

Съдържание и разпределение на елементите-примеси в оловно-цинковите находища от Устремското рудно поле — Сакар планина

*Тодор Тодоров, Виолета Коларова,
Маргарита Кръстева, Юлия Христова*

Todorov, T., V. Kolarova, M. Krăsteva, J. Hristova. 1991.
Contents and distribution of trace elements in the lead-zinc deposits of the Ustrem ore field,
Sakar Mt. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 28, 73-80.

The lead-zinc deposits in the Ustrem ore field show a number of specific geological, mineralogical, geochemical and genetic features. Priabonian-Oligocene and Miocene igneous rocks, so widespread in the Rhodopes, are absent from the area. A separate fluorite-barite assemblage formed before the main quartz-sphalerite-galena paragenesis occurs in the deposits. Other specific features are the lead isotopic composition as well as the major minerals geochemistry in the deposits. For instance, typical trace elements in galena are Bi, Ag, Sb, Cd, Zn, Fe and Cu, and Fe, Cd, Cu, Pb, Mn, Co, Ga, In, Ni, Ag, Bi, Sn, Hg, and Au in sphalerite. First generation pyrite is characterized by increased contents of Cu, As, Pb, Tl, Zn, Sb and Ga, and chalcopyrite by Pb, Ag, Zn, Cd, Ga, Co, Ni and Mn. Other minerals studied are the 2nd and 3rd quartz generations (invariably showing traces of Cu, Pb, Mn, Al, Au and Ag), fluorite and barite (with generally low Sr concentrations in both of them). All these specific features of the lead-zinc deposits in the Ustrem ore field are interpreted as indicating compositional and age differences with respect to the lead-zinc deposits in the Central and Eastern Rhodopes. This permits defining them as a separate fluorite-barite-polymetallic ore formation rather than as part of a larger integral polymetallic ore formation.

Key words: trace elements, Ustrem ore deposits, lead-zinc deposits.

Address: T. Todorov, V. Kolarova, M. Krăsteva — Bulgarian Academy of Sciences,
Geological Institute, 1113 Sofia; J. Hristova — Committee of Geology, Geological Enterprise
for Laboratory Tests, 1113 Sofia.

УВОД

Устремското рудно поле се намира в Сакар планина — Югоизточна България. В него са известни няколко находища и рудопроявления с оловно-цинкова, баритова и флуоритова минерализация. Основни сред тях са находищата Устрем, Барита и Лесово.

Геологопроучвателните и миннодобивните работи в Устремското рудно поле започват и протичат почти едновременно с тези в полиметалните находища на Родопите, но като цяло Устремските находища остават дълго време

извън обсега на научните изследвания. Поради това те са предмет досега само на няколко конкретни публикации. Най-ранни от основните публикации за тях са работите на Киров (1963) и на Милев, Милева (1963), а напоследък и на Ковачева (1986), Скендеров и др. (1986), Димитров, Замфирова (1988), Амов и др. (1989) и Тодоров, Кръстева (1990). Частични данни за находищата се съдържат и в някои статии с обобщителен характер (Милев, Богданов, 1974; Василев, 1982; Амов и др., 1985; Тодоров, Кръстева, 1986).

В настоящата работа се обсъжда въпросът за съдържанието и разпределението на елементите-примеси в минералите и рудите на разглежданите находища. Данните за тях от досегашните изследвания са ограничени. От Милев и Милева (1963) например е направен изводът за преобладаването на Pb над Zn (3:1) в рудите, за наличието на повишено (по отношение на оловно-цинковите находища в Родопите) съдържание на CaO, MgO и Al₂O₃ и за понижена (пак спрямо същите находища) концентрация на SiO₂, Ag и Cd в тях. като характерно от същите автори се посочва и наличието на Ba в рудите. Въпросът за съдържанието и разпределението на елементите-примеси в минералите не се разглежда от цитираните автори. Някои полуколичествени и някои количествени данни в това отношение се съобщават от Киров (1963) и напоследък от Ковачева.

Геолого-минераложки особености на рудното поле

Районът на находищата е изграден преди всичко от разнообразни по вид и състав гнейси, гнейсошисти и шисти и амфиболити, отнасяни от Кожухаров (1986) към Младиновската и Лисовската свита на Прародопската надгрупа. Тези скали се пресичат от докамбрийски гнейс-гранити, гранит-порфири и диорит-порфири, а така също от каледонските (Лилов, 1990) гранитоиди на Сакарския plutон и приеманите за мезозойски аплитоидни и амфибол-биотитови гранити на Гранитовската интрузия (Кожухарова, Кожухаров, 1973). Важен компонент на геологията строеж на рудното поле са още неголемите тела от неметаморфизирани ултрабазити сред докамбрийските метаморфити, както и триаските метаморфизирани доломити и варовици и установяващите се само в някои участъци плиоценски глини и пясъци. Характерна особеност за него е също отсъствието на срещащите се широко в Централните и особено в Източните Родопи магмени скали с приабон-олигоценска и миоценска възраст.

Орудяванията в Устремските находища са привързани главно към едноименната дислокация, обединяваща в себе си множество по-малки разломи. Тази дислокация има дебелина до 72 m и е запълнена с тектонски преработени (наристени и сдробени до мILONITИЗИРАНИ) и хидротермално променени (окварцени, серицитизирани, хлоритизирани, карбонатизирани и т. н.) скали, сред които се срещат множество кварцови, кварц-карбонатни, баритови, оловно-цинкови и флуорит-барит-оловно-цинкови жили. По-рядко в нея се наблюдават и рудни тела с лещообразна форма и други по-малки зони с неясни контури на орудяването. Кварцът и карбонатите (различно оцветен калцит, доломит и анкерит) са най-разпространените жилни минерали, следвани от флуорита и барита (Киров, 1963). Баритът и флуоритът имат особено широко развитие в горните участъци на находище Барита. От рудните минерали преобладават галенитът и сфалеритът, като заедно с тях в подчинени количества се установяват още пирит, халкопирит, марказит,

пиротин, арсенопирит, тенантит и магнетит (Киров, 1963). Допълнително от Ковачева (1986) са отбелзани спекуларит, tremолит и рипидолит, от Тодоров (1979) — фуксит, а от Скендеров и др. (1986) — нов генетичен тип биотит.

Структурно-текстурният анализ на рудите в находищата сочи за проявата на единен минерализационен процес в рудното поле. Той се развива стадийно, като се отделят следните четири стадия на минерализация: кварц-пиритов, барит-флуоритов, кварц-сфалерит-галенитов и карбонатен. По време на всеки от отбелязаните стадии се отлагат минералите на отделна минерална прагенеза, носеща името на съответния стадий. Минералообразуването е протекло общо при високо- до средно- и нискотемпературни условия (350—55° С) от течно-газови (кварц-пиритов стадий) и газово-течни (останалите три стадия) разтвори (Тодоров, Кръстева, 1990).

В находищата от рудното поле е проявен поструден метаморфизъм, при който особено силно засегнати се оказват кварцът, баритът и карбонатите от нерудните и галенитът от рудните минерали (Киров, 1963; Милев, Милева, 1963). Широко развити са също така процесите на вътрешностадийното, а едновременно с това — и на междустадийното заместване на минералите.

Методика на геохимичните изследвания

При настоящото изучаване на рудните минерализации в Устремското рудно поле основно внимание бе обърнато на съдържанието и разпределението на елементите-примеси в техните главни рудни и нерудни минерали. За целта от образци, характеризиращи различни участъци от днес възможните за опробване хоризонти на находищата Устрем (хоризонт 183), Барита (хоризонти 75 и 25) и Лесово (хоризонти –173 и –73), с бинокулярна лупа са отбрани мономинерални пробы от основните генерации на галенита, сфалерита, пирита, халкопирита, флуорита, барита, калцитта и кварца. Проби от посочените минерали са отбрани и от образци, принадлежащи на колекциите на отделните рудници. Всички пробы първоначално са анализирани полукачествено спектрално (спектрограф PGS-2 с дифракционна решетка; аналитик М. Рачева). За някои от елементите след това бяха получени и количествени данни с помощта на атомно-абсорбционен (спектрофотометър Varian-Techtron AA-1200), активационен (аналитик Р. Янкова), количествен спектрален (аналитик Е. Минчева) и химичен анализ. Приложен бе също така и спектрален метод с повишена чувствителност за определяне на живак в част от пробите (аналитик С. Топакбашян).

Резултатите от определенията на елементите-примеси в отделните минерали са представени в табл. 1—7. При изчисляването на статистическите параметри на елементите бяха използвани преди всичко количествените резултати и само в случаите на недостатъчни по обем данни и при нерудните минерали (без Au, Sr и TR) са привлечани и данните от полукачествения спектрален анализ. Предвид неголемия обем на извадките (броят на пробите е $N < 15—20$) изследване за закона на разпределение на елементите не е направено и средното съдържание навсякъде е изчислявано само като средно аритметично от всички получени стойности.

При интерпретацията на резултатите като база за сравнение се използват средните стойности на елементите в земната кора по Виноградов (1962) и минералните и рудно-минералните кларки на част от редките елементи в галенита, сфалерита, пирита и халкопирита по Иванов (1966) и само в пирита по Прохоров (1970).

Съдържание и разпределение на елементите-примеси в минералите

Галенит. Основен руден минерал в находищата е галенитът. Той принадлежи на продуктивната кварц-сфалерит-галенитова парагенеза. В него се откриват множество елементи-примеси, от които като характерни се отделят Bi, Ag, Cd, Sb, Zn, Fe и Cu. Тези елементи се отличават не само с най-висока откриваемост в анализираните галенитови преби (100%), но показват и най-високи съдържания в минерала. Останалите елементи-примеси в галенита (Ga, Tl, Te, Mo, Hg, Au, W, Ti, Mn, Ni, Co, Cr и Sn) се откриват само в част от пробите (най-често), и то с ниски съдържания (до 1—5 g/t и рядко до 10—30 g/t) (табл. 1 и 2).

Галенитите от трите изследвани находища в рудното поле обикновено добре се различават помежду си по съдържанието на повечето от установениите в тях елементи-примеси. Получените от нас данни потвърждават направленията от Ковачева (1986) извод за повишеното съдържание на Ag в галенита от находище Устрем и на Bi за находище Лесово, докато Cd се среща с почти еднакви стойности и в трите изучени находища. Може да се отбележи също така и наблюдаващото се при галенита от отделните находища и рудното поле като цяло общо по-равномерно разпределение (по-нисък коефициент на вариация) на съдържанията на характерните за минерала елементи-примеси по отношение на всички останали елементи (табл. 2).

Силно повишена концентрация спрямо кларка в земната кора от характерните за галенита елементи-примеси показват само Bi, Sb, Ag и Cd. Средното съдържание на Cd в галенита има по-висока стойност и от минералния, и от рудно-минералния си кларк, при това без да показва пряка зависимост от съдържанието на Zn в отделните преби (табл. 1). Другите елементи-примеси от тази група, както и преобладаващата част от нехарактерните елементи-примеси в минерала, имат близко или по-ниско от кларка си средно съдържание, а Tl и Te — от минералния и от рудно-минералния си кларк. Тези данни сочат, че със значително по-високо от кларка си в земната кора

Таблица 1

Съдържание на елементи-примеси (g/t) в избрани преби от галенит

Нахо-дище	Образец, №	Ag	Sb	Bi	Cd	Zn	Cu	Fe	Mn	Co	Ni	Ga	Tl
Барита	4	355	320	204	—	12	98	—	—	—	—	—	—
Барита	8	201	321	122	44	12	41	146	2	<1	<1	<1	10
Барита	56	243	285	49	275	10	22	6	1	<1	<1	4	2
Устрем	66	463	143	528	98	2500	204	614	18	<1	<1	8	<1
Лесово	51	510	55	898	185	3000	12	514	14	2	<1	<1	<1
Лесово	67	130	128	960	28	19	4	23	6	<1	<1	9	<1
Лесово	73	430	64	838	202	230	7	494	19	3	<1	14	<1
Лесово	76	636	78	1600	185	60	27	157	5	1	<1	25	<1
Лесово	77	667	69	1200	193	247	2	30	3	1	<1	<1	<1

Забележка. Данните са от атомно-абсорбционен анализ; избрани са само преби с по-голям брой едновременно определени елементи-примеси; празните полета в таблицата означават, че елементът не е определян, а чертичките — че с използваната методика даденият елемент не се открива.

съдържание в галенита се отличават преди всичко халкофилните и благородните елементи, докато лито- и сидерофилните оксиелементи обикновено се разсеяват в него.

Сфалерит. Сфалеритът също принадлежи на продуктивната кварц-сфалерит-галенитова минерална парагенеза. Той е относително по-слабо

Таблица 2

Статистически параметри на елементите-примеси в галенита

Находище	Елемент	Брой пробы	Размах, g/t	Средно съдържание, g/t	Стандарт, g/t	Коефициент на вариация, %
1	2	3	4	5	6	7
Устрем	Ag	1	463			
Лесово		6	130—636	395	200	51
Барита		5	190—356	270	80	30
Средно за рудното поле		12	130—636	340	155	46
Устрем	Au	3	0,002—0,066	0,025		
Лесово		7	0,002—0,10	0,019	0,036	190
Барита		6	0,002—0,31	0,073	0,124	170
Средно за рудното поле		16	0,002—0,31	0,040	0,081	200
Устрем	Sb	1	142			
Лесово		6	55—130	80	29	36
Барита		3	280—320	295	22	8
Средно за рудното поле		10	55—320	175	114	65
Устрем	Bi	1	528			
Лесово		6	838—1600	1050	368	35
Барита		3	49—130	100		
Средно за рудното поле		10	49—1600	570	526	92
Устрем	Cu	1	204			
Лесово		5	2—27	10	10	100
Барита		2	22—41			
Средно за рудното поле		8	2—204	40	68	169
Устрем	Zn	1	250			
Лесово		5	19—247	109	122	112
Барита		2	1—12	7	8	110
Средно за рудното поле		8	1—250	68	103	151
Устрем	Cd	1	98			
Лесово		5	30—200	160	73	46
Барита		2	44—275			
Средно за рудното поле		8	30—275	150	86	57
Устрем	Ga	1	8			
Лесово		5	1—25	9,8	10	105
Барита		2	1—4			
Средно за рудното поле		8	1—25	7,7	8,5	110
Устрем	Tl	1	<1			
Лесово		5	<1	<1		
Барита		2	2—10	6	5,7	94
Средно за рудното поле		8	<1—10	1,9	3,3	175

Табл. 2 (продължение)

1	2	3	4	5	6	7
Устрем		1	614			
Лесово	Fe	5	23—514	244	244	100
Барита		2	6—146			
Средно за рудното поле		8	6—614	250	250	100
Устрем		1	18			
Лесово	Mn	5	3—19	9,4	6,8	72
Барита		2	1—2			
Средно за рудното поле		8	1—19	8,5	7,3	86
Устрем		1	1			
Лесово	Ni	6	<1	<1		
Барита		3	<1	<1		
Средно за рудното поле		10	<1—1	<1		
Устрем		1	<1			
Лесово		4	1—3	1,8	1,0	53
Барита		3	<1	<1		
Средно за рудното поле	Co	8	<1—3	1		

З а б е л е ж к а . Данните за златото са от неутронно-активационен анализ, а за всички оставали елементи-примеси — от атомно-абсорбционен анализ. Освен тях полукачествено спектрално са установени: Sn — 1—30 g/t (средно 1,2 g/t) за всички находища; Ti — 10—50 g/t (средно 20 g/t) за всички находища; Te — 10 g/t (средно 1,2 g/t) само за находище Лесово; Mo и Cr — 2—3 g/t (средно <1 g/t) само за находище Барита; W — 30 g/t (средно 3 g/t) за находище Лесово; Hg — 0,6 g/t в една проба от находище Барита.

Таблица 3

Съдържание на елементи-примеси в избрани пробы от сфалерит

Найдище	Образец, №	Fe, %	Mn, g/t	Co, g/t	Ni, g/t	Cu, g/t	Pb, g/t	Cd, %	Ga, g/t	In, g/t
Барита		4,40	594	112	9	241	900	0,36	<1,0	
Барита	52	2,05	664	73	2	96	800	0,41	36,0	
Барита	56	3,05	386	93	5	687	860	0,48	7,0	
Барита	58	1,25	707	58	3	77	891	0,49	55,0	
Барита	59	3,35	522	68	3	1000	806	0,41	14,0	
Барита	1/76	4,25	416					0,35	42,8	4,2
Барита	3/76	1,44	295					0,43	20,4	11,2
Барита	4/76	1,33	191					0,43	29,0	32,5
Барита	5/76	1,56	303					0,47	75,8	15,5
Барита	ЛТ/6	3,79	562					0,43	43,2	9,6
Барита	ЛТ/12	2,05	301					0,47	25,1	29,5
Устрем	46	2,30	278	77	3	47	119	0,36	12,0	
Устрем	1/80	2,95	409					0,44	39,2	21,0
Устрем	6/80	4,64	542					0,42	20,2	11,0
Устрем	10/80	4,44	504					0,41	4,0	24,0
Лесово	51	5,95	876	190	4	1000	1100	0,36	3,0	
Лесово	70	7,68	1200	205	8	1700	1300	0,42	28,0	
Лесово	72	7,15	1100	245	4	324	1300	0,40	22,0	

З а б е л е ж к а . Данните за елементите са от атомно-абсорбционен анализ с изключение на тези за In (от количествен спектрален анализ); празните места в таблицата означават, че конкретният елемент не е определян с използваната методика; избрани са само пробите с повече едновременно определени елементи-примеси в тях.

Таблица 4

Статистически параметри на елементите-примеси в сфалерита

Находище	Елемент	Брой пробы	Размах, g/t	Средно съдържание, g/t	Стандарт, g/t	Кофициент на вариация, %
1	2	3	4	5	6	7
Устрем Лесово	Fe, %	5	2,07—4,64	3,28	1,20	36
		3	5,95—7,68	6,39		
Барита Средно за рудното поле	Mn, g/t	17	1,18—4,40	2,64	1,10	43
		25	1,18—7,68	3,27	1,80	54
Устрем Лесово	Co, g/t	5	220—540	390	140	36
		3	875—1200	1060		
Барита Средно за рудното поле	Ni, g/t	18	190—707	460	160	35
		26	190—1200	520	254	49
Устрем Лесово	Cd, %	2	75—77	215	28	13
		3	190—245			
Барита Средно за рудното поле	In, g/t	6	58—112	81	22	27
		11	58—245	120	68	56
Устрем Лесово	Ga, g/t	2	3—12	5,3	6,5	35
		3	4—8		спектрални данни	
Барита Средно за рудното поле	Cu, g/t	6	2—9	4,4	2,8	64
		11	2—12	5,3	3,3	62
Устрем Лесово	Au, g/t	4	0,36—0,416	0,407	0,034	8
		3	0,36—0,42	0,393		
Барита Средно за рудното поле	Барита Средно за рудното поле	12	0,35—0,49	0,431	0,047	11
		19	0,35—0,49	0,420	0,043	10
Устрем Лесово	Барита Средно за рудното поле	3	11—23	18,6	36,3	86
		5	7—30	14,0	33,7	90
Устрем Лесово	Барита Средно за рудното поле	12	4,2—120	42,3	21	57
		20	4,2—120	37,6	21	65
Устрем Лесово	Барита Средно за рудното поле	4	4—39	19	15	79
		3	3—28	18		
Устрем Лесово	Барита Средно за рудното поле	17	1—76	37	21	57
		24	1—76	32	21	65
Устрем Лесово	Барита Средно за рудното поле	1	47	1000	688	69
		4	324—1700			
Барита Средно за рудното поле	Барита Средно за рудното поле	5	77—1000	420	406	97
		10	47—1700	575	565	99
Устрем Лесово	Барита Средно за рудното поле	5	0,003—0,056	0,0214	0,0224	105
		5	0,003—0,069	0,0285	0,037	130
Барита Средно за рудното поле	Барита Средно за рудното поле	8	0,003—0,059	0,0231	0,0268	116
		18	0,003—0,069	0,0241	0,0273	131

Табл. 4 (продължение)

1	2	3	4	5	6	7
Устрем		3	<0,5	<0,5		
Лесово		7	<0,5	<0,5		
Барита	Ag, g/t	6	<0,5	<0,5		
Средно за рудното поле		16	<0,5	<0,5		
Устрем		2	100—120			
Лесово		3	1000—1300	1100		
Барита	Pb, g/t	6	800—900	890	70	8
Средно за рудното поле		11	100—1300	800	100	12

З а б е л е ж к а. Данните за Au и Ag са от активационен анализ, за In — от количествен спектрален анализ, а за всички останали елементи-примеси — от атомно-абсорбционен анализ. Освен тях полукачествено спектрално са установени: Bi — 3—50 g/t (средно 10 g/t) за находище Устрем, 1—10 g/t (средно 4 g/t) за находище Барита и 2—50 g/t (средно 17 g/t) за находище Лесово; Sn — 2—20 g/t (средно 5 g/t) за находище Устрем, 1 g/t (средно под 1 g/t) за находище Барита и 1—5 g/t (средно 1,5 g/t) за находище Лесово; Ti — 20 g/t (средно 3 g/t) за находищата Барита и Лесово, Mo и Ge — 1—2 g/t (средно под 1 g/t) за находищата Барита и Лесово; Cr — 2 g/t (средно <1 g/t), за находище Лесово; Hg — 12 g/t (химични данни) за находище Барита.

разпространен от галенита в находищата. На цвят обикновено е кафяв, но в находище Лесово по-чести са неговите черно-кафяви до черни разновидности.

От установените в сфалерита елементи-примеси само Ti, Cr, Ge и Mo се откриват в единични преби и при това с ниско съдържание (табл. 3 и 4). Всички останали елементи-примеси могат да се отнесат към групата на характерните за минерала примесни елементи (откриваемост в над 50% от пробите). С най-високо съдържание сред тях се отличават Fe, Cd, Cu, Pb, Mn, отчасти Co, Ga и In, докато Ni, Ag, Bi и Sn имат съдържания под 10 g/t, а Hg и Au — дори и под 1 g/t. Спрямо кларка си в земната кора силно повищена и повищена концентрация показват не всички елементи-примеси. Такава е характерна само за Cd, In, Pb, Cu, Hg, Au, Bi и Co. От елементите с изчислен минерален и рудно-минерален кларк в сфалерита единствено Cd има по-висока стойност, докато съдържанието на In и Ge е по-ниско от тях, а това на Ga — по-високо от рудно-минералния и равно на минералния кларк. Характерна особеност в геохимията на сфалерита следователно е повишената концентрация на сулфофилните елементи в него. За разлика от галенита обаче натрупване в сфалерита показват и някои сидерофилни и литофилни оксиелементи (Fe, Co, Mn), докато благородните метали (Au и особено Ag) имат по-ниско съдържание.

Получените от нас резултати свидетелствуват още и за добре проявяваща се привързаност на по-високите съдържания на Fe, Mn, Cu, Pb и Co към тъмнооцветените разновидности на сфалерита, както и за тясна зависимост на концентрацията на някои елементи-примеси (права за Mn и Co и обратна за In и Ga) от съдържанието на Fe в сфалерита (табл. 3). Общо сфалеритите от отделните находища в рудното поле се различават добре по стойностите на съдържанието на повечето от установените в тях елементи-примеси (табл. 3 и 4). Относително постоянно остава единствено съдържанието на

Cd, което е в противоречие на приведените от Ковачева (1986) различни съдържания на този елемент в сфалерита от трите изучени находища.

Пирит и халкопирит. В сравнение с галенита и сфалерита пиритът и халкопиритът са значително по-слабо разпространени минерали в находищата. Пиритът принадлежи на две минерални парагенези: кварц-пиритова (пирит I генерация — основна) и кварц-сфалерит-галенитова (пирит II генерация — в подчинено количество). Халкопиритът е представен само от една генерация, влизаша в парагенезата на кварц-сфалерит-галенитовия стадий на минерализация.

От пирита с неголям брой преби е изучена само първата му генерация (пирит I генерация, дребнозърнести мономинерални агрегати) (табл. 5). Специфична нейна особеност са повишените концентрации на Cu, As, Pb, Tl, Zn, Sb и Ga. Високо е и съдържанието на Mn в минерала. Другите елементи-примеси се характеризират с по-ниска откриваемост в пробите (под 50%) и средно съдържание под 10 g/t (Co, Ni, Ti, Ag, Cr, Mo, Bi, Cd, Sn) и дори под 1 g/t (Au, Hg, V).

Пиритът I генерация от находище Устрем се различава от този в находище Барита с по-високото съдържание на Mn, Cu, Tl, Sb, As, Co и Ni. Специфична особеност на изследваната пиритова генерация е също така повишената концентрация на Tl (142—1500 g/t, средно 820 g/t), Cu (4200—8500 g/t, средно 6400 g/t), As (от 600 до над 1000 g/t, средно над 800 g/t), Sb (18—183 g/t, средно 100 g/t) и Mn (13—237 g/t, средно 102 g/t).

Таблица 5

Съдържание на елементите-примеси в пирит и халкопирит

Еле- мент	Вид на анализа	Пирит		Халкопирит		
		Устрем (1)	Барита (2)	Устрем (2)	Барита (1)	Лесово (1)
		съдържание, g/t	размах, g/t	размах, g/t	съдържание, g/t	съдържание, g/t
Cu	AAA	8500	4200	+	+	+
Zn	AAA	340	100—150	1200—2000	830	4000
Cd	AAA	5	<1	11	8	77
Pb	AAA	715	918	196	82	22
Bi	AAA	5	<1	<1	<1	<1
Sb	AAA	183	18	<1	<1	<1
Ga	AAA	48	55	35	25	18
Tl	AAA	1500	142	8	9	10
Ni	AAA	<1	12—13	<1	<1	48
Co	AAA	31	6—12	4	2	65
Mn	AAA	237	13—55	3	10	17
Au	HAA	0,253	0,016—0,12	0,055—0,162	0,087	—
Ag	HAA	12,7	<0,5		131,8	155,4
Hg	KCA	н. о.	0—0,1	—	—	—
In	KCA	—	—	1,8	—	—
As	PCA	>1000	600	—	—	—
Ge	PCA	—	—	1	—	—
Mo	PCA	1	0—10	1—7	3	2
Sn	PCA	2	сл — 5	15—20	10	15
V	PCA	3	—	3	3	3
Ti	PCA	—	10	0—300	—	—
Cr	PCA	—	6	—	—	—

З а б е л е ж к а. „+“ — главен компонент в минерала; „н. о.“ — не е определян; цифрата в скоби след названието на находищата — брой на анализираните преби; AAA — атомно-абсорбционен анализ; HAA — недеструктивен неутронно-активационен анализ; KCA — количествен спектрален анализ; PCA — полуколичествен спектрален анализ.

Таблица 6

Съдържание на елементите-примеси (g/t) в кварц по данни от полуколичествен спектрален анализ

Еле- мент	Кварц А		Кварц Б								
	Барита		Барита		Лесово			Рудно поле			
	N	R	N	R	N	R	\bar{x}	N	R	\bar{x}	
Cu	1	1	2	70	7	7—70	24	9	7—70	35	
Pb	1	6	2	15—100	7	15—100	36	9	15—100	40	
Zn	1	—	2	150	7	100—700	400	9	100—700	350	
Fe	1	300	2	—	7	10—100	30	9	0—100	23	
Mn	1	30	2	100—300	7	5—50	135	9	5—30	150	
Ti	1	30	2	50—150	7	0—50	7	9	0—150	25	
Cr	1	6	2	—	7	—	—	9	—	—	
Ag	1	следи	2	0—0,3	7	0,2—0,5	0,3	9	0,2—0,5	0,3	
Be	1	следи	2	—	7	—	—	9	—	—	
Bi	1	—	2	—	7	0—7	1	9	0—7	<1	
Ba	1	300	2	700	7	—	—	9	0—700	150	
Sr	1	3	2	0—300	7	—	—	9	0—300	30	
Al	1	н. о.	2	н. о.	7	50—300	120	9	50—300	120	
Au	1	0,002	4	0,002—0,009	6	0,002—0,006	0,003	10	0,002—0,009	0,004	

Забележка. Кварц А — кварц от барит-флуоритовата парагенеза; Кварц Б — кварц от кварц-сфалерит-галенитовата парагенеза; „н.о.“ — не е определян; N — брой на анализираните пробы; R — размах на съдържанията (g/t); \bar{x} — средно съдържание (g/t).

Халкопиритът също е изучен с неголям брой пробы (табл. 5). От установените в него елементи-примеси постоянна концентрация и в трите находища показват Tl, Mo, Sn, V, Bi и Sb (последните два елемента със съдържание под 1 g/t). Съдържанията на останалите изброени елементи-примеси също не са високи и не превишават 10—20 g/t . In, Ge и Ti се откриват само в част от изучените преби. Всички други елементи-примеси в халкопирита (Pb, Ag, Zn, Cd, Ga, Co, Ni, Mn) имат съдържания, които са различни за трите изследвани находища в рудното поле. Те се отличават освен това и с най-висока концентрация в пробите от находище Лесово (изключение тук са само елементите Pb и Ga). Правят впечатление още и повишеното съдържание на Ag в халкопирита (28,8—155,4 g/t , средно 105,3 g/t) и близките концентрации на Ni и Co в него. Макар и по-концентрирани по отношение на кларка си в земната кора, Cd и In имат по-ниски стойности от минералния си кларк.

От установените в пирита и халкопирита елементи-примеси преобладават сулфофилните и благородните елементи при подчинено участие на сидерофилната група оксифилни елементи (Ni, Co, V, Cr).

Кварц. Кварцът участва в изграждането и на четирите отделени в рудното поле минерални парагенези. Изучени са обаче (табл. 6) само двете му най-широко разпространени генерации: кварц А (от барит-флуоритовата парагенеза) и кварц Б (от кварц-сфалерит-галенитовата парагенеза).

Специфична особеност и за двете кварцови генерации е откриването в тях общо на неголям брой елементи-примеси. Постоянно се установяват Cu, Pb, Mn, Al, Ag и Au. Само в част от анализираните преби се откриват Zn, Ti, Fe, Bi, Ba, Sr, Be и Cr. От получените данни се вижда, че по съдържание на преобладаващата част от елементите-примеси двете кварцови генерации се различават добре помежду си. Обикновено обогатен с тях е кварцът от кварц-сфалерит-галенитовата парагенеза (кварц-Б), което не може да се обясни само с допускането за механично онечистяване на пробите му при тяхното отбиране и смилане. Наблюдават се освен това и някои различия в

стойностите на отделните елементи-примеси в кварца на кварц-сфалерит-галенитовата парагенеза съответно от находище Барита и находище Лесово (табл. 6).

За разлика от вече разгледаните сулфидни минерали в кварца се установява преобладаването на лиофилните елементи от окси菲尔ната група, докато халкофилните и благородните елементи имат подчинено участие.

Флуорит. От данните от анализите (табл. 7) на флуорита от находищата Барита и Лесово се очертава по-високо средно съдържание на Pb, Cu, Be, Y и по-ниско на Mn във флуорита от находище Барита спрямо флуорита от находище Лесово. Седнакви или близки съдържания в двете находища се характеризират Sr, Ti и Ag, докато примесите от Zn, Yb, As и Ba са типични само за флуорита от находище Барита, а тези от Fe — за флуорита от находище Лесово. Общо флуоритът от изучените находища се отличава с невисока концентрация на елементите от групата на редкоземните елементи, която е по-ниска от тази във флуоритите от други наши флуоритови находища по данни на Тодоров и Вардаджиев (1973). Резултатите от неутронно-активационния анализ говорят освен това и за еднакъв характер на нормираните криви на разпределение на лантаноидите във флуорита от находищата Барита и Лесово, което е показател за единен източник на компонентите в разтворите за образуването им. Генетичен смисъл има и ниското съдържание на Sr в разглеждания минерал, което дава основание да се търси връзка на минерализациите в изследваните находища с кисел по състав магматизъм. Подобен извод бе направен по-рано от Тодоров и Вардаджиев (1973) и за флуоритовите минерализации в находищата Михалково и Палат за разлика от същите минерализации в находище Югово, където рязко повишеното съдържание на Sr във флуорита, а така също и в барита и калцитта сочи за връзката им с алкален по характера си магматизъм.

Барит. Най-високо съдържание от откриващите се в този минерал примеси показват само Sr, Mn, Pb и Cu (табл. 7). Останалите елементи-примеси в него са със съдържания под 10 g/t. Установено е наличието на U, Y и La, както и на кларкови съдържания от Au. Ниското съдържание на Au в барита се разглежда от нас (Тодоров, 1983) като възможен критерий за отсъствието на интересни от промишлена гледна точка концентрации от Au в останалите рудни инерудни минерали в находищата и в минерализациите в рудното поле като цяло. Общо за барита също е характерно преобладаването по брой и концентрация на елементите от окси菲尔ната лиофилна група.

Калцит. В калцита се установяват доста от елементите-примеси, наблюдавани в барита и флуорита (табл. 7). За разлика от посочените два минерала в калцита обаче не се откриват Ni, Sb, Bi, Zn, Be, Ba и Ti. Повечето от елементите-примеси в него са представители на окси菲尔ната лиофилна група. Относително високата концентрация на As в него вероятно е следствие от механично онечистяване на две от пробите с микровключения от арсенопирит.

Съдържание на елементите-примеси в рудите

Геохимичният спектър на рудите в находищата от Устремското рудно поле е изучен по примера на минерализацията в находище Барита. Получените за рудите в това находище данни сочат за присъствието на широк спектър от елементи, с най-висок кларк на концентрация K_k от който се характеризират Pb, Bi ($K_k > 1000$), Sb, Ag, As, In, Zn, Cd, Ba и Cu (K_k между 100 и

Таблица 7

Съдържание на елементите-примеси във флуорит, барит и калцит (g/t)

Елемент	Вид на анализа	Флуорит				
		Барита			Лесово	
		N	R	\bar{x}	N	R
Cu	ПСА	5	20—30	27	2	10—20
Pb	ПСА	5	70—300	220	2	30—50
Pb	ХА	2	<50—150	—	—	—
Zn	ПСА	4	0—50	20	2	—
Ag	ПСА	4	0—0,2	<0,1	2	0,2
Mn	ПСА	5	10—200	90	2	100—300
Mn	РФА	1	<20	—	—	—
Ni	ПСА	5	—	—	2	—
Co	HAA	2	—	—	—	—
Cr	HAA	2	0—1,1	—	—	—
Fe	ПСА	5	—	—	2	20—30
Ti	ПСА	5	0—30	10	2	10
Sr	ХА	5	38—46	40	1	46
Sr	РФА	1	44	—	—	—
Sr	ПСА	5	70	70	2	70
Ba	ПСА	5	300—500	350	2	—
Ba	HAA	2	100—110	—	1	—
Be	ПСА	5	0,3—5	1,5	2	1
Bi	ПСА	5	—	—	2	—
As	HAA	2	0—0,1	—	—	—
As	ПСА	5	10—50	30	2	—
Sb	HAA	2	—	—	—	—
Sb	ПСА	5	—	—	2	—
U	HAA	2	—	—	—	—
Y	ПСА	5	20—50	35	2	10—20
Yb	ПСА	5	1—3	2	2	—
Yb	HAA	2	0—0,7	—	—	—
La	ПСА	5	—	—	2	—
La	HAA	2	0—0,90	—	—	—
Ce	HAA	2	0—2,3	—	—	—
Sm	HAA	2	1,0—1,1	—	—	—
Eu	HAA	2	0—0,38	—	—	—
Tb	HAA	2	0,4—0,7	—	—	—
Cs	HAA	2	—	—	—	—
Ga	ПСА	5	—	—	2	—
Ge	ПСА	5	—	—	2	—
Au	HAA	6	<0,003—0,006	<0,003	2	<0,003

Забележка „+“ — главен компонент на минерала; ПСА — полуколичествен спектрален неутронно-активационен анализ; N — брой на анализираните пробы; R — размах на съдържа-

10); Mo, Be и Sn също се концентрират в рудите, като кларкът им на концентрация варира от 10 до 4. Останалите установени елементи в находището имат около и подкларкови стойности на съдържанията си в рудите, поради което се разглеждат като елементи, намиращи се в състояние на разсейване (Sr, Ga, Yb, Ge, V, Co, Mn, Ti, Fe, Cr, Sc, La, Ni, Zr, и Y). Собствени минерали в рудите образуват най-вече елементите с много висока и висока концентрация в рудите, докато тези, характеризирани с около- и подкларкови съдържания, най-често са резултат от изоморфно включване в решетките на основните рудни инерудни минерали в жилите и в минералите на заграбените от тях вместващи скали.

Рудно поле			Барит			Калцит		
N	R	\bar{x}	N	R	\bar{x}	N	R	\bar{x}
7	10—30	24	5	1—70	40	3	30	30
7	30—300	170	5	60—300	175	3	100	100
2	50—150	1		<50			—	—
6	0—50	10	5	0—200	50	3	—	—
6	0—0,2	<0,1	5	0,2—2	0,6	3	0,3—1	0,6
7	10—30	120	5	30—1000	460	3	1,0%	1,0%
1	<20						—	—
7	—	—	5	0—7	1,5	3	—	—
2	—	—	2	0—0,4		—	—	—
2	0—1,1	2		—	—	3	—	—
7	0—30	7	5	—	—	3	1500	1500
7	0—30	8	5	следи — 200	70	3	—	—
6	38—46	45	4	1,3—1,5%	1,38%	2	132—135	
1	44						—	—
7	70	70	5	>1,0%	>1,0%	3	70—150	110
7	0—350	250	+	+	+	3	—	—
2	100—110	+	+	+	+	—	—	—
7	0,3—5	1,4	5	следи	следи	3	—	—
7	—	—	5	2	<1	3	—	—
2	0—0,1	0,05	2	—	—	—	—	—
7	0—50	20	5	20	8	3	0—500	260
2	—	—	2	0—1,0		—	—	—
7	—	—	5	0—70	14	3	—	—
2	—	—	2	0—6,7		—	—	—
7	10—50	30	5	0—60	10	3	3—5	4
7	0—3	1,5	5	—	—	3	1	1
2	0—0,7	2		—	—	—	—	—
7	—	—	2	—	—	3	0—50	30
2	0—0,9	2		0—0,5		—	—	—
2	0—2,3	2		—	—	—	—	—
2	1,0—1,1	2		—	—	—	—	—
2	0—0,38	2		—	—	—	—	—
2	0,4—0,7	2		—	—	—	—	—
2	—	—	2	0,7—1,1		—	—	—
7	—	—	5	—	—	3	0—2	<1
7	—	—	5	—	—	3	0—1	<1
8	<0,003—0,006	<0,003	5	<0,003—0,005	0,003	3	<0,003	<0,003

анализ; ХА — химичен анализ; РФА — рентгенофлуоресцентен анализ; НАА — недеструктивен нията (g/t); \bar{x} — средно съдържание (g/t).

Заключение

От приведените данни се вижда, че по отношение на сходните им по състав минерализации в Родопите оловно-цинковите находища от Устремското рудно поле имат редица отличителни общогеоложки, минераложки, геохимични и генетични белези. В района на Устремските находища отсъствуват например имащите доста широко разпространение в Централните и особено в Източните Родопи магмени скали с приабон-олигоценска и миоценска възраст. Твърде характерни за минерализациите в повечето от находищата му са флуоритът и баритът, които са резултат от проявата на самостоятелен барит-флуоритов стадий на минерализация. Оловно-цинковото орудяване в тях е по-късно и се налага върху парагенезата на посочения стадий за разлика от Родопските оловно-цинкови находища, където двата минерала са

продукти на заключителните стадии на минералообразувателните процеси и са много редки. Специфичен само за разглежданите находища е проявеният в тях повсеместен поструден метаморфизъм на рудите. Съществени са също така различията, които показват помежду си данните за изотопния състав на оловото в галенита от двете групи оловно-цинкови находища — участие в състава на рудите от Устремското рудно поле на доста по-старо олово (моделна възраст 253—270 Ma) при значително по-млад източник (16—74 Ma) на този елемент в Родопските находища (Амов и др., 1985; 1989). Количеството и характерът на флуидните включения и типът и отчасти температурата им на хомогенизация в двете групи оловно-цинкови находища също се различават (Тодоров, Кръстева, 1990).

Съпоставяйки получените данни за съдържанието на елементите-примеси в минералите и рудите на Устремските находища с идентичните данни за сходните им по състав минерализации в Родопите (Димитров, 1966; Есенази и др., 1972; 1977; 1979; Минчева-Степанова, 1973; Кольковски и др., 1978; 1980; Тодоров и др., 1988; Бресковска, 1988; непубликувани данни на авторите), между тях също се констатират определени различия. Съществуват още различия и в съдържанията на елементите-примеси в едни и същи минерали от отделните находища на Устремското рудно поле (табл. 2, 4, 5, 6 и 7).

Киров (1963) описва пневматолитовите образувания (с молибденит) в рудното поле като ларамийски, а самото оловно-цинково орудяване приема за миоценско и го свързва с олигоценмиоценския магматизъм в Родопския масив. Позовавайки се на пространствената близост и структурната връзка на минерализациите от Устремското рудно поле с приеманата от тях за ларамийска Гранитовска интрузия, на повишения кларк на оловото в гранитите и на отсъствието на по-млад магматизъм в съседство с находищата, Милев и Милева (1963) приемат разглежданите минерализации също за ларамийски.

Напоследък се натрупаха нови данни, които позволяват решаването на въпроса за времето на образуване на разглежданите находища в по-друга светлина. На първо място това са установените от Скендеров и др. (1986) в границите на находищата от Устремското рудно поле биотитови жили с възраст 145 ± 6 Ma (K-Ag датировка). Според цитираните автори и по наши наблюдения посочените биотитови жили разсичат оловно-цинковото орудяване в рудното поле. Това показва, че минералообразуването в последното е по-старо от кредата и по всяка вероятност е юрско, когато е възможно да се е внедрила и Гранитовската интрузия. Свързаните с гранитите на тази интрузия хидротермални разтвори са извлекли съдържащото се във вместващите скали пермско (Амов и др., 1985; 1989) олово и са го преотложили в находищата. Косвен признак за връзка на минерализациите с подобен кисел по състав магматизъм са и данните за ниското съдържание на Sr във флуорита и барита в тях. Данните за изотопния състав на S и Pb пък сочат за единен и хомогенен източник на двета елемента в находищата (Амов и др., 1985; 1989; Димитров и др., 1986).

Всички отбелязани досега особености на оловно-цинковите находища в Устремското рудно поле дават основание те да се смятат за различни и по-стари от оловно-цинковите орудявания в Централните и Източните Родопи. По класификацията на металоформациите у нас те напълно справедливо са обособени в самостоятелна флуорит-барит-полиметална рудна формация (Василев, 1982). Отнасянето им от Милев и Богданов (1974) и някои други изследователи към една единна полиметална или оловно-цинкова рудна формация трябва да се разглежда като неправомерно.

Авторите благодарят на колегите-геолози от ДМП „В. Коларов“ за съдействието при събирането на образците, както и на сътрудниците на различните лаборатории, извършили анализите на мономинералните и рудните проби.

Л и т е р а т у р а

- Амов, Б., Ц. Балджиева, В. Бресковска, Р. Димитров, Б. Кольковски, Х. Стойков, Т. Тодоров. 1985. Изотопный состав свинца, вопросы генезиса и возраста месторождений Южной Болгарии. — Геол. рудн. местор., **20**, № 3, 3—17.
- Амов, Б., Р. Димитров, В. Гергелчев, Х. Стойков, О. Малинов. 1989. Сравнителен анализ на изотопния състав на оловото в галенити от Устремското рудно поле и някои находища от Средногорската и Старопланинската зона. — Рудообр. проц. и минер. наход., **29**, 3—13.
- Бресковска, В. 1988. Минералогия и генезис на Маджаровската и други оловно-цинкови минерализации от Авренско-Маджаровския руден пояс. Докт. диссертация, Соф. унив. 401 с.
- Василев, Л. 1982. Металлоформации в Болгарии — опыт классификации. — Geol. Balc., **12**, № 3, 2-21.
- Виноградов, А. П. 1962. Среднее содержание элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, **7**, 555—571.
- Димитров, Д. А., П. Замфирова. 1988. Устремско рудно поле. — В: Оловно-цинкови находища в България. С., Техника, 168—174.
- Димитров, Д. К. 1966. Редки и разсеяни элементи в полиметалните месторождения на Лъкинското рудно поле. — Изв. НИГИ, **3**, 215—231.
- Димитров, Р., К. Богданов, В. Бресковска, С. Мънков, Д. Аревадзе, В. Ярошевич. 1986. Изотопен състав на сърата от оловно-цинковите и меднорудните находища в България. — Рудообр. проц. и минер. наход., **25**, 3—21.
- Ескенази, Г., Б. Кольковски, П. Петров. 1972. Галенит от месторожденията по разлома Сполука-Лайков чукар (Маданско). — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., **63**, кн. 1 — геология, 135—166.
- Ескенази, Г., Б. Кольковски, Е. Пейчева. 1977. Елементи-примеси в пирита от някои оловно-цинкови находища в Маданското рудно поле. — Рудообр. проц. и минер. наход., **7**, 38—56.
- Ескенази, Г., Б. Кольковски, Е. Минчева. 1979. Елементи-примеси в галенита от някои оловно-цинкови находища от Маданското рудно поле. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., **70**, кн. 1 — геология, 365—384.
- Иванов, В. В. 1966. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М., Недра. 389 с.
- Киров, Г. К. 1963. Минералочки изследвания на рудните находища в околностите на с. Устрем. — Тр. геол. България, сер. геохим.; минерал. и петрограф., **4**, 191—213.
- Ковачева, Ж. 1986. Температура и солеви режим на минералообразуване в Устремското рудно поле. — Год. ВМГИ, **31**, № 2, 133—142.
- Кожухаров, Д. 1986. Корреляция докембрия южных частей Балканского полуострова. — Geol. Zb., **37**, № 3, 317—333.
- Кожухарова, Е., Д. Кожухаров. 1973. Стратиграфия и петрология на до-камбрийските метаморфни скали от Сакар планина. — Изв. Геол. инст. БАН, **22**, 193—213.
- Кольковски, Б., Г. Ескенази, Д. Добрев. 1978. Минералогия и геохимия на находищата по разлома Сполука-Лайков чукар, Маданско. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., **69**, кн. 1 — геология, 125—170.
- Кольковски, Б., К. Богданов, С. Петров. 1980. Минералогия, геохимия и генетични особености на находищата по разлома Голям Палас-Рибница, Маданско рудно поле. — Год. СУ, Геол.-геогр. фак., **74**, кн. 1 — геология, 97—139.
- Лилов, П. 1990. Rb-Sr и K-Ar датировка Сакарского гранитоидного plutона. — Geol. Balc., **21**, № 6 (под печат).
- Милев, В., Б. Богданов. 1974. Структурно-металлогенические зоны и рудные формации на территории Болгарии. — В: Двенадцать рудн. месторождений Болгарии. С., БАН, **29**—54.

- Милев, В., Г. Милева. 1963. Геология и характерни особености на оловно-цинковото месторождение Устрем. — Тр. геол. България, сер. геохим., минерал. и петрogr., 4, 173—190.
- Минчева-Стефанова, Й. 1973. Химизъм на сфалерита от оловно-цинковите находища в България. — Изв. Геол. инст. БАН, сер. геохим., минерал. и петрogr., 22, 227—303.
- Прохоров, В. Г. 1970. Пирит. — Тр. Сиб. науч.-исследов. инст. геол., геоф. и минерал. сырья, 102. Красноярск. 188 с.
- Скендеров, Г., У. Желязкова, М. М. Аракелянц, Е. И. Котов, И. Г. Пальшин, П. Лилов. 1986. Биотитовите жили от Устрем-Лесовското рудно поле и тяхното значение като георонологки репер. — Сп. Бълг. геол. д-во, 47, № 3, 84—89.
- Тодоров, Т. 1979. Фуксит от оловно-цинковото находище Устрем. — Геохим., минерал. и петрол., 10, 54—63.
- Тодоров, Т., И. Вардаджиев. 1973. Геохимични изследвания във флуоритовите находища от Михалковското рудно поле. — Изв. Геол. инст. БАН, сер. рудни и нерудни пол. изкоп., 22, 135—153.
- Тодоров, Т., М. Кръстева. 1986. Температурные условия образования флюоритовой минерализации Болгарии. — В: Условия образов. рудных месторождений. Т. 1. М., Недра, 26—34.
- Тодоров, Т., В. Коларова, М. Кръстева, Р. Янкова. 1988. Елементи-примеси в минералите на находищата от Давидковското рудно поле. — Геохим., минерал. и петрол., 24, 86—104.
- Тодоров, Т., М. Кръслева. 1990. Температурни условия на образуване на оловно-цинковите находища от Устремското рудно поле, Югоизточна България. — Сп. Бълг. геол. д-во, 51, № 2, 24—32.
- Todorov, T. 1983. Gold content in baryte as a geochemical indicator for gold-bearing mineralizations. — In: 10th Int. Geochem. Explor. Symp. and 3rd Symp. on Method. of Geochem. Prosp., Espoo, Helsinki. p. 83.

Одобрена на 28. VI. 1990 г.

Accepted June 28, 1990