

Състави на тиошпинели от меднопорфирното находище Елаците

Петър Драгов, Румен Петрунов

D r a g o v, P., R. P e t r u n o v. 1998. Compositions of thiospinel minerals from the Elatsite porphyry-copper deposit. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 33, 25-28

Ten thiospinel compositions have been determined by microprobe analyses. Dominating are compositions in the interval carrollite-cuprian siegenite (CuCo_2S_4 — $\text{Cu}_{0.3}\text{Co}_{1.7}\text{NiS}_4$). After an miscibility gap siegenite in nickelloan variant ($\text{Ni}_{1.8}\text{CoCu}_{0.2}\text{S}_4$) appears.

Thiospinel minerals from the Elatsite porphyry-copper deposit (Upper Cretaceous, Sredna Gora metallogenic zone) are part of the rare minerals in a middle- to high-temperature paragenesis, characterized by predominance of low-sulphur sulphides. Main ore minerals are chalcopyrite, bornite and magnetite, pyrite is absent, pyrrhotite and Pd-, Pt-Pd-, Bi-, Ag-, Pb- and Cu-tellurides, arsenides, and native Au, Bi and Te are rare. The other mineral parageneses (pyrite-chalcopyrite and gold-bearing pyrite) show high sulphur character and have poor mineral composition.

Key words: thiospinel minerals, porphyry-copper deposits.

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

Ключови думи: тиошпинели, меднопорфирни находища.

Адрес: Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София

Известно е, че тиошпинелите не са между широко разпространените минерали в сулфидните рудни находища. Върху условията за тяхното образуване и върху съставите им влияят редица ограничителни фактори, предимно физико-химични и кристалохимични. От публикуваните през последните три десетилетия резултати от изследвания върху природни и синтетични тиошпинели се очертава (логично) тенденция към включването им в минерални парагенези със статистическо доминиране на сравнително нискосерни сулфида, предимно борнит+халкопирит със или без участие на кобалтов и/или никелов пирит, пиротин, дигенит и др. (Vaughan et al., 1971; Минчева-Стефанова, 1975; Minčeva-Stefanova, Kostov, 1976; Craig et al., 1979 и др.). По отношение на хидротермалните находища е определена емпирично тенденция към участие на линеит в по-високотемпературни парагенези, отколкото на каролит и зигенит, а полидимитът и виоларитът са установени и в най-нискотемпературни, вкл. супергенни обкръжения (данни от Vokes, 1967; Vaughan et al., 1971; Riley, 1980; Воган и Крейг, 1981; Dobbe, Oen, 1994 и др.). Все още не са достатъчно точни количествените данни за разтворимостите в интервалите каролит — зигенит, зигенит или каролит — флетчерит и зигенит — полидимит или виоларит, изследванията върху които се основават главно на емпирична информация (Craig et al., 1979; Minčeva-Stefanova, 1986) или на оценки на физически характеристики на металите (Воган и Крейг, 1981; Charnock et al., 1990; Костов, 1993).

Специализирани изследвания върху тиошпинели от български находища и генетичното им значение, а също и върху разтворимостите между шпинели в системата Cu-Co-Ni-Fe-S, първи предприемат Минчева-Стефанова (1975), Minčeva-Stefanova, Kostov (1976) и Minčeva-Stefanova (1979, 1986). В медно-полиметалната парагенеза от находище Седмочисленици са установени никелов каролит и меден зигенит. В находищата от Панагюрската рудна зона тиошпинели досега са определени в меднопорфирни руди. Димитров (1973) установи зигенит в халкопиритови маси от находище Елаците, а Страшимиров (1982) — каролит в определената от него пирит-молибденит-халкопиритова парагенеза, асоцииращ с кобалтов и никелов пирит, нискосерни сулфиди (сулванит, колуцит, тетрадимит и др.) и хесит.

При нашите изследвания върху минералогията на находище Елаците (Petrunov et al., 1992; Dragov, Petrunov, 1996 и др.) тиошпинели се установиха в определената от нас магнетит-борнит-халкопиритова парагенеза. Тя е първа в сукцесионния ред на рудните минерални парагенези и беше охарактеризирана като образувана в условия на сравнително нисък потенциал на серните компоненти в разтворите, увеличаващ се в хода на минерализационния процес. Второстепенни до редки минерали са пиротин и редица паладиеви, платиново-паладиеви, кобалтови, никелови, сребърни, медни и бисмутови телуриди и селениди и самородни злато (високопробно), телур и бисмут. В следващите рудни минерални парагенези (пирит-халкопиритова и златоносна пиритова) пропорцията $Me/S \leq 1$ и тиошпинели отсъстват.

В находище Елаците тиошпинелите представляват дребни (до 0,1 mm) суб- до евхедрални незонални включения предимно в халкопирит, отчасти и в борнит. Както Димитров (1973) отбелязва, те са повсеместно кородирани и пресечени от халкопирит. Съставите им, определени с микросондови анализи, са представени в табл. 1 и фиг. 1. Използван беше микроанализатор JEOL

Т а б л и ц а 1

Състав на тиошпинели от находище Елаците (тегл. %)

Table 1

Compositions of thiospinel minerals from the Elatsite deposit (in wt. %)

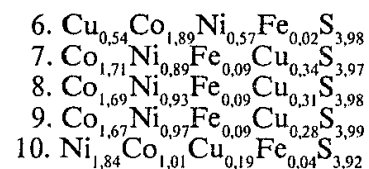
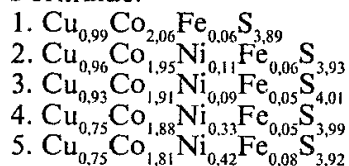
No	Cu	Co	Ni	Fe	S
1	20,19	38,84	0,00	1,04	39,93
2	19,53	36,88	2,06	1,00	40,53
3	19,13	36,50	1,77	0,91	41,69
4	15,42	35,96	6,22	0,97	41,42
5*	15,38	34,14	7,88	1,41	40,31
6	11,18	36,15	10,80	0,44	41,43
7	6,99	32,85	17,00	1,64	41,52
8	6,48	32,47	17,74	1,68	41,63
9	5,90	32,13	18,58	1,58	41,81
10**	1,3	20	36	0,7	42

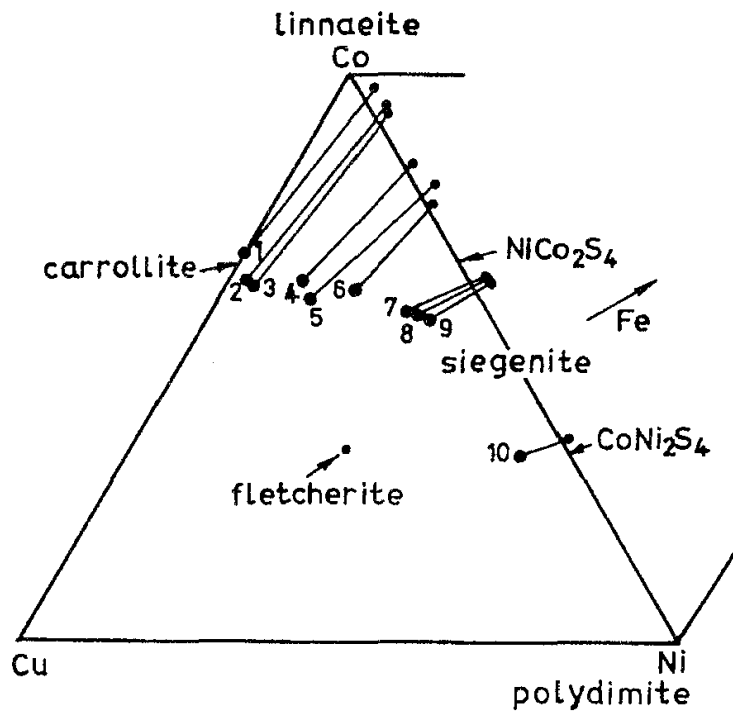
* Анализът съдържа още: 0,45 Ag; 0,22 Te; 0,19 Pd.

** Анализ на Димитров (1973)

Формули:

Formulae:





Фиг. 1. Състави на тиошпинели от находище Елаците. Кръгче с точка — по данни на Димитров (1973). Номерата — както в табл. 1
 Fig. 1. Composition of thiospinel minerals from the Elatsite deposit. Circle with point — after Димитров (1973). Numbers — as in Table 1

„Superprobe 733“ с EDS-система и с прилагане на безстандартния метод ZAP II на Gedcke et al. (1982), който привежда съдържанията на химическите елементи към сума 100% (аналитик Хр. Нейков). Статистическите несигурности са: (тегл. %) 0,10—0,20 за Co, Ni, Fe и S и 0,05—0,10 за Cu. Образците са взети през 1992 г. от тогавашните хоризонти 1150 и 1240 m.

От съставите на анализираниите от нас тиошпинели се вижда, че те се включват в интервала каролит — меден зигенит. Вариациите са главно по отношение на медта и никела, които са застъпени съответно с 0,99 до 0,28 и 0,09 до 0,97 формулни единици (ФЕ). Ако медта заема само тетраедрични позиции (Charnock et al., 1990), по-голямата част от никела би трябвало да е в същото обкръжение. Съдържанието на желязо е ниско (0,02 — 0,09 ФЕ), което е характерно за тези минерали (Vokes, 1967) и е обяснимо със средно- до високотемпературния характер на минералната парагенеза.

Определеният от Димитров (1973) състав, даден в табл. 1 и фиг. 1 („никелов“ зигенит), изглежда е по-рядко срещан. Отсъствието на преходни състави към меден зигенит („кобалтов“) е обяснимо с тезата на Minčeva-Stefanova (1986) за съществуване на поле на неразтворимост между тях.

Установените от нас тиошпинели са образувани в местата на по-големи струпвания от телуриди и селениди, между които преобладава рязко меренският вкл. никелов и платинов — до $Pd_{0,7}Ni_{0,3}Te_2$ и $Pd_{0,6}Pt_{0,4}Te_2$. Други парагенетични с тях минерали са: клаусталит, кавазулит, науманит, евкайрит, бождановичит, вайсит, майченерит и др., между които и фазата $(Pd_{1,2}Ag_{1,2}Ni_{0,4}Cu_{0,1}Fe_{0,1})_3(Te_{3,8}S_{0,2})_4$. Имаме известни основания да предполагаваме, че и тя е с шпинелова структура, което е в унисон с прогнозата на Воган и Крейг (1981). С това обкръжение трябва да се обясни участието на малки количества Ag, Pd и Te в състава на част от тиошпинелите (табл. 1). Димитров (1973) съобщава и за присъствие на платина.

Една от разликите между двата главни типа рудни находища в Панагюрската рудна зона е значително по-високото съдържание на Co и Ni в главните минерали на меднопорфирните руди в сравнение с тези на масивните пиритови (Драгов, 1972). От данните на Димитров (1973) и Страшимиров (1982) и от предлаганото изследване личат и главните минерални форми на свързване на двата елемента.

Изследванията са подкрепени от Проект НЗ-403 на НФНИ и от ГЕОТЕХМИН-СВС ООД, София.

Л и т е р а т у р а

- Воган, Д., Д. Крейг. 1981. *Химия сулфидных минералов*. М., Мир. 576 с.
- Димитров, С. 1973. Зигенит и електрум от находище Елаците, Етрополско. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 34, 1, 101–104.
- Драгов, П. Върху генетичното значение на концентрациите на кобалт, никел, селен и телур в медните находища от Средногорската зона. — *Изв. Геол. инст., сер. руд. и неруд. пол. изк.*, 21, 171–177.
- Костов, И. 1993. *Минералогия*. С., Техника. 734 с.
- Минчева-Стефанова, И. 1975. Никелов кобалтин, купрозигенит, никелов каролит и кобалтов герсдорфит от стратиформните полиметални находища в Западна Стара планина. — *Геохим., минерал. и петрол.*, 3, 31–51.
- Страшимиров, С. 1982. Кобалт-пирит, никелов пирит и каролит от молибденово-медното находище Медет. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 43, 2, 117–127.
- Charnock, J., C. D. Garner, R. A. D. Patrick, D. J. Vaughan. 1990. An EXAFS study of thiospinel minerals. — *Amer. Mineral.*, 75, 3/4, 247-255.
- Craig, J. R., D. J. Vaughan, J. B. Higgins. 1979. Phase relations in the Cu-Co-S system and mineral associations of the carrollite (CuCo_2S_4) — linnaeite (Co_3S_4) series. — *Econ. Geol.*, 74, 3, 657-671.
- Dobbe, R. T. M., I. S. Oen. 1994. The polymetallic Cu-Co ores in the central mineralized zone at Tinaberg, Bergslagen, Sweden. — *Econ. Geol.*, 89, 4, 919-930.
- Dragov, P., R. Petrunov. 1996. Elatsite porphyry-copper-precious metals (Au and PGE) deposit. — In: Popov, P. et al. (eds). *Plate Tectonic Aspects of the Alpine Metallogeny in the Carpatho-Balkan Region*, v. 1. Sofia, Univers. Mining and Geol., 171-175.
- Gedcke, D. A., L. G. Byars, W. H. Hardly. 1982. ZAP — a standardless X-ray microanalysis programme. — *Scanning Electron Microscopy*, III, 3, 981-993.
- Minčeva-Stefanova, J. 1979. Paragenetische und geochemische Bedeutung der Mineralien von den Bravoit-, Cobaltin- und Linneit-Gruppen in den Polymetallvererzungen des „Strata-Bound“-Typs in den Balkaniden. — *Verh. Geol. B.-A.*, 3, 419-413.
- Minčeva-Stefanova, J. 1986. New considerations on the species in the linnaeite group. — In: Bonev et al. (eds). *Crystal Chemistry of Minerals*. Sofia, Bulg. Acad. Sci., 281-290.
- Minčeva-Stefanova, J., I. Kostov. 1976. On siegenite and the “miscibility” between linnaeite and polydymite. — *Geochem., Mineral. Petrol.*, 4, 35-55.
- Petrunov, R., P. Dragov, G. Ignatov, H. Neykov, Ts. Iliev, N. Vasileva, V. Tzatzov, S. Djunakov, K. Doncheva. 1992. Hydrothermal PGE-mineralization in the Elatsite porphyry-copper deposit (Sredna Gora metallogenic zone, Bulgaria). — *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 45, 4, 37-40.
- Riley, J. F. 1980. Ferroan carrollites, cobaltian violarites, and other members of the linnaeite group: $(\text{Co,Ni,Fe,Cu})_3\text{S}_4$. — *Mineral. Mag.*, 43, No 330, 733-739.
- Vaughan, D. J., R. G. Burns, M. V. Burns. 1971. Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 4, 365-381.
- Vokes, F. M. 1967. Linnaeite from the Precambrian Raipas group of Finnmark, Norway. — *Mineral. Deposita*, 2, 1, 11-25.

Приета на 30.10.1997

Accepted October 30, 1997