mu\text{m}$ .

Арсенопирит е наблюдаван много рядко като идиоморфни включения и кристални групи в халкопирита. Има ромбовидни или удължени призматични сечения, ясна анизотропия с цветни ефекти и голяма твърдост. В малки празнинки от Ардино-5 бяха наблюдавани и няколко кристалчета с призматичен облик  $\{101\} + \{010\}$ , както и характерни за минерала звездовидни тройници по (120). Извънредно ограниченото проявление на As в рудите ограничава разпространението на този минерал.

Борнитът се среща рядко, като зърна или неясни прожилки в халкопирита. Има кафяво-бронзов цвят и е изотропен. Материалите, в които е установен, изглеждат свежи (Ардино-5) и може да се предполага хипогенният му произход за разлика от често срещания супергенен борнит от окислителната зона.

Грийнокит — рудите от находището са богати на Cd, който се съдържа в сфалерита постоянно, в изоморфна форма. Рядко (в Ардино-5) се наблюдава и самостоятелен CdS като тънка (около 2  $\mu\text{m}$ ) прожилка в халкопирита. В обратно отразени електрони изображението му е по-светло от халкопиритовото.

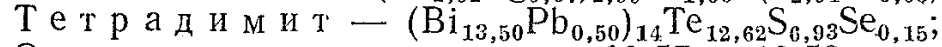
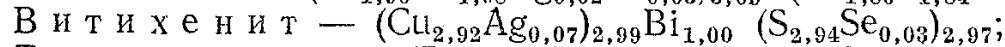
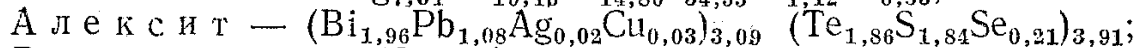
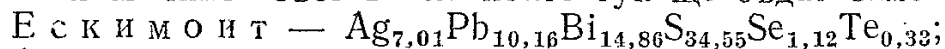
Резултатите от микросондовия анализ са следните (тегл. %): S 25,87, Fe 7,29, Cu 7,42, Zn 3,50, Cd 55,92. След отчитане на халкопиритовото влияние формулата на минерала добива следния вид:



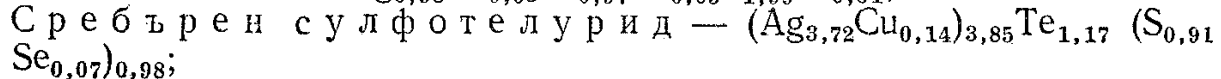
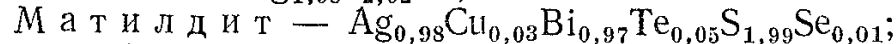
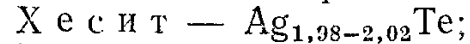
Не може да се счита, че минералът има съществено значение в баланса на кадмия в рудите.

Молибденитът също е рядък минерал в находището. Установен е в Ардино-3 в образец от изменен амфиболит. Представен е от люспест агрегат с големина на индивидите до няколко  $\text{mm}$ . Не бяха наблюдавани съотношения с други минерали. За отбелязване е, че молибден присъствува и в шеелита, предхождащ изометричния магнетит от желязоокисната парагенеза.

В находището бяха установени и редица минерали на Ag, Bi, Te и Se, предимно редки сулфосоли и телуриди (Бонев, Нейков, 1990), имената и химичните състави на които тук ще бъдат само изброени:



Оловен тетрадимит с 10,57 — 12,53 тегл. % Pb;



Бенжаминит —  $(Ag_{2,40}Cu_{0,27}Pb_{0,26})_{2,93}Bi_{7,07}S_{11,60}$ ;

Густавит —  $Ag_{0,97}Pb_{1,08}Bi_{3,00}S_{6,00}$ ;

Акантит —  $Ag_2S$ ;

Самороден бисмут — Bi;

Самородно сребро — Ag.

Може да се очаква наличието и на други Ag—Te—Bi-минерали.

Самородно злато — в изучените от нас аншлифи микроскопски видимо самородно злато не беше наблюдавано въпреки специалното внимание. Не бяха установени и златно-телуридни минерали, включително и в участъците, където се срещат другите телуриди и сулфосоли. Резулта-

Таблица 9

Съдържание на злато в основните сулфидни минерали за проби от участъци А1, А3, А4 и А5—данни от инструментален неутронноактивационен анализ, ppm

Участък	Проба №	Пирит	Сфалерит	Галенит	Халкопирит	Неразделени сулфиди	Средно за участъците
А1	24	0,03	0,11	0,17	0,00		0,12±0,11 от 5 анализа
	25						
	30						
А5	45					1,21	0,33±0,50 от 4 анализа
	56					0,06	
	61					0,06	
	68					0,00	
А3	1	0,36	0,36	0,09	0,15	0,25±0,27 от 30 анализа	
	30		0,18		0,20		
	31				0,08		
	71	0,00	0,00	0,00	0,13		
	75			0,00			
	79	0,16	0,19	1,02	0,05		
	81						
	84	0,18	0,14	0,04	0,48		
	85				0,06		
	89				0,33		
	90				0,12		
	92				0,20		
	95				0,72		
97	0,04						
102	0,36	0,16	0,50	0,50			
103							
105				1,00			
109		0,00	0,11				
А4	1	0,10	0,12	0,28	0,00	0,12	0,11±0,09 от 8 анализа
	23						
	30						
	31						
	40						
	44						
	48						
50							
Брой на анализите		4	16	4	16	7	
Средно за минерала		0,20 ±0,10	0,14 ±0,11	0,08 ±0,06	0,29 ±0,32		

тите от проведените систематични изследвания на мономинерални и сборни рудни проби показва следните данни за наличие на Au (табл. 9). Постоянни невисоки съдържания се установяват в халкопирита — 0,29 ррт, в пирита — 0,20 ррт, а по-ниски — в сфалерита — 0,14 ррт, и в галенита — 0,08 ррт. Максимални съдържания от около 1 ррт бяха регистрирани в три халкопиритови проби. В хеденбергита и хлорита Au не беше установено.

Най-вероятно златото е разпределено в сулфидите като финодисперсни субмикроскопични включения.

В сравнение със сфалерита от други находища у нас (Минчева-Стефанова, Стефанов, 1972) все пак сфалеритът от Ардино е един от най-богатите на злато.

Хематитът е минерал, който е имал широко разпространение в находището. Под формата на плочести и люспести спекуларитови агрегати той е основен и най-ранен компонент на железоокисната парагенеза. Индивидите му с дължина до 1 и дори повече см често са огънати и деформирани. Ранният хематит е повсеместно заместен от магнетит-мушкетовит, който псевдоморфозира цялостно люспите, запазвайки тяхната първична морфология. В някои случаи все пак се срещат реликти от хематита (табл. VII, 1). Микроскопски хематитът се отличава с по-висока отражателна способност спрямо магнетита, ясна анизотропия, срастъчен строеж и кърваво-червени вътрешни рефлексии.

Късна генерация от минерала — хематит-2, се среща понякога като фини прожилки сред магнетита. Този хематит като финолюспести включения понякога участва в състава на късни кварцови прожилки.

Магнетитът е един от важните рудни минерали в находището. В някои участъци, специално Ардино-5 и Ардино-4, той е сред основните компоненти в рудите. В тях той се среща като впръследи и гнезда, а на места и като компактни зърнести агрегати. Под микроскопа магнетитът е кремав до сиворозов на цвят, с невисока отражателна способност, но малко по-висока от сфалеритовата, изотропен, с висок релеф и висока твърдост. Силно магнитен е.

Най-широко разпространение има мушкетовитът, който интензивно замества люспестия хематит. Така възникват плочести, лъчести и радиалнолъчести и дори дендритовидни люспести магнетитови агрегати (табл. VII, 1—3).

Важна форма на проявление на магнетита са идиоморфните кристали с октаедричен хабитус и агрегатите от такива кристали. Размерите на кристалите са до 0,5 mm. Характерно е грубо зоналното им заместване от покъсен карбонат, повсеместно проявено в някои участъци и указващо за първичната зонална нееднородност на магнетита. Такива реликтови кристали — както зонално заместени, така и цялостно съхранени с ромбовидни и трапецовидни сечения, се срещат сред сфалерита и халкопирита.

Магнетитовите кристали понякога съдържат централна ядка от други минерали. Така например те образуват идиоморфни кристалчета или отломки от такива кристалчета на епидот (табл. VII, 5). Много ясно те проникват и по пукнатини в такива кристали.

Интересни са микроскопски наблюдаваните пръстенообразни и дъговидни магнетитови образувания в сулфидите и особено сред сфалерита. Минералните взаимоотношения показват, че това са реликтови периферни зони на магнетитови кристали и кристални групи, чиято централна част е била избирателно заместена от сфалерита. Сулфидните минерали — сфалерит и халкопирит, а също и галенитът, интензивно кородират магнетитовите кристали както от идиоморфен тип, така и от плочестия мушке-

товитов тип (табл. VII, 3). Интересни са скелетообразните замествания на магнетит от карбонат, развиващ се по фини цепителни пукнатини по (111). Магнетитът се замества и от пирит, рядко запазвайки малки реликти в пиритовите кристали. Понякога магнетитовите кристали са напукани и процепени от кварц с финолюспест хематит-2. Рядко във високите хоризонти се наблюдава и периферно частично мартитизиране на зърнестия магнетит. Мушкетовитът обаче е значително по-устойчив на подобно заместване.

Магнетитовите кристали от Ардино-4, които в оптичския микроскоп изглеждат хомогенни, при изследване в обратно отразени електрони се оказват подчертано зонални и нехомогенни (табл. VIII, 1). В много от тях се установяват централни двуфазни ядки, съставени от волфрамит и шеелит. Тези ядки явно са действували като зародиш за магнетитовите кристали.

Зоналният строеж на магнетитовите кристали се изразява в последователно алтерниране на множество фини зони (под 1  $\mu\text{m}$ ) със сиви и по-светли тонове и на отделни по-дебели и по-тъмни зони. Зоналността очертава реалния дефектен строеж на кристалите с появяващи се в отделни моменти мозаични субиндивиди. За изучаване на състава на магнетита и зоналната му нехомогенност бяха проведени микросондови изследвания в 4 точки. Магнетитът е почти чист  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с известно невисоко съдържание на Mn (1,32—1,77% MnO) и много ниски съдържания на Mg, Al и Ca. Не се установяват Ni, Co, Zn. Оказва се, че различията между тъмните и светлите зони на кристалите тясно се корелират с различия в съдържанието на силиций. Докато в светлия магнетит съдържанието на  $\text{SiO}_2$  е 0,28—0,42, в междинния е 2,16, а в най-тъмния — 4,02 тегл. %. Съответно в същия ред намалява съдържанието на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 71,04 и 70,32 в светлите зони, 64,06 в междинните и 69,06 тегл. % — в тъмните. Тъй като другите литофилни елементи са в постоянни ниски концентрации, невлияещи се от съдържанието на силиция, няма основание да се смята, че Si се дължи на примеси от равномерно включени скалообразуващи минерали. Другата възможност — изоморфно включване на Si в магнетитовата решетка, изглежда по-реална.

Шеелит — както беше отбелязано, в магнетита от Ардино-4 бяха установени особени централни ядки. Изображението в обратно отразени електрони показва, че тези ядки имат двуфазен състав — по-тъмна основна маса и светли, извънредно фини включения с размери, непревишаващи 1  $\mu\text{m}$ . Включенията са равномерно разпределени и се определят като шеелитови. Под електронния лъч в оптичския микроскоп на микроанализатора те луминесцират в синьо, което е характерно за шеелит с известно невисоко съдържание на Mo (Ч в и л е в а и др., 1988).

Локалният анализ дава следните данни за състава (в тегл. % на окисите): CaO 9,73,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  37,73,  $\text{MoO}_3$  2,13,  $\text{WO}_3$  50,41. Анализът на включения поради малките им размери е силно повлиян от матрицата, която очевидно представлява също магнетит. Така се доказва присъствието на  $\text{CaWO}_4$  с известно участие на  $\text{MoO}_3$  в отношение W:Mo=14,2 (в атомни количества). Известен остатък от  $\text{WO}_3$  най-вероятно е свързан с част от желязото като волфрамит-ферберит. Съотношението на калциевия и железния волфрамит се изчислява на около 3:1 (в атомни количества).

Особено интересно е лещообразното разположение на шеелит-съдържащите ядра (табл. VIII, 1). Възможно е това да представляват реликтови първични шеелитови минерализации от метаморфен тип.

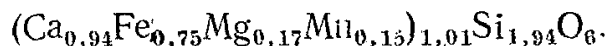
## 2. Нерудни минерали

Клинопироксенът е основният скарнов минерал, най-ранен представител на хидротермалните продукти, отложени при рудообразува-



телния процес. Той образува дългопризматични до иглести кристали и радиално-лъчести агрегати с дължина до 8—10 см. Поради интензивното атакуване на хеденбергита от по-късните флуиди той почти повсеместно е заместен от силикатни и карбонатни минерали, както и от сулфиди (табл. VIII, 2), като от него остават само отделни реликти.

Пироксенът съдържа 4,29 до 9,95 тегл. % MnO и по химичния си състав се определя като манганов хеденбергит:



**Г р а н а т** — в рудните тела понякога се наблюдава тъмночервен скарнов гранат. Той има калциево-алуминиев състав и представлява грандит — среден член на редицата андрадит — горсулар. По отношение на граната рудната минерализация е явно наложена, като го процепва и сноява, без обаче да го замества.

По-пълно описание на скарновите пироксени и гранати ще бъде дадено отделно.

**Е п и д о т** — е широко разпространен. Участва в състава на гранат-епидотови скарни, както и на почти мономинерални епидозити, развити вероятно главно в амфиболовите скали.

Анализът на минерала (табл. 10) го определя като нормален епидот без Mn. Епидотът се напуква и се обхваща или замества от магнетит, а също и от по-късни сулфидни минерали (табл. VII, 5, 6).

**М а н г а н а к т и н о л и т** — скарновите клинопироксени се заместват от иглест до финовлакнест зелен амфибол, който се диагностира като манганактинолит. Индивидите на минерала имат дължина до 1 и повече mm и ширина от порядъка на 1—10  $\mu\text{m}$ . Те се срещат като единични влакна или като паралелни ветриловидно разходящи се снопчета. Амфиболовите влакна често са включени изцяло в кварца, в сулфидите или в калцита, или пък образуват плътни маси от влакнести кристали, включващи и обтичащи сулфидните и нерудните минерали.

Т а б л и ц а 10

Химичен състав на епидот и на постскарновите амфиболи в образци от Ардино-3 по данни от микросондов анализ, тегл. %

Компоненти	Образец					
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	39,38	39,55	53,79	53,90	53,68	56,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,24	26,14	0,78	0,66	0,59	0,95
Na <sub>2</sub> O	—	—	0,05	0,05	0,06	0,35
K <sub>2</sub> O	—	—	0,10	0,06	0,08	0,06
MgO	0,02	0,02	10,42	9,72	10,20	14,77
CaO	23,42	23,57	11,84	11,96	12,30	11,33
MnO	0,08	0,09	5,09	4,58	4,41	1,90
FeO	—	—	18,56	18,88	18,02	15,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,88	10,55	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	0,02	—	0,01	0,01	0,04	0,03
Сума	100,04	99,93	100,64	99,81	99,37	101,04

Анализирани образци: 1 — епидот — тъмна периферна зона на кристала; 2 — епидот — светла част на кристала; 3 — манганактинолит, иглест, включен в кварц; 4 — манганактинолит, финовлакнест агрегат; 5 — манганактинолит, финовлакнест; 6 — манганов актинолит, включващ области от иглест манганактинолит от образец 3.

Манганактинолитът замества топотаксично манганхеденбергита при взаимно паралелни (010) и оси *c*, псевдоморфозирайки лъчестите му агрегати. В някои случаи в прозрачни шлифи или пластинки се наблюдава нарастване на много фини амфиболови влакна в посока на оста *c* и извън замествания пироксенов кристал.

При микросондово изследване на влакнестите агрегати в обратно разсеяни електрони се установява химическата им нееднородност. По-светлият, по-богат на Mn актинолит съдържа 4,5—5% MnO, 18—18,5% FeO и 10% MgO (табл. 10). Неговите влакнести и иглести индивиди са включени в по-тъмна маса от подобни индивиди, които обаче съдържат само 1,90% MnO, 15,50% FeO, както и 14,77% MgO, т. е. те са по-бедни на Mn и Fe, а по-богати на Mg. По всяка вероятност тази нееднородност се предопределя от нееднородността на първия пироксен, при заместването на който става изнасяне на Mn и Fe. Тази разновидност на амфибола може да се определи като мангансъдържащ актинолит.

Постскарновите манганови амфиболи в рудите на находището имат доста широко разпространение. Изобщо обаче манганактинолитът е твърде рядък минерал, известен от японските скарнови находища (Aikawa et al., 1979) и от съветския Далечен изток (Kazachenko et al., 1981), където се образуват в сходна геоложка обстановка. В тези находища съдържанието на MnO достига до 8,43%.

Хлоритът има доста широко разпространение, особено като хидротермален променителен продукт на амфиболитите, а и на скарните. В някои случаи той образува плътни глинести маси с тъмнозелен цвят сред сулфидното орудяване (Ардино-4). Рентгенографското му изследване показва много добре изразен рефлекс 001 — 14,5 Å, което свидетелствува за кристалното съвършенство на образеца. След обработката с етилен-гликол този рефлекс почти не се измества. Главните термични ефекти на минерала са ендоефекти при 140 и 860°C и недобре изразен екзоефект при 510°C.

Смектитът е късен хидротермален минерал, отложен непосредствено от разтворите. Образува финолюспести и розетковидни агрегати с диаметър до 1 mm. Кристализира самостоятелно, а също и с калцита, а понякога е и включен в него.

На места (Ардино-4) е основен компонент на сиво-черни глинести маси, включени в сулфидно-магнетитовата руда.

Рентгенографското му изследване, включително и след нагряване и насищане с глицерин и диметилсулфоксид, показва, че минералът представлява желязосъдържащ смектит — нонтронит с  $d(060) = 1,520 \text{ \AA}$ .

Серцитът е развит по-слабо, предимно в гнайсовите и пегматитовите скали.

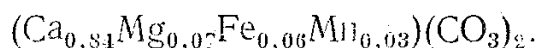
В рудните тела се срещат и реликтови включения от други силикатни минерали, остатък от непълно изменените вместиращи скали, например плагиоклаз, калиев фелдшпат, амфибол, диопсид, авгит, скаполит, дистен, серпентин, талк, тремолит, титанит и др., които тук няма да бъдат специално разглеждани.

Кварцът в находището е минерал, срещащ се в различните парагенези и придружаващ основните сулфиди. Той образува зърнести и кристални агрегати, понякога и добре оформени метакристали в сулфидите. Съдържа реликти от заместваните минерали. Интересно е, че когато замества халкопирит с мушкетовитови реликти, те се съхраняват в кварца без всякакви изменения (Ардино-5). Трябва да се отбележи, че в сравнение с другите подобни находища от Централните Родопи разпространението му е доста ограничено.

Аметист — в някои участъци, и специално в Ардино-3 и 8, се среща и дългопризматичен аметист, образуващ радиално-лъчести и друзови агрегати с дължина на индивидите до 10 см. Аметистът съдържа множество флуидни включения, предимно с вторичен генезис — по пукнатини, които го правят матов, полупрозрачен.

Калцитът е един от съществените жилни минерали в находището. И той е значително по-слабо представен, отколкото в другите находища. Минералът е представен в две генерации.

Калцит-1 е продукт, развиващ се в скарновите тела, замествайки първичните скарнови пироксени. Обикновено той прониква в интерстициалните пространства между пироксеновите индивиди, и то там, където започва образуването на амфиболовите влакна. Съставът на калцит-1 по данни от микросондов анализ е следният (в тегл. % на основните карбонатни съставлящи):  $MgCO_3$  5,73,  $CaCO_3$  83,92,  $MnCO_3$  3,65,  $FeCO_3$  6,70, което съответствува на формулата



Очевидно е, че този метасоматично образуван карбонат заимствува известно количество Mg, Fe и Mn от изходните материали. На места той концентрира и по-високи манганови съдържания, достигащи до 0,15—0,20 mol. % във формулата. Този манганокалцит оформя и по-големи гнезда сред заместените скарни.

Разлагането на пироксеновите скарни съпровожда образуването на галенит-сфалеритовата парагенеза и има важно значение в рудообразователния процес.

Калцит-2 се образува в по-късен момент — след кристализацията на основните сулфиди. Често той се наблюдава като фини прожилки, пресичащи и частично кородиращи ранните рудни минерали. В галенита и сфалерита калцитовите прожилки могат да следват характерните цепителни пукнатини съответно по (100) и (110). Под микроскопа се наблюдават и микробрекчи от тези минерали. Истински макробрекчиеви текстури, свидетелстващи за интензивни междурудни движения, обаче не са характерни за ардинските руди. Този калцит атакува и магнетита, замествайки го селективно и разкривайки вътрешната му зоналност.

Сравнително рядко в малки празнинки на сулфидните руди се установяват и добре оформени кристали на калцит-2. Установени бяха два хабитусни типа калцит:

— Тънкоплочест калцит — папиршпат. Оформен е от пинакоид (0001) и неголеми ромбоедрични стенички  $\{1011\}$  по периферните части на кристалчетата. Размерът на кристалните индивиди е до няколко mm.

— Псевдопризматичен калцит с особени бъчвовидни кристали. Големината на тези кристали е до 1—1,5 cm по  $a$  и  $c$ . Околните им стени вместо от призма са представени от много остър ромбодър  $t$ .  $\{16.0.\bar{1}6.1\}$ , сменящ се към върховете от също остър, но с по-слаб наклон ромбодър  $m$ .  $\{40\bar{4}1\}$ , като терминално са ограничени от пинакоидални плоскости с триъгълни вдлъбнатини, образувани поради многовърхово разрастване на субиндивидите, съставлящи кристала. Допълнително са проявени и неголеми скаленоедри от типа  $v$   $\{13\bar{4}1\}$ . В някои по-малки кристали пинакоидите са слабо проявени или изобщо липсват. Кристалните стени са покрити със сложни браздовидни триъгълни скулптури — при ромбоедрите, и с коса щриховка — при скаленоедрите. В централната част на кристалите се забелязват ясно фантоми от плочест калцит с дебелина 2—3 mm, представляващи зародишни

форми. Ясно следователно се очертава кристалогенетичната тенденция  $P_2 - P_i - P_1$  в развитието на калцитовите кристални хабитуси, която именно е най-често проявената тенденция при калцита.

## Минерални парагенези и развитие на минералообразователния процес

Процесите на рудообразуване имат единен ход във всички рудни тела на находището, отразяващ общото изменение на състава и характера на постъпващите от дълбочина хидротермални разтвори. Последователните минерални парагенези се развиват по метасоматичен път в едно и също пространство чрез последователно заместване на изходните мрамори от скарнови пироксени, от железоокисни минерали, от масата на основните сулфиди и от късните карбонатни и сребърни продукти.

Структурно-текстурните наблюдения показват, че интеррудните движения нямат голям интензитет, напукванията и пресичанията на ранните агрегати са с локално проявление. Микроскопски наблюдаваните пресичания и корозионни отношения са важни за определяне последователността и развитието на минералоотлагането. Те обаче не доказват наличието на съществени междустадийни прекъсвания, каквито се постулират от пулсационната хипотеза.

Съставът и последователността на минералните парагенези са представени в обобщен схематичен вид на фиг. 5.

1. Скарновата парагенеза е представена от манганов хеденбергит, образуван в началния стадий на хидротермалния процес. Скарните, развити в мраморните хоризонти около рудопроводящите тектонски зони, представляват типични контакт-инфилтрационни образувания.

В находището се срещат и гранат-епидотови скарни, локализирани на контакта на мраморите с пегматити. Тези скарни имат регионално разпространение в тази част на Родопите и са формирани в ранен минерализационен етап, нямащ генетична връзка с орудяването. На места те са представени от гранатови или епидотови скали, а в други случаи съдържат още диопсид, актинолит, плагиоклаз, скаполит, хлорит, магнетит. Пространствената връзка на тези скарни с орудяванията има случаен характер, като те не се оказват особено благоприятна рудовместваща среда, каквато представляват манганхеденбергитовите скарни. Подобно положение имат и диопсид-скаполитовите скали, заместващи локално амфиболитите и амфибол-биотитовите гнайси.

Възможно е част от епидота, който е много обилно представен в рудните тела, да се отнася към собствено предрудната скарнова парагенеза, развивайки се в амфиболови участъци на скалите.

Образувани в алкална среда, ранните Fe-Mn-пироксени се подлагат от по-късните порции разтвори на киселинна обработка и почти напълно се заместват от ретроградна силикатно-карбонатна парагенеза, както това е характерно изобщо за този тип скарни (Эйнауди и др., 1984).

2. Железоокисната хематит-магнетитова парагенеза е масово представена в някои участъци, особено в Ардино-5 и 4. Магнетитови реликти се намират и сред пирита, както и сред сулфидните агрегати (Ардино-3). Ранният спекуларит е почти напълно заместен от магнетит.

Магнетит се образува и директно от разтворите като зонални октаедрични кристали, съдържайки в отделни случаи в централните си ядки шеелит и волфрамит. Възможно е обаче шеелитът да има дометаморфен произход.

Минерали	Скарнова	Железо-окисна	Галенит-сфалеритова	Халкопирит-пиротинова	Марказит-пиритова	Карбонатна Сребърна
Хеденбергит	=====					
Епидот	=====					
Волфрамит		—				
Шеелит		—				
Хематит		=====				
Магнетит		=====				
Молибденит			—			
Пирит-1			—			
Галенит			=====			
Алексит			—			
Ескимоит			—			
Сфалерит			=====			
Грийнокит				—		
Mn-актинолит			=====			
Калцит-1			=====			
Манганокалцит			=====			
Хлорит			=====			
Серицит			=====			
Кварц	—	—	=====	=====		—
Халкопирит				=====		
Пиротин 11С				=====		
Пиротин 4С				=====		
Витихенит				—		
Кубанит				—		
Борнит				=====		
Аметист				=====		
Тетрадимит				=====		
Макиноуит				=====		
Смайтит				=====		
Марказит					=====	
Пирит-2					=====	
Арсенопирит					=====	
Хесит						—
(Ag, Cu) <sub>4</sub> TeS						—
Матилдит						—
Густавит						—
Бенжаминит						—
Самороден Bi						—
Самородно Au				—		—
Калцит-2						=====
Родохрозит						—
Смектит						=====
Акантит						=====
Самородно Ag						=====

Фиг. 5. Диаграма за минералните парагенези и последователността на минералоотлагане

Fig. 5. Diagram of the mineral assemblages and succession of mineral deposition

Железоокисните минерали се образуват при сравнително висок начален кислороден потенциал, достатъчно бързо понижаващ се при заместването на хематита от магнетит.

3. Г а л е н и т-с ф а л е р и т о в а т а парагенеза отразява по-натъжното редуциране на разтворите и значителния привнос на цинк и олово, включвайки основното орудяване в находището. Ранният пирит, който предхожда основните сулфиди, е разпространен само в отделни части на рудните тела. Галенитът, винаги в подчинено количество, се кородира от сфалерита, но обикновено те се отлагат близо по време. Галенитът има повишено съдържание на Ag, Bi, Se и Te, които освен в изоморфна форма

на места се локализируют и в собствени минерали. В количествено отношение преобладаващ минерал е сфалеритът, богат на Fe и Cd. Продуктите от ретроградното изменение на скарните — манганактинолит, калцит-1, хлорит и кварц, се развиват в тясна връзка със сулфидите от парагенезата.

4. Халкопиритовата парагенеза непосредствено следва галенита и сфалерита и на много места, особено в по-дълбоките нива, ги замества. Халкопиритът постоянно се придружава от пиротин, който образува в него включения и прожилки, а понякога и самостоятелни зърнести агрегати. И тези сулфиди се отлагат в редукираща, бедна на S среда. Халкопиритът има повишено отношение Fe:Cu, поради което в по-късните моменти отделя включения от кубанит и макиноуит. Желязото на сфалерита до голяма степен се заимствува от хеденбергита, магнетита и други железни минерали, а също и от вместващите скали, особено от ултрабазитите. Обилното внасяне на Cu в разтворите на тази парагенеза води до интензивното атакуване на сфалерита и до насищането му с халкопиритови включения, много характерни за рудите на находището. В по-напредналия стадий на изменение сфалеритът изцяло се замества от халкопирит. Внасянето на Cu води до образуване на витихенит в богатия на Bi галенит, а Te и Bi се фиксират в халкопирита като тетрадимит. Парагенезата съдържа и дост кварц.

5. Марказит-пиритовата парагенеза има специфично проявление, развивайки се в основната си маса по пиротина. Първоначално метасоматично възникналите марказит-пиритови агрегати са много финозърнести и имат висока порестост. При тяхната прекристализация се образува и масивен метакристален пирит. Дисулфидизацията се извършва чрез извличане на част от желязото в пиротина в условия на повишаващи се сярна активност и окислителен потенциал. Междинен продукт е смайгитът, а краен — пиритът. Пиритизацията на пиротина е широко проявена във високите части на рудните тела, особено в Ардино-1.

6. Карбонатната парагенеза на късния калцит ± смектит има оскъдно проявление, като калцитът претърпява хабитусни промени.

7. Финалната сребърна парагенеза е представена от акантит и самородно сребро и има екстензивно разпространение. Характеризира се с нисък серен потенциал, поради което заимствува S за акантита от другите сулфиди и главно от халкопирита. При взаимодействие на разтворите с ранен тетрадимит възникват реакционни Ag-Bi-Te-минерали (Бонев, Нейков, 1990).

## Зоналност

Пространственото разпределение на отделните минерали и минерални парагенези в находището е относително неравномерно, като се очертава определена минераложка и геохимична зоналност.

Най-ранната рудна парагенеза — железooksисната — е проявена най-интензивно в южните и централните участъци, както и в по-дълбоките нива. В Ардино-1 магнетитът изглежда е масово и почти цялостно заместен от по-късните сулфиди — пиротин и пирит: в Ардино-5 и 4 той е основен компонент на рудите; в Ардино-3 количеството му силно намалява, а в най-северните зони — Ардино-8 и др., изобщо не е проявен.

Анализът на минераложките данни, както и на резултатите от систематичното опробване на добитите руди от отделните рудни тела, показва определена тенденция в съотношението на рудните компоненти от основните

сулфидни парагенези: от южните към северните рудни тела става относително увеличаване на съдържанието на  $Cu$  и  $Pb$  при почти постоянно запазване на абсолютното съдържание на  $Zn$ . Докато рудите в Ардино-1 са предимно сфалеритови (с пиротин), в Ардино-5, 4 и 3 те са сфалерит-халкопирит-галенитови, като количеството на халкопирита нараства и той става равностоеен на сфалерита компонент, а в най-северните части рудите са преобладаващо галенит-сфалеритови.

Зоналност се проявява и във вертикално направление. Така в Ардино-4 и 3 абсолютното и относителното съдържание на медта в дълбочина се увеличава, а в отделни участъци рудите стават халкопиритови (Ардино-3, хоризонт 344—350). Ясно се изменя характерът на железните сулфиди в Ардино-1 — пирит и марказит във високите хоризонти, пиротин — в ниските. Преходите между отделните зони обаче са постепенни.

В генетично отношение зоналността в находището може да се тълкува като температурно-геохимична, с локализиране на по-късните парагенези в по-дълбоките нива на находището.

## Генетични бележки

Температурата е основен параметър на рудообразуването, но ограниченото проявление на кварца в главните рудни тела (както и недостъпността на много от тях) не дава възможност за систематични микротермометрични определения. Някои измервания бяха проведени в подходящи образци от Ардино-3 и Ардино-8, характеризиращи основните сулфидни парагенези — галенит-сфалеритова и халкопиритова. Съществена част от включенията, обикновено с частично кристалографски остенени вакуоли, имат температура на хомогенизация във високотемпературната област — между 360 и 320°C. Някои аномални включения не се хомогенизират и при тази температура.

Втори максимум на хомогенизация се установява при 235—200°C и това са очевидно вторични включения, групирани по зараснали отцепени повърхности и свързани с по-късните моменти от минерализационния процес — с карбонатната парагенеза.

Минералните парагенези (скарни, железooksисни минерали и др.), съотношенията между минералите и характерните отсмесвания в тях (сфалеритови звезди, кубанит и макиноуит в халкопирита), високото желязно съдържание в сфалерита и на  $Bi$  в галенита също свидетелствуват за сравнително високотемпературни условия на рудообразуването. В този смисъл са и предварителните данни за фракционирането на серните изотопи.

Допълнителни съображения дават данните за сребърните минерали (Бонев, Нейков, 1990). Наличието на разпаднат галенит-матилдитов твърд разтвор, съществувал над 216—220°C, и на самороден бисмут (точка на топене 280°C) определят като най-вероятен за късните парагенези температурния интервал 235—220°C.

За дълбочината на образуване на находището засега данни липсват, но геоложката обстановка, минералните парагенези и рудните текстури, сравнявани с тези на другите терциерни скарново-полиметални находища от Централните Родопи, дават известно основание за допускане на по-дълбочинно формиране, може би от порядъка на 1,5—2,5 km.

Проведените изследвания показват, че по своите минераложки, геохимични и геолого-структурни особености находището, макар и сходно с другите терциерни оловно-цинкови находища в Родопската област и въп-

реки пространствената си близост с някои от тях, има определена специфика и не може да бъде отнесено към нито едно от съседните рудни полета — Маданско-Неделинско и Давидковско. Има основания да се счита, че то е свързано със собствен източник на хидротермални разтвори. В тази насока свидетелствуват и изотопните определения на Рb и S.

Неголемите размери на рудните залежи, локализацията на орудяванията само в най-ниските мраморни хоризонти, липсата на жилни орудявания и някои други минераложки и геоложки съображения са указания, че рудната хидротермална система в находището е имала сравнително ограничени мащаби.

## Заклучение

1. Скарново-рудното полиметално находище Ардино е представено от наклонени лентообразни рудни залежи, формирани метасоматично в мраморните хоризонти на гнайсов комплекс. Жилни промишлени орудявания в находището липсват. Орудяванията са хидротермални, основната част от тях, включваща основните сулфидни парагенези, е високотемпературна (360—320°C), като късната сребърна парагенеза се отлага при 235—220°C.

2. В хода на рудоотлагането се обособяват няколко последователни минерални парагенези: ранна скарнова с главен минерал манганов хеденбергит; железоокисна — хематит-магнетитова, в която ранният спекуларит е повсеместно заместен от магнетит; галенит-сфалеритова с основните сулфиди и пирит, както и с продуктите от ретроградното изменение на скарните — манганактинолит, калцит, хлорит, кварц; халкопиритова, с кварц и пиротин и с някои по-редки минерали, като тетрадимит, витихенит и др.; марказит-пиритова, развиваща се предимно по пиротин; карбонатна с калцит и смектит; и финална сребърна с акантит, самородно сребро и някои Ag-Bi-Te-минерали.

3. Проведено е систематично изучаване на свойствата, химичния състав и взаимоотношенията на минералите. Сфалеритът е богат на Fe (средно около 8% FeS) и съдържа Cd, Co, Ag и др. Халкопиритът има неголям серен дефицит ( $S_{1,96}$ ) и отношение  $(Fe+Zn):Cu$  1,024. В него се съдържат включения от сфалерит, кубанит и макиноуит. Галенитът е с повишено съдържание на Ag, Bi, Te и Se и понякога има отсмесени фази. Главните сребърни минерали са привързани към халкопирита и галенита.

4. Геохимичната специфика на находището се изразява в следното: подчертана роля на Fe, особено в началните стадии на рудообразуването, при подчинено участие на Mn; изразителното доминиране на Zn над Рb и значително участие на Cu; повишените концентрации на Cd, Ag, Bi, Te, Se при извънредно ограничени прояви на As, Sb, Ga, In, Mo и почти пълна липса на Sn, Ge, Hg, Tl; сравнително ограниченото проявление на Co и Ni с преобладаване на Co.

5. Установява се изключително важната роля на метасоматичните процеси при формиране на орудяването. Скарновите тела като начален продукт при заместването на мраморите се подлагат на многократно последователно преработване и заместване от по-късните парагенези, като процесите се извършват в едно ограничено пространство. Широко разпространени са топотаксичните превръщания: хексагонал пиротин 11С — моноклинен пиротин 5С — смайтит — марказит — пирит, образуващи специфични структури.

6. Очертава се хоризонтална минераложка зоналност с преобладаване



на железоокисната парагенеза в южните и централните части, с увеличаване на относителното участие в рудите на галенит и халкопирит от южните към северните тела при почти постоянно високо сфалеритово съдържание. Проява на вертикална зоналност е изобилието на марказит и пирит във високите нива и на пиротин — в дълбоките хоризонти на Ардино-1, както и увеличаващото се количество на халкопирита в тези хоризонти в централните рудни тела — Ардино-3 и 4.

7. Резултатите от минералого-геохимичните изследвания дават възможност да се направи цялостна оценка на полиметалните руди в находището като комплексна минерална суровина. Високата промишлена ценност на рудите се определя от постоянно високите метални съдържания на главните метални компоненти — Zn, Cu, Pb, както и от повишените съдържания на ценни редки елементи: Ag, Cd, Bi, Se, Te. На някои от тях (например Se и Te) внимание изобщо не е обръщано. Формите на свързване на тези елементи се оказват сложни и многообразни — както в изоморфна форма (в галенит, сфалерит), така и като самостоятелни минерали. Най-разпространени в централните рудни тела (Ардино-5, 4, 3) са олово- и медсъдържащите цинкови руди. По своята промишлена стойност среброто също е основен компонент на рудите, ценността на което е сравнима с тази на оловото, а понякога я превишава. Главните концентратори на Ag, както и на Bi, Te и Se, са халкопиритът и галенитът, а на Cd — сфалеритът. В някои участъци магнетитът става един от основните компоненти на рудата (Ардино-4).

Пълното комплексно използване на рудите може да стане само ако се отчита специфичният им минерален и химичен състав и се прилага подходящо разработена схема за обогатяване и преработка.

8. Екологично съобразеното използване на рудите от находището също е възможно само с отчитането на наличието и формата на свързване на елементите, които са възможни замърсители на околната среда, включително на S, Se, Te, Cd, As и др.

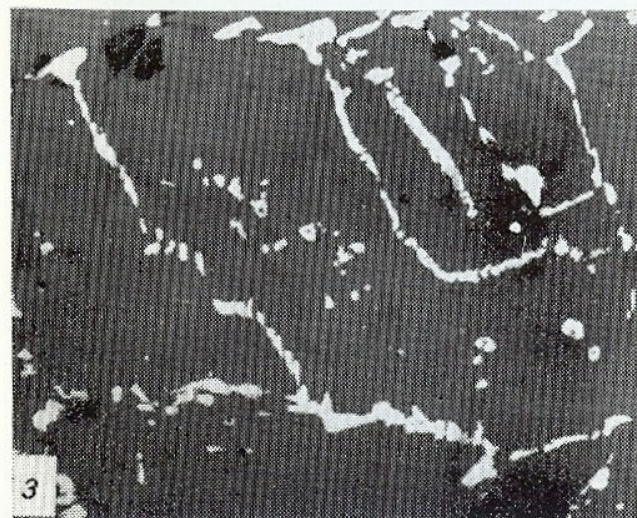
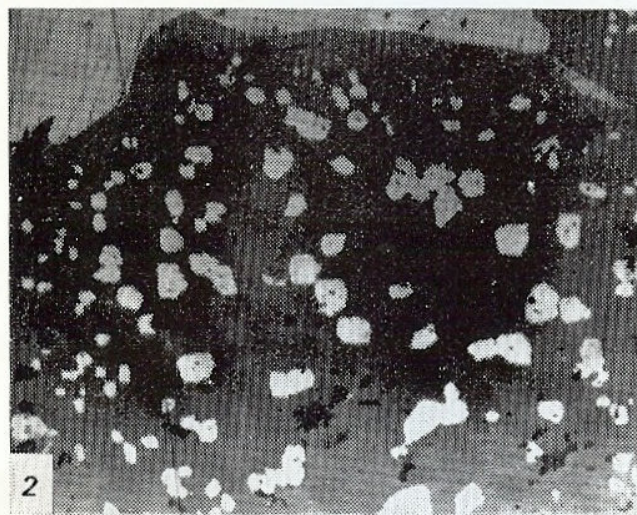
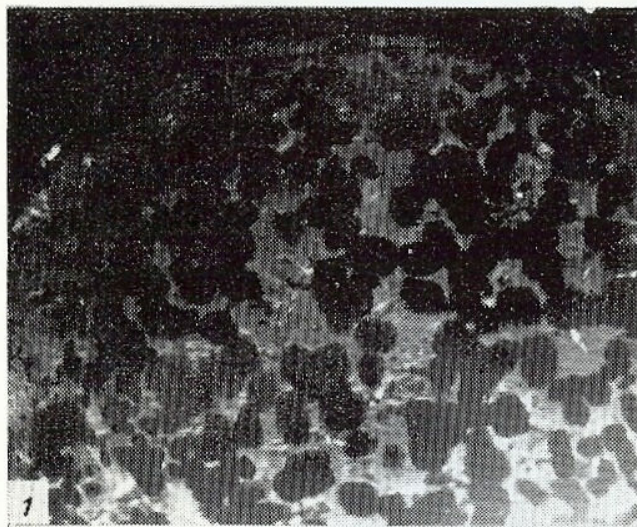
9. Полиметалното находище Ардино се отличава с редица специфични минераложки, геохимични и геоложки особености и безспорно трябва да се разглежда като самостоятелно рудно поле със самостоятелен източник на хидротермални разтвори, на метални компоненти и сяра.

При изследванията авторът беше подпомогнат от редица лица и организации, на които изказва своята благодарност: за финансиране на основната част от изследванията — на МОК „Горубсо“ — Мадан, за дългогодишно сътрудничество при изучаване на находището — на В. Янев; за съдействие при провеждане на теренните наблюдения — на ръководството на рудник Еньовче и колегите Д. Кемалов, В. Лилев, В. Родопски, П. Николов и др.; за извършване на анализите и обработка на резултатите — на О. Димитров и Хр. Нейков (микросондови анализи), В. Коларова и В. Драгостинова (атомна абсорбция), Л. Даиева и Й. Йорданов (неутронноактивационен анализ), С. Атанасов (ICP), А. Андреев (математична обработка) и др.; за полезните дискусии — на проф. Й. Минчева-Стефанова и колегите от секция „Минералогия“ към Геологическия институт при БАН.

## Литература

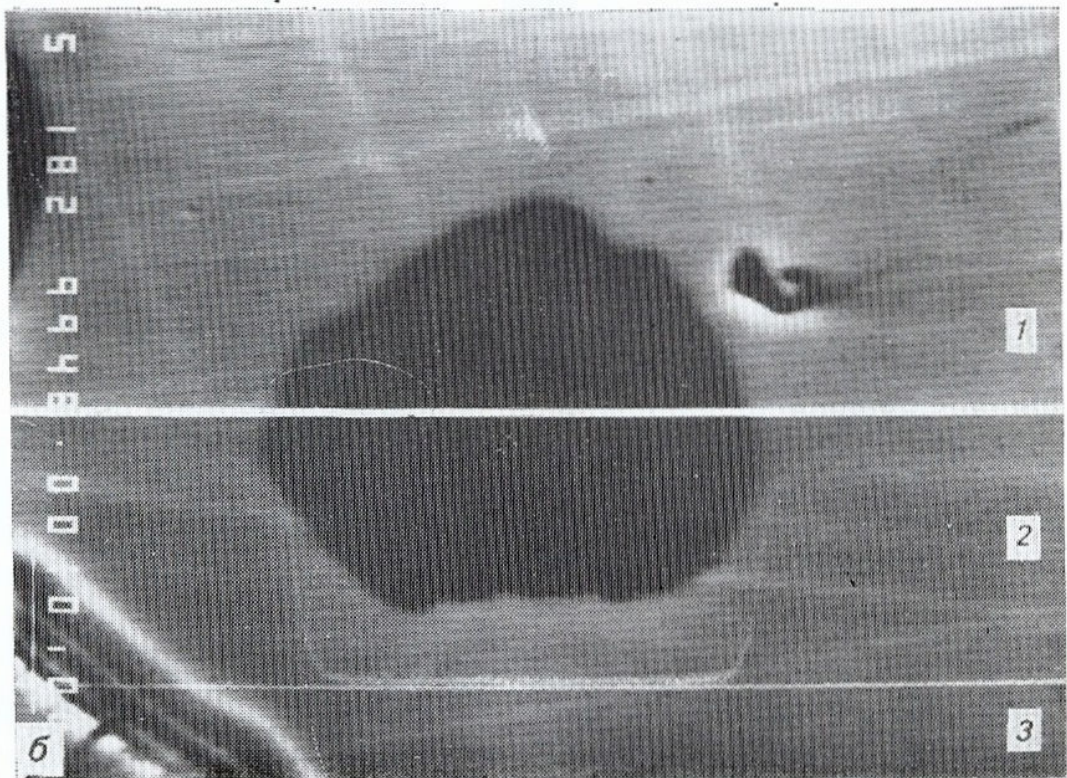
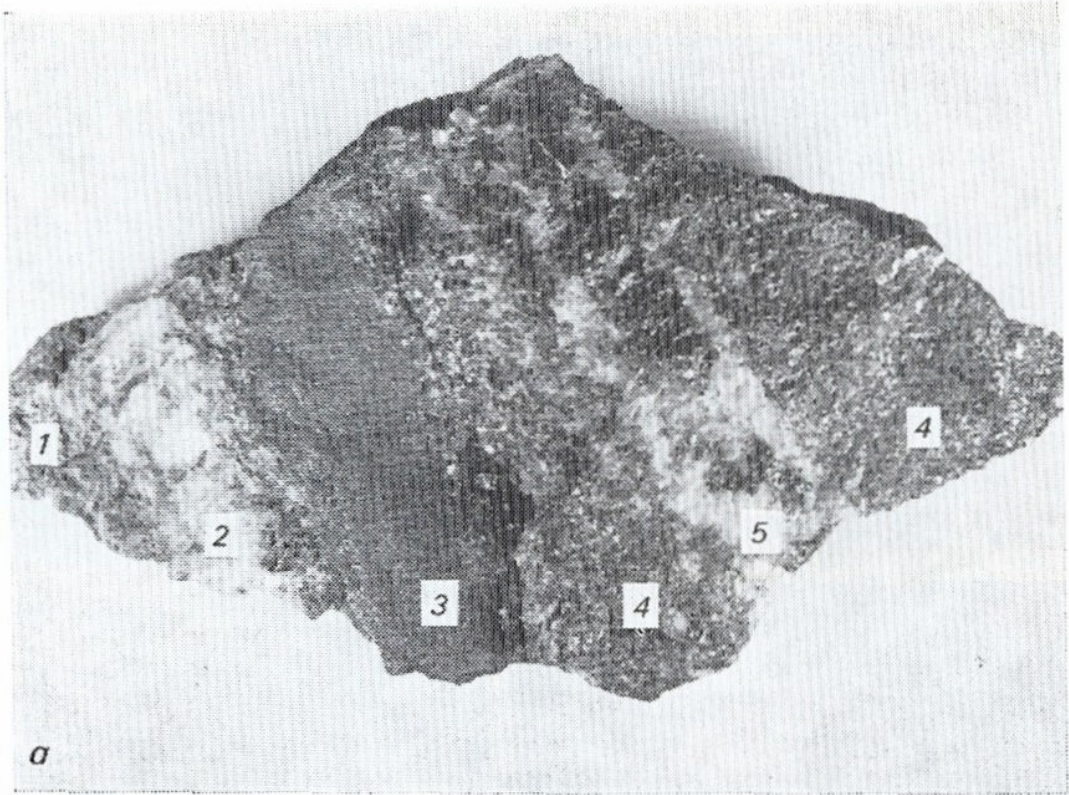
- Б о н е в, И. 1966. Псевдоморфози на марказит и пирит по пиротин от Маданските полиметални находища. — Тр. геол. Бълг., сер. геохим., минерал. и петрол., 6, 207—218.
- Б о н е в, И. 1974. Скелетные включения сфалерита в халкопирите и их генезис. — В: Минерогенезис. С., БАН, 199—210.
- Б о н е в, И. 1975. Отсмесвания на кубанит и макиноуит в халкопирита и някои съображения за произхода на макиноуита. — Геохим., минерал. и петрол., 2, 15—31.



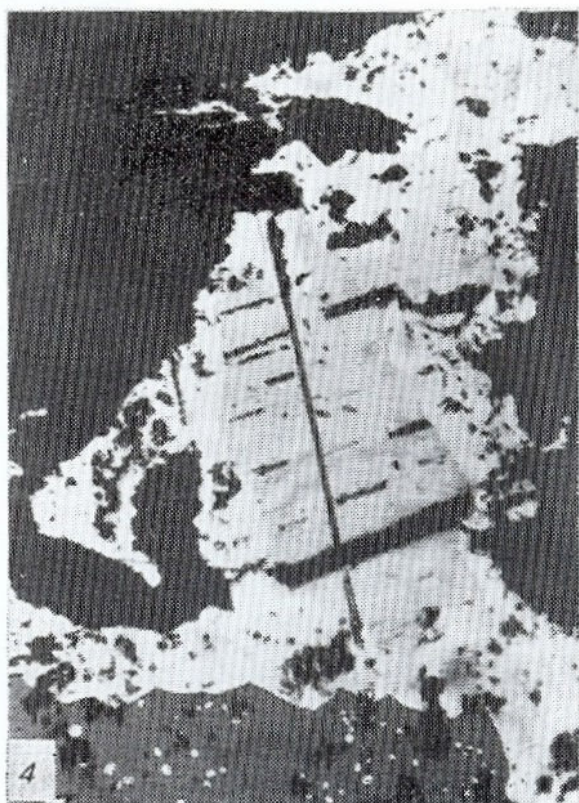


Геохимия, минералогия и петрология, кн. 27  
И. Бонев — Минералогия и геохимия на полиметалното находище Ардино

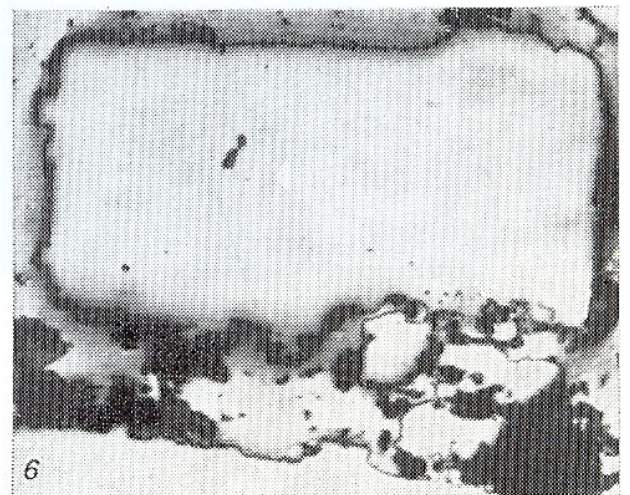
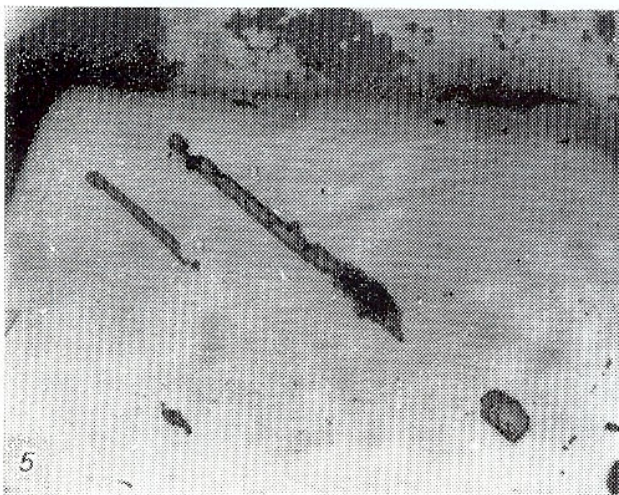
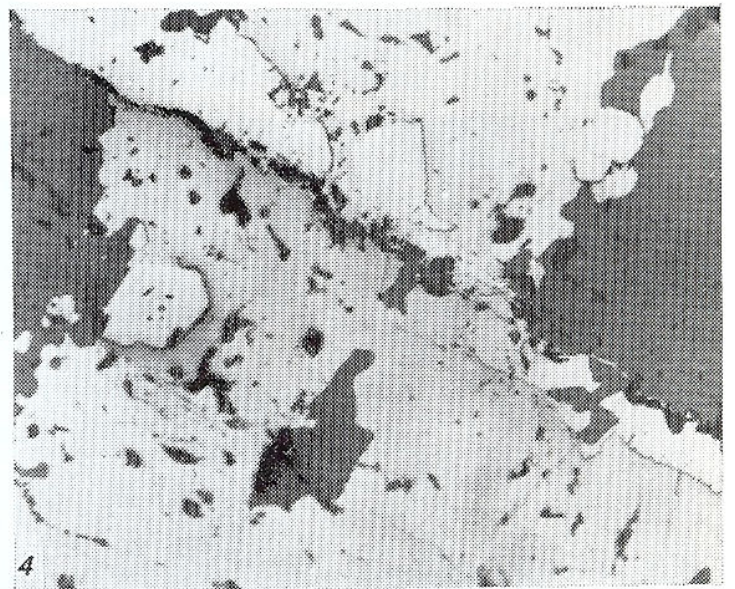
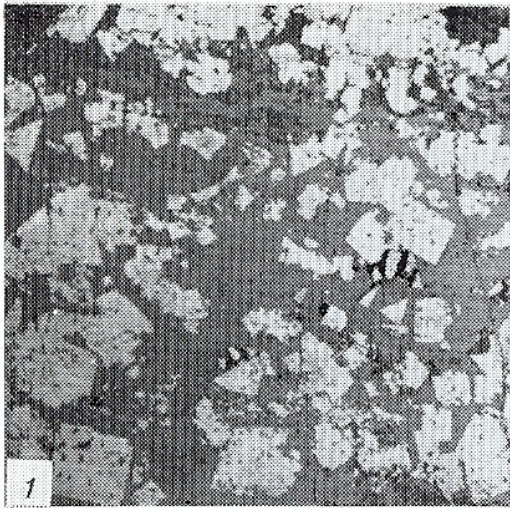




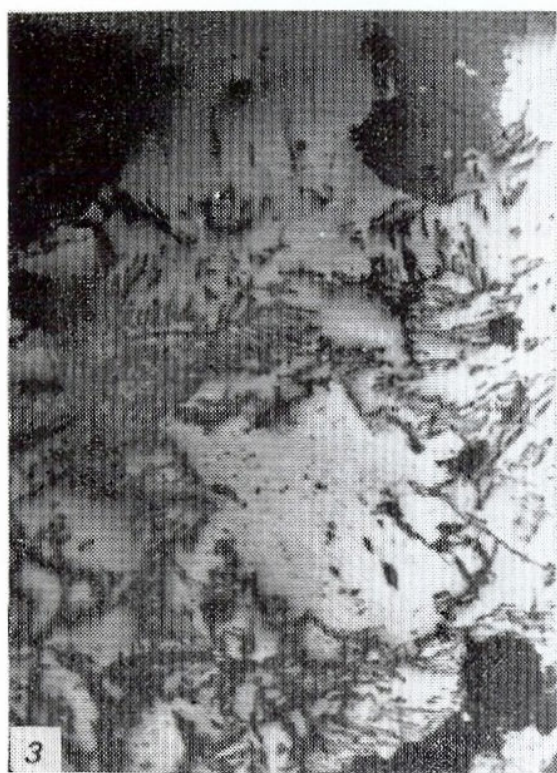




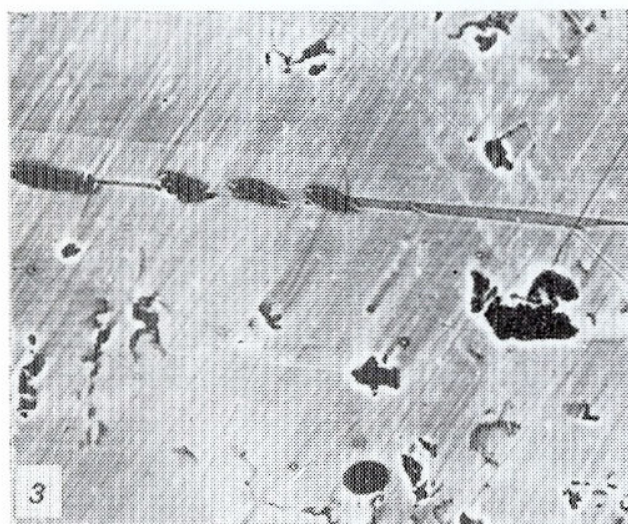
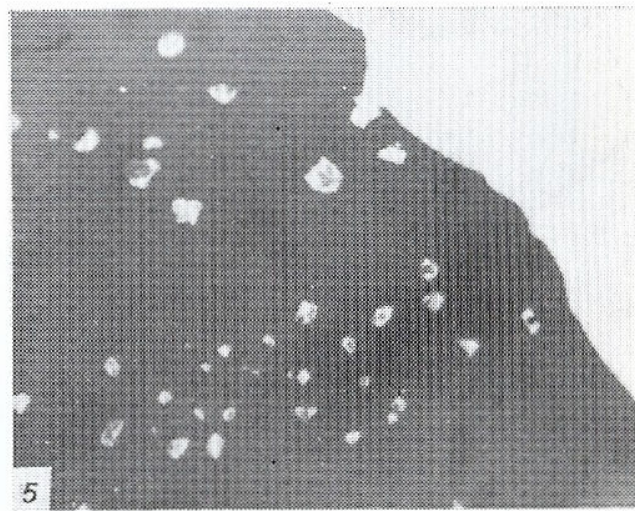
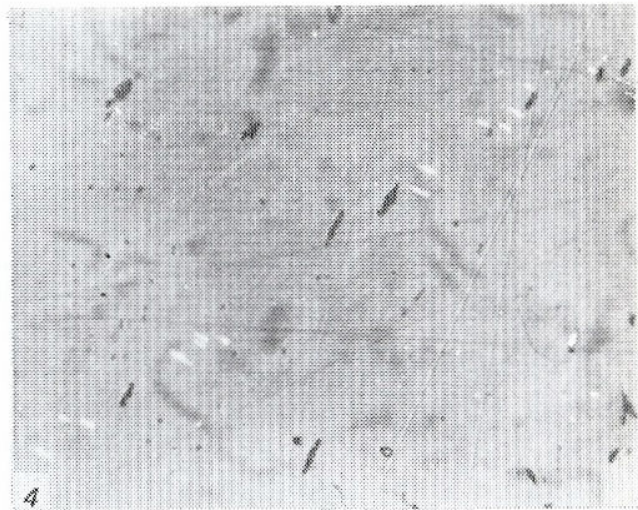
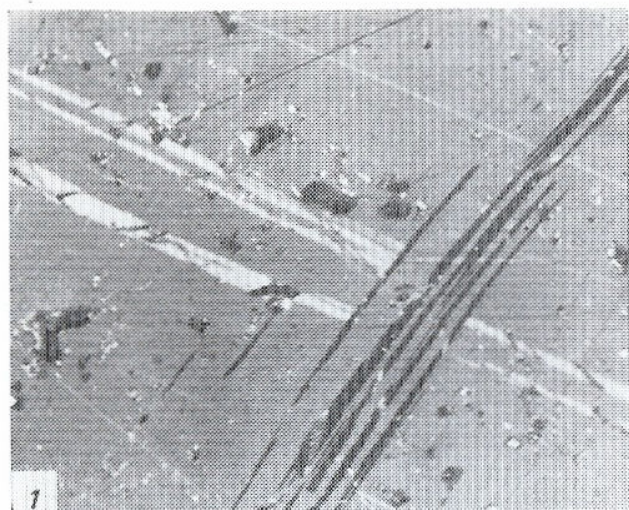




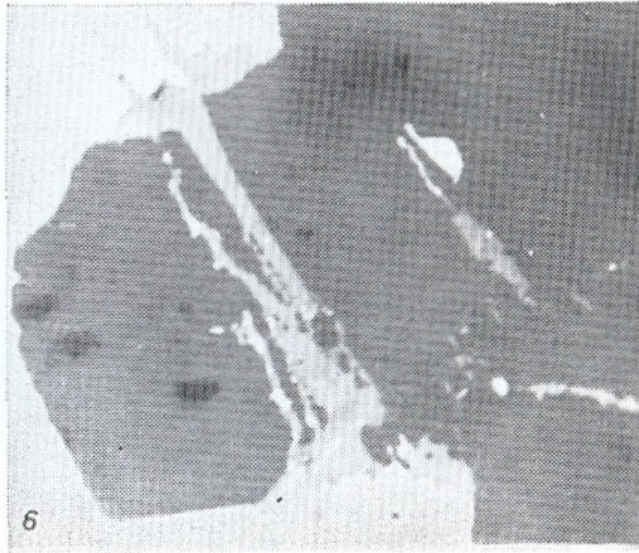
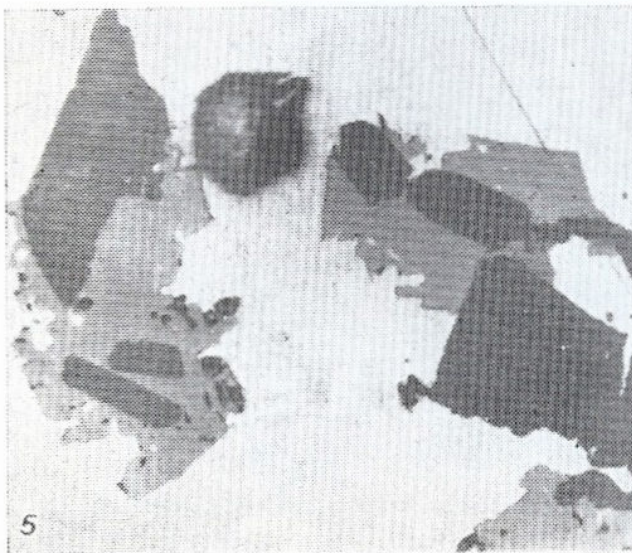
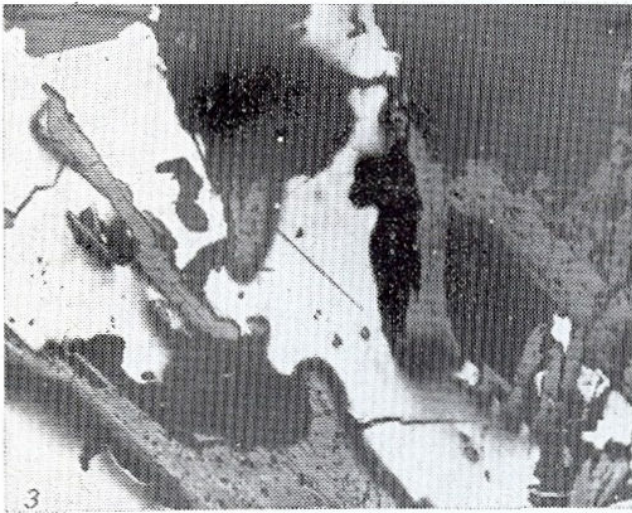
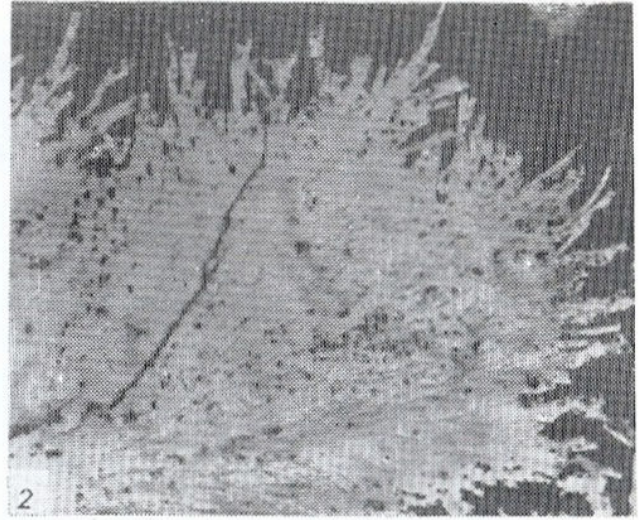
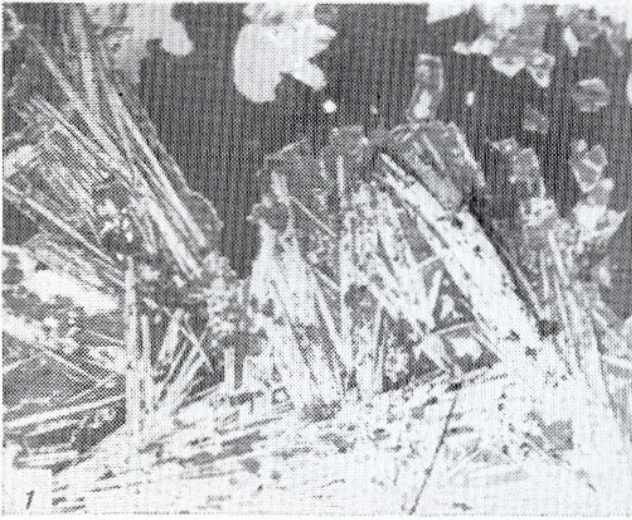




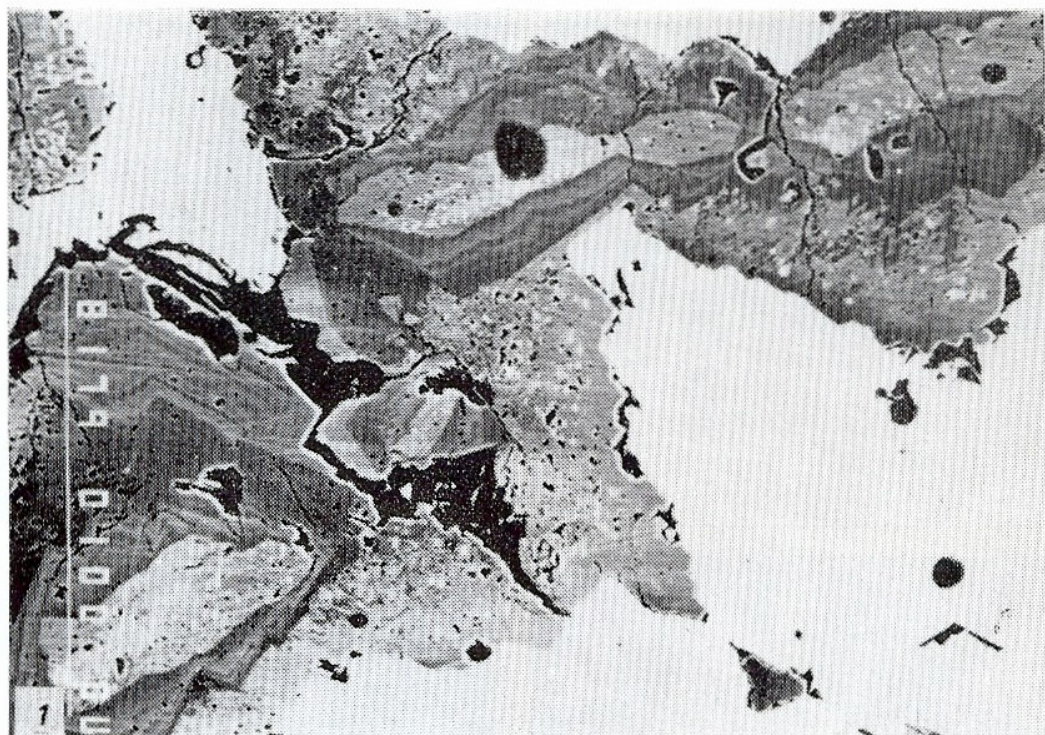














- Бонев, И. К., Х. Н. Нейков. 1990. Минерали на среброто, бисмута и телура от полиметалното находище Ардино. — *Геохим., минерал. и петрол.*, **26**, 3—19.
- Кольковски, Б., Л. Нафтали. 1988. Ардинско рудно поле. — В: *Оловно-цинковите находища в България* (ред. Р. Димитров). С., Техника, 72—78.
- Малахов, А. А. 1969. Висмут и сурьма в галенитах как индикатор некоторых условий рудообразования. — *Геохимия*, **11**, 1283—1296.
- Минчева-Стефанова, Й. 1973. Химизъм на сфалерита от оловно-цинкови находища в България. — *Изв. Геол. инст., сер. геохим., минерал. и петрол.*, **22**, 227—303.
- Минчева-Стефанова, Й., Г. Стефанов, 1972. Върху възможността за използване съдържанието на злато в сфалерита като типохимичен белег. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, **33**, № 3, 271—281.
- Новиков, Г. В., В. К. Егоров, Ю. А. Соколов. 1988. Пирротини. М., Наука, 184 с.
- Эйнауди, М. Т., Л. Д. Мейнерт, Р. Д. Ньюберри. 1984. Скарновыи месторождения. — В: *Генезис рудных месторождений*. Т. 1, М., Мир, 401—515.
- Чвилева, Т. Н. и др. 1988. Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М., Недра, 504 с.
- Янев, В., И. К. Бонев. 1991. Полиметалното находище Ардино. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, **52** (под печат).
- Aikawa, N., K. Masaoaka, S. Maeno. 1979. Rhodonite, spessartine and manganese amphiboles from the Ryoke metamorphic rock at Wakagashi, Osaka Prefecture, Japan. — *J. Geosciences, Osaka City Univ.*, **22**, No 1, 1-20.
- Barton, P. B. J. 1978. Some ore textures involving sphalerite from the Eurutobe Mine, Akita Prefecture, Japan. — *Mining Geol.*, **28**, 293-300.
- Barton, P. B. J., P. M. Bethke. 1987. Chalcopyrite disease in sphalerite: pathology and epidemiology. — *Amer. Mineral.*, **72**, No 5/6, 451-467.
- Bonев, I. K. 1989. Topotaxic transformation pyrrhotite-smythite-marcasite-pyrite. — In: *Twelfth European Crystallographic Meeting, Collected Abstracts*. V. 1. Moscow, p. 163.
- Foord, E.F., D. R. Shawe. 1989. The Pb-Bi-Ag-Cu-(Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: A review and some new data from Colorado, California and Pennsylvania. — *Canad. Mineral.*, **27**, 362-382.
- Gedcke, D. A., L. G. Byars, W. H. Hardy. 1982. ZAP — A standardless X-ray microanalysis computer program. — *Scanning Electron Microsc.*, **3**, 981-993.
- Kazachenko, V. T., Z. A. Scheka, V. M. Chubarov, G. A. Nernov, N. J. Zeitlin. 1981. Manganous amphiboles and layered silicates from a polymetallic deposit in Prymorye, U. S. S. R. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **140**, No 2, 165-183.
- Kojima, S., A. Sugaki. 1985. Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500 and 300°C under hydrothermal conditions. — *Econ. Geol.*, **80**, 158-171.
- Kojima, S., A. Sugaki. 1987. An experimental study on chalcopyritization of sphalerite induced by hydrothermally metasomatic reactions. — *Mining Geol.*, **37**, No 6, 373-380.
- Maignac, C. 1989. Sphalerite stars in chalcopyrite: Are they always the result of an unmixing process? — *Miner. Deposita*, **24**, 176-182.
- Ramdohr, P. 1969. *The Ore Minerals and Their Intergrowths*. Oxford, Pergamon press, 1174 p.
- Sugaki, A., A. Kitakaze, S. Kojima. 1987. Bulk compositions of intimate intergrowths of chalcopyrite and sphalerite and their genetic implications. — *Miner. Deposita*, **22**, No, 1, 26-32.
- Wernick, J. H. 1960. Constitution of the AgSbS<sub>2</sub>-PbS, AgBiS<sub>2</sub>-PbS and AgBiS<sub>2</sub>-AgBiSe<sub>2</sub> systems. — *Amer. Mineral.*, **45**, 591-598.

Одобрена на 10. IV. 1990 г.

Accepted April 10, 1990

## ТЕКСТ КЪМ ПРИЛОЖЕНИЯТА

### ТАБЛИЦА I

- 1—2. Сфалеритово зърно с изобилни халкопиритови включения — в отразена (1) и проходяща светлина (2). Включенията са по-едри в централната част, която има по-ниско желязно съдържание (по-светла на 2). Ардино-5,  $\times 70$ .
3. Халкопиритови включения с метасоматична природа, групирани по междузърновите граници в сфалерита. Ардино-3,  $\times 70$ .
- 4—6. „Халкопиритова болест“ в сфалерита: 4 — в отразена светлина, 5 — в проходяща светлина, 6 — в комбинирано проходящо и отразено осветление. „Емулсионните капки“ представляват разрези на пространствено развити халкопиритови скелети, локализирани около кристални дефекти в сфалеритовата матрица. Тънка полирана пластинка. Ардино-3,  $\times 70$ .

### PLATE I

- 1—2. A sphalerite grain with abundant chalcopyrite blebs — in reflected (1) and transmitted (2) light. The inclusions are larger in the Fe-poorer (lighter in 2) core. Ardino-5,  $\times 70$ .
3. Chalcopyrite inclusions of metasomatic origin grouped along the sphalerite grain boundaries. Ardino-3,  $\times 70$ .
- 4—6. “Chalcopyrite disease” in sphalerite: 4 — in reflected light, 5 — in transmitted light, 6 — in combined transmitted and reflected light. The “emulsion” blebs represent cross-sections of needle-like chalcopyrite skeletons localized around defects in the sphalerite matrix. Double polished thin sections. Ardino-3,  $\times 70$ .

### ТАБЛИЦА II

- a. Богата полиметална руда с ивичест строеж. Ардино-3, 1/2 от естествената големина (1 — хлоритизирана силикатна скала; 2 — кварц; 3 — дребнозърнеста сфалерит-халкопиритова руда; 4 — едрозърнеста сфалерит-галенит-халкопиритова руда; 5 — прожилка с грубозърнест кварц и халкопирит).
- б. Профилен микросондов анализ за съдържанието на Zn в халкопиритово включение (черно, с 1,2 тегл. % Zn) сред сфалеритова матрица (1 — линия на сканиране; 2 — концентрационна крива ZnK $\alpha$ ; 3 — линия на фона за Zn при нулево съдържание).

### PLATE II

- a. Rich banded polymetallic ore. Ardino-3, 1/2 of the natural size (1 — chloritized silicate rock; 2 — quartz; 3 — fine-grained sphalerite-chalcopyrite ore; 4 — coarse-grained sphalerite-galena-chalcopyrite ore; 5 — a vein with coarse quartz and chalcopyrite).
- б. Profile microprobe analysis for Zn across a chalcopyrite inclusion (black, 1,2 wt. % Zn) in sphalerite matrix (grey) (1 — scanning line; 2 — ZnK $\alpha$  concentration curve; 3 — background at zero content of Zn).

### ТАБЛИЦА III

1. Заместване на лъчестия хеденбергит (черен) от халкопирит (бял): интерстициално (дясно и горе) и в непрекъснат фронт (вляво). Ардино-3,  $\times 70$ .
2. Черни реликтови включения от дългопризматичен хеденбергит, непосредствено обхванати и кородирани от халкопирит (бял) и сфалерит (сив). Ардино-3,  $\times 70$ .

3. Едър галенитов кристал (светлосив, вляво) с многобройни прахообразни реликтови силикатни включения се замества от халкопиритов агрегат (сивобял, дясно — горе). Ардино-3,  $\times 70$ .
4. Реликново галенитово зърно (светлосиво), заместено периферно от халкопирит (бял), всред маса от сфалерит (тъмносив, долу) и кварц (сивочерен). Ардино-5,  $\times 70$ .

### PLATE III

1. Interstitial (right) and massive (left) replacement of fibrous hedenbergite (dark) by chalcopyrite (white). Ardino-3,  $\times 70$ .
2. Black relicts of longprismatic hedenbergite corroded by chalcopyrite (white) and sphalerite (grey). Ardino-3,  $\times 70$ .
3. A large galena crystal (grey) left, with abundant tiny silicate inclusions replaced by an aggregate of chalcopyrite (white-grey, top right corner). Ardino-3,  $\times 70$ .
4. A relict galena grain (light grey) replaced at the periphery by chalcopyrite (white), within a mass of quartz (black) and sphalerite (grey, with white chalcopyrite blebs). Ardino-5,  $\times 70$ .

### ТАБЛИЦА IV

1. Кубични кристали от ранен пирит-1 (бял), включени и интензивно кородирани от сфалеритова зърнеста маса. Ардино-1, естествена големина.
2. Кубични метакристали от ранен пирит-1 сред хлоритизирана скална маса. Ардино-4, естествена големина.
- 3—4. Ивичеста сфалерит-халкопиритова руда (съответно сиво и сиво-бяло) с микроразседи по срязващи пукнатини. Идиоморфни пиритови кристали (бели) заместват халкопирита периферно и по пукнатините (4). Ардино-3,  $\times 70$ .
5. Пиритов метакристал (светлосив) с плочести галенитови реликти (тъмносиви, диагонално разположени), включен в халкопиритова маса. Ардино-3,  $\times 70$ .
6. Пиритов метакристал със сложно назъбена повърхност сред халкопирит. Ардино-3,  $\times 70$ .

### PLATE IV

1. Cubic crystals of early pyrite-1 (white) embedded in and intensely corroded by granular sphalerite. Ardino-1, natural size.
2. Cubic metacrysts of early pyrite-1 in chloritized rock. Ardino-4, natural size.
- 3—4. Striped sphalerite-chalcopyrite ore (grey and white) with microfaults. Idiomorphic pyrite crystals (white, in 4) replace chalcopyrite marginally and along the cracks. Ardino-3,  $\times 70$ .
5. A pyrite metacryst with platy diagonal galena relics (dark grey) embedded in chalcopyrite. Ardino-3,  $\times 70$ .
6. Pyrite metacrysts with indented surface in chalcopyrite. Ardino-3,  $\times 70$ .

### ТАБЛИЦА V

Характер на заместването на моноклинния пиротин от марказит и пирит. Ардино-1

1. Финолаamelарен по (0001) строеж на пиротина,  $+N$ ,  $\times 40$ .
2. Микрозърнести пластинковидни марказитови агрегати (сиви и бели — силно анизотропни), развиващи се метасоматично около секущи пукнатини и между зърнови граници в пиротина (тъмносив),  $+N$ ,  $\times 140$ .
3. Начало на заместване на пиротин от пластинковидни марказитови агрегати и от едър идиоморфен пиритов кристал (светъл, в средата),  $//N$ ,  $\times 40$ .
4. Концентрично зонален марказит-пиритов агрегат от тип „птиче око“.  $//N$ ,  $\times 70$ .

## PLATE V

Features of replacement of monoclinic pyrrhotite by marcasite and pyrite. Ardino-1

1. Pyrrhotite showing (0001) fine-lamellar twinning,  $+N$ ,  $\times 40$ .
2. Fine lamellar strongly anisotropic (grey and white) marcasite aggregates replacing pyrrhotite (dark grey) along cracks and grain boundaries.  $+N$ ,  $\times 140$ .
3. Initial replacement of pyrrhotite by lamellar marcasite aggregates and by a large pyrite crystal (white, in the middle),  $//N$ ,  $\times 40$ .
4. "Birds-eye" structure of marcasite-pyrite aggregates (darker) replacing pyrrhotite,  $//N$ ,  $\times 70$ .

## ТАБЛИЦА VI

1. Две системи от кубанитови ламели (бели и тъмносиви), ориентирани по  $\{112\}$  в халкопирита и съдържащи фини лещовидни, косо ориентирани включения от пиротин. Ардино-3,  $+N$ ,  $\times 70$ .
2. Кубанитови ламели в халкопирита с коса ориентировка спрямо двойниковите  $\{102\}$  ламели. Ардино-3,  $+N$ ,  $\times 70$ .
3. Кубанитова ламела (сива) в халкопирита (светлосив) се замества от косо ориентирани лещовидни пиротинови телца (сивочерни). Ардино-3, изображение в обратно отразени електрони,  $\times 400$ .
4. Две системи от силно анизотропни (бели и черни) лещовидни включения от макиноут в халкопиритов кристал. Ардино-5,  $+N$ ,  $\times 70$ .
5. Комплексни халкопирит-макиноуитови включения (съответно бели и сиви) в сфалеритова матрица (сивочерна). Ардино-5,  $\times 500$ .
6. Галенитови зърна (светлосиви) в сфалеритова маса (тъмносива), съдържащи неголеми включения от витихенит (сиви) и халкопирит (бял). Ардино-5,  $\times 90$ .

## PLATE VI

1. Two systems of cubanite lamellae oriented along  $\{112\}$  of chalcopyrite and containing fine oblique pyrrhotite spindels. Ardino-3,  $+N$ ,  $\times 70$ .
2. Cubanite lamellae (darker) in chalcopyrite with oblique orientation in respect to the  $\{102\}$  twins. Ardino-3,  $+N$ ,  $\times 70$ .
3. A cubanite lamella (grey) in chalcopyrite replaced by tiny oblique pyrrhotite lenses (very dark grey). Ardino-3, BEI,  $\times 400$ .
4. Two systems of strongly anisotropic lens-like mackinawite inclusions (white and black) in a chalcopyrite crystal. Ardino-5,  $+N$ ,  $\times 70$ .
5. Complex chalcopyrite-mackinawite inclusions (white and grey, resp.) in a sphalerite matrix. (dark grey). Ardino-5,  $\times 500$ .
6. Galena grains (light grey) in sphalerite (dark grey) containing small inclusions of wittichenite (grey) and galena (white, larger). Ardino-5,  $\times 90$ .

## ТАБЛИЦА VII

1. Мушкетовитов тип магнетит (сив), заместващ люспест хематит, от който са запазени единично реликти (бели). Ардино-5,  $\times 70$ .
2. Радиалнолъчест-дендритовиден агрегат от мушкетовит. Ардино-5,  $\times 140$ .
3. Реликти от лъчест магнетитов агрегат (тъмносив), кородирани от галенит (сивобял), халкопирит (бял) и кварц (черен). Ардино-4,  $\times 140$ .
4. Идиоморфни октаедрични магнетитови кристали (сиви), зонално заместени от калцит (тъмносив) и включени в сфалерит (сив, с бели халкопиритови включения). Ардино-5,  $\times 70$ .
- 5—6. Епидотови кристали (черни, идиоморфни, частично разядени), процепени и обраснати от магнетит (сив) и халкопирит (бял). Ардино-3,  $\times 200$ .

## PLATE VII

1. Magnetite of muschketowite type (grey and dark grey) replacing specular hematite preserved as occasional bright relic lamellae. Ardino-5,  $\times 70$ .

2. Radial dendritic magnetite of muschketowite type. Ardino-5,  $\times 140$ .
3. Remnants of a radial magnetite aggregate (dark grey) replaced by galena (grey white), chalcopyrite (white) and quartz (black). Ardino-4,  $\times 140$ .
4. Idiomorphic octahedral magnetite crystals (grey), zonally replaced by calcite (dark grey) and embedded in sphalerite (grey, with white chalcopyrite inclusions). Ardino-5'  $\times 70$ .
- 5—6. Idiomorphic epidote crystals (dark grey) corroded, crosscut and overgrown by magnetite (grey) and chalcopyrite (white). Ardino-3,  $\times 200$ .

#### ТАБЛИЦА VIII

1. Идиоморфни кристали от зонален магнетит (сив, с различни оттенъци), с ядра, съдържащи точковидни включения от шеелит (бели) и обхванати от галенит (бял). Ардино-5, изображение в обратно отразени електрони, линейна скала в  $\mu\text{m}$ .
2. Тъмнозелен лъчест хеденбергитов скарн на метасоматичния фронт с мраморите (вдясно), заместен от компактно сфалеритово орудяване (вляво). Ардино-4, щуф, естествена големина.

#### PLATE VIII

1. Idiomorphic crystals of zoned magnetite (various shades of grey) with tiny scheelite particles (white) in the cores, included in galena (white). Ardino-5, BEI, scale bar in  $\mu\text{m}$ .
2. Dark green radiate hedenbergite skarn at the metasomatic front in the marble (white, right) replaced by massive sphalerite ore (grey, left). Ardino-4, natural size.