

## **Ni-Co-Fe сулфоарсениди и сулфиди и техните минерални парагенези от Звездел-Пчелоядското рудно поле, Източни Родопи**

*Евгения Тарасова*

Tarassova, E. 1999. Ni-Co-Fe sulphoarsenides and sulphides and their mineral parageneses from the Zvezdel-Pcheloyad ore district, Eastern Rhodopes. - *Geochem., Mineral. and Petrol.*, **36**, 137-147

**Abstract.** Amongst the widespread in Eastern Rhodopes polymetallic sulphide and sulphosalt mineralizations, Ni-Co-Fe sulphoarsenide and sulphide minerals were established in the Ralitza Dere locality, Sedefitche deposit, Zvezdel-Pcheloyad ore district. This ore mineralization is localized in the host marbles with amphibolite layers. Two mineral parageneses - an earlier sulphide (predominant) and a later sulphosalt, were distinguished in the locality. The sulphide paragenesis includes pyrite, marcasite, chalcopyrite (I) as major minerals and pyrrhotite and arsenopyrite as minor minerals. Pyrite being the most widespread ore mineral of the paragenesis demonstrates increased contents (wt.%) of Ni (to 4.56), As (to 2.74), Co (to 1.28), Cu (to 0.56) and Sb (to 1.51).

The minerals of the sulphosalt paragenesis comprising nickeloan pyrite, bravoite, Ni-Co-Fe sulphoarsenides, tetrahedrite (the most abundant mineral), Ag-tetrahedrite, chalcopyrite (II), polybasite, galena, sphalerite, pyrrhotite (II), occur as veinlets and aggregates among the minerals of the sulphide paragenesis. Nickeloan pyrite (NiS<sub>2</sub> 20-29 mol. %) and bravoite (FeS<sub>2</sub> 32-66 mol.%, NiS<sub>2</sub> 16-57 mol.%, CoS<sub>2</sub> 11-18 mol.%) are the earliest minerals of the second paragenesis and are found as zonal rims around veinlets crossing pyrite. The Ni-Co-Fe sulphoarsenides occur as (1) outer zone of pyrite-nickeloan pyrite-bravoite zonal aggregates (2) pseudomorphous replacements of pyrite grains and (3) individual grains or aggregates in quartz veinlets. The chemical composition of the sulphoarsenides demonstrates wide variations in contents (wt.%) of Ni (7.9-29.5), Co (3.1-21.4), Fe (1.44-7.69), As (31.8-55.8), S (12.5-25.4). In some instances the minerals contain Sb (to 11.3%) and Cu (to 1.23%). The cation/anion ratio is found to be close to the stoichiometric one (1/2), while (As+Sb)/S atomic ratio demonstrates significant deviation from the ideal, being 0.60-1.91 (mostly - 0.88-0.98). According to their chemical composition, the sulphoarsenides can be classified as gersdorffite, cobaltian gersdorffite, stibian gersdorffite and nickeloan cobaltite.

*Keywords:* bravoite, nickeloan pyrite, gersdorffite, cobaltian gersdorffite, nickeloan cobaltite, base metal mineralization

*Address:* Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences, 1000 Sofia, Bulgaria; E-mail: mincryst@bgcict.acad.bg

*Ключови думи:* бравоит, никелов пирит, герсдорфит, кобалтов герсдорфит, никелов кобалтин, полиметална минерализация

*Адрес:* Централна лаборатория по минералогия и кристалография, Българска академия на науките, 1000 София

## Увод

В Източните Родопи сулфидни и сулфоарсенидни минерали на Ni, Co и Fe досега са срещани само като единични находки в терциерните хидротермални орудявания (Амов и др., 1983) като например, в рудопроявление Света Марина (Атанасов, Витов, 1981; Костов и др. 1986; Цветанов, Бресковска, 1983). Но пирити с повишени съдържания на Ni, Co и As, каквито обикновено съпътстват Ni-Co-Fe сулфоарсениди и сулфиди, са намирани и в други рудопроявления и находища - в Еселер (Младенова, 1988), Обичник (Мутафчиев, 1999), Попско (Бресковска, 1988), Лозен (Богданов, 1988), Сърнак (Петрова, 1996). Участието на Ni и Co в металогенната специализация на района на Източните Родопи не е проучена детайлно, макар че съществува геохимичен модел (Плющев, 1994), според който в дълбоките хоризонти на полиметалните находища в района би могло да се очаква присъствието на собствени Ni-Co минерализации. Находище Седефче от Звездел-Пчелоядското рудно поле може да служи като потвърждение на този модел, където в един оруден участък, разкрит от ручей Ралица дере, са установени Ni-Co-Fe сулфоарсениди и сулфиди, които съвместно със съпътстващите ги рудни минерали са предмет на предлаганата работа.

## Методика на изследването

Извършени са оптични изследвания в полирани и прозрачни препарати на образци. Съставът на минералите е определен с помощта на енергодисперсионен електронно-сондов микроанализ в Геоложки лабораторни изследвания, София и ЦЛМК-БАН. Условия на анализа в ГЛИ: ускоряващо напрежение 25 kV; стандарти: Au, Ag, Ni, Co, CuFeS<sub>2</sub>, PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, FeAsS, ZnSe. Условия на анализа в ЦЛМК: ускоряващо напрежение 20 kV (за сулфидни и сулфоарсенидни минерали), 25 kV (за

сулфосоли); стандарти: Ag, FeS<sub>2</sub> (марказит), CoAsS, (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Cu<sub>2</sub>O, PbS, ZnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Електронно сондови анализи по профилни линии са направени без стандарти. Съдържанието на Au в късови проби е определено с атомно-абсорбционен анализ в ГЛИ.

## Сведения за геологията и минералогията на находище Седефче

Звездел-Пчелоядското рудно поле е разположено в централната част на Костурино-Пчелоядския руден пояс (Гергелчев и др., 1994) и обединява няколко епитермални кварц-полиметални находища и рудопроявления, включително и находище Седефче. Рудното поле е развито в палеогенски вулканогенно-седиментен комплекс, представен от туфопясъчници, туфи, туфити с андезитов състав и органогенни варовици, залягащ върху докамбийски метаморфни скали (гнайси, гнайсошисти, амфиболити, мрамори). Рудоотлагането в района се свързва с постмагматичната дейност на олигоценски монзонитоиден плутоничен и дацит-риолитов субвулкански комплекси (Nedialkov, 1989), процепващи вулканогенно-седиментните и метаморфните скали. Орудяванията са представени от Pb-Zn сулфидна и полиметална сулфосолна минерализации (Атанасов, 1965; Атанасов, Бресковска, 1964; Бонев, Горова, 1972; Бресковска, Гергелчев, 1988; Младенова, 1984, 1989; Petrova, Stanchev, 1994; Plushev et al., 1995).

Находище Седефче е разположено в югоизточните периферни части на рудното поле и се разкрива в три участъка: Ралица дере, северно и южно тяло. Орудяването в северното и южното тяло е вместино в скалите от вулканогенно-седиментния комплекс, а в Ралица дере, се разкрива сред мраморите, съдържащи амфиболитови прослойки, на най-голямото в района

разкритие на метаморфни скали. Според Младенова (1998) и Kerestedjian, Mladenova (1998) хидротермалното минералообразуване в находището е протекло с формиране на пет парагенези - пиротин-арсенопиритова, сулфидна, сулфосолна, стибнитова и баритна. Най-широко разпространени рудни минерали са пиритът, марказитът и арсенопиритът. По-малко разпространена е сулфосолната парагенеза, за която е характерна широка гама от Ag-Pb-Sb сулфосолни минерали. В самостоятелна стибнитова парагенеза са отделени антимонитът и самородния As.

### Характеристика на рудната минерализация от участък Ралица дере

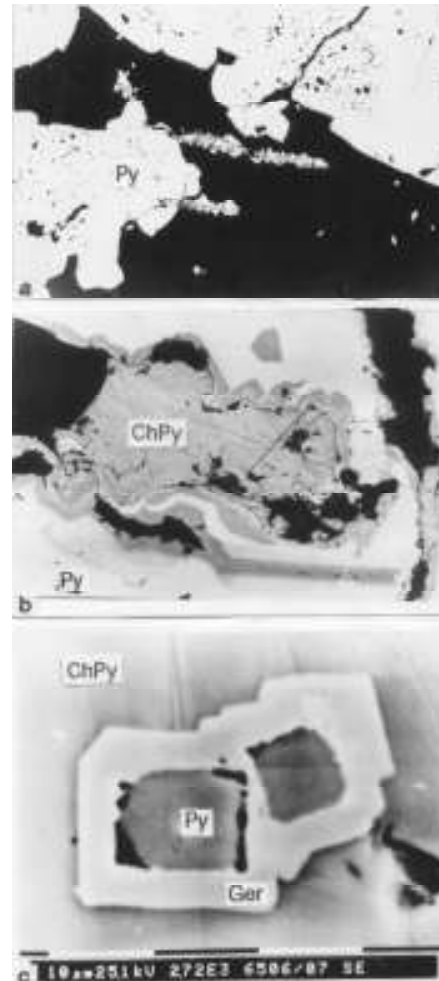
Изследваната рудна минерализация е локализирана в кварцови жили или е неравномерно впръсната сред околжилно окварчени мрамори с мощност до 10-15 m.

Текстурните и възрастови взаимоотношения между рудните минерали позволяват да бъдат отделени две основни рудни парагенези - сулфидна и сулфосолна. Формирането на Ni-Co-Fe сулфоарсениди и сулфиди се свързва с най-ранните етапи от развитието на сулфосолната парагенеза. Характерна геохимична особеност на рудната минерализация е, че в късови проби са установени съдържания на злато до 2 g/t, но самородно злато или златосъдържащи минерални фази не са установени.

### Сулфидна парагенеза

Сулфидната парагенеза включва следните минерали: пиротин, арсенопирит, марказит (I), пирит и халкопирит (I).

Пиротинът и арсенопиритът са най-ранните и най-рядко срещаните минерали от парагенезата. Пиротинът е представен от плочести кристали, частично или напълно



Фиг. 1. *a.* Пиритови агрегати (Py). Плочести пиротин-марказитови агрегати с нараснал върху тях арсенопирит (отразена светлина, x150); *b.* Зонално разпределение на никелов пирит и бравоит в участъци на пирита, пресечени от кварц-халкопиритова (II) (ChPy) жила (отразена светлина, имерсия, x320); *c.* Псевдоморфно заместване на пирит от герсдорфит (Ger) в халкопиритова (I) (ChPy) матрица

Fig. 1. *a.* Pyrite aggregates (Py). Platy pyrrhotite-marcasite aggregates with grown up arsenopyrite (reflected light, x150); *b.* Zones of Ni-pyrite and bravoite in the vicinity of quartz-chalcopyrite (II) (ChPy) veinlet crossing pyrite (reflected light, immersion, x320); *c.* Pseudomorphous replacement of pyrite by gersdorffite (Ger) in chalcopyrite (I) (ChPy) matrix

псевдоморфизирани от по-късен дребнозърнест марказит. По периферията на пиротиновите пластини нарастват арсенопиритови кристали, които придават характерен трионовиден изглед на целия минерален агрегат (фиг. 1, *a*). Подобни взаимоотношения между тези минерали и същите морфоложки особености на арсенопирита са описани и за другите участъци на находището (Бонев, 1966; Младенова, 1998). Арсенопиритът се среща и под формата на самостоятелни кристали с псевдоромбично сечение. В състава на минерала постоянно присъства Sb (0,39-0,75 тегл.%) (табл. 1). По стойности на атомното отношение (As+Sb)/S, между 0,64 и 0,73, изследваните арсенопирити напълно се вписват във вариациите на състава на минерала от другите участъци на находището (Младенова, 1998), отговаряйки на съставите с по-високо, надстехиометрично съдържание на S, характерно за нискотемпературни условия на образуване (Kerestedjian, 1997).

Най-широко разпространени минерали, даващи облика не само на сулфидната парагенеза, но и на рудната минерализация са пиритът, марказитът и халкопиритът (I).

Пиритът е най-често срещания руден минерал. Образува масивни поликристални агрегати и рядко самостоятелни индивиди. Измежду всички минерали от сулфидната парагенеза единствено в състава на пирита е установено присъствие на Ni и Co, съдържанието (тегл.%) на които достига съответно до 4,56 и 1,28. Освен Ni и Co в състава на пирита участвуват (тегл.%) As (до 2,74), Cu (до 0,56) (табл. 1). При изследване на пиритовите кристали със СЕМ в режим на обратно отразени електрони понякога се визуализира зонален строеж, свързан с различно съдържание на As, Ni, Co.

Марказитът формира дребнозърнести агрегати и интензивно замества пирита. В състава му не са установени микропримеси.

Халкопиритът (I) се среща както във вид на отделни ксеноморфни кристали, така и в поликристални агрегати (често заедно с пирита). В състава на минерала, освен основните компоненти Cu, Fe и S, е установено присъствието единствено на Ag (до 0,17 тегл.%).

### Сулфосолна парагенеза

В кварцови микрожилки и гнезда всред минералите от сулфидната парагенеза се срещат тези от сулфосолната парагенеза. Представени са от никелов пирит, бравоит, Ni-Co-Fe сулфоарсениди, тетраедрит, сребърен тетраедрит, халкопирит (II), полибазит, галенит, сфалерит, пиротин (II). В другите части на рудопроявление Ралица дере в тази парагенеза са установени (Младенова, 1998) още фрайбергит, миаргирит, пираргирит и рамдорит.

Никеловият пирит и бравоитът формират своеобразен външен контур на кварцовите жилки съдържащи минерали от сулфосолната парагенеза, когато те пресичат пирита. Често успоредно на тези никел пиритови и бравоитови контури в обема на пирита се наблюдават зони или отделни сегменти представени от същите минерали (фиг. 1, *b*). В резултат на това разпределение на никеловия пирит и бравоита, външните участъци на пиритовите агрегати, граничещи с кварцовите прожилки, придобиват зонален строеж, изразяващ се в редуване на оптично изотропни (собствено пиритови) и слабо анизотропни зони с различна дебелина (2-10  $\mu\text{m}$ ). Анизотропните зони са с по-ниска твърдост и са оцветени в различни нюанси от бледо кафяв до сиволилав цвят. В зоните с бледо кафяв цвят съдържанието на Ni достига 9,5-14,0 тегл.% ( $\text{NiS}_2$  20-29 mol.%) и според съставите им са определени като никелови пирити. С най-ниска микротвърдост и най-ниска отражателна способност (R %) са зоните оцветените в сиволилави цветове. Съставите им (табл. 1)

Таблица 1. Еlemenтен състав на Ni-Co-Fe сулфиди и сулфоарсениди (тегл. %)   
 Table 1. Elemental composition of Ni-Co-Fe sulphides and sulphoarsenides (wt.%)

№	Ni	Co	Fe	Cu	As	Sb	S	сума	Me/(As+Sb+S)	(As+Sb)/S
арсенопирит										
1	-	-	38,8	-	36,7	0,45	24,8	100,75	0,55	0,64
2	-	-	35,6	-	40,6	0,39	23,7	100,29	0,49	0,73
3	-	-	36,9	-	38,4	0,75	23,9	99,95	0,52	0,69
пирит										
4	0,36	-	46,7	0,44	1,73	-	52,2	101,43	0,51	0,01
5	0,70	-	46,6	-	1,41	-	52,8	101,51	0,51	0,01
6	0,26	-	46,6	0,17	-	-	52,4	99,43	0,51	-
7	0,38	-	45,6	0,10	-	1,51	51,5	99,09	0,50	0,01
8	2,16	1,28	41,5	-	1,10	-	52,7	98,74	0,48	0,01
9	4,56	0,34	40,6	-	-	-	52,6	98,10	0,49	-
10	-	-	45,8	0,56	0,92	-	53,3	100,58	0,49	0,01
11	-	-	46,1	-	2,74	-	52,4	101,24	0,49	0,02
никелов пирит										
12	9,5	0,91	35,7	0,83	0,72	0,30	51,5	99,46	0,51	0,01
13	11,1	2,64	31,4	-	-	-	52,4	97,54	0,49	-
14	14,0	0,72	32,6	-	0,20	-	51,2	98,72	0,52	-
бравойт										
15	7,92	8,3	29,7	-	1,06	-	53,1	100,08	0,48	0,01
16	26,6	5,43	14,2	-	0,12	-	53,6	99,95	0,48	-
герсдорфит										
17	25,4	3,65	3,17	0,69	53,0	-	13,4	99,31	0,50	1,70
18	25,7	7,33	2,11	-	42,5	-	20,7	98,34	0,49	0,88
19	26,8	3,12	4,49	-	42,8	1,45	19,7	98,36	0,49	0,95
20	27,2	3,90	2,32	-	39,1	6,55	19,2	98,27	0,49	0,96
21	28,8	3,49	2,64	-	44,4	2,14	19,4	98,87	0,50	0,97
22	29,5	3,46	0,99	-	38,8	6,21	19,2	98,16	0,50	0,95
кобалтов герсдорфит										
23	20,7	9,1	4,80	-	46,4	0,90	19,0	100,90	0,49	1,06
24	23,8	4,88	3,77	1,23	55,8	-	12,5	101,98	0,51	1,91
25	15,8	9,4	10,9	0,20	36,5	-	25,4	98,20	0,49	0,61
26	16,8	10,2	6,49	-	41,9	1,37	23,1	99,86	0,45	0,79
27	23,1	7,7	4,00	0,78	42,5	1,27	20,6	99,95	0,50	0,90
28	21,8	10,1	3,57	0,10	42,7	-	20,7	98,97	0,50	0,88
29	19,0	13,5	2,67	-	44,5	-	19,7	99,37	0,50	0,97
30	20,0	9,6	5,68	-	44,2	-	20,0	99,48	0,50	0,95
31	20,2	13,0	1,94	-	44,3	-	19,7	99,14	0,50	0,96
32	21,5	8,8	5,24	-	44,7	0,21	19,7	100,15	0,50	0,97
33	18,6	12,1	5,28	-	44,8	0,31	19,6	100,69	0,51	0,98
34	18,2	14,6	3,18	-	44,5	-	19,6	100,08	0,51	0,97
35	18,3	11,7	5,09	-	44,7	0,23	19,5	99,52	0,50	0,98
36	19,7	10,0	5,65	-	43,7	1,36	19,8	100,21	0,50	0,96
никелов кобалтин										
37	14,5	15,1	6,14	-	42,0	1,55	20,2	99,49	0,51	0,91
38	14,1	14,4	5,98	-	41,5	1,73	20,1	97,81	0,49	0,90
39	13,0	17,0	5,00	-	40,1	2,99	20,0	98,09	0,51	0,90
40	13,1	16,7	4,67	-	41,2	2,11	20,1	97,88	0,49	0,90
41	8,7	19,5	7,57	-	43,3	-	19,6	98,67	0,52	0,94
42	7,93	21,4	7,69	-	41,9	-	21,0	99,92	0,52	0,85
антимонов герсдорфит										
43	24,3	4,78	5,09	1,75	31,8	11,3	20,6	99,62	0,53	0,81

показват съдържания на основни 57) и CoS<sub>2</sub> (11-18), което позволява тези компоненти (mol%) FeS<sub>2</sub> (32-66), NiS<sub>2</sub> (16- зони да бъдат отнесени към бравойти

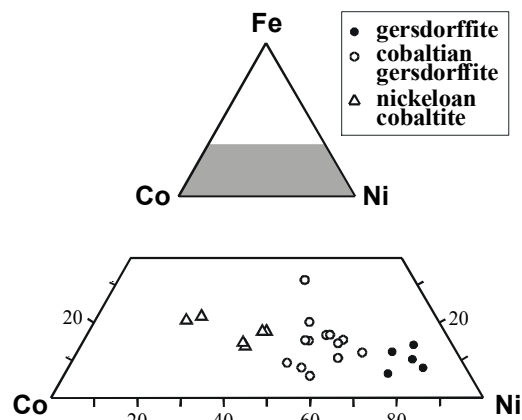
(според съществуващата номенклатура на минералите от тази трикомпонентна изоморфна система (Минчева-Стефанова, 1971).

Сулфоарсенидите на Ni, Co и Fe се срещат главно във вид на отделни зърна или зърнести агрегати в кварцови жилки сред пирита и в халкопирита и по-рядко - като най-външните зони на зонални пирит - никелов пирит - бравоитови агрегати, граничещи с кварцови жилки, или като псевдоморфози по дребни самостоятелни пиритови кристали, включени в халкопирита. Като изключение последните два случая, за които е характерно, че сулфоарсенидите наследяват морфологията на по-ранните минерали, основната маса на Ni-Co-Fe-минерали са представени от ксеноморфни кристали. В отразена светлина минералите са изотропни или слабоанизотропни. Съставите им (табл. 1) показват значителни колебания в съдържанията на основните елементи (тегл.%) Ni (7,9-29,5), Co (3,1-21,4), Fe (1,44-7,69), As (31,8-55,8) и S (12,5-25,4). Любопитно е да се отбележи, че въпреки широките вариации в химизма на сулфоарсенидите в изследваните образци, всяко отделно зърно на тези минерали е химично еднородно. Освен споменатите компоненти в състава на сулфоарсенидите, по-голямата част от анализите демонстрират присъствие на Sb (до 11,3%), а някои от анализите и на Cu (до 1,23%). По отношение на вариациите на Ni и Co в минералите се забелязва следното: най-високи съдържания на Co са характерни за оптично слабоанизотропните сулфо-арсениди, които изграждат най-външната зона на пирит-бравоитови зонални агрегати; най-високи концентрации на Ni са установени в минералите, които образуват псевдоморфози по пиритови кристали в халкопирита или образуват най-външната зона на зоналните агрегати в случая, когато в тях преобладава никелов пирит с ниско съдържание на Co, а също в по-голямата част от сулфоарсенидните зърна в

кварцовите жилки. Останалите зърна от жилките демонстрират междинни състави.

Съотношението катион/анион в състава на минералите е равно или близко до стехиометричното 1/2 (табл. 1). В същото време атомното отношение (As+Sb)/S съществено се различава от това в идеализираната формула на минералите (Ni,Co,Fe)(As,Sb)S, варирайки в интервал 0,61-1,91 (най-често - 0,88-0,98). Получените вариации на състава в изследваните минерали не противоречат на литературните данни за сулфоарсениди на Ni, Co и Fe (Rösner, 1969; Боришанская и др., 1981). Според получените състави изследваните минерали са определени като герсдорфит, кобалтов герсдорфит, антимонов герсдорфит и никелов кобалтин. Като специфика на състава на изследваните минерали може да се отбележи надстехиометричното съдържание на сяра в повечето от направените анализи, докато по данни на по-горе споменатите автори природните Ni-Co-Fe-сулфоарсениди най-често демонстрират дефицит на сяра.

Приведената на фиг. 2 тройна диаграма (Ni-Co-Fe) показва, че съставите на изследваните сулфоарсениди покриват една неширока ивица, крайните две точки, на



Фиг. 2. Атомни отношения (%) между Ni, Co и Fe в сулфоарсениди от Ралица дере  
Fig. 2. Atomic ratio (%) between Ni, Co and Fe in sulphoarsenides from Ralitza dere

която приблизително отговарят на следните идеализирани състави (mol.%): (герсдорфит (87) + кобалтин (10) + арсенопирит (3)) и (кобалтин (57) + арсенопирит (22) + герсдорфит (21)). Съпоставяне на тази диаграма с температури на образуване на смесени фази от системата NiAsS-CoAsS-FeAsS (Klemm, 1965) показва, че пределният състав в нашия случай (кобалтин (57) + арсенопирит (22) + герсдорфит (21)) може да бъде получен при температури между 500 и 600°C. Тези температури очевидно не се съгласуват със средно- до нискотемпературния парагенезис на разглежданите сулфоарсениди, от което следва, че изследваните минерали, подобно на нискотемпературните бравоици (Боришанская и др., 1981) представляват метастабилни фази. Проведеното изследване показва, че съставът на сулфоарсенидите се определя преди всичко от локалните особености на химизма на разтворите и на по-рано отложените минерали (пирит, бравоит, никелов пирит). Като пример на фиг. 3 е показан един случай на разпределение на S, As, Sb, Fe, Ni и Co по профил, пресичащ пирит-бравоит-никел

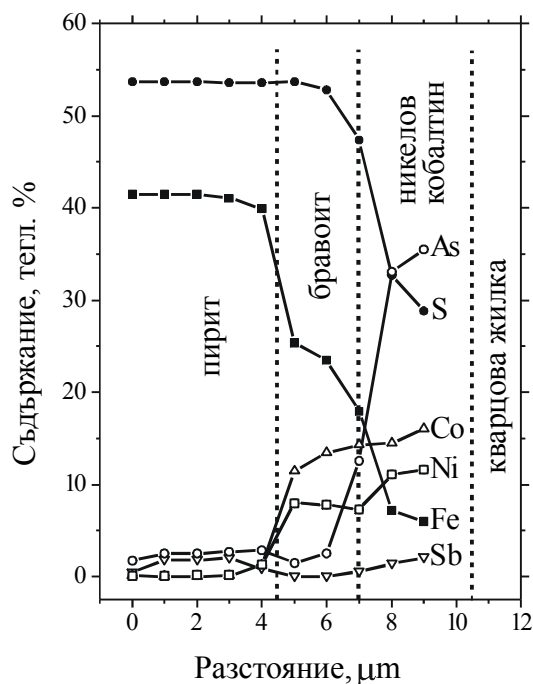
кобалтинов зонален агрегат. Фигурата ясно демонстрира, че образуването на никелов кобалтин добре се съгласува с преобладаване на Co над Ni в предхождащата я (бравоитова) зона. Аналогични по смисъл примери могат да бъдат посочени и за случаи на развитие на герсдорфита върху никелов пирит. Последователната смяна на зоните в пирит – бравоит - никел кобалтинови агрегати могат да се разглеждат като последователно епитаксиално нарастване на структурно сходните фази, отразяващо промените в състава на разтворите, които привнасят всички необходими за образуване на минералите компоненти. Този модел на минералообразователните процеси може да се разглежда като един пределен случай, който вероятно частично се е реализирал и в участък Ралица дере.

От друга страна, получените взаимоотношения между минералите позволяват да се предположи, че бравоитът (никелов пирит) и никеловият кобалтин (герсдорфит) са продукти на замествания от типа пирит ⇒ бравоит ⇒ никелов кобалтин,

Таблица 2. Елементарен състав на Sb и Ag сулфосоли (тегл.%)

Table 2. Elemental composition of Sb and Ag sulphosalts (wt.%)

№	Cu	Ag	Fe	Zn	Sb	As	S	сума
тетраедрит (Sb>3 ф.е.)								
1	38,3	2,43	3,86	3,16	19,4	6,32	24,5	98,07
2	38,8	4,22	4,18	0,34	25,0	3,44	24,6	100,58
3	37,7	5,66	5,13	0,25	21,0	5,56	25,1	100,40
4	33,0	7,27	3,27	1,83	28,0	0,48	24,8	98,65
5	34,4	5,62	3,11	2,27	27,9	0,78	25,1	99,18
6	33,7	5,93	3,86	1,73	28,0	0,32	24,9	98,44
7	33,1	6,65	4,03	2,31	25,9	1,82	25,3	99,11
8	37,3	5,33	4,68	1,11	22,1	4,75	26,4	101,67
9	35,6	4,65	3,13	2,72	27,2	1,47	25,7	100,47
сребърен тетраедрит (Ag >1 ф.е.)								
10	28,0	17,7	6,63	-	25,6	1,29	23,2	102,42
11	26,9	17,8	6,44	-	26,6	-	23,0	100,74
полибазит								
12	8,5	62,4	2,36	-	9,0	0,58	17,1	99,94
13	9,1	64,2	0,90	-	6,86	2,06	16,8	99,92
14	8,6	64,6	0,66	-	6,77	2,56	16,3	99,49



Фиг. 3. Разпределение на Fe, Ni, Co, S, As и Sb по профилна линия, пресичаща пирит-бравоит-никел кобалтинов зонален агрегат  
 Fig. 3. Distribution of Fe, Ni, Co, S, As and Sb along a profile line across pyrite-bravoite-nickel cobaltite zonal aggregate

които са се осъществявали в обема на пирита, в участъците му пресечени от пукнатини или кварцови жилки (в този случай зоналните агрегати могат дори да се разглеждат като продукти на околжилни промени на пирита). Наблюдаваните в СЕМ и оптичен микроскоп праволинейни граници между отделните зони, което добре се съгласува с епитаксиалното нарастване на Ni-Co-Fe минерали върху пирита (първия модел), не може да се разглежда като аргумент против метасоматичното заместване на пирита от Ni-Co-Fe сулфиди и сулфоарсениди. Фигура 1. с. показва един убедителен случай на псевдоморфно заместване на пирита от герсдорфит, при което границите между минералите достатъчно точно следят стените {100} и {111} на първоначалния пирит.

Разгледаните случаи на взаимоотношения между пирита и Ni-Co-Fe сулфиди и сулфоарсениди, както и разпределението на основните компоненти демонстрирани на фиг. 3, показва, че отделните зони в пирит-Ni-Co-Fe-сулфидни и сулфоарсенидни агрегати са се формирали поетапно. Образването на бравоита и никеловия пирит отразява най-ранните етапи от взаимодействието на пирита с Ni-Co-носните хидротермални разтвори, което е протичало при ниска активност на As. Нарастването на активността на As в по-късните етапи на минералобразователния процес е довело до формирането Ni-Co-Fe-арсениди, което се е осъществявало, както чрез заместване на пирита, бравоита и никеловия пирит, така и чрез кристализация на минералите в кварцовите жилки. Съпоставянето на данните за състава както на сулфиди, така и на сулфоарсениди, съдържащи Ni, Co и Fe, показва, че при относителна равнопоставеност на Ni и Co в началните етапи на минералообразователния процес (при формиране на бравоита и никеловия пирит) в по-късните (формиране на сулфоарсениди) се наблюдава забележимо преобладаване на Ni над Co, което може да се види и на тройната диаграма (Ni-Co-Fe) (фиг. 2).

Тетраедритите са най-разпространените минерали от сулфосолната парагенеза. Образуват зърнести агрегати. Съставът им е непостоянен даже в пределите на отделни образци (табл. 2). Съдържанията (тегл.%) на Cu са от 26,9 до 38,8 и са в обратни корелационни отношения с тези на Ag (2,43 до 17,8). Такава зависимост е установена (Младенова, 1998) и за тетраедрити от другите части на рудопроявлението. Вариациите в съдържанията (тегл.%) на Fe (3,11-5,13) и на Zn (до 3,16) се вписват в тези на вече описаните от Младенова (1998). Според определените състави (в съответствие с номенклатурата за минералите от тази изоморфна редица, Мозгова и Цепин, 1983) са отделени



тетраедрит ( $Sb > 3$  формулни единици) и сребърен тетраедрит ( $Ag > 1$  ф.е.).

Халкопиритът (II) от тази парагенеза образува неправилни зърна и съдържа микропримеси от Ni (до 0,25%). Галенитът и сфалеритът се срещат рядко и обикновено са в асоциация с халкопирит (II) и тетраедрит. В галенита са установени примеси от Cu (до 0,48%). Полибазитът се среща като единични зърна и досега не е установяван в други части на рудопроявлението. Съдържа примеси от Fe и As (табл. 2)

### Заклучение

Изследваната рудната минерализация от Ралица дере притежава много общи черти с тези от другите участъци на находище Седефче - преобладаващи минерални фази (пирит, марказит) последователност на формиране на минералните парагенези, геохимична характеристика на част от минералите, повишени съдържания на Au в рудите и др., което предполага и близки условия на тяхното формиране. Хидротермалното минералообразуване в находището се счита за средно до нискотемпературно. образуването на марказит, който е един от най-разпространените минерали от сулфидната парагенеза в изследвания участък, свидетелства за температура на средата под  $240^{\circ}C$  (Mugowchick, Barnes, 1986), а наличието на предимно антимонови сулфосоли в сулфосолната парагенеза предполага температури на образуване по-високи от  $197^{\circ}C$  (Некрасов, Чевычелов, 1980), което определя изследваната рудна минерализация за среднотемпературна. Такива състави на сулфосолите според Мозгова и Цепин (1983) са характерни за полиметални и Pb-Zn находища.

Наред със съществуващото сходство с другите участъци на находището, изследваният участък Ралица дере притежава и определена специфика, което може да се види, както в сравнителното

еднообразие на сулфосолните минерали и в отсъствието на някои парагенези, срещащи се в други части на находището, така и в появата на Ni-Co-Fe сулфоарсениди и сулфиди. Появата на последните свидетелствува за съществуването на Ni-Co геохимична специализация на този участък от находището. Като потвърждение на тази теза служи и фактът, че минералите от сулфидната парагенеза (главно пирит), разпространени из цялото находище, в участъка Ралица дере се характеризират с повишените съдържания на Ni и Co. Последователното развитие на минералообразователните процеси от сулфидната до сулфосолната парагенеза е протичало на фона на увеличаващи се активности на Ni и Co, с което е свързано формирането на Ni-Co-Fe сулфоарсенидни минерали. Повишеният на Ni и Co геохимичен фон може да се свърже с влиянието на вместващия субстрат (литоложкия фактор), и по-точно, с наличието на амфиболитови прослойки сред вместващите мрамори, като източник на Ni и Co в хидротермалните разтвори. Установените от Младенова (1984) повишени съдържания на Ni и Co в пирити от най-дълбоко разкритите и най-близко разположени до метаморфния фундамент нива на находище Еселер потвърждават тази представа. Това предполага, че в дълбоките нива и на други находища от рудното поле могат да се очакват Ni-Co-Fe сулфиди и сулфоарсениди. Това очакване е в съгласие със съществуващия геохимичен модел (Плющев, 1994) на полиметалните минерализации в Източните Родопи.

Повишените съдържания на злато в рудите от находище Седефче се свързват (Младенова, 1998) с наличието на т. н. "невидимо" злато с размери по-малки от  $1000 \text{ \AA}$  в арсенопирита и пирита. В изследвания участък на Ралица дере при ограничено разпространение на арсенопирита, вероятния носител на Au в рудите е пиритът.

## Литература

- Амов, Бл., Цв. Балджиева, В. Бресковска, Р. Димитров, С. Евстатиева, Сл. Мънков. 1983. О резултатах масспектрального анализа свинца свинцово-цинковых месторождений Звездельского рудного поля. - *Год. ВМГИ*, **29**, 2, 79-90.
- Атанасов, Ат. 1965. Изследвания върху минералната парагенеза и структурата на Звезделското оловно-цинково рудно поле в Източните Родопи. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **58**, 1, 285-323.
- Атанасов, Ат., В. Бресковска. 1964. Сулфосоли от Звезделския руден район и тяхната минерална парагенеза. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **57**, 1, 197-203.
- Атанасов, В., О. Витов. 1981. Милерит, полидимит и ваесит от полиметалното рудопроявление Св. Марина, Хасковско. - *Сп. Бълг. геол. д-во*, **42**, 3, 295-304.
- Богданов, К. 1988. Минералого-геохимични особености на орудяванията в Лозенското рудно поле, Източни Родопи. Автореф. на дис., 29 с.
- Бонев, И. 1966. Относно ориентираното нарастване на арсенопирит върху пиротин и марказит. - *Тр. геол. България*, Сер. геох, минер. и петр., **6**, 219-224.
- Бонев, И., М. Горова. 1972. Морфология и генезис на скелетния галенит от оловно-цинковото находище Звездел-Галенит. - *Изв. Геол. инст. БАН*, Сер. геох, минер. и петр., **21**, 63-76.
- Боришанская, С. С., Р. А. Виноградова, Г. А. Крутов. 1981. *Минералы никеля и кобальта*. М., Изд. Моск. у-та, 222 с.
- Бресковска, В. 1988. Минералогия и генезис на Маджаровската и други оловно-цинкови минерализации от Авренско-Маджаровския руден пояс. - Автореф. докт. дис., С., 60 с.
- Бресковска, В., В. Гергелчев. 1988. Звездел-Пчелоядско рудно поле. - В: *Оловно-цинковите находища в България*. С., Техника, 142-147.
- Гергелчев, В., П. Периклиус, М. Костас, Д. Димитров. 1994. Сравнителен металогенен анализ на българската и гръцката част на Източните Родопи. - *Рудообр. проц. и мин. нах.*, **35**, 20-31.
- Костов, Р. И., И. П. Лапутина, В. В. Бресковска. 1986. Парагенезиси никелевых сульфидов в Ибреджекском горсте (Восточные Родопы), Болгария. - В: *Кристаллохимия минералов*. София, БАН, 175-183.
- Младенова, В. 1984. Минералогия на находище Еселер от Звездел-Пчелоядското рудно поле. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **78**, 1, 354-376.
- Младенова, В. Г. 1998. Минералогия и проблемът на златото в находище Седефче, Източни Родопи. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **90**, 1, 101-130.
- Минчева-Стефанова Й. 1971. Междинни членове от тройната система  $FeS_2-NiS_2-CoS_2$  в находищата тип Седмочисленици. - *Изв. Геол. инст. БАН*, Сер. геох, минер. и петр., **20**, 69-87.
- Мозгова, Н. Н., А. И. Цепин. 1983. *Блеклые руды*. М., Наука, 280 с..
- Мутафчиев, Ан. 1999. Минералогия на сребърно-полиметалното находище Пчелояд - Източни Родопи - В: *Металогения на България*, Сб. резюмета, София, 81-86.
- Некрасов, И. Я., В. Ю. Чевычелов. 1980. Парагенезиси сребро-сурьмяных минералов и экспериментальное изучение системы  $Ag-Sb-S$  в сухих и гидротермальных условиях при 110-400°C. - В: *Очерки физико-химической петрологии*. М., Наука. 98-133.
- Петрова, К. 1996. Минералогия на Сърнак. - *Геол. и мин. ресурси*, 9-10, 15-18.
- Плющев, Е. Е. 1994. Късноалпийски хидротермално-метасоматични изменения и връзката им със златно-полиметалните орудявания в част от Източните Родопи. Автореф. на дис. С., 36 с.
- Цветанов, Р., В. Бресковска. 1987. Лиственисти и орудявания от рудопроявление Света Марина, Хасковско. - *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, **77**, 1, 80-86.
- Kerestedjian, T. 1997. Chemical and morphological features of arsenopyrite, concerning its use as a geothermometer - *Mineralogy and Petrology*, **60**, 231-243.
- Kerestedjian, T, V. Mladenova. 1998. Spherulites of native arsenic from the Sedefche deposit, Eastern Rhodopes. - *Geochem., Mineral. and Petrol.*, **34**, 27-34.
- Klemm, D. D. 1965. Synthesen und Analysen in den Dreieckdiagrammen  $FeAsS-CoAsS-NiAsS$  und  $FeS_2-CoS_2-NiS_2$ . - *N. Jb. Miner.*, Abh. **103**, 205-255.
- Murowchick, J. B., H. L. Barnes. 1986. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2615-2629.

- Nedialkov, R. 1989. Ore-generating capabilities of the magmatic associations in the Zvezdel-Pcheloyad ore field. - In: *Geologica Rhodopica*, 1, 186-189.
- Petrova, K., Chr. Stanchev. 1994. Mineralogy of the adularia-sericite type Au-Ag epithermal mineral occurrence of Obichnik (Eastern Rhodopes, Bulgaria). - *C. R. Acad. bulg. Sci*, **47**, 65-68.
- Plushev E., D. Dimitrov, V. Mladenova. 1995. Characteristics and environments of epithermal deposits in the Eastern Rhodopes (Bulgaria). - *Geol. Soc. Greece*, Sp. Publ., **4**, 823-828.
- Rösner B. 1970. Mikrosondenuntersuchungen an natürlichen Gersdorffiten. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 11, 485-49.
- Примета на 18. 10. 1999*  
*Accepted October 18, 1999*

