

## СРЕБЪРНИ И СРЕБРО-СЪДЪРЖАЩИ МИНЕРАЛИ ОТ НАХОДИЩАТА ЧАЛА И ПЧЕЛОЯД (ИЗТОЧНИ РОДОПИ) И НАХОДИЩЕ ЕНЬОВЧЕ (ЦЕНТРАЛНИ РОДОПИ)

Сергей Добрев<sup>1</sup>, Страшимир Страшимиров<sup>1</sup>, Маргарита Василева<sup>1</sup>, Харалампи Драгиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски" София 1700, България, E-mail: sergey@staff.mgu.bg; sbs@staff.mgu.bg

<sup>2</sup> ГОРУБСО – Кърджали ЕАД, ул. "Републиканска" 83, Кърджали 6600, България, E-mail: gorubso@kj.bia-bg.com

### РЕЗЮМЕ

Изследвани са образци от Pb-Zn минерализации в трите находища с цел определяне формата на присъствие на среброто и други елементи-примеси в тях. Установени са Ag и Ag-съдържащи минерали като акантит, Те-съдържащ акантит, фрайбергит, Zn-фрайбергит, Ag-съдържащ Zn-тенантит, пирсеит, Те-съдържащ пирсеит, Ag-съдържащ енаргит, сервелеит (?) и минерална фаза със състав  $(\text{Cu}_{1.75}\text{Ag}_{1.29}\text{Zn}_{0.26})_{3.30}(\text{Sb}_{0.44}\text{Te}_{0.33})_{0.77}\text{S}_{2.93}$  означена като "минерал А". Сребро е установено като изоморфен примес в галенита, а също така и във вторични медни минерали (вероятно като механичен примес от акантит). Новоустановените минерали за находищата са пирсеит  $[(\text{Ag}_{11.41}\text{Cu}_{4.12}\text{Fe}_{1.01})_{16.54}\text{As}_{1.47}\text{S}_{11.00}]$  и Те-пирсеит  $[(\text{Ag}_{11.32}\text{Cu}_{4.09}\text{Fe}_{0.65})_{16.06}(\text{As}_{1.68}\text{Sb}_{0.13})_{1.81}(\text{S}_{10.96}\text{Te}_{0.18})_{11.13}]$ . Окончателната диагностика на сервелеита (?) и на "минерал А" изисква допълнителни изследвания

Ключови думи: Pb-Zn находища, елементи примеси, Ag и Ag-съдържащи минерали.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Обект на изследване е формата на присъствие на среброто в промишлените парагенези на трите находища. Проблемът за разпространението на среброто в оловно-цинковите находища от Родопите е обсъждан в редица публикации досега (Бресковска и др., 1984; Кольковски и Манев, 1988; Бонев и Нейков, 1990; и др.), но публикуваните данни за трите находища са твърде оскъдни. Този проблем е важен не само за изясняване на геохимичното развитие на рудообразователните системи, но също така от практическа гледна точка, поради неговото значение за оптимизация на обогатителните процеси и извличането на среброто от рудите.

### МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Изследването се базира на 35 бр. рудни образци от находищата Еньовче (20) Пчелояд (10) и Чала (5). Изготвени са 40 бр. аншлифи, които са изследвани с микроскопи NU-2 и Amplival pol-U при увеличения от x 64 до 900. Микрофотографиите са направени с дигитална камера Panasonic CCD модел GP KR22, и са обработени чрез Matrox Rainbow Runner Studio, iPhoto Express, Photoshop 5.0. Микросондовите анализи са извършени на рентгеноспектрален микроанализатор JEOL JSM 35 CF (Tracor Northern TH 2000) със система EDEX при използване на фирмени стандарти на JEOL в лабораторията на фирма EUROTTEST АД., София.

### ГЕОЛОЖКА ПОЗИЦИЯ

Находище Еньовче е типичен представител на Pb-Zn находища от Централнородопския купол (Ivanov et al., 2000). Поради своята локализация, находището обикновено се разглежда като самостоятелно и не се включва към известните рудни полета. В някои публикации то се описва като част от Неделинското рудно поле (Богданов, 1959, и др.). Рудните тела представляват стръмно западащи жили с посока ЗСЗ, пресичащи метаморфитите (Фиг. 1). Добре са представени и метасоматични рудни тела в дистални скарни сред мраморите.

Находищата Пчелояд и Чала се отнасят към Звездел-Пчелоядското и Слахийевското рудни полета, разположени в Източнородопската палеогенска депресия (Фиг. 1). Двете рудни полета са свързани с палеогенски вулканоплутонични центрове и рудните тела са представени от жили със субекваториална ориентация, локализиращи в радиални разломи (Бресковска и Гергелчев, 1988; Манева, 1988; и др.). Вместващите скали на оловно-цинковата минерализация се отнасят към палеогенския вулканоседиментен комплекс.

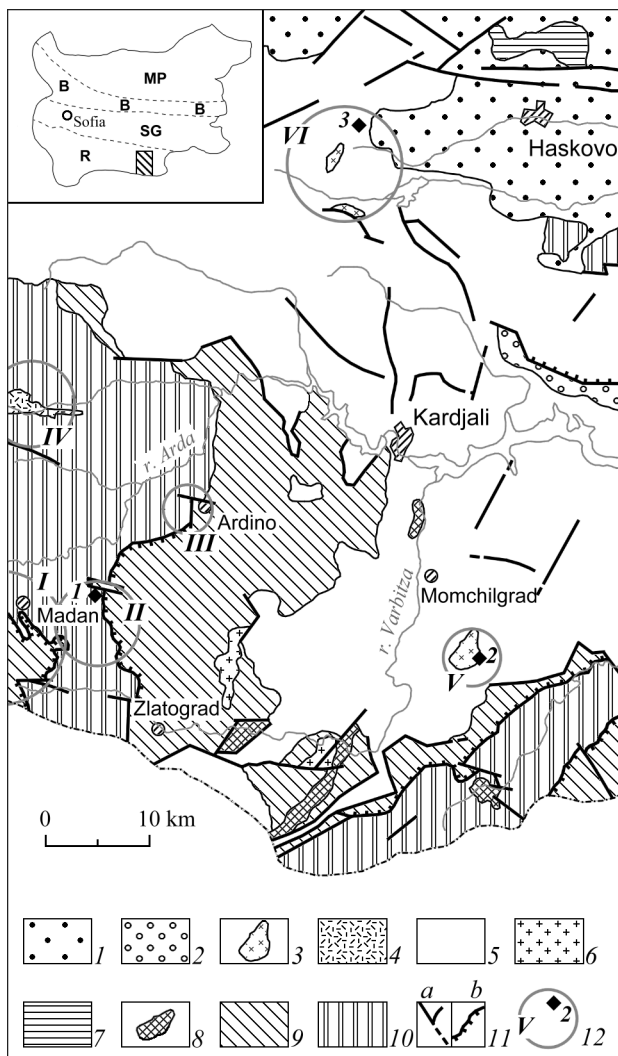
### МИНЕРАЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА СРЕБЪРНИТЕ И СРЕБРО-СЪДЪРЖАЩИТЕ ФАЗИ

#### Находище Еньовче

Изследваните образци са както от рудните жили в находището (хор. 200), така също и от метасоматичните рудни тела (хор. 550 и 600). Сребърните и сребро-съдържащи фази се срещат по-често в метасоматичните рудни тела от източния фланг на находището.

**Акантит.** Установените при настоящото изследване състави в системата Ag – S са номинирани като акантит. Отсъствието на минералтермометрични изследвания

затруднява определянето на температурните условия на формиране на съставите, доколкото акантита и аргентита



Фигура 1. Схематична геоложка карта, показваща позицията на трите находища. (по Геоложка карта на Р. България 1989; Металогенна карта на България, 1989).  
 Означения на врезката: MP – Мизийска плоча; В – Балканиди; SG – Средногорска зона; R – Родопи.  
 1. неогенски теригенни седименти; 2. палеогенска моласа; 3. хипоабисални интрузивни скали; 4. субвулкански риолитови тела; 5. еоцен-олигоценски седиментни, вулканоседиментни и вулкански скали (Източнородопска депресия); 6. горнокредни гранитоиди; 7. триаски пясъчници, шисти, мрамори; 8. серпентинити; 9. Родопска супергрупа (шисти, гнайси, мрамори, амфиболити и др.); 10. Прародопска супергрупа (гнайси, гнайсо-шисти, амфиболити, мигматити и др.); 11. разломи (а), възседи и навлаци (b); 12. оловно-цинкови рудни полета и изучавани находища: I – Маданско рудно поле, II – Неделинско рудно поле (1- находище Еньовче), III – Ардинско рудно поле, IV – Давидковско рудно поле, V – Звездел-Пчелоядско рудно поле (2- находище Пчелояд), VI – Спахиевско рудно поле (3- находище Чала).

са изохимични. Първоначално вероятно се е образувал аргентит, тъй-като установените фази асоциират с

халкопирит и сфалерит, които се отлагат обикновено при T над 200° C, и от друга страна променителните процеси засягащи тези минерали са твърде слабо проявени.

Известно е, че аргентитът е стабилен над 192° C, и в този смисъл наблюдаваните фази следва да се означат като акантит. Акантитовите зърна са установени сред халкопирит като добре изразени кантове (20x100÷200 μm), разположени самостоятелно или локализирани на контакта между халкопирит, анкерит и Mn-калцит (Сн. А), или като по-големи зърна (50-200 μm) в халкопирит близо до контакта му с пирит. Микросондовите анализи показват минимално присъствие на Cu и Fe (табл. 1, No 1, 2, 3), което вероятно се дължи на влиянието на матрицата от халкопирит, в която са включени изследваните зърна.

Малък изометричен агрегат съдържащ Ag, Te, Cu, S ± Sb (10 x 15 μm) е установен в галенита близо до контакта му с пирит. Той е изграден от четири различни фази с малки размери и интимно прораствали, което затруднява точното им диагностициране. Високото съдържание на Ag допълнително затруднява тяхното определяне, поради възможното развитие на фотокорозионни ефекти.

**Фрайбергитът** е наблюдаван като малки изометрични включения в галенит или в асоциация с тенантит, като включения в галенит в близост до контакта му с халкопирит (Сн. В). Цветът на двата минерала е светлосив и в отразена светлина те почти не се отличават, но при наблюдение в сканиращ електронен микроскоп (врезката на Сн. В) лесно могат да бъдат разграничени. Микросондовите анализи показват съдържания на Ag около 12 тегл % и фазата може да бъде номинирана като сребърна разновидност на тетраедрита, известна като фрайбергит (съгласно Мозгова и Цепин, 1983, Чвилева и др. 1988). Съдържанието на цинк в някои от анализиранияте зърна достига до 6 тегл. % и те могат да бъдат означени като Zn фрайбергит (табл. 1, No 4, и 5).

**Ag-съдържащ Zn тенантит** е установен като малки овални зърна с размери до 10–30 μm около контакта между сфалерит и галенит или в асоциация с халкоцит. Отсъствието на антимон в него го определя като краен член в редицата тенантит-тетраедрит, а повишеното количество цинк (до 10.61 тегл. %), го номинира като цинкова разновидност на тенантита. Съдържанието на сребро в него не е високо (до 0.27 тегл. %), но е постоянно в рамките на изследваните зърна (табл. 1, No 6, 7).

**Сервелейтът (?)** е един изключително рядък сребърен минерал установен за пръв път в изоставения рудник Бамбола, (известен в миналото като телурово находище Моктецума), щата Сонора, Мексико (Criddle et all. 1989) като тънък кант около акантит в хесит, в асоциация със самородно сребро, бенлеонардит, пирит и сфалерит. Минералът представлява телуров аналог на агвиларита. Подобен на сервелейт минерал е установен от Helmu (1999) в докамбрийското вулканогенно, богато на сребро

Zn-Cu-Pb находище Ум Замуки (Източна пустиня, Египет). Тук са отбелязани две разновидности на минерала – едната богата на мед (Cu до 6 тегл. %), а другата съдържаща Cu < 0.25 тегл. %.

Находки на подобни минерали са описвани като “ненаименован минерал” от Гаджева (1983, 1985) в находище Шадийца (Неделинско рудно поле, Централни Родопи). По-късно Бонев и Нейков (1990) и Бонев (1991) описват в Рв-

Таблица 1. Микросондови анализи на Ag и Ag-съдържащи фази

No	Проба No	mpr. an. No	Минерална фаза	Елемент, съдържание [тегл. %]								Формула	
				Ag	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Te	S		Σ
<b>Находище Еньовче</b>													
1	9	4	acnt	82.89	-	-	-	-	-	-	16.72	99.61	$Ag_{1.79}S_{1.21}$
2	9	5	acnt	84.02	1.77	-	-	-	-	-	14.66	100.45	$(Ag_{1.85}Cu_{0.07})_{1.92}S_{1.08}$
3	9	7	acnt	84.76	1.29	-	0.24	-	-	-	12.78	99.07	$(Ag_{1.95}Cu_{0.05}Fe_{0.01})_{2.01}S_{0.99}$
4	13	14	Zn frbg	17.96	27.05	4.59	-	-	25.44	-	24.55	99.59	$(Cu_{7.55}Ag_{2.94}Zn_{1.24})_{11.73}Sb_{3.70}S_{13.57}$
5	18	25	Zn frbg	12.01	27.66	6.11	0.14	1.24	28.95	-	23.61	99.72	$(Cu_{7.73}Ag_{1.97}Zn_{1.65}Fe_{0.04})_{11.39}Sb_{4.22}As_{0.29}S_{13.08}$
6	12	8	Ag-bear. Zn ten	0.27	40.91	9.54	1.31	16.94	1.38	-	29.12	99.47	$(Cu_{9.52}Ag_{0.04}Zn_{2.16}Fe_{0.35})_{12.07}As_{3.34}Sb_{0.17}S_{13.43}$
7	6	24	Ag-bear. Zn ten	0.15	41.95	10.61	0.93	17.93	-	-	28.40	99.97	$(Cu_{9.74}Ag_{0.02}Zn_{2.39}Fe_{0.25})_{12.40}As_{3.53}S_{13.07}$
8	13	10	cerv(?)	58.15	12.51	1.55	-	-	-	17.85	9.71	99.77	$(Ag_{2.69}Cu_{0.98}Zn_{0.12})_{3.79}(Te_{0.70}S_{0.30})_{1.00}S_{1.21}$
9	13	11	cerv(?)	59.70	10.52	0.42	-	-	-	21.15	8.45	100.24	$(Ag_{2.87}Cu_{0.86}Zn_{0.03})_{3.76}(Te_{0.86}S_{0.14})_{1.00}S_{1.23}$
10	13	12	min. A	30.16	24.03	3.71	-	-	11.63	8.96	20.32	98.81	$(Cu_{1.75}Ag_{1.29}Zn_{0.26})_{3.30}(Sb_{0.44}Te_{0.33})_{0.77}S_{2.93}$
<b>Находище Пчелояд</b>													
11	30	36	prc	60.94	12.96	-	2.80	5.45	-	-	17.46	99.61	$(Ag_{11.41}Cu_{4.12}Fe_{1.01})_{16.54}As_{1.47}S_{11.00}$
12	30	35	Te-bear. prc	59.75	12.72	-	1.77	6.16	0.74	1.16	17.18	99.48	$(Ag_{11.32}Cu_{4.09}Fe_{0.65})_{16.06}(As_{1.68}Sb_{0.13})_{1.81}S_{10.95}Te_{0.18}S_{11.13}$
13	25	19	(Ag,Te) Zn tetr	0.26	37.04	5.51	0.38	3.25	27.63	0.30	25.29	99.66	$(Cu_{9.73}Ag_{0.04}Zn_{1.41}Fe_{0.11})_{11.29}Sb_{3.78}As_{0.72}S_{13.16}Te_{0.04}S_{13.20}$
14	25	21	(Ag) Zn ten-tetr	0.55	40.83	8.81	0.39	12.84	9.01	-	27.43	99.86	$(Cu_{9.86}Ag_{0.08}Zn_{2.07}Fe_{0.11})_{12.12}As_{2.63}Sb_{1.14}S_{13.12}$
15	26	28	Ag Zn ten-tetr	7.13	35.55	9.73	0.40	5.48	15.99	-	25.83	100.11	$(Cu_{9.05}Ag_{1.07}Zn_{2.40}Fe_{0.11})_{12.63}Sb_{2.13}As_{1.17}S_{13.04}$
16	26	29	Ag Zn tetr	7.79	37.03	6.48	0.44	4.32	18.90	-	24.37	99.33	$(Cu_{9.74}Ag_{1.21}Zn_{1.66}Fe_{0.13})_{12.73}Sb_{2.60}As_{0.96}S_{12.71}$
<b>Находище Чала</b>													
17	32	32	(Te) acnt	88.69	-	-	-	-	-	1.55	9.41	99.65	$Ag_{2.19}(S_{0.78}Te_{0.03})_{0.81}$
18	31	22	(Ag) enrg	1.55	46.14	-	2.15	16.26	-	-	33.11	99.21	$(Cu_{2.86}Ag_{0.06}Fe_{0.15})_{3.07}As_{0.86}S_{4.07}$
19	31	23	(Ag) enrg	0.68	48.08	-	1.61	17.54	-	-	32.66	100.57	$(Cu_{2.96}Ag_{0.02}Fe_{0.11})_{3.09}As_{0.92}S_{3.99}$
20	32	31	(Ag) enrg	1.25	46.53	-	1.62	16.84	-	-	32.92	99.16	$(Cu_{2.89}Ag_{0.03}Fe_{0.11})_{3.05}As_{0.89}S_{4.06}$
21	34	34	(Ag) enrg	0.32	46.41	-	2.23	17.26	-	-	32.93	99.15	$(Cu_{2.88}Ag_{0.01}Fe_{0.16})_{3.05}As_{0.91}S_{4.05}$
22	32	30	Ag cov(?)	10.85	55.86	-	0.77	2.08	-	-	29.99	99.55	смес
23	34	33	2500 μm <sup>2</sup>	9.86	48.57	0.20	5.60	5.24	-	-	31.27	100.74	смес

Съкращения: **Ag-bear.**=(Ag) – Ag-съдържащ; **Te-bear.**=(Te) – Te-съдържащ; **ten** – тенантит; **acnt** – акантит; **frbg** – фрайбергит; **cerv** – сервелейт; **min. A** – минерал А (формулата е изчислена като скинерит); **prc** – пирсеит; **ten-tetr** – тенантит-тетраедрит; **enrg** – енаргит; **cov** – ковелин; **mpr. an.** – микросондов анализ

Zn находище Ардино минерал с твърде сходен състав до този отбелязан от Гаджева (1985).  $Ag_4TeS$  фаза е диагностицирана от Маринова и Кольковски (1994) в находище Белевско (Давидковско рудно поле, Централни Родопи). Във всички тези находки съдържанието на мед варира в широки граници – от 3.3 тегл. % (Гаджева, 1985) до 18.17 тегл. % (Маринова и Кольковски, 1994). Анализът на публикуваните данни показва, че тези вариации в съдържанието на мед се дължат на възможността за замест-

ване на позиции на среброто от медта в кристалната решетка на минерала.

Като правило описваните минерални находки имат твърде малки размери и точната им диагностика се затруднява от възможното протичане на фотокорозионни ефекти. Сервелейтът (?) в находище Еньовче за пръв път е описан от Добрев (Dobrev, 2001). Той е развит в централната част на голям галенинов агрегат (Сн. С) под формата на

неправилни зърна. В отразена светлина минералът е сив със слаб зеленикав оттенък. Отражението му е относително високо, но с около 3 – 5% по-ниско от това на галенита. Наблюдаваните зърна са изотропни. С два количествени анализа (табл. 1, № 8 и 9) се установяват състави, които са близки до този на сервелеита и позволяват да се изчислят кристалохимични формули от вида:  $(Ag_{2.69}Cu_{0.98}Zn_{0.12})_{3.79}(Te_{0.70}S_{0.30})_{1.00}S_{1.21}$  и  $(Ag_{2.87}Cu_{0.86}Zn_{0.03})_{3.76}(Te_{0.86}S_{0.14})_{1.00}S_{1.23}$

**Минерал А** е наблюдаван като тънък кант с дебелина няколко микрона около сервелеит (?) (Сн. С и D). В отразена светлина е сив, но по-тъмен в сравнение със сервелеита (?) и отражението му е чувствително по-ниско от това на сервелеита и галенита (приблизително около 30%). Малките размери на минерала не позволяват наблюдението на отчетливо изразени анизотропни ефекти. Микросондовите анализи (табл 1, № 10) показват състав близък до голдфилдит и фрайбергит, но кристалохимичните разчети водят до формула подобна на тази на скинерита (Karup-Moller and Makovicky, 1974) с известен дефицит в катионната част и високо съдържание на сребро  $(Cu_{1.75}Ag_{1.29}Zn_{0.26})_{3.30}(Sb_{0.44}Te_{0.33})_{0.77}S_{2.93}$ . Възможно е изследваната фаза да е с междинен състав между голдфилдит, скинерит и пираргирит или да е механична смес от трите минерала, което трудно може да се установи при използваните увеличения. Встрани от контура, маркиран от минерала се наблюдава още едно минерално зърно с удължена форма и оптични свойства близки до тези на “минерал А” и сервелеита (?). Микросондовите анализи показват съдържания на Ag, Te, Cu и Sb, но малките размери на анализирания зърно не позволяват по-точна диагностика. Възможно е то да представлява много фини прораствания между “минерал А” и сервелеит (?).

От проведените изследвания може да се направи извода, че най-разпространените носители на сребро в находище Еньовче са минералите от редицата тенантит-тетраедрит. Те се характеризират с широка гама от елементи примеси като освен сребро, в тях често присъстват Zn и Te.

#### Находище Пчелояд

Образците от находището са от рудни зони 2 и 14 (хор. 490) и галерия № 56.

**Пирсеитът** е установен в асоциация с халкопирит и пирит. Той оформя неправилни включения в халкопирит покрай контактите му с пирит (Сн. Е). Цветът му в отразена светлина е светлосив, но поради малките размери на зърната (20–30 μm) типичните за минерала анизотропни ефекти не са ясно изразени. Микросондовите анализи показват повишени съдържания на Te и Sb в някои зърна (табл. 1, № 11 и 12), които са характерни примеси за минералите от пирсеит-полибазитовата група. Кристалохимичната формула на пирсеита с повишено съдържание на Te е:

$(Ag_{11.32}Cu_{4.09}Fe_{0.65})_{16.06}(As_{1.68}Sb_{0.13})_{1.81}(S_{10.95}Te_{0.18})_{11.13}$   
и фазата е номинирана като *Te-съдържащ пирсеит*.

**Ag-съдържащ тенантит-тетраедрит** е относително често срещан в асоциация с галенит и сфалерит. Наблюдаваните находки оформят тънки жилки сред сфалерит, неправилни изометрични или слабо заоблени зърна около контакта между сфалерит и пирит или халкопирит. По-рядко фазите асоциират с вторичен ковелин, развит по халкопирит или заедно с халкопирит образуват тънки жилки пресичащи сфалерит. Някои зърна често достигат 200–300 μm или дори 2 – 3 mm. Анализите показват повишени количества на сребро в изследваните членове от редицата. Химическият състав на някои от тях също така се отличава с повишени съдържания на Zn и присъствие на Te (табл. 1, № 13 – 16).

Съдържанието на сребро в тях достига до 7–8 тегл. %, но не е достатъчно да ги номинира като фрайбергит (по Чвилева и др., 1988). В случаите когато Sb доминира над As фазите са представени от членове по-близки до тетраедрита и са означени като *Ag-Zn тетраедрит*. Кристалохимичните им формули са показани в Табл. 1.

#### Находище Чала

Изследвани са ограничен брой образци от рудна зона 5, хор. 474 на находището. В тях са установени Te-акантит, Ag-съдържащ енаргит и Ag-съдържащ ковелин.

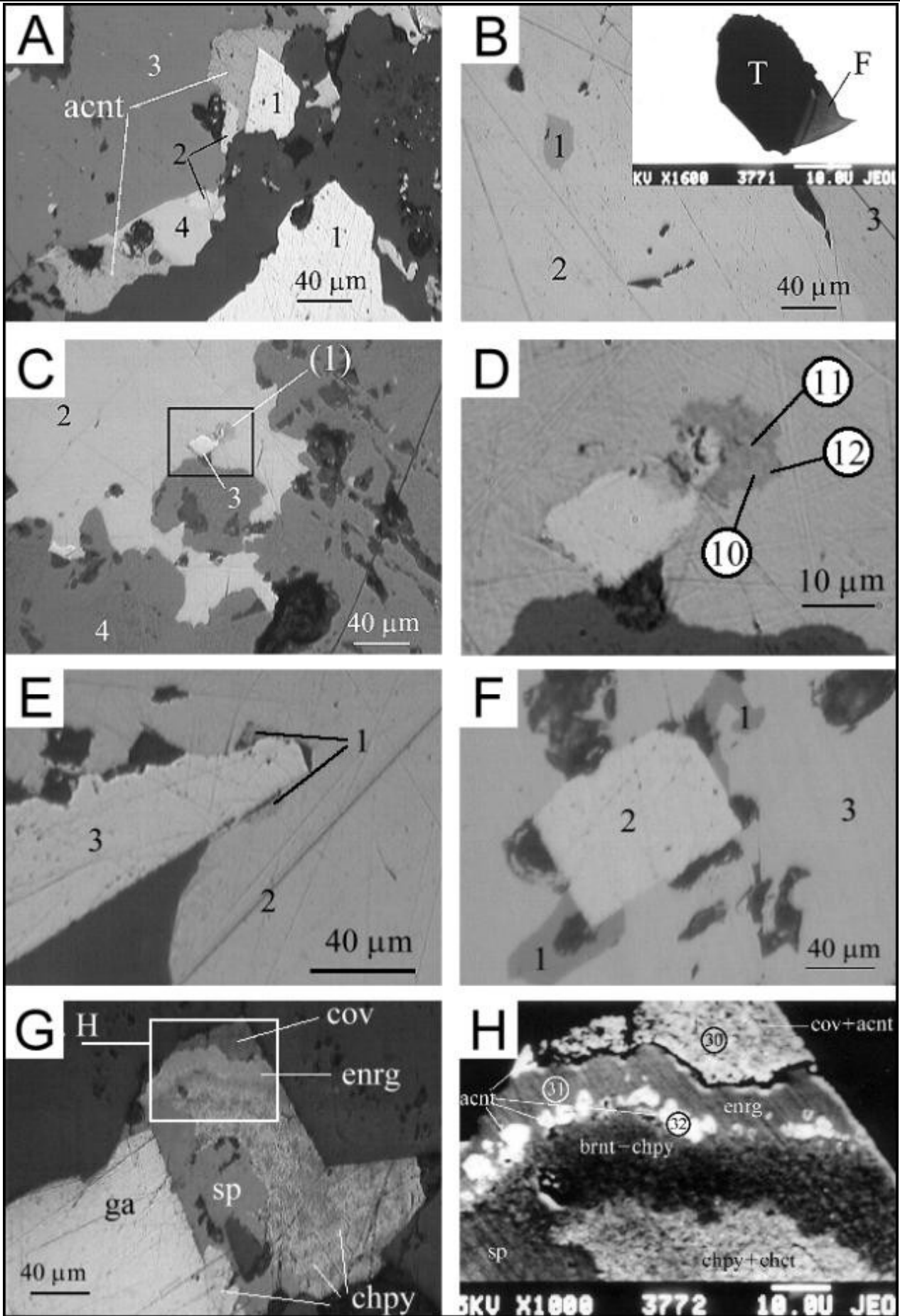
**Te-акантит** е установен като дребни изометрични зърна на контакта на борнит и Ag-енаргит. Цветът му в отразена светлина е светлосив и в отразена светлина наблюдаваните зърна трудно се разграничават от околните минерали. Изследването със сканиращ електронен микроскоп позволява отчетливото им разграничаване, а микросондовите анализи ги определят като *Te-съдържащ акантит* – Te = 1.55 тегл. %, (табл. 1, № 17, Сн. H).

**Ag-съдържащ енаргит**. Включения от минерала са наблюдавани сред халкопиритови агрегати (Сн. F), често в асоциация с идиоморфен пирит. Те са с квадратни прерези, удължени или с неправилна форма и размери 40–100 μm. В някои случаи образуват кант от фини зърна върху кородиран кварц на контакта му с халкопирит. Удължени енаргит-галенитови агрегати (около 130 μm по дългата ос) или единични удължени енаргитови зърна (70 μm по дългата ос) в галенит също се наблюдават. Фини прораствания с други сулфида са много характерни за енаргита от находището (Сн. G). Разграничаването на енаргита от лузонита (с когото са изохимични) в случая е извършено на базата на различията в оптичните характеристики на двата минерала. Съдържанието на Ag в изследваните фази варира от 0.32 до 1.55 тегл.% и те могат да бъдат означени като *Ag-съдържащ енаргит* (Табл. 1, № 18-21).

**Ag-съдържащ ковелин** е развит в асоциация с борнит и халкоцит върху първоначално образувани халкопирит и тенантит. Той се характеризира с нехомогенна структура и съдържа многобройни участъци със светлосив цвят. Участъците отчетливо изпъкват при наблюдение в сканиращ електронен микроскоп в режим COMPO (Сн. H). Те вероятно са резултат от фино прорастване между ковелин и Te-съдържащ акантит, което е причината за

повишеното съдържание на сребро в тях (над 10 тегл. %) регистрирано в анализите (Табл 1, № 22).

По-високото съдържание на сребро в наблюдаваната асоциация от вторични медни минерали се потвърждава от количествени микросондови анализи покриващи площи от около 2 500  $\mu\text{m}^2$  в централната част на агрегата и установяващи около 10 тегл. % Ag (Табл. 1, № 23). Отделните минерални фази в него не могат да се разграничат, поради твърде интимното им прорастване. Анализите насочват вниманието към асоциацията включваща минерали на медта, като възможен носител на част от среброто в находището.



- Сн. А. находище Еньовче. Акантит (acnt) развит около контакта на сулфидни минерали. (пирит – 1, галенит – 2, сфалерит – 3, тъмносиво – нерудни минерали) – *Отр. св. N II*.
- Сн. В. находище Еньовче. Включения от тенантит и фрайбергит (1) в галенит (2) около контакт с халкопирит (3). Тенантитът и фрайбергитът почти не се различават в отразена светлина. В десния горен ъгъл е показан фрагмент от Сн. В заснет в СЕМ (изображение в обратно отразени електрони, режим *COMPO*). Тенантит – (Т), фрайбергит – (F).
- Сн. С. находище Еньовче. Агрегат изграден от сервелеит(?) и минерал "А" (в квадрата) около контакт между галенит (2) и пирит (3), (4) – сфалерит, тъмносиво – нерудни минерали. – *Отр. св. N II*.
- Сн. D. Фрагмент от Сн. С. Цифрите в кръгчетата показват мястото и номера на микросондовите анализи.
- Сн. Е. находище Пчелояд. Пирсеит (1) около контакта между халкопирит (2) и пирит (3). – *Отр. св. N II*.
- Сн. F. находище Чала. Ag-съдържащ енаргит (1) до идиоморфен пиритов кристал (2) сред халкопирит (3). – *Отр. св. N II*.
- Сн. G. находище Чала. Сфалерит-халкопирит-енаргитов агрегат (sp, chru, enrg) на контакта между галенит (ga) с кварц. Вторичните медни минерали се различават отчетливо (ковелин – cov, халкозин – chct, борнит – brnt). – *Отр. св. N II*.
- Сн. H. Фрагмент от Сн. G. Ковелин-енаргит-халкопирит-борнит-халкозин-сфалеритов агрегат с акантит. Цифрите в кръгчетата показват мястото и номера на микросондовия анализ. – Обратно отразени електрони, режим *COMPO*.

## ИЗВОДИ

Резултатите от проведеното изследване показват, че галенитът в трите находища, често асоциира с минерални микровключения от сребърни и сребро-съдържащи минерали като акантит, фрайбергит, Ag-съдържащ Zn тенантит, сервелеит (?) (находище Еньовче), пирсеит, Те-съдържащ пирсеит, Ag – тенантит-тетраедрит (находище Пчелояд), Те-акантит, Ag-съдържащ енаргит, Ag-съдържащ ковелин (находище Чала). С ICP анализи на мономинерални галенитови проби се установява сребро в широки граници (от следи до 138 ppm), но в повечето случаи изследваният галенит най-вероятно съдържа микровключения от сребро-съдържащи фази. Тези микровключения не могат да бъдат отделени в процеса на подготовката на мономинералните проби, поради което не е възможно да се направи оценка на съотношението между изоморфно включеното в галенита сребро и това, присъстващо под формата на собствени минерали.

Образците от метасоматичните рудни тела в находище Еньовче съдържат по-голям набор от различни сребърни и сребро-съдържащи минерали в сравнение с тези от жилната част на находището. Това може да бъде обяснено с преразпределение на елементите при развитието на процеси на ремобилизация по време на метасоматизма.

Най-често установяваните сребросъдържащи фази в находище Пчелояд представляват междинни членове в редицата тенантит-тетраедрит, развити около контактите между галенит и халкопирит. Следва да бъде отбелязано, че в повечето случаи фазите по състав са по-близо до тетраедритовия краен член на редицата, като в тези случаи и съдържанието на сребро в тях е забележимо по-високо.

## ЛИТЕРАТУРА

- Богданов, Б. 1959. Някои закономерности в пространственото разпределение на оловно-цинковите месторождения от Неделинския район. – *Годишник на Минно-геоложкия институт*, 5, 2, 137-183
- Бонев, И., Нейков, Х. 1990. Минерали на среброто, бисмута и телура от полиметалното находище Ардино. – *Геохимия, минералогия и петрология*, 26, 3-19.
- Бонев, И. 1991. Минералогия и геохимия на полиметалното находище Ардино. – *Геохимия, минералогия и петрология*, 27, 25-62.
- Бресковска, В. В., Мозгова, Н. Н., Бортников, Н. С., Цепин, А. И. 1984. Особенности химического состава блеклых руд свинцово-цинковых месторождений Родоп, Болгария. – *Известия АН СССР, серия геология*, 1, 78-84.
- Бресковска, В., Гергелчев, В. 1988. Звездел-Пчелоядско рудно поле. – В: *Оловно-цинковите находища в България, С., Техника*, 142-147.
- Гаджева, Т. И. 1983. Телуриды из месторождения Шадийца, Централные Родопы. – *Доклады БАН*, 36, 2, 245-247.
- Гаджева, Т. И. 1985. Минерал (Ag, Cu)<sub>4</sub>TeS из месторождения Шадийца, Ц. Родопы. – *Доклады БАН*, 38, 2, 211-213.
- Геоложка карта на Н. Р. България в М 1:500000. 1989. – Чешитев, Г., Кънчев, И. (Ред.), София, *Комитет по Геология*.
- Кольковски, Б., Манев, Д. 1988. Маданско рудно поле. – В: *Оловно-цинковите находища в България, С., Техника*, 37-64.
- Манева, Б. 1988. Спахиевско рудно поле. – В: *Оловно-цинковите находища в България, С., Техника*, 147-160.
- Маринова, И., Кольковски, Б. 1994. Нови данни за последователността на хипогенното минерало-образуване и минералогията на Давидковското рудно поле, Централни Родопи. – *Годишник на СУ „Св. Климент Охридски”, 1- Геология*, 84, 301-343.
- Мозгова, Н. Н., Цепин, А. И. 1983. Блеклые руды (особенности химического состава и свойства). – *Москва, Наука*, 280.
- Чвилёва, Т. Н., Безсмертная, М. С., Спиридонов, Е. М., Агроскин, А. С., Папаян, Г. В., Виноградова, Р. А., Лебедева, С. И., Завьялов, Е. Н., Филимонова, А. А., Петров, В. К., Раутиан, Л. П., Свешникова, О. Л. 1988. Справочник – определитель рудных минералов в отраженном свете. – *Москва, Недра*, 504.
- Criddle, A. J., Chisholm, J. E., Stanley, C. J. 1989. Cerveleite, Ag<sub>4</sub>TeS, a new mineral from the Bambolla mine, Mexico, and a description of a photo-chemical reaction involving cervelleite, acanthite, and hessite. – *European Journal of Mineralogy*, 1, 371-380.
- Dobrev, S. 2001. Silver-bearing minerals from Madan base metal deposits, Bulgaria. – *ABCD-GEODE 2001 Workshop*,

- Vata Bai, Romania, 8-12 June, 2001, Abstracts, Bucharest, 2001, 52-53.
- Helmy, H. M. 1999. The UM Samiuki volcanogenic Zn-Cu-Pb-Ag deposit, Eastern Desert, Egypt: a possible new occurrence of cervelleite.– *Canadian Mineralogist*, 37, 1, 143-158.
- Ivanov, Z., Kolkovski, B., Dimov, D., Sarov, S., Dobrev, S. 2000. Structure, Alpine evolution and mineralizations of the Central Rhodopes Area (South Bulgaria).– *ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria, Guidebook to exc. B*, Sofia, 50.
- Karup-Moller, S., Makovicky, E. 1974. Skinnerite  $Cu_3SbS_3$ , a new sulfosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland.– *American Mineralogist*, 59, 889-895.
- Metallogenic Map of Bulgaria in scale 1:1000000. 1989.– Dokov, R., Vassileff, L. (Eds). Sofia, CIPP map-making.

Препоръчана за публикуване от  
катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми" на ГПФ



# SILVER AND SILVER-BEARING PHASES FROM CHALA AND PCHELOIAD DEPOSITS (EASTERN RHODOPES) AND ENIOVCHE DEPOSIT (CENTRAL RHODOPES)

Sergey Dobrev<sup>1</sup>, Strashimir Strashimirov<sup>1</sup>, Margarita Vassileva<sup>1</sup>, Haralampi Dragiev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" Sofia, 1700, Bulgaria, e-mail: sergey@staff.mgu.bg; sbs@staff.mgu.bg

<sup>2</sup> GORUBSO – Kardjali Plc, 83 Republikanska str., Kardjali, 6600, Bulgaria; e-mail: gorubso@kj.bia-bg.com

## ABSTRACT

Samples from Pb-Zn mineralisations in the three deposits are studied to establish the form of silver and other trace elements in them. Ag and Ag-bearing minerals such as acanthite, Te-acanthite, freibergite, Zn-freibergite, Ag-Zn-tennantite, pearceite, Te-pearceite, cervelleite (?) and mineral phase with composition  $(\text{Cu}_{1.75}\text{Ag}_{1.25}\text{Zn}_{0.26})_{3.30}(\text{Sb}_{0.44}\text{Te}_{0.33})_{0.77}\text{S}_{2.93}$  nominated as "mineral A" are found. Ag is established as well in isomorphic form in galena and also in secondary copper minerals (probably as fine admixture of acanthite). New for the deposits are pearceite  $[(\text{Ag}_{11.41}\text{Cu}_{4.12}\text{Fe}_{1.01})_{16.54}\text{As}_{1.47}\text{S}_{11.00}]$  and Te-pearceite  $[(\text{Ag}_{11.32}\text{Cu}_{4.09}\text{Fe}_{0.65})_{16.06}(\text{As}_{1.68}\text{Sb}_{0.13})_{1.81}(\text{S}_{10.95}\text{Te}_{0.18})_{11.13}]$ . Final diagnostics of cervelleite(?) and "mineral A" needs additional studies.

Key words: Pb-Zn deposits, trace elements, Ag and Ag-bearing minerals,

## INTRODUCTION

Object of this study is the form of occurrence of silver in economic parageneses in the three deposits. The problem of Ag distribution in lead-zinc ores in the Rhodope deposits is discussed in several papers published until now (Breskovska et al., 1984; Kolkovski and Manev, 1988; Bonev and Neykov, 1990; etc.), but not many data are available for the deposits included in the present study. This problem is important not only for clarifying the geochemical development of ore-bearing systems, but also from practical point of view, due to its impact on the optimisation of mineral dressing processes and extracting silver from ores as additional economic component.

## MATERIALS AND METHODS

The study is based on 35 ore samples located as follows: Eniovche (20), Pcheloiad (10) and Chala (5). 40 polished sections were prepared from the samples and were studied by through NU-2 and Amplival pol-U microscope at magnifications x 64 and up to 900. Photos were taken by digital Panasonic CCD colour camera model GP KR22, and images were processed through software Matrox Rainbow Runner Studio, iPhoto Express, Photoshop 5.0. Electron microprobe analyses were done by means of JEOL JSM 35 CF (Tracor Northern TH 2000) with EDEX system using JEOL standards in the laboratory of EUROTEST Plc., Sofia.

## GEOLOGICAL SETTING

Eniovche deposit is a typical representative of Pb-Zn deposits, related to the Central Rhodope Dome (Ivanov et al., 2000). Due to its setting far from other deposits, it has been described as a separate one, not related to any ore field. In

some publications Eniovche deposit is considered as a part of Nedelino ore field (Bogdanov, 1959, etc.). The ore bodies are steep veins with orientation WNW, cross-cutting metamorphic rocks (Fig. 1). There are also metasomatic replacement ore bodies in distal skarns, formed in marble layers.

Pcheloiad and Chala deposits belong to Zvezdel-Pcheloiad and Spahievo ore fields, respectively. Both fields are situated in the Eastern Rhodope Paleogene depression (Fig. 1) and are related to Paleogene volcano-plutonic centres. The ore bodies represent veins with subequatorial direction and fill radial faults (Breskovska and Gergelchev, 1988; Maneva, 1988; etc.). The host rocks of the Pb-Zn mineralisation belong to the Paleogene volcano-sedimentary complex.

## MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF SILVER AND SILVER-BEARING PHASES

### Eniovche deposit

Samples from Eniovche deposit are from vein type mineralisation (level 200) and also from metasomatic replacement ore bodies (levels 550-600). Silver and silver-bearing phases are better developed in metasomatic replacement ores from the eastern flank of the deposit.

**Acanthite.** In the present study, compositions within the system Ag – S are nominated as acanthite. No measurements are available for the temperature conditions for the association in which these compositions are found and it is difficult to strictly confirm whether the phase observed was argentite or acanthite because both minerals are isochemical. The suggestion for primary formation of argentite is based on the presence of chalcopyrite, sphalerite and other sulphides usually formed above 200° C, as well on the minor distribution of alteration processes affecting these minerals. The stability of argentite is above 192° and phases observed in polished

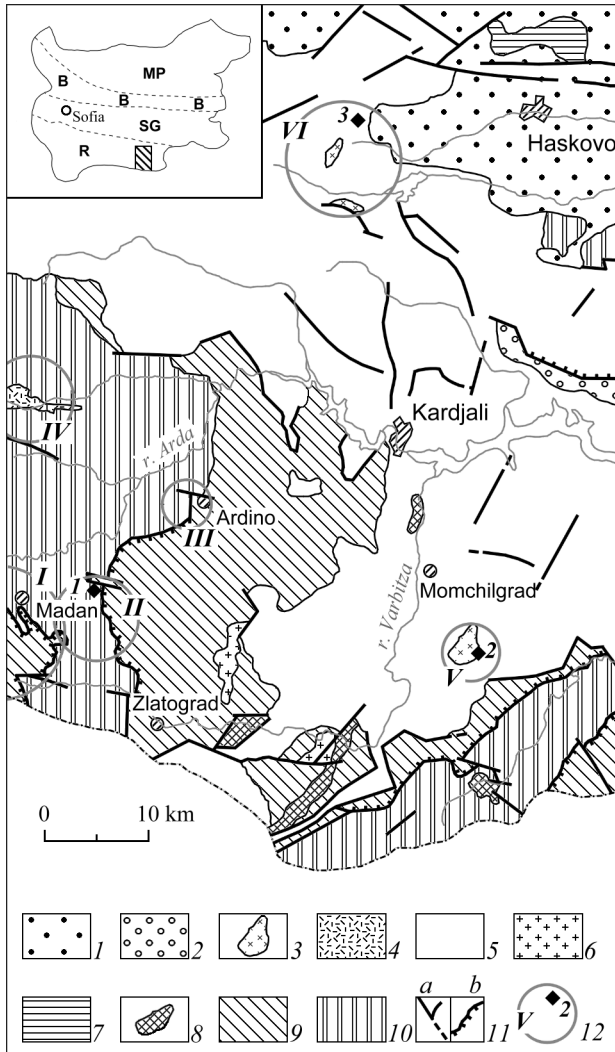


Figure 1. Schematic geological map, showing location of studied deposits (after GEOLOGICAL MAP OF P.R. BULGARIA, 1989; METALLOGENIC MAP OF BULGARIA, 1989).

Abbreviations on inset map: MP – Moesian Plate; B – Balkanides; SG – Srednogorie Zone; R – Rhodopes.

1. Neogene terrigenous sediments; 2. Paleogene molasse; 3. hypabyssal intrusive rock; 4. subvolcanic rhyolite bodies; 5. Eocene-Oligocene sedimentary, volcano-sedimentary and volcanic rocks (Eastern Rhodope depression); 6. Upper Cretaceous granitoids; 7. Triassic sandstone, schist, marble; 8. serpentinite; 9. Rhodopian Supergroup (schist, gneiss, marble, amphibolite, etc.); 10. Prarhodopian Supergroup (gneiss, gneiss-schist, amphibolite, migmatite, etc.); 11. faults (a), thrust and nappe (b); 12. base-metal ore fields and deposits studied: **I** – Madan ore field, **II** – Nedelino ore field (**1-Eniovche deposit**), **III** – Ardino ore field, **IV** – Davidkovo ore field, **V** – Zvezdel-Pcheloiad ore field (**2-Pcheloiad deposit**), **VI** – Spahievo ore field (**3-Chala deposit**).

sections should be acanthite. Acanthite grains are found among chalcopryrite as well expressed rims ( $20 \times 100 \pm 200 \mu\text{m}$ ), build up of single grains and located along the contacts between chalcopryrite, ankerite and Mn-calcite (Plate A), or as larger grains ( $50\text{--}200 \mu\text{m}$ ) in chalcopryrite near the contact with pyrite. Microprobe analyses established minor presence of

Cuand Fe (Table 1, No 1, 2, 3), which is probably due to the influence of the chalcopryrite matrix.

A fine isometric aggregate containing Ag, Te, Cu, S  $\pm$  Sb ( $10 \times 15 \mu\text{m}$ ) is observed in galena near the contact with pyrite. It is composed of three or four different phases with minor size and closely integrated which do not allow their precise determination. The high Ag content in the aggregate additionally complicates their determination, because of possible photocorrosional effects expected.

**Freibergite** is observed as fine isometric inclusions in galena, or as grains in association with tennantite, close to contact of galena with chalcopryrite (Plate B) The colour of both minerals is light grey and in reflected light they are hardly distinguished, but through SEM the difference is well visible (inset on Plate B). Microprobe analyses determine Ag content about 12 wt % and the phase could be nominated as Ag variety of tetrahedrite, known as freibergite (according to Mozgova and Tzeplin, 1983, Chvileva et al. 1988). Zn content in some of the analysed grains is up to 6 wt. % and they could be nominated as *Zn freibergite*. (Table 1, No 4, and 5).

**Ag-bearing Zn tennantite** is found as fine oval grains up to  $10\text{--}30 \mu\text{m}$  along the contacts between sphalerite and galena or in association with chalcocite. The absence of Sb determines it as end-member in tennantite-tetrahedrite row and increasing content of Zn (up to 10.61 wt. %) nominates it as Zn variety of tennantite. Silver content is not high (to 0.27 wt. %), but remains constant within the grains (Table 1, No 6, 7).

**Cervelleite (?)** is an extremely rare Ag mineral found for the first time in abandoned Bambolla Mine (previously known as Moctezuma tellurium deposit), Sonora, Mexico (Criddle et al. 1989) as thin rim around acanthite and hessite in association with native silver, benleonardite, pyrite and sphalerite. The mineral is tellurium analogue of aguilarite. Cervelleite-like mineral was described by Helmy (1999) in Precambrian Ag-rich volcanogenic Zn-Cu-Pb deposit Um Samiuki (Eastern Desert, Egypt). Two varieties of the described mineral are discussed in this deposit – a Cu-rich one (Cu up to 6 wt. %) and the other containing  $<0.25$  wt. % copper.

Findings of similar minerals were described as “unnamed mineral” by Gadjeva (1983, 1985) in Shadiitza (Nedelino ore field, Central Rhodopes). Later Bonev and Neykov (1990) and Bonev (1991) described a mineral with very similar composition to that mentioned by Gadjeva (1985) in the Pb-Zn Ardino deposit.  $\text{Ag}_4\text{TeS}$  phase is found by Marinova and Kolkovski (1994) in Belevsko deposit (Davidkovo ore field, Central Rhodopes). In all these findings there is also a very broad range of copper content from 3.3 wt. % (Gadjeva, 1985) up to 18.17 wt. % (Marinova and Kolkovski, 1994). Analysis of the available data shows that variations of copper content in this phase is due to the possibility of replacement position of silver by copper. As a rule, the described grains are very fine and photocorrosional effects additionally cause difficulties for precise diagnostics of the phases found.

Cervelleite (?) in Eniovche deposit was first reported by Dobrev (2001). It is developed in the central part of a large

Table 1. Microprobe analyses of Ag and Ag-bearing phases

No	Sample No	mpr. an. No	Mineral phase	Element content [wt. %]									Formula
				Ag	Cu	Zn	Fe	As	Sb	Te	S	Σ	

#### Eniovche deposit

1	9	4	acnt	82.89	-	-	-	-	-	-	16.72	99.61	Ag <sub>1.79</sub> S <sub>1.21</sub>
2	9	5	acnt	84.02	1.77	-	-	-	-	-	14.66	100.45	(Ag <sub>1.85</sub> Cu <sub>0.07</sub> ) <sub>1.92</sub> S <sub>1.08</sub>
3	9	7	acnt	84.76	1.29	-	0.24	-	-	-	12.78	99.07	(Ag <sub>1.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> Fe <sub>0.01</sub> ) <sub>2.01</sub> S <sub>0.99</sub>
4	13	14	Zn frbg	17.96	27.05	4.59	-	-	25.44	-	24.55	99.59	(Cu <sub>7.55</sub> Ag <sub>2.94</sub> Zn <sub>1.24</sub> ) <sub>11.73</sub> Sb <sub>3.70</sub> S <sub>13.57</sub>
5	18	25	Zn frbg	12.01	27.66	6.11	0.14	1.24	28.95	-	23.61	99.72	(Cu <sub>7.73</sub> Ag <sub>1.97</sub> Zn <sub>1.65</sub> Fe <sub>0.04</sub> ) <sub>11.39</sub> (Sb <sub>4.22</sub> As <sub>0.29</sub> ) <sub>4.51</sub> S <sub>13.08</sub>
6	12	8	Ag-bear. Zn ten	0.27	40.91	9.54	1.31	16.94	1.38	-	29.12	99.47	(Cu <sub>9.52</sub> Ag <sub>0.04</sub> Zn <sub>2.16</sub> Fe <sub>0.35</sub> ) <sub>12.07</sub> (As <sub>3.34</sub> Sb <sub>0.17</sub> ) <sub>3.51</sub> S <sub>13.43</sub>
7	6	24	Ag-bear. Zn ten	0.15	41.95	10.61	0.93	17.93	-	-	28.40	99.97	(Cu <sub>9.74</sub> Ag <sub>0.02</sub> Zn <sub>2.39</sub> Fe <sub>0.25</sub> ) <sub>12.40</sub> As <sub>3.53</sub> S <sub>13.07</sub>
8	13	10	cerv(?)	58.15	12.51	1.55	-	-	-	17.85	9.71	99.77	(Ag <sub>2.69</sub> Cu <sub>0.98</sub> Zn <sub>0.12</sub> ) <sub>3.79</sub> (Te <sub>0.70</sub> S <sub>0.30</sub> ) <sub>1.00</sub> S <sub>1.21</sub>
9	13	11	cerv(?)	59.70	10.52	0.42	-	-	-	21.15	8.45	100.24	(Ag <sub>2.87</sub> Cu <sub>0.86</sub> Zn <sub>0.03</sub> ) <sub>3.76</sub> (Te <sub>0.86</sub> S <sub>0.14</sub> ) <sub>1.00</sub> S <sub>1.23</sub>
10	13	12	min. A	30.16	24.03	3.71	-	-	11.63	8.96	20.32	98.81	(Cu <sub>1.75</sub> Ag <sub>1.29</sub> Zn <sub>0.26</sub> ) <sub>3.30</sub> (Sb <sub>0.44</sub> Te <sub>0.33</sub> ) <sub>0.77</sub> S <sub>2.93</sub>

#### Pcheloïad deposit

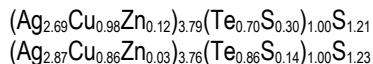
11	30	36	prc	60.94	12.96	-	2.80	5.45	-	-	17.46	99.61	(Ag <sub>11.41</sub> Cu <sub>4.12</sub> Fe <sub>1.01</sub> ) <sub>16.54</sub> As <sub>1.47</sub> S <sub>11.00</sub>
12	30	35	Te-bear. prc	59.75	12.72	-	1.77	6.16	0.74	1.16	17.18	99.48	(Ag <sub>11.32</sub> Cu <sub>4.09</sub> Fe <sub>0.65</sub> ) <sub>16.06</sub> (As <sub>1.68</sub> Sb <sub>0.13</sub> ) <sub>1.81</sub> (S <sub>10.95</sub> Te <sub>0.18</sub> ) <sub>11.13</sub>
13	25	19	(Ag,Te) Zn tetr	0.26	37.04	5.51	0.38	3.25	27.63	0.30	25.29	99.66	(Cu <sub>9.73</sub> Ag <sub>0.04</sub> Zn <sub>1.41</sub> Fe <sub>0.11</sub> ) <sub>11.29</sub> (Sb <sub>3.78</sub> As <sub>0.72</sub> ) <sub>4.50</sub> (S <sub>13.16</sub> Te <sub>0.04</sub> ) <sub>13.20</sub>
14	25	21	(Ag) Zn ten-tetr	0.55	40.83	8.81	0.39	12.84	9.01	-	27.43	99.86	(Cu <sub>9.86</sub> Ag <sub>0.08</sub> Zn <sub>2.07</sub> Fe <sub>0.11</sub> ) <sub>12.12</sub> (As <sub>2.63</sub> Sb <sub>1.14</sub> ) <sub>3.77</sub> S <sub>13.12</sub>
15	26	28	Ag Zn ten-tetr	7.13	35.55	9.73	0.40	5.48	15.99	-	25.83	100.11	(Cu <sub>9.05</sub> Ag <sub>1.07</sub> Zn <sub>2.40</sub> Fe <sub>0.11</sub> ) <sub>12.63</sub> (Sb <sub>2.13</sub> As <sub>1.17</sub> ) <sub>3.30</sub> S <sub>13.04</sub>
16	26	29	Ag Zn tetr	7.79	37.03	6.48	0.44	4.32	18.90	-	24.37	99.33	(Cu <sub>9.74</sub> Ag <sub>1.21</sub> Zn <sub>1.65</sub> Fe <sub>0.13</sub> ) <sub>12.73</sub> (Sb <sub>2.60</sub> As <sub>0.96</sub> ) <sub>3.56</sub> S <sub>12.71</sub>

#### Chala deposit

17	32	32	(Te) acnt	88.69	-	-	-	-	-	1.55	9.41	99.65	Ag <sub>2.19</sub> (S <sub>0.78</sub> Te <sub>0.03</sub> ) <sub>0.81</sub>
18	31	22	(Ag) enrg	1.55	46.14	-	2.15	16.26	-	-	33.11	99.21	(Cu <sub>2.86</sub> Ag <sub>0.06</sub> Fe <sub>0.15</sub> ) <sub>3.07</sub> As <sub>0.86</sub> S <sub>4.07</sub>
19	31	23	(Ag) enrg	0.68	48.08	-	1.61	17.54	-	-	32.66	100.57	(Cu <sub>2.96</sub> Ag <sub>0.02</sub> Fe <sub>0.11</sub> ) <sub>3.09</sub> As <sub>0.92</sub> S <sub>3.99</sub>
20	32	31	(Ag) enrg	1.25	46.53	-	1.62	16.84	-	-	32.92	99.16	(Cu <sub>2.89</sub> Ag <sub>0.05</sub> Fe <sub>0.11</sub> ) <sub>3.05</sub> As <sub>0.89</sub> S <sub>4.06</sub>
21	34	34	(Ag) enrg	0.32	46.41	-	2.23	17.26	-	-	32.93	99.15	(Cu <sub>2.88</sub> Ag <sub>0.01</sub> Fe <sub>0.16</sub> ) <sub>3.05</sub> As <sub>0.91</sub> S <sub>4.05</sub>
22	32	30	Ag cov(?)	10.85	55.86	-	0.77	2.08	-	-	29.99	99.55	mixture
23	34	33	2500 μm <sup>2</sup>	9.86	48.57	0.20	5.60	5.24	-	-	31.27	100.74	mixture

Abbreviations: **Ag-bear.**=(**Ag**) – Ag-bearing; **Te-bear.**=(**Te**) – Te-bearing; **ten** – tennantite; **acnt** – acanthite; **frbg** – freibergite; **cerv** – cervelleite; **min. A** – mineral A (formula calculated as skinnerite); **prc** – pearceite; **ten-tetr** – tennantite-tetrahedrite; **enrg** – enargite; **cov** – covellite, **mpr. an.** – microprobe analysis

galena aggregate (Plate C) as irregular grains. In reflected light it is grey with slight greenish shade. Its reflectivity is relatively high, but 3 – 5% lower, compared with galena. The mineral phase is isotropic. Two quantitative analyses (Table 1, No 8, 9) establish components that are very close to the discussed above. The stoichiometric formula are as follows:



**Mineral A** is found as a thin rim several microns thick around cervelleite (?) (Plates C, D). In reflected light it is grey but darker, compared with cervelleite (?) and its reflectivity is lower compared with cervelleite and galena (probably about 30%). Minor size of the mineral does not allow distinct observation of anisotropic effects typical for it. Microprobe analysis (Table 1, No 10) established composition similar to goldfieldite and freibergite but stoichiometric estimations lead to formula much closer to skinnerite (Karup-Moller and Makovicky, 1974) with some deficit in the cation part and distinctly higher silver

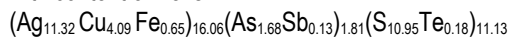
content: (Cu<sub>1.75</sub>Ag<sub>1.29</sub>Zn<sub>0.26</sub>)<sub>3.30</sub>(Sb<sub>0.44</sub>Te<sub>0.33</sub>)<sub>0.77</sub>S<sub>2.93</sub>. It is possible that the analysed phase has an intermediate composition between goldfieldite, skinnerite and pyrrargirite or a mixture between them, which could be hardly distinguished at the magnifications used. Outside of the contour marked by skinnerite, there is another mineral grain with elongated shape, the optical features of which are similar to those described for the last two minerals. Microprobe analyses established contents of Ag, Te, Cu and Sb, but its minor size does not allow precise determination of its stoichiometry. It is possible this phase to be very fine intergrowth between mineral A and cervelleite (?).

The most common Ag-bearing phases are members of the tennantite-tetrahedrite row. They demonstrate a broad range of trace elements presence especially Ag, Zn and Te in them.

#### Pcheloïad deposit

Samples from Pcheloiad deposit are from ore zones 2 and 14 (level 490) and adit 56.

**Pearceite** is found in samples in association with chalcopyrite and pyrite. It is observed as fine irregular inclusions in chalcopyrite along the contact with pyrite (Plate E). The colour in reflected light is light grey but due to the minor size (20–30 µm) of its grains the anisotropic effects typical for this mineral are not distinctly observed. Microprobe analyses established increased content of Te and Sb in some grains (Table 1, No 11, 12) which are common trace-elements in the pearceite-polybasite group. The crystallochemical formula of pearceite with content of Te is:



and the phase should be nominated as *Te-bearing pearceite*.

**Ag-tennantite-tetrahedrite** is relatively frequently found in galena-sphalerite association. They form thin veinlets in sphalerite or irregular isometric and slightly rounded grains along the contact between sphalerite and pyrite or chalcopyrite. Rarely phases associate with secondary covellite developed over chalcopyrite, or they form thin veinlets together with chalcopyrite cutting sphalerite. Some of the grains are often up to 200–300 µm or even to 2–3 mm and analyses established higher content of silver in them. The chemical composition of some analysed grains is characterised with increased content of Zn and presence of Te (Table 1, No 13–16). Silver content in some of them is up to 7–8 wt. %, but it is not enough to classify them as freibergite (according to the classification of Chvileva et al., 1988). In cases when Sb dominates over As, the phases are represented by intermediate members closer to tetrahedrite and they are nominated as *Ag-Zn tetrahedrite*. Crystallochemical formulas of the analysed grains from the tennantite-tetrahedrite mineral row are given in Table 1.

#### Chala deposit

Samples from Chala deposit are from level 474.

**Te-acanthite** is found as fine isometric grains along the contact between bornite and Ag-enargite. Their colour is lighter but in the reflected light microscope they could be hardly distinguished. Observation in the scanning electron microscope allows distinct observation of their differences, compared with the other neighbour minerals. Chemical composition obtained through quantitative microprobe analysis determines it as acanthite and presence of Te (1.55 wt. %) nominates it as *Te-bearing acanthite* (Table 1, No 17, Plate H).

**Ag-bearing enargite.** Inclusions of this mineral are observed among chalcopyrite aggregates (Plate F), often in association with idiomorphic pyrite. They are quadrangle, elongated or irregular in shape and their size is 40–100 µm. In some cases the mineral forms a rim or fine aggregates over corroded quartz along the contact with chalcopyrite. Elongated enargite-galena aggregates (about 130 µm) or single elongated enargite grains (70 µm long) in galena are developed as well. Enargite also forms fine intergrowths with other sulphides (Plate G). Enargite is isochemical with luzonite and here it is determined

on the base of the differences of the optical properties of both minerals. The content of Ag in it is comparatively low, so the mineral phase could be nominated as *Ag-bearing enargite* (Table 1, No 18–21).

**Ag-bearing covellite** is developed over primary chalcopyrite and tennantite in association with bornite and chalcocite. It is characterised by inhomogeneous texture and contains numerous sectors with light grey colour. Such sectors are quite distinctly distinguished, when observed in COMPO regime of the scanning electron microscope (Plate H). They probably reflect very close intergrowths between covellite and Te-bearing acanthite (?) and this is the reason for higher Ag content (over 10 wt. %) registered in the analysis (Table 1, No 22).

The higher Ag content in the observed association of secondary copper minerals is confirmed by area quantitative microprobe analysis covering about 2 500 µm<sup>2</sup> in the central part of an aggregate and it registered about 10 wt. % of Ag (Table 1, No 23). Different mineral phases could not be distinguished because of the very close intergrowth relations between them, but the analysis draw the attention to copper mineralisation in this deposit as possible carrier of a part of silver in it.

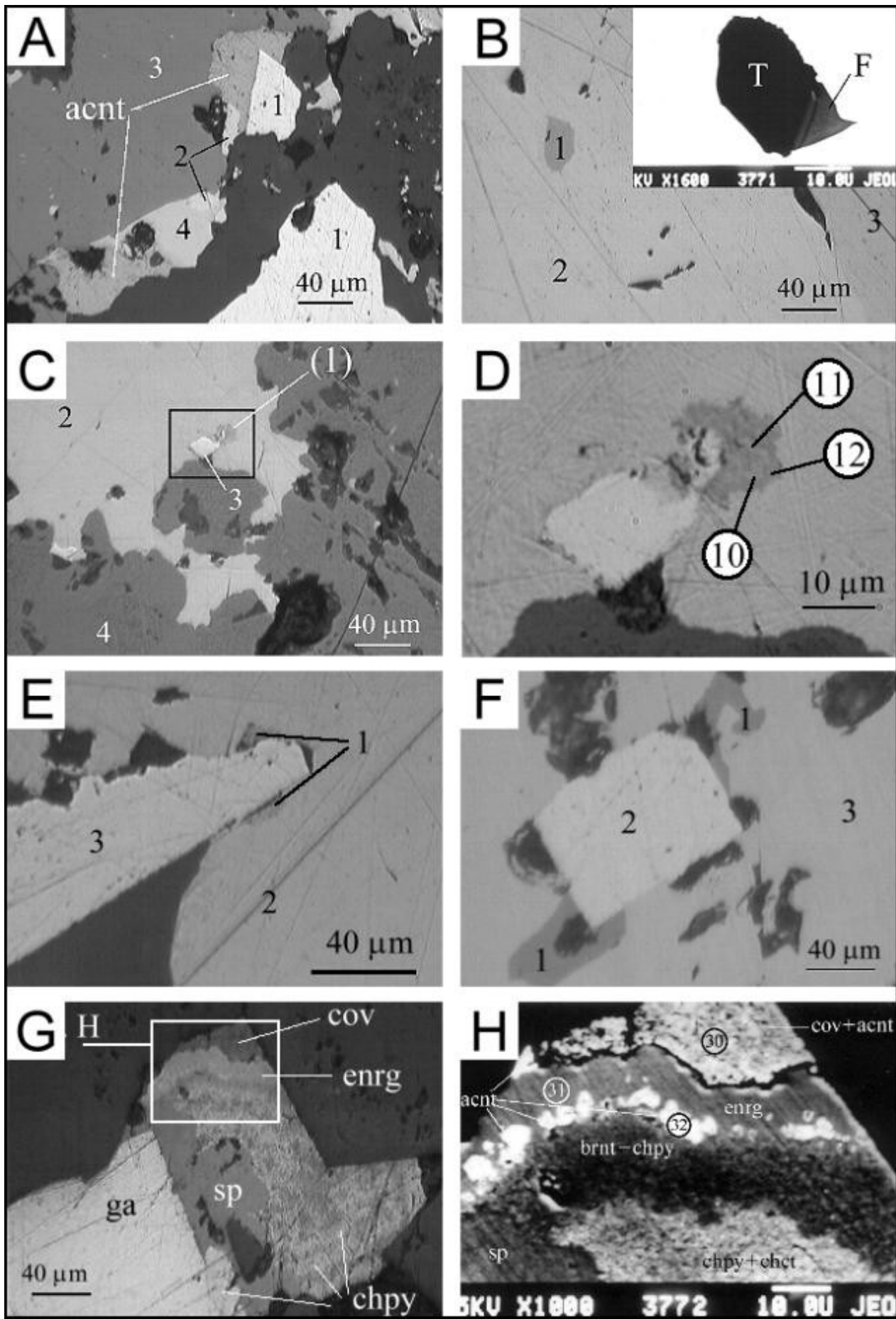
#### CONCLUSIONS

The results from the present study suggest that galena in the three deposits associates with mineral microinclusions of silver and silver-bearing minerals such as acanthite, freibergite, Ag-bearing Zn tennantite, cervelleite (?) (Eniovche deposit), pearceite, Te-bearing pearceite, Ag – tennantite-tetrahedrite (Pcheloiad deposit), Te-acanthite, Ag-bearing enargite, Ag-bearing covellite (Chala deposit). ICP analyses of galena monomineral probes registered silver in a broad range (from traces to 138 ppm) but in most cases the studied galena contains microinclusions of Ag-bearing minerals that could not be separated during the preparation of monomineral probes and it is not possible to distinguish the ratio between isomorphic presence of silver in galena and its presence as single silver-bearing mineral phases in it.

Samples from metasomatic ore bodies in Eniovche deposit contain various types of Ag and Ag-bearing minerals compared with those from the vein part of the deposit. This could be explained with development of re-mobilisation and re-distribution processes.

The most frequently found silver bearing phases in Pcheloiad deposits are phases from the tennantite-tetrahedrite mineral row developed along the contacts between galena and chalcopyrite. It should be mentioned that in most cases phases closer to the tetrahedrite end member contain more silver compared with the tennantite members of the mineral row.

Ag-tennantite-tetrahedrite commonly form visible grains among galena, chalcopyrite and sphalerite. Pearceite and Te-bearing pearceite are also found in this deposit. Silver content in galena as isomorphic element is relatively low.



Plates

Plate A. deposit Eniovche. Acanthite (acnt) developed along the boundary of sulphide minerals. (pyrite – 1, galena – 2, sphalerite – 3, dark grey – gangue mineral) – *Refl. light N II*.

Plate B. deposit Eniovche. Inclusion of tennantite and freibergite (1) in galena (2) near the contact with chalcopyrite (3). Tennantite and freibergite could not be distinguished in reflected light. Right corner top – fragment from Plate 2 performed through SEM (Backscattered electron image, COMPO regime). Tennantite – (T), freibergite – (F).

Plate C. deposit Eniovche. Aggregate set up by cervelleite (?) and mineral "A" (in quadrangle) along on the contact between galena (2) and pyrite (3), (4) – sphalerite, dark grey – gangue. – *Refl. light N II*.

Plate D. Fragment from Plate C. Ciphers in the circles – No of microprobe analysis.

Plate E. deposit Pcheloiad. Pearceite (1) along the contact between chalcopyrite (2) and pyrite (3). – *Refl. light N II*.

Plate F. deposit Chala. Ag-bearing enargite (1) along euhedral pyrite crystal (2) among chalcopyrite (3). – *Refl. light N II*.

Plate G. deposit Chala. Sphalerite-chalcopyrite-enargite aggregate (sp, chpy, enrg) on a boundary of galena grain (ga) with quartz. Secondary copper minerals are well established (covellite – cov, chalcocite – chct, bornite – brnt). – *Refl. light N II*.

Plate H. A fragment from Plate G. Covellite-enargite-chalcopyrite-bornite-chalcocite-sphalerite aggregate with acanthite. Ciphers in circles show location and No of microprobe analysis. – *Backscattered electron image, COMPO regime*.

Typical for Chala deposit is a relation between Ag-bearing phases and secondary copper minerals such as covellite. A very fine mixture of secondary copper minerals and Ag-bearing minerals forms aggregates up to several mm. Te-bearing acanthite and Ag-bearing enargite are other minerals that carry silver in this deposit. During ore dressing, part of Ag-bearing minerals, closely associating with copper minerals, may be lost.

#### REFERENCES

- Bogdanov, B. 1959. Some peculiarities in spatial distribution of lead-zinc deposits from Nedelino district.– *Annual of the Higher institute of Mining and Geology*, 18, vol. 2 – *Geology*, 213-228 (In Bulgarian).
- Bonev, I. K., Neykov, H. N. 1990. Minerals of silver, bismuth and tellurium in Ardino polymetallic deposit.– *Geochemistry, mineralogy and petrology*, 26, 3-19 (In Bulgarian).
- Bonev, I. K. 1991. Mineralogy and geochemistry of the Ardino polymetallic deposit.– *Geochemistry, mineralogy and petrology*, 27, 25-62 (In Bulgarian).
- Breskovska, V., Mozgova, N., Bortnikov, N., Tzegin, A. 1984. Features in chemical composition of fahlores from lead-zinc deposits in Rhodopes, Bulgaria – *Bull. Acad. Sci., USSR, 1-Geol.*, 78-84 (In Russian).
- Breskovska, V., Gergelchev, V. 1988. Zvezdel-Pcheloiad ore field.– *In: Lead-zinc deposits in Bulgaria*, Sofia, *Technika*, 142-147 (In Bulgarian).
- Criddle, A. J., Chisholm, J. E., Stanley, C. J. 1989. Cervelleite, Ag<sub>4</sub>TeS, a new mineral from the Bambolla mine, Mexico, and a description of a photo-chemical reaction involving cervelleite, acanthite, and hessite.– *European Journal of Mineralogy*, 1, 371-380.
- Chvileva, T. N., Bessmertnaya, M. S., Spiridonov, E. M., Agroskin, A. S., Papaian, G. V., Vinogradova, R. A., Lebedeva, S. I., Zavialov, E. N., Filimonova, A. A., Petrov, V. K., Rautian, L. P., Sveshnikova, O. L. 1988. Handbook for determination of ore minerals in reflected light. – Moscow, *Nedra*, 504 p.
- Dobrev, S. 2001. Silver-bearing minerals from Madan base metal deposits, Bulgaria.– *ABCD-GEODE 2001 Workshop, Vata Bai, Romania*, 8-12 June, 2001, Abstracts, Bucharest, 2001, 52-53.
- Gadjeva, T. I. 1983. Tellurides from the Shadiitza deposit, Central Rhodopes.– *Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences*, 36, 2, 245-247 (In Russian).
- Gadjeva, T. I. 1985. Mineral (Ag,Cu)<sub>4</sub>TeS from the Shadiitza deposit, Central Rhodopes.– *Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences*, 38, 2, 211-213 (In Russian).
- Geological Map of P.R. Bulgaria in scale 1:500 000. 1989.– G. Cheshitev and I. Kanchev – Eds. Sofia, *Committee of Geology*.
- Helmy, H. M. 1999. The UM Samiuki volcanogenic Zn–Cu–Pb–Ag deposit, Eastern Desert, Egypt: a possible new occurrence of cervelleite.– *Canadian Mineralogist*, 37, 1, 143-158.
- Ivanov, Z., Kolkovski, B., Dimov, D., Sarov, S., Dobrev, S. 2000. Structure, Alpine evolution and mineralizations of the Central Rhodopes Area (South Bulgaria).– *ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria, Guidebook to exc. B*, Sofia, 50 p.
- Karup – Møller, S., Makovicky, E. 1974. Skinnerite Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>, a new sulfosalt from the Ilimaussaq alkaline intrusion, South Greenland.– *American Mineralogist*, 59, 889-895.
- Kolkovski, B., Manev, D. 1988. Madan ore field.– *In: Lead-zinc deposits in Bulgaria*. Sofia, *Technika*, 37-64 (In Bulgarian).
- Maneva, B. 1988. Spahievo ore field. – *In: Lead-zinc deposits in Bulgaria*, Sofia, *Technika*, 147-160 (In Bulgarian).
- Marinova, I., Kolkovski, B. 1994. New data of mineralisation sequence and mineralogy of Davidkovo ore field, Central Rhodopes. – *Annuaire de l'Universite de Sofia „St. Kliment Ohridski”*, *Faculte de geologie et geographie*, vol. 1 – *Geologie*, 84, 301-343 (In Bulgarian).
- Metallogenic Map of Bulgaria in scale 1:1 000 000. 1989.– R. Dokov, L. Vassileff – Eds. Sofia, *CIPP map-making*.
- Mozgova, N. N., Tzegin, A. I. 1983. Fahlores (Peculiarities of chemical composition and characteristics). Moscow, *Nauka*, 280 p. (In Russian).

