



**КМИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ”, СОФИЯ**

**ГЕОЛОГОПРОУЧВАТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА Геология и проучване на полезни изкопаеми**

Маг. инж. Георги Людмилов Лютов

**Минерални асоциации и развитие на
рудобразователните процеси
в златно-сребърното находище „Седефче“**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на
образователна и научна степен **"ДОКТОР"**

Професионално направление:
5.8 Проучване, добив и обработка на полезни изкопаеми

Научна специалност:
Геология и проучване на полезни изкопаеми

Научен ръководител:
Проф. д-р Страшимир Страшимиров

СОФИЯ, 2019 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Разширен катедрен съвет на катедра „Геология и проучване на полезни изкопаеми“ към Геологопроучвателния факултет на МГУ „Св. Иван Рилски“, София, на 11.XI.2019 г., съгласно Ректорска заповед № Р-945 от 5.XI.2019 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р-1029 от 10.12.2019 г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ и ще се проведе на 5.II.2019 г. от 10 часа в зала № 346 на Геологопроучвателния факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Сектор „Следдипломна квалификация“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 02/ 80 60 209.

Утвърденото Научно жури е в състав:

1. доц. д-р Камен Попов – председател
2. Проф. д-р Страшимир Страшимиров, вътрешен;
3. Проф. д-р Камен Богданов, външен;
4. доц. д-р Желязко Дамянов, външен;
5. доц. д-р Росица Василева, външен;

Резервни членове:

2. доц. Славчо Мънков, външен;
3. доц. д-р Станислав Стойков, вътрешен;

РЕЦЕНЗЕНТИ:

1. Проф. д-р Камен Богданов Богданов
2. Доц. д-р Желязко Костадинов Дамянов

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от **(121)** страници, като включва увод, **(8)** глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо **(115)** литературни източници, като **(62)** са на латиница и **(53)** на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо **(95)** фигури и **(29)** таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

Дисертантът е редовен докторант и асистент към катедра „Геология и проучване на полезни изкопаеми“ на Геологопроучвателния факултет.

Изследванията по темата на дисертацията са финансирани съгласно договор № ГПФ 175/2013 по Наредба 3 на МГУ.

Автор: маг. инж. Георги Лютов

Заглавие: „Минерални асоциации и развитие на рудообразователните процеси в златно-сребърното находище „Седефче“

Тираж: 20 броя

Отпечатано в Издателска къща „Св. Иван Рилски“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

СЪДЪРЖАНИЕ

Увод.....	4
I. Геоложка характеристика на района.....	5
I.1. Исторически сведения за геоложката изученост на златно-сребърното находище Седефче и Звездел-Пчелоядското рудно поле.....	5
I.2. Тектонска позиция и тектонска еволюция на Родопския масив.....	6
I.3. Общ модел на Алпийската тектонска еволюция на Родопския масив.....	7
I.4. Терциерни сводове и понижения в Родопите.....	8
I.5. Геоложки строеж на Момчилградския руден подрайон.....	9
I.6. Звездел-Пчелоядско рудно поле.....	10
I.7. Геоложки строеж на находище Седефче.....	11
I.8. Скални комплекси, изграждащи участъка на находище Седефче.....	12
I.9. Структура на находище Седефче.....	14
I.10. Хидротермално-метасоматични (околорудни) изменения на скалите в находище Седефче.....	16
I.11. Рудни минерализации в находището.....	16
II. Материал и методика на изследванията.....	21
II.1. Опробване и събиране на образци за изследвания.....	21
II.2. Изработване на препарати за микроскопски, лабораторни и специализирани изследвания.....	21
II.3. Микроскопски изследвания.....	22
II.4. Микро-рентгеноспектрални (микросондови) анализи на полирани образци (аншлифи).....	22
II.5. Рентгено-дифракционни анализи (XRD).....	22
II.6. Микротермометрични изследвания на газово-течни/флуидни включения (ФВ).....	23
II.7. Стереомикроскопски изследвания на неспоена тежка минерална фракция („изкуствен шлих“).....	24
II.8. Електронно-микроскопски и микро-рентгеноспектрални полу-количествени изследвания на споени препарати от тежка минерална фракция.....	24
II.9. LA-ICP-MS анализи на рудни минерали в полирани образци от находище Седефче.....	24
III. Минерален състав на находище Седефче.....	25
III.1. Ендогенни минерали.....	25
III.2. Екзогенни минерали.....	40
IV. Форма на присъствие на златото в находището.....	41
V. Характеристика и температура на хомогенизация на флуидни (газово-течни) включения (ФВ).....	45
VI. Текстури и структури на рудите.....	48
VI.1. Текстури на рудите.....	48
VI.2. Структури на рудите.....	49
VII. Минерални парагенези и стадийност на минералообразуване.....	56
VIII. Рудообразователни процеси и генетичен модел на находище Седефче.....	59
Основни резултати изводи и заключения.....	63
Приноси на дисертационния труд.....	64
Благодарности.....	65

Увод

Находище Седефче се намира в Източните Родопи на около 15 km южно от Момчилград и около 20 km западно от Крумовград и е част от Звездел-Пчелоядското рудно поле. Находището е било експлоатирано за добив на сребро още през късната античност и ранното средновековие. В по-новата история то е било известно първо като рудопроявление. През втората половина на XX век предполагаемото, а по-късно и доказано наличие на злато в находище Седефче, засилва икономическия интерес към него.

От генетична и геоложка гледна точка, понастоящем съществуват няколко нерешени еднозначно въпроса относно находище Седефче:

В резултат на проведените изследвания, досега са получени редица основни минераложки, геохимични и геоложки характеристики на находище Седефче. Същевременно се нуждаят от изясняване някои важни от научна и практическа гледна точка въпроси, свързани главно с формата на присъствие на златото, разпределението на ценните компоненти в рудите, начина на образуване и класификационната принадлежност на находището. Предвид неговата предстояща експлоатация е необходимо също така да бъдат изучени детайлно химичните и микрохимичните характеристики на основните рудни минерали, както и техните пространствено-времеви взаимоотношения.

Всичко това обуславя необходимостта от целенасочено продължаване на изследванията върху минералния състав, геохимията и генезиса на находището и определя актуалността на сегашната работа.

Основната цел на дисертационния труд е с помощта на комплекс от съвременни методи на изследване да се изяснят минералого-геохимичните особености и последователността на рудообразуване в златно-сребърното находище Седефче, въз основа на което да бъде предложен геолого-генетичен модел на неговото формиране.

За постигането на целта на изследването са набелязани за решаване следните основни задачи.

- теренни изследвания и опробване на рудните минерализации в находището;
- изучаване на минералния състав, геохимичните характеристики, структурно-текстурните особености и формата на присъствие на златото и други ценни компоненти в рудите;
- изследване на флуидните включения в съпътстващите орудяването минерали;
- изясняване на парагенетичната последователност на минералообразуване;
- разработване на схематичен геолого-генетичен рудообразователен модел.

По време на полевите сезони през 2014 и 2015 г. са събрани общо 74 образца от откритата кариера на рудник "Седефче", канали и проучвателни траншеи в близост до нея, както и сондажна ядка от проучвателни сондажи. От тях са изготвени 53 препарата за микроскопски, микро-рентгеноспектрални, термометрични и други изследвания.

В периода 2014-2017 са извършени следните дейности за изпълнение на задачите по дисертацията:

- литературна справка и запознаване с публикации и доклади от Геофонда към МОСВ за геологията на Източните Родопи и находище Седефче.
- вземане на проби от повърхностните разкрития на находището и образци от сондажни ядки.
- изработване на микроскопски препарати - 40 броя аншлифи, 8 двойно-полирани прозрачни пластинки за изследване на флуидни включения и 4 споени препарата („брикети“) от тежка минерална фракция.

Провеждане на изследвания:

- микроскопски в отразена светлина;
- XRD (рентгеново-дифракционни изследвания) в МГУ „Св. Иван Рилски“;
- микро-рентгеноспектрални в лабораторията СЕМ на МГУ „Св. Иван Рилски“ и Университета в Леобен (Австрия);

- Микро-температурни изследвания на газово-течни/флуидни включения (ФВ) в Университета в Леобен (Австрия);
- изследване на неспоена тежка минерална фракция (изкуствен шлик) със стереомикроскоп в лабораторията по минералогия в МГУ „Св. Иван Рилски”
- изследване на споени препарати („брикети”) от тежка минерална фракция със електронен микроскоп и провеждане на полу-количествени микро-рентгено-спектрални анализи за установяване на минерални фази в лаборатория по електронна микроскопия в Университета в Леобен (Австрия)
- LA-ICP-MS (Laser Ablation–Inductively coupled Plasma–Mass Spectroscopy) в Геологическия Институт на БАН.
- обработка и интерпретация на получените резултати.

Изследванията по темата на дисертацията са финансирани съгласно договор № ГПФ 175/2013 по Наредба 3 на МГУ.

Тримесечната специализация в Монтануниверситет Леобен, Австрия е осъществена и финансирана по програма ERASMUS+ на ЕС.

I. Геоложка характеристика на района

I.1. Исторически сведения за геоложката изученост на златно-сребърното находище Седефче и Звездел-Пчелоядското рудно поле

Златно-сребърното находище Седефче се намира в Източните Родопи, в югоизточното подножие на в. Стърмни Рид, между Момчилград и Крумовград, в пределите на Кърджалийска област. То е част от Звездел-Пчелоядското рудно поле, което се намира в зоната на Звезделския палеовулкан (Драгиев и Драгиева, 2006ф; Георгиев, 2012).

През 1963 г. около с. Седефче са установени следи от древна добивна дейност, включително шлаки с повишено съдържание на сребро. През 1964 г. са прокарани канали и са оконтурирани участъци на интензивна хидротермално-метасоматична промяна. В периода 1967-1968 г. са направени допълнителни сондажи и канали, имащи за цел търсенето на подобна минерализация. В единични проби от сондажите и каналите са установени повишени съдържания на Au и Ag – оттогава обект Седефче е класифициран като рудопроявление. При прокарането на проучвателна шахта №7 в района на рудопроявлението е установена система от стари минни изработки от ранно-византийско време. В периода 1962-1964 г. под ръководството на В. Цекова е съставена геоложка карта на Звездел-Пчелоядското рудно поле в М 1:5000 с обяснителна записка към нея (Цекова 1965). Проучването на Седефче продължава до 1994 г. с изработване на доклад за резултатите от проучването през 1995 г. (Чифлиджанов, 1995ф).

През 1988 г. Бресковска и Гергелчев разграничават няколко рудообразователни стадия в находище Седефче (Димитров и др., 1988).

През 1989 г. Младенова разработва дисертационен труд върху минералогията и генетичните особености на находище Седефче, като разграничава различни парагенези в установените от Бресковска и Гергелчев (Димитров и др., 1988) стадии на минералообразуване. През 1998 г. Младенова прави изследвания на газово-течни включения и температури на хомогенизация в установените от нея минерални парагенези, като няма информация за парагенези в температурния интервал 150-200 °С, между сулфосолната и стибнитовата парагенези.

През 1999 г. Младенова прави по-подробни изследвания за присъствието на злато в находището, като изказва хипотеза за присъствие на „невидимо злато” със субмикроскопични размери в рудни минерали от находището.

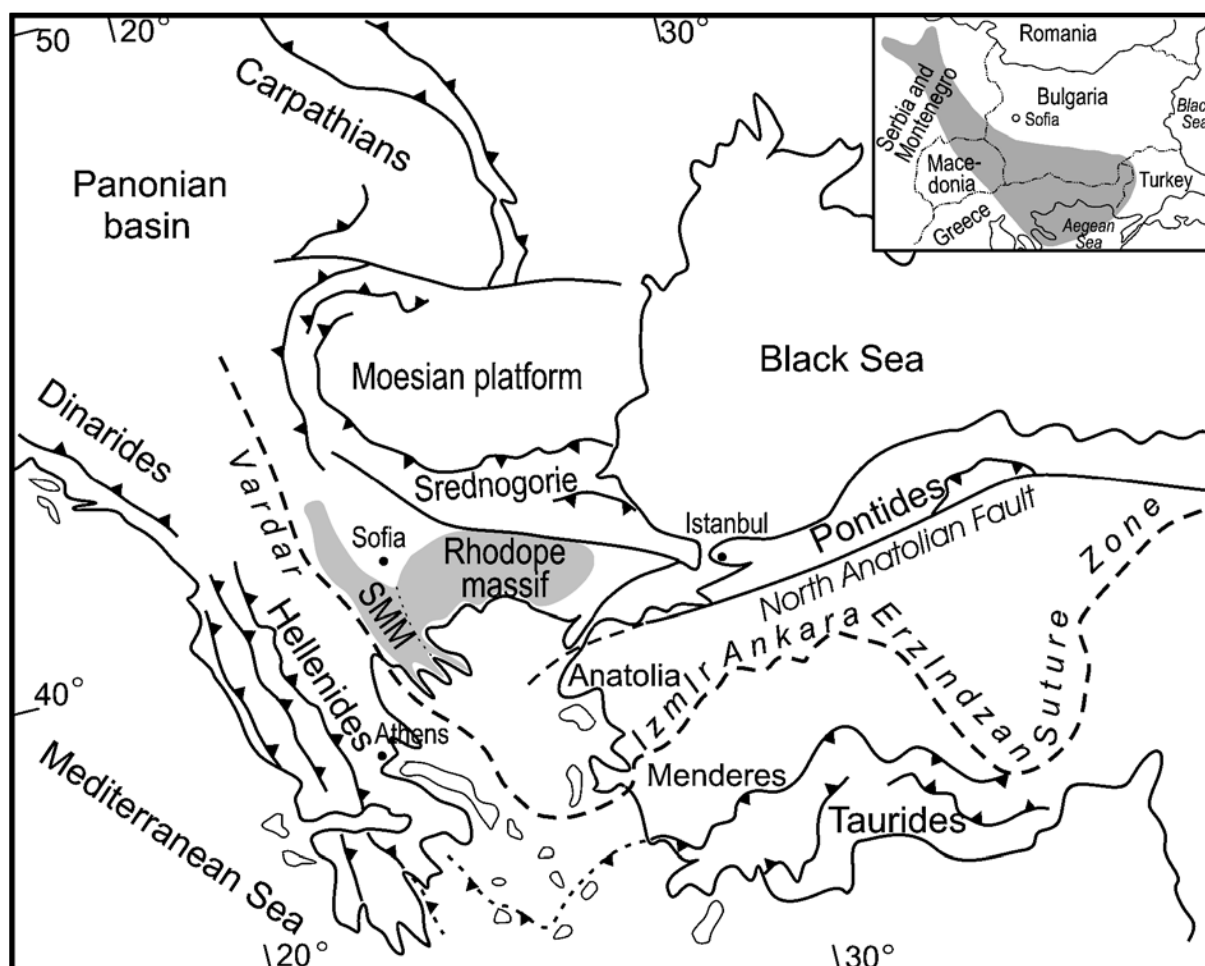
Strashimirov et al. (2005) извършват подробни минераложки изследвания за елементите примеси в рудните минерали и по-специално носителите на сребро, както и експерименти за технологична обогатимост на проба с тегло 75 kg, взета от Северното рудно тяло (Участък „Централен”).

През 2003 г. Министерството на икономиката издава разрешение на “ГОРУБСО – Кърджали” АД за търсене и проучване на метални полезни изкопаеми в перспективната площ “Момчилград”, включваща и находище Седефче. Проведени са проучвателни работи и технологични изследвания с главна цел – технико-икономическа оценка на находището (Драгиев и Драгиева, 2006ф.).

1.2. Тектонска позиция и тектонска еволюция на Родопския масив

Най-често Родопският масив е разглеждан като метаморфозиран район, удължен в E-W посока, с внедрени сред него гранитоидни магматични тела. Те се разкриват на големи територии в южна България и северна Гърция, източно от долината на р. Струма. Тези скали заедно със сходните по особености метаморфити в Македония и югоизточна Сърбия (обикновено приписвани като прилежащи към т. нар. Сръбско-Македонски масив), представляват кристалинно ядро, разположено в най-вътрешните части на северния клон на Алпийския ороген в югоизточните части на Балканския полуостров. Burg et al. (1995) и Ricou et al. (1999) предоставят полеви данни и допускания, че структурата и син-метаморфната еволюция на двата масива – Родопския и Сръбско-Македонския са много сходни и не дават основание за разделянето им като два отделни тектонски района със специфично тектонско значение.

Палеогенският магматизъм е пряко свързан с процесите на екстензия в Моравско-Родопската зона, като обхватът на магматизма не съвпада точно с границите на тектонската зона.



Фиг. 1.2.1. Позиция на Родопския масив спрямо главните тектонски единици в SE Европа. SMM = Сръбско-Македонски масив. Засивените участъци показват разпространението на еоценските и олигоценските магмени скали (Marchev, 2005).

I.3. Общ модел на Алпийската тектонска еволюция на Родопския масив

Ivanov (1989) е представил основните принципи на този модел. Алпийската структурна еволюция на Родопите е в резултат на две последователно развити деформационни етапи. Те са осъществени при контрастно различни геодинамични условия – компресионни и екстензионни, като част от продължителен процес – сблъсъкът на Европейската и Африканската континентални плочи и причинените от това след-колизийни деформации.

Съгласно тази интерпретация, **ранният (първи) стадий** на Алпийското развитие се е осъществил при условия на интензивна компресия и е довел до регионален метаморфизъм на скалите в еклогитов и амфиболитов фацис. Етапът е свързан с образуването на система от едромасабни син-метаморфни навлаци с южна посока. Този процес е завършил по време на ранно-Алпийско време, през ранната Креда ($\approx 110\div 92$ Ma). Суперпозиционно разположените навлаци са довели до значително удебеляване на земната кора в обхвата на Родопите и са нарушили гравитационното им равновесие.

Екстензионният (втори) етап е свързан с тектонско ерозиране на син-метаморфния навлачен комплекс и зараждането на система от полегато залягащи разломи на отлепване и свързаните с тях разломи. Някои от тези разломи представляват реактивирани навлачни повърхнини или са ново-формирани зони на срязване пресичащи под наклон скалните комплекси и съществуващите до момента разломи. По техните повърхности са осъществени значителни суб-хоризонтални движения със значителна амплитуда по NNE.

Пост-колизийната екстензия е била придружена от внедряването на множество големи син-тектонски магмени тела или издигането на повърхността на мигматити от вътрешните части на различни куполообразни подувания. Това е довело и до образуването на разломно обусловени асиметрични грабенови понижения. Тези понижения са запълнени от дебели Еоцен-Олигоценски теригенни и глинесто-теригенни последователности от пресноводни и морски седименти. Процесите на седиментация (в частност през средния и късен Олигоцен) са придружени от активен вулканизъм, който е довел до образуването на кисели (предимно) и средно-кисели вулканити.

Началото на екстензионния етап може да бъде свързано с времето на най-ранните недеформирани магмени интрузии, което се е случило преди 86-80 Ma (K_2) (Peicheva et al., 1998). Съдейки по възрастта на седиментните комплекси от грабеновите понижения и изотопното датироване на мигматитите или късни гранитоиди внедрени в ядрата на куполите (Пейчева и др, 1993, 1998) екстензионният етап е достигнал своя пик през Терциера ($Pg_{2-3} \approx 50-30$ Ma). Свързано с него е и образуването на интензивни потоци от кисели и базични вулканити (средна възраст 32-28 Ma) в най-интензивно „разтегнатите” участъци на системата.

За произхода на Палеогенския магматизъм в Родопите съществуват различни хипотези. Преобладават идеите за колизийен характер на вулканизма (Dabovski et al., 1991; Yanev et al., 1998). Според други автори родопският магматизъм е пост-колизийен (Ivanov, 1988; Popov, 1996; В: Dimov et al, 2000). Трета група автори поддържат тезата за екстензионния характер на магматизма (Marchev et al., 1998a, 2004a; Yanev et al., 1998).

За произхода на магмите се счита, че са генерирани от субдукционно обогатен мантиен източник (Yanev et al., 1998). Marchev et al., (1998a, 2004a) предполагат, че орогенните и алкалните базалти са резултат от различни степени на топене на астеносфера и корова контаминация.

Разнообразието на източно-родопските вулканити се дължи и на последващи процеси на корова контаминация, фракционирание и смесване на магми (Marchev et al., 1998b, 2004a; Yanev et al., 1998).

Според Marchev et al. (2004b) и Georgiev (2004, 2005), се отделят два типа магматизъм, свързани с процесите на екстензия:

Плутогенен магматизъм на ранния екстензионен етап. Началният етап на пост-колизийна екстензия се съпътства от внедряването на гранитоиди („южнобългарски гранитоиди”) в горната кора през K_2 - Pg_2 (80-36 Ma) (Ivanov, 2000). Тези гранити са най-разпространени в зоните с най-дебела земна кора (40-52 km), например Западнородопския

комплексен купол, където изграждат големи батолити. Някои интрузии са с многофазен строеж. Между тях се разграничават два типа интрузии (Пейчева и др., 1998; Георгиев, 2005):

- Пирински тип интрузии – характеризират се с високи стойности на отношението ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) – от 0,709 до 0,723, най-често 0,71-0,713. От този тип са интрузиите в района на Пирин планина и нейната периферия.
- Рило-Западнородопски тип интрузии – те имат значително по-ниски съотношения на ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) – от 0,705 до 0,709 (най-често 0,706-0,708) (Пейчева и др., 1998; Soldatos and Christofides, 1986; Georgiev et al., 2008). Към този тип се отнасят Рило-Западно-Родопският батолит, Елатиянският и Чучулигинският плутони.

Тези интрузии се разполагат по периферията на Западнородопския комплексен купол (Рило-Западнородопски батолит, Елатиянски плутон), като дебелината на земната кора там е 40-45 km. В Централно-Родопския и Източно-Родопския комплексни куполи, дебелината на земната кора е 32-40 km. Те вероятно са резултат на мобилизация в долния пластичен слой на земната кора, с участие на фрагменти от по-стара океанска кора (I-тип) и привнос на мантийно вещество (Георгиев, 2012).

Вулканогенно-плутогенен магматизъм на късния екстензионен етап. Магматизмът през еоцена и олигоцен (Pg₂₋₃) е главно вулкански с предимно кисел и среден, по-рядко базичен състав. Представен е от субвулкански тела и дайки. Тези вулканити са разпространени в три района на Родопския масив (Harkovska et al., 1989):

- Струмски вулкански район – вулканизмът е предимно с кисел състав (дацити, риодацити, риолити).
- Централнородопски вулкански район – представен е от риолитови, андезитови и базалтови дайки.
- Източнородопски вулкански район – магматизмът е със среден и кисел състав, рядко базичен. Този вулкански район приблизително съвпада с Източнородопското палеогенско понижение (Иванов, 1960).

Някои от пониженията са изпълнени с неогенски континентални и плиткоморски теригенни седименти.

1.4. Терциерни сводове и понижения в Родопите

В Родопския масив се отделят Западнородопски, Централнородопски и Източнородопски комплексни куполи (Georgiev, 2006). Представяват комплексни куполи, усложнени от по-високоразредни куполи и синклинално-подобни гънки с наложени понижения между тях.

Западно-родопски комплексен купол – включва Западните Родопи, Рила и Пирин. Вътрешният му строеж не е добре изучен. Липсват разкрития на долния мигматитов комплекс, с изключение на малки фрагменти и ядрото на купола не се очертава добре. Куполът е наситен с гранитоидни интрузии. Западната му крайнина е деформирана от по-младия Струмски грабен (Ng) (Georgiev, 2012).

Централно-родопски комплексен купол – основна структура от първи ред в него е Маданско-Давидковският купол. В ядрото му се разкриват мигматизирани гнайси, а по периферията му – пъстър метаморфен комплекс (Ivanov, 2000). Северната му периферия е деформирана от Широколъшкия, Лясковецкия и Добралъшкия куполи от по-висок ред. Между тези куполи се разполага Хвойненският грабен, запълнен от олигоценски седименти и предимно кисели вулканити. Смолянското понижение се намира между Маданско-Давидковския купол от една страна и Широколъшкия и Лясковецкия от друга (Georgiev, 2012).

Източно-родопски комплексен купол – основната структура в него е Белоречкият купол. На запад от него е разположен Ксебирският купол.

Между Централно-Родопския и Източно-Родопския колексен купол е разположено Момчилградското понижение. То е запълнено с палеоцен-олигоценски седименти и еоцен-олигоценски средни и кисели вулкански скали.

Източнородопски руден район. Предимно в този район са разпространени златните и златно-полиметални орудявания в Източните Родопи. Орудяванията са генетично и парагенетично свързани с късно-екстензионния магматизъм. Рудният район включва Източнородопското комплексно понижение и Източнородопския комплексен купол (Георгиев, 2012).

Освен златните и златно-полиметални орудявания, в Източнородопския руден район се установяват и проявления на хром, желязо, азбест, магнезит, мусковит, фелдшпат.

В Източнородопския руден район се обособяват следните рудни подрайони: Североизточнородопски, Златоустовски, Момчилградски.

Североизточнородопски руден подрайон – той съвпада в пространството със Североизточнородопското понижение. Разположено е между Централнородопския комплексен купол и Харманлийския блок. Важно значение има Буковският разломен сноп, имащ ENE посока. Понижението има площ около 1500 km² и е запълнено с Палеогенски седименти и вулканити.

Златоустовски руден подрайон – той съвпада със Златоустовското понижение, което се намира в източната част на Златоустовската дислокация (Georgiev, 2002). То заема площ от 1200 km² и включва Маджаровското стъпало, Брягово-Вълчеполското понижение, Ибреджекския хорст и Лозенското понижение, като структури от по-висок ранг. Златоустовското понижение съвпада приблизително с Ардинската вулканска ивица (Иванов, 1960).

Момчилградски руден подрайон - Той съвпада пространствено с Момчилградското понижение. То е удължено на ESE и се разполага между Маданско-Давидковския (на NW) и Кесебирския и Белоречкия (на SE) куполи. На север граничи с Кърджалийския блок. Понижението се разкрива на площ от около 1500 km², южно от р. Арда, в района на градовете Джебел, Момчилград и Крумовград.

1.5. Геоложки строеж на Момчилградския руден подрайон

В основата на Момчилградското понижение са отложени езерни и плиткоморски теригенни седименти с палеоцен-еоценска възраст със слоеве и лещи от варовици.

По време на Приабона, трансгресията продължава и последователно и суперпозиционно се разполагат материалите на приабонските брекчо-конгломератна, въгленосно-песъчлива, мергелно-варовикова и вулканогенно-седиментна задруги (Горанов и др. 1995). Басейните постепенно се разширяват, удълбочават и сливат един в друг, докато се получи един сравнително голям воден басейн.

В следващите етапи доминира вулканската дейност. В понижението се изливат продуктите на Дамбалската магматична група, в която се отделят комплекси изграждащи вулкански постройки – Ирантепенски, Светиилийски, Биволянски, Дамбалъшки и Звезделски палеовулкани и множество по-малки паразитни и сателитни вулкани около тях, както и силове в Джебелската свита. Те изпълват и Нановишката калдера, разположена между основните палеовулкани (Георгиев, 2012).

Звезделски палеовулкан – той има диаметър около 15 km и е най-голямата палеовулканска структура в Момчилградското понижение. Изграден е от андезитобазалти, андезити и малко шошонити и латити от Звезделския базалт-андецитов комплекс. Структурата е на стратовулкан и в нея има многостадийно редуване на пирокластични и лавови потоци.

В магмения канал на палеовулкана е внедрен комагматичният Звезделски плутон, изграден от левкократно монцогабро, монционити, кварц-монционити и кварц-сиенит-аплити.

Възраст на Звезделския палеовулкан. Данните за абсолютната възраст по K-Ar метод варират от Приабон (Pg₂) до горен олигоцен (Pg₃) (Georgiev et al., 2003).

При $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ анализи на 2 проби от биотит от амфибол-биотитови андезити при с. Звездел са получени възрасти от ≈ 33 Ма (Райчева, 2013).

12 U-Pb анализи на циркони от габроидната наставка на Звезделския плутон дават средна възраст 32-36 Ма, която се възприема за възрастта на габрото (Райчева 2013).



Фиг. I.5.1. Металогенна карта на Звездел-Пчелоядското рудно поле (Георгиев, 2012). Находище Седефче е отбелязано с № 9.

В Момчилградския руден подрайон са установени хидротермални златни и Au-полиметални находища и проявления. Те са разположени в Крумовградското и Звездел-Пчелоядското рудни полета. Смята се, че те са свързани с продуктите на Дамбалската магматична група (Георгиев, 2012).

I.6. Звездел-Пчелоядско рудно поле

Положението на рудното поле се контролира от Звезделския палеовулкан. То е разположено ексцентрично в пределите на вулкана. Находищата и проявленията са вместени в и около Звезделския плутон на юг, изток и север от него. В западната част на палеовулкана не са известни находища и проявления, с изключение на уран-полиметалното хидротермално проявление Птичар (Георгиев, 2012).

Орудяванията в Звездел-Пчелоядското рудно поле са от Pb-Zn и Au-Pb-Zn тип. Описва се концентрична хоризонтална зоналност в рудното поле (Гергелчев и Кръстева, 1978; Димитров и др., 1988). Във вътрешната част на рудното поле се намират находища и проявления от Pb-Zn тип (Звездел, Пчелояд, Галенит и др.). По периферията на рудното поле се намират находища и проявления от Au-Pb-Zn тип като: Обичник, Друмче, Мренка – в северната част; Асара (Ралица Дере – в Е част, Седефче – в югоизточната част на рудното поле (Димитров и др. 1988; Георгиев и др. 2000).

Стадии на минерализация в Звездел-Пчелоядското рудно поле. В рудното поле като цяло, са документирани следните минерало-образователни стадии:

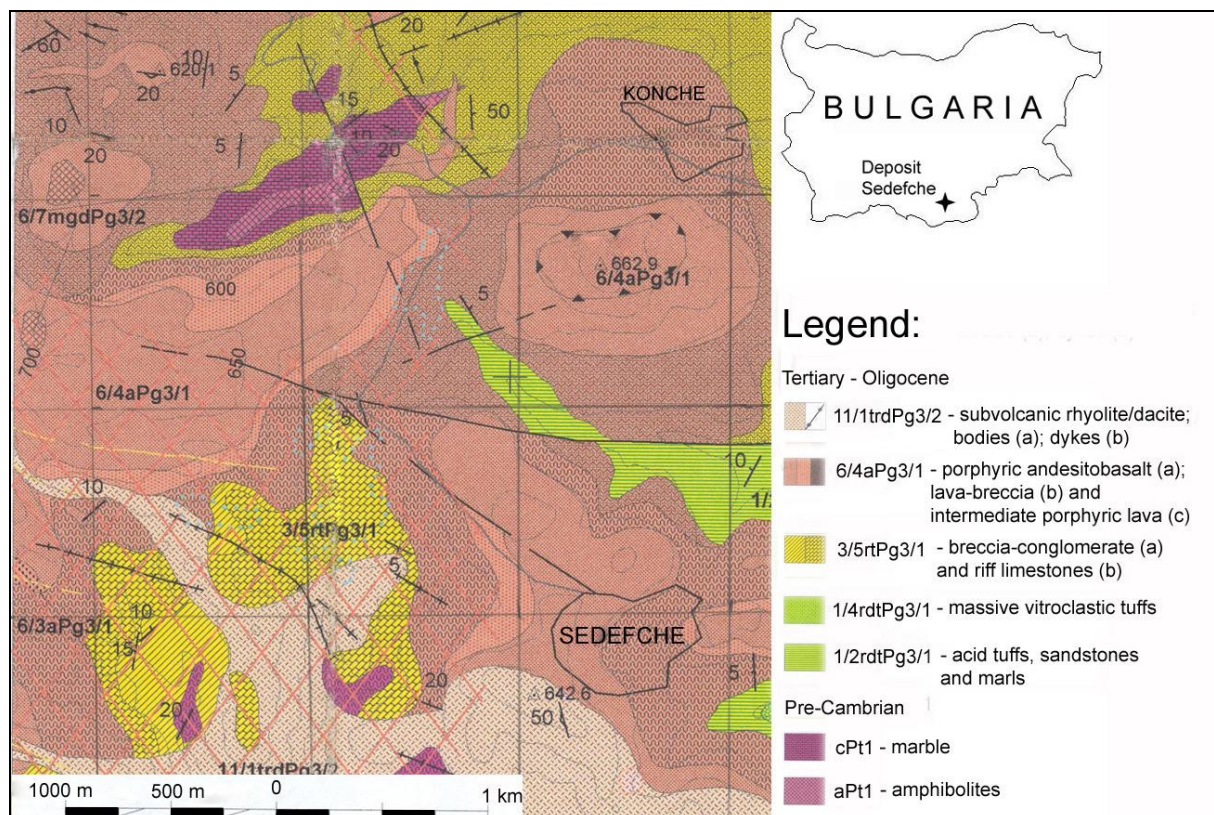
- пропилен стадий с вторични кварцити
- кварц-сулфосолен стадий с галенит, пирит, халкопирит, вюрцит, тенантит-тетраедрит, злато, кварц, хлорит
- кварц-халцедон, сулфосолен стадий с Ag-Sb и Pb-Sb сулфосоли, тенантит-тетраедрит, злато, Au-Ag телуриди, галенит, сфалерит, пирит, марказит, арсенопирит, самороден арсен?, кварц, халцедон, барит.
- карбонатен стадий с калцит и доломит (Атанасов, 1965), (Гергелчев и Кръстева, 1978), (Младенова, 1984), (Димитров и др., 1988).

1.7. Геоложки строеж на находище Седефче

В района на находище Седефче се разкриват скалите на два структурни комплекса (Драгиев и Драгиева, 2006ф):

- Дотерциерен метаморфен комплекс;
- Терциерна вулканогенно-седиментна покривка.

Метаморфитите, разкриващи се в района на находището, са представени от биотитови, двуслюдени и амфибол-биотитови гнайси, амфиболити, мрамори и кианит-гранат-биотитови шисти. Терциерната покривка е изградена от седиментни, вулканогенно-седиментни и магмени скали. Те лежат несъгласно върху метаморфитите. Непосредствено над метаморфния фундамент са разположени варовици и глинесто-песъчливи скали. На места варовиците са силно окварцени, вероятно под въздействие на хидротермални промени. Всички магмени скали в района са претърпели силни хидротермални изменения (Атанасов 1965; Радонова 1973). Най-разпространено е окварцяването. То засяга варовиците в Южното рудно тяло, пирокластитите и андезитите в Северното тяло и мраморите в Ралица дере.



Фиг. 1.7.1. Геоложка карта на находище Седефче (фрагмент от К.Л. К-35-88-В-а „Звездел“; Министерство на Околната Среда и Водите; Научно-Изследователски Институт „Геология и Геофизика“; автори: В. Георгиев, Ал. Павлов, Д. Сираков; 1998).

Находище Седефче попада в най-високата част на издигнатия блок от фундамента. Благоприятен за отлагане на хидротермалните разтвори се явява хоризонтът с епикластити – среднокисели пирокластити и флишки седименти. В резултат на екраниращото въздействие на отгорележания лавов поток от базалтови андезити, пирокластитите са претърпели значителни нискотемпературни хидротермално-метасоматични изменения от аргилизитов тип с образуване на вътрешна монокварцова зона. Тези епикластити се явяват като най-подходящи за отлагане на продуктивната сулфосолна минерална парагенеза с натрупване на Au и Ag. Контролираща роля за образуването на орудяванията вероятно са имали субмеридионалните и NNE разломи (Георгиев 2007).

I.8. Скални комплекси, изграждащи участъка на находище Седефче

По данни от геоложкото картиране и геолого-проучвателните работи (Драгиев и Драгиева, 2006ф) в строежа на Звездел-Пчелоядското рудно поле участват следните скални видове, обобщени в Таблица I.8.1.

Таблица I.8.1. Скални видове изграждащи района на Звездел-Пчелоядското рудно поле (по Драгиев и Драгиева, 2006ф).

Геоложка възраст	Литостратиграфска единица		Скали изграждащи литостратиграфската единица	
Кватернер (Q)	-		елувиално-делувиални и алувиални валуни, чакъли и пясъци, техногенни насипи	
Палеоген (Pg ₃ - олигоцен)	Дайков тензионен комплекс	11μPg ₃	риолитови тела и дайки	
		11bξPg ₃	сиенити, монзонити	
	Задруга на трети среднокисел вулканизъм		базалти, андезитобазалти, андезити, шошонити	
	Задруга на втори среднокисел вулканизъм		пачка от риолитови и риодацитови туфобрекчи, туфи, туфити и органиогенни (рифови) варовици	
Предкамбрий (pЄ)	Родопска надгрупа	Рупчоска група	Чепеларска пъстра свита - t̄pЄD	неразчленена, представена от гнайси, шисти, калкошисти, мрамори и амфиболити

Родопска надгрупа – Рупчоска група

Предкамбрийският метаморфен фундамент се разкрива на повърхността само в най-издигнатият SE блок на Звездел-Пчелоядското рудно поле – в Ралица Дере, в северната част на находище Седефче. В дълбочина е достигнат от сондажи, включително и в находище Седефче.

Чепеларска пъстра свита - t̄pЄD

Представена е от редуващи се гнайси, шисти, калкошисти, мрамори и амфиболити, принадлежащи към неразчленената част на Чепеларската свита (Кожухаров и др., 1991). В приконтактните части на мраморите се наблюдават прослойки с тънко-ивичеста текстура – калкошисти.

Според по-нови данни и абсолютно датирание, скалите изграждащи Родопската надгрупа са с палеозойска възраст (300-320 Ma) и палеогенска възраст на метаморфизма (30-38 Ma) (Ж. Иванов, 2017). Въпросът с точната възраст на тези метаморфити е дискуссионен.

Палеоген – (Pg)

Задруга на втори среднокисел вулканизъм (8/Pg₃)

Пачка от риолитови и риодацитови туфобрекчи, туфи, туфити и органиогенни (рифови) варовици (8/1 Pg₃).

Скалите от тази пачка залягат трансгресивно върху размитата повърхност на кристалинния цокъл от метаморфити. Разпространени са в южните части и източната периферия на рудното поле във вид на неправилни ивици с ширина от 1 до 3 km.

Дебелината на серията варира от 250-300 m в североизточните части и до 500 m в югозападните части на рудното поле. Намерената фосилна фауна сочи, че възрастта на серията е горен еоцен – долен олигоцен (Яковлев 1954, по Драгиев и Драгиева 2006).

Варовиците залягат директно върху метаморфитите със слабо развит (или липсващ) базален конгломерат. Варовиците са бели, сиво-бели, жълти до черни, плътни скали, на места пясъкливи или туфозни. Произходът им е органогенен – детритусни и коралови. Варовиците са плиткоморски утайки, шелфови, образувани в изолирани басейни с умерена вълнова дейност, благоприятна за значително карбонатно натрупване.

В района на находище Седефче в основата си пачката е представена от туфи и туфобрекчи. Те са пъстроцветни, масивни и грубо-обломъчни. Късовете са остроъгълни с размери от 1-2 mm до 20 cm и са представени от сиви, светлосиви, виолетово-червени андезити или андезитобазалти. Туфите са като неиздържани прослойки и лещи сред туфобрекчите – указание за многократност на стратовулканската дейност в сухоземни условия.

Тази пачка е била повсеместно подложена на интензивна хидротермално-метасоматична промяна (аргилизация и окварцяване), която е довела до заличаване на първоначалните състав и структура на скалите, превръщайки ги в метасоматити. В такива метасоматити са концентрирани рудните тела на Au-Ag минерализация в находище Седефче.

Пачка от органогенни (рифови) варовици (8/2Pg₃)

Пачката образува единични или групирани рифови тела в долната част на задругата. Това са бели, масивни, органогенни варовици, съдържащи на много места късове от андезити и риолити. Главните рифорастящи организми са варовитите водорасли, коралите и бризоите. Освен тези организми, варовиците съдържат още миди, охлюви и нумулити. На много места те са неравномерно окременени.

Задруга на трети среднокисел вулканизм (9aLpg₃)

Предполага се, че задругата е образувана в резултат на дейността на Звезделския страто-(палео-)вулкан и неговите многобройни периферни апарати (Янев, 1981, В: Драгиев и Драгиева, 2006ф).

9aLpg₃ – базалти, андезитобазалти, андезити, абсарокити, шошонити

Андезитите и андезито-базалтите изграждат дайки във всички части на рудното поле, но обикновено се проследяват извън или по периферията на находищата. Латитовите дайки се наблюдават предимно в южния край на Звездел-Пчелоядското рудно поле – рудопроявления Нане, Пловка, Самовила, Калотино и находища Еселер и Седефче.

Дайков тензионен комплекс

Риолитови тела и дайки (11μPg₃)

Обикновено това са стръмно западащи (почти вертикално) тела с дебелина от няколко дециметра до над 25 m и дължина от десетки метри до няколко километра с посока изток-запад до северозапад-югоизток.

Риолитовите дайки представляват прехождащи едни в други неправилни тела със сложна форма, които пресичат всички по-ранни скали. В най-южната част на рудното поле те са главна съставка на широкия суб-екваториален сноп от суб-паралелни дайки, ограничаващи находищата, (вкл. Седефче) от юг.

Сиенити и монцонити (11bξPg₃)

Представяват диорити, диоритови порфирити, микродиорити, Qz-диорити, монцодиорити, габродиорити и габро-норити. Те изграждат сложно наставен, меридионално ориентиран плутон, с дължина над 4 km. Разкрива се в западната част на Звездел-Пчелоядското рудно поле. Вероятно това са апикални части от голямо интрузивно тяло, неразкрито изцяло на повърхността.

Кватернер - (Q)

Кватернерните наслаги са развити навсякъде. Обикновено са с дебелина 1-2 m и порядко до 5-7 m. Развити са предимно елувиално-делувиални образувания, а покрай големите реки - алувиални наслаги. В западните части на находище Пчелояд и северните

на находище Седефче са развити елувиално-делувиални наслаги (сипей, каменни реки), които представляват агломерат от остроъгълни скални късове с или без глинесто-почвена спойка. Състоят се най-често от късове от субвулкански и интрузивни скали.

П-особен тип кватернерни наслаги за находище Седефче са т.нар. „техногенни насипи“. Най-вероятно те представляват отпадна маса от стар добив. В техногенните насипи са установени надбортови съдържания на Au и Ag, като те влизат в площите на оконтурените рудни тела.

Към техногенните насипи следва да се причислят и отвалите на проучвателните шахти. Тяхното опробване не показва повишено съдържание на Au или Ag.

1.9. Структура на находище Седефче

Звездел-Пчелоядското рудно поле попада в Източно-Родопското структурно понижение и по-точно - в неговата южна част (Драгиев и Драгиева, 2006ф). Югоизточно-родопският блок на Родопския масив е фрагмент от обширния Източнородопски мегаблок. По отношение на доалпийското развитие - съществуват фрагменти от гънкови и разломни структури в предкамбрийски и мезозойски скали.

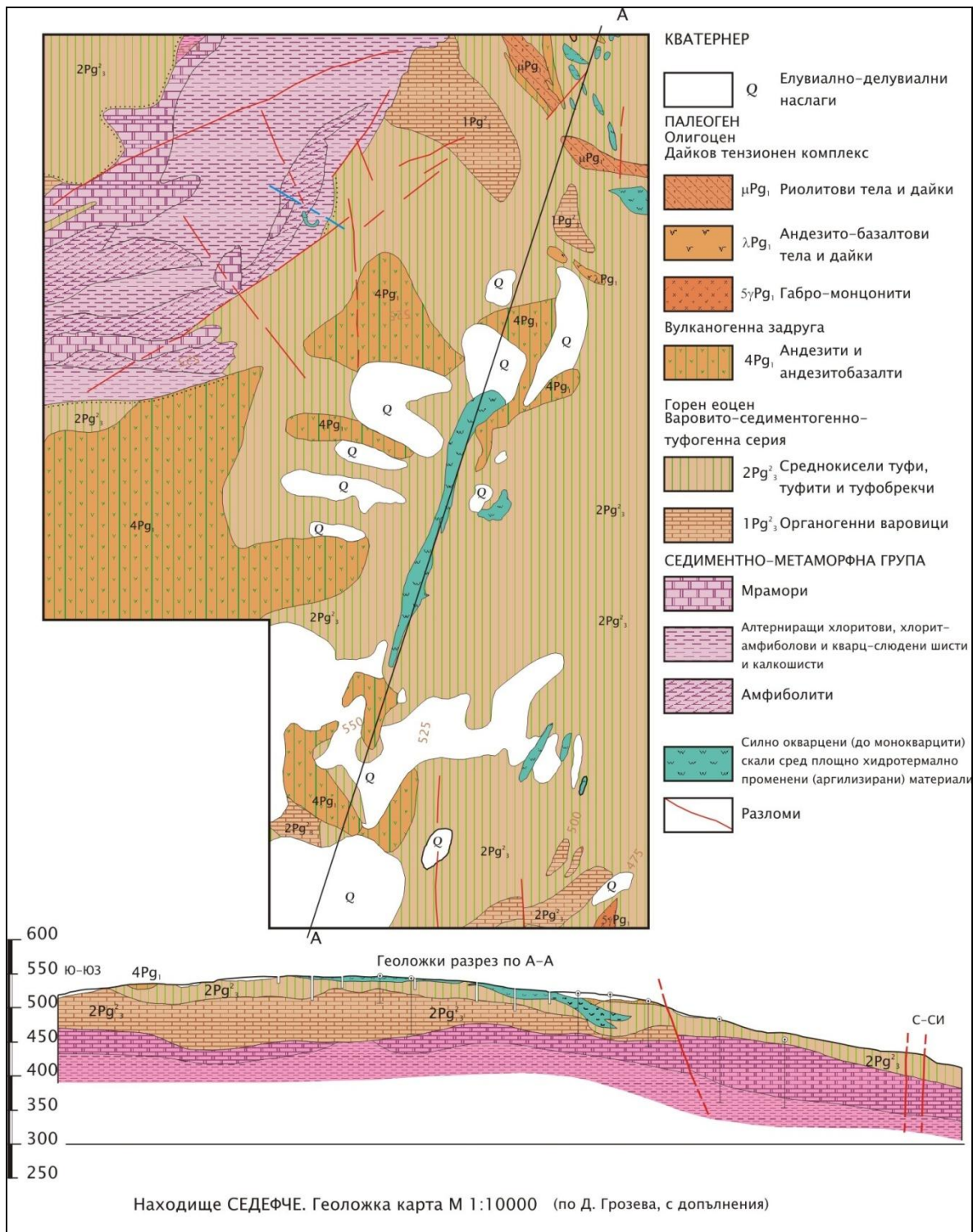
В находището са определени 2 структурни етажа – метаморфен фундамент и терциерна покривка. В тях нагъвателните процеси са различно проявени. Метаморфният фундамент е претърпял регионален метаморфизъм в амфиболитов фациес и по-интензивно нагъване, за разлика от терциерните наслаги, които са слабо дислоцирани. Приабонските седменти формират полегати гънки, които обикновено повтарят неравностите на подстилящия палеорелеф. Установените наклони на лавовите потоци и покрови показват, че огъванията вероятно следват елементите на палеорелефа по време на изливането. Тази серия е слабо разломна.

В находище Седефче, в метаморфния фундамент е описана само една „антиклинала от по-нисък порядък“, значително усложнена от разломи. В отгоре лежащите олигоценски седименти не са установени гънки. Съществуващите на някои места наклони се обясняват със запълването на негативни геоморфоложки форми (ерозионни и тектонски) на древната ерозионна повърхност или с внедряването на субвулкански и интрузивни тела.

Разломите са широко разпространени в рудното поле. Те са предимно стръмни разседи и разсед-отседи. В метаморфния фундамент се срещат и възсед-навлачни структури. Най-разпространени са разломите с посока W и NW. Разломите с посока E-W и NE са с ограничено разпространение.

В екваториални и северозападни разломи са внедрени дайките от последния етап на вулканизма и продуктите на хидротермалната дейност. Полиметалните орудявания в Звездел-Пчелоядското рудно поле са разположени в екваториални (E-W) и N-NW разломи. В съвременния си вид те представляват тектонски брекчирани и хидротермално променени зони, вместващи Qz-сулфидни и карбонат-сулфидни жили. Сулфидната минерализация асоциира с кварцови и карбонатни жили или със зоните на интензивна хидротермална промяна на скалите.

Издигнатият тектонски блок, в който е разположено находище Седефче (както Еселер, Спорно и Звездел), е сложно дислоциран. Установяването и изучаването на разломите е сериозно затруднено поради голямата закритост на терена, интензивната метасоматична промяна на скалите и техногенната намеса. По-отчетливи пукнатини се установяват в Южния участък и на север от Централния участък – в Ралица дере.



Фиг. I.9.1. Геоложка карта на находище Седефче (Strashimirov et al., 2005 по Грозева с допълнения).

За разлика от другите (предимно жилни) находища в Звездел-Пчелоядското рудно поле, рудните тела в находище Седефче имат пластообразна (*псевдоконкордантна*) форма и са разположени главно в хоризонта с епикластити. Рудните тела нямат резки граници и са оконтурени по данни от опробването. Районът на находището обхваща субмеридионална ивица с размери приблизително $2,5 \times 0,5$ km (Георгиев, 2012).

I.10. Хидротермално-метасоматични (околорудни) изменения на скалите в находище Седефче

За находище Седефче, Плющев (1994) описва аргилизитова асоциация със следните подзони:

- хидросерицитова (кварц, хидросерицит, серицит)
- каолинитова (кварц, каолинит, серицит)
- монокварцова

Установено е наличието на „шапка“ от монокварцити, но не и на пропилиново или березитово изменение.

Късните минерали са развити доста широко и са представени от кварц-халцедон, адулар, каолинит, хлорит и барит. Адуларът преобладава в по-дълбоките хоризонти.

Хидротермално променените скали са представени от аргилизити (с монокварцова подзона), кварц-адуларови метасоматити и „шапка“ от монокварцити и джаспероиди (Христова и др. 1996).

Следните особености са характерни за скалите от кварц-адулар-серицитовата група (Kunov, 2008):

- постоянно присъствие на адулар, кварц, серицит, понякога барит и почти винаги злато.
- плитък ерозионен срез, непълно изразена тенденция за образуване на мономинерална зона
- минераложко разнообразие в хипергенната зона.

Орудяването в находище Седефче може да се окачестви като епитермално, впръснато, стратифицирано, сребърно-златно в пирокластични и карбонатни скали (Христова и др. 1996).

Цонев и др. (1996) установяват следните хидротермално-метасоматични минерали в находище Седефче: кварц, халцедон, глинести и смесено-слоини минерали (монтморилонит, хидрослюдни), KFsр, адулар, барит, карбонати, биотит и пренит.

Според реда на отлагането им, Цонев и др. (1996) са установили следните 3 хидротермално-метасоматични асоциации:

Фелдшпатовата асоциация. Тя е изградена от сравнително високо-температурни минерали – Qz, Alb, Bi. Смята се за типична пост-вулканска автометасоматична асоциация.

Аргилизитова асоциация. Изградена е от Qz, халцедоновиден Qz, глинести, смесено-слоини, глинести хидрослюдни, глинесто-хлоритови и хидрослюдни минерали. Тази асоциация има най-широко разпространение. Развитието на хидротермалния процес се отличава със закономерни смени в състава на неговите продукти. На този принцип, в аргилизитовата асоциация са отделени концентрични зони – от монокварцова (в центъра), към глинесто-хидрослюдено-кварцова, кварц-глинесто-хидрослюдена и глинесто-хидрослюдена.

Асоциация на късните жилни минерали. Представена е от най-късните хидротермални промени, късни жилки пресичащи всички останали хидротермални минерали. Състои се от карбонати, халцедон, барит и адулар.

I.11. Рудни минерализации в находището

В резултат на проучвателните работи в находището са отделени 3 орудени участъка с все още неизяснена напълно морфология (Младенова, 1998; Драгиев и Драгиева, 2006ф; Георгиев, 2012):

- Участък Север/Централен (Северно рудно тяло) – намира се на около 200 m на север от с. Седефче. Разкритието му на повърхността е с размери приблизително 400 × 80 m. Вместено е сред окварцени туфи, туфобрекчи и андезити. Скалите са каолинитизирани, серицитизирани и пиритизирани. Съдържанията на Au и Ag силно варират. В този участък са открити следи от

древна добивна дейност, насипите от които показват повишени съдържания на Au и Ag.

- Участък Юг (Южно рудно тяло) се намира на около 500 m западно от с. Седефче. Размерите му са около 550 × 250 m. Южното рудно тяло е изградено от неравномерно окварцени варовици, лежащи върху глинесто-песъчливи седименти. Окварцяването е засегнало горните части на варовиците и е с дебелина до 6-7 m.
- Участък Ралица дере – разположен е в едноименното дере, около 300 m на север-северозапад от Северното (Централното) рудно тяло. Там е и най-голямото разкритие на метаморфни скали в района. Участъкът е разположен сред мраморите, които са силно окварцени.

Според резултатите от проучванията, най-перспективно за търсене на злато и сребро е Северното/Централното рудно тяло (Фиг. I.11.1).

Бресковска и Гергелчев (Димитров и др., 1988) разграничават няколко минералообразователни стадия в Звездел-Пчелоядското рудно поле и находище Седефче и определят температурата им на минералообразуване (по хомогенизация на газово-течни включения). Младенова (1989) отделя в тези стадии различни парагенези. Минералообразователните стадии и парагенези са обобщени в Таблица I.11.1.

Таблица I.11.1. Стадии, температури и парагенези на минералообразуване в находище “Седефче” по Бресковска и Гергелчев (Димитров и др. 1988); Младенова, (1989) и Младенова (1998) с обобщение.

Минералообразователен стадий (по Бресковска и Гергелчев, 1988)	Минерална парагенеза (по Младенова, 1989)	Минерална парагенеза (по Младенова, 1998)	Минерален състав (по Бресковска и Гергелчев, 1988; Младенова, 1989, 1998)
Кварц-сулфиден (300-260 °C)	галенит-сфалерит халкопиритова	пиротин- арсенопиритова (250-400 °C)	галенит, сфалерит, халкопирит, тенантит-тетраедрит, хесит, кварц
	родохрозитова		родохрозит, кварц
Кварц-халцедон- сулфосолна стадий (255-175 °C)	пиротин- арсенопиритова		пиротин, арсенопирит, <u>злато?</u> , кварц
	пирит- марказитова	сулфидна (230-250 °C)	пирит, марказит, халкопирит, сфалерит, галенит, тетраедрит, фрайбергит, кварц
	сулфосолна	сулфосолна (200-250 °C)	пирит, марказит, хетероморфит, плагионит, Pb-сулфоантимонит, тетраедрит-тенантит, <u>злато?</u> , андорит, рамдорит, физелиит, оуихейт, фрайеселебнит, диафорит, пираргирит, миаргирит, полибазит, акантит, арсенопирит, кварц
	антимонитова (стибнитова)	стибнитова (100-150 °C)	антимонит, арсен, кварц
Карбонатен стадий (90-290 °C)	баритова	баритова (под 100 °C)	барит, кварц, калцит
	доломитова		доломит, пирит, мелниковит-пирит, кварц
	калцитова		калцит, кварц

Младенова (1998) провежда по-подробни изследвания за минералогията на находище Седефче, като отделя внимание и на златото и формата на неговото присъствие. Тя разграничава 5 отделни последователни минерални парагенези през хидротермалния етап: пиротин-арсенопиритова, сулфидна (пирит-марказитова), сулфосолна, стибнитова и баритова (Таблица I.11.1).

Христова и др. (1996) дават следните данни за образуване на епитермалната система в находище Седефче:

- температура на образуване – 270 – 220 °C
- NaCl еквивалент – 4,9%

- химичен състав на флуидите – $\text{NaCl-KCl-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$

За находище Седефче има данни за смесване на рудообразуващите флуиди при проникване в дълбочина на метеорни води (Христова и др. 1996).

Тарасова (1999) описва следните минерали, като част от сулфосолната парагенеза в участък „Ралица дере“: никелов пирит, бравоит, Ni-Co-Fe сулфоарсениди (герсдорфит NiAsS и кобалтин CoAsS), тетраедрит, Ag -тетраедрит, халкопирит, полибазит $[(\text{Ag,Cu})_6(\text{Sb,As})_2\text{S}_7][\text{Ag}_9\text{CuS}_4]$, галенит, сфалерит и пиротин. По характера на минералните парагенези (наличие на марказит в сулфидната парагенеза и предимно антимоновите сулфосоли в сулфосолната парагенеза) се предполага, че температурата на отлагането им е в границите 240 – 197 °C.

Злато в находище Седефче не е наблюдавано като макро- или микроскопски видима самостоятелна фаза. Въпреки това, златото неизменно се открива в анализите на геохимични проби. Златото вероятно присъства под формата на т.нар. „невидимо злато“ със субмикроскопични размери $<1000 \text{ \AA}$, в кристалната решетка на потенциални концентратори на злато, каквито са арсенопирита, пирита и марказита (Младенова, 1998).

Младенова (1999) прави допълнителни локални изследвания на химичния състав на Fe-съдържащите минерали пиротин, арсенопирит, пирит и марказит от находище Седефче, които са потенциални концентратори на злато.

Пиротин (Fe_7S_8) – наблюдаван е рядко в микроскопски препарати от окварцените мрамори в участък Ралица Дере. Пиротинът е представен от реликти с неправилна форма сред пиритова маса или от зрънца с двойников строеж псевдоморфозирани от марказит и обхванати от арсенопирит. Морфоложките особености на пиротина указват че той е бил широко разпространен минерал, но по-късно е бил заместен от пирит и марказит (Младенова 1999).

Арсенопиритът (FeAsS) е третият най-разпространен руден минерал след пирита и марказита. Разграничени са две генерации принадлежащи съответно към пиротин-арсенопиритовата и сулфосолната парагенези.

Анализиран са и съдържанията на Co, Ni и Au. Особено внимание е обърнато на арсенопирит 1 генерация в непосредствен контакт с псевдоморфозите на пирит и марказит по пиротин. Злато е установено в две трети от анализите на арсенопирити с променливо съдържание на As. Кобалт и Ni са доказани в част от анализите, като тяхното съдържание е 0,01 – 0,03 тегл.%. Съставът на арсенопирита от втората генерация е близък до стехеометричния.

Според някои изследвания, арсенопиритите с повишени съдържания на As са по-благоприятни за „приютяване“ на „невидимо злато“ (Cathelineau et al. 1989). Микросондовите анализи на арсенопирит 1 генерация от находище Седефче не потвърждават тази зависимост (Младенова, 1999).

Пиритът (FeS_2) е най-разпространеният и морфоложки разнообразен руден минерал в находище Седефче. Образуван е двукратно в сулфидната и сулфосолната парагенези. Според морфоложките особености и механизъм на образуване се разграничават няколко разновидности пирит.

- Най-разпространеният вид пирит, е този образуван при промяната на пиротин. За този вид пирит е характерна пластинчатост, отделност и порестост. На места пиритът е по-плътен, с по-малко пори и макар и рядко в него може да се установи първичен пиротин.
- Пиритът образуван от привнос на нови количества Fe и S по време на отлагането на сулфосолната парагенеза е с автоморфни (идиоморфни) очертания. По-късните сулфили и сулфосоли на места го кородират.
- Пирит с перлитова структура се наблюдава микроскопски като зрънца разположени поединично или образуващи микро-агрегати сред кварца.

Марказитът (FeS_2) е образуван почти изцяло за сметка на първичния пиротин и е представен от няколко характерни морфоложки разновидности (Младенова, 1998):

- Слоевете от закономерно ориентирани марказитови кристали, разделени от празнини запълнени от кварц и карбонати, които маркират посоката на отделност на пиротина.
- Пластиновидни марказитови кристали, заобиколени от закономерно израстнал арсенопирит.

Площното разпространение, мястото в рудообразователния процес и механизмът на образуване на пирита и марказита са сходни. Много често двата минерала се срещат съвместно сред кварца като порьозни, гъбести изометрични зрънца с размери до няколко десетки μm . Микросондовите анализи на различни разновидности FeS_2 от находище Седефче установяват наличие на Au в повечето проби. Пиритът показва повишено съдържание на As, а златото е в количества на границата на чувствителност на метода (Младенова, 1999).

Установяването на Au в арсенопирит 1 и в различните морфоложки разновидности пирит и марказит, образувани на място в резултат на преобразуването на пиротина е указание за това, че златото е било компонент в разтворите, отложили първата парагенеза (пиротин-арсенопиритова?). Златото е било включено в структурите на едновременно образуваните пиротин и арсенопирит. След като пиротинът е претърпял промяна, златото е преминало в пирита и марказита. Вероятно разтворите, отложили сулфидната и сулфосолната парагенеза, също са били златоносни, но със значително по-малки концентрации, тъй като някои арсенопирити 2 показват ниски съдържания на Au. За изясняване на златоносната перспективност на находище Седефче, Младенова (1999) предлага да се очертаят площите с пространствено разпространение на арсенопирит и пирит-марказитови псевдоморфози по пиротин и да бъдат направени детайлни химични и структурни изследвания на тези минерали.

Галенитът (PbS) е сравнително рядко срещан минерал в находището. Образуван е заедно със сулфидната парагенеза (Милев и др., 2007).

Сфалеритът (ZnS) се среща като единични зрънца с размери под 1 mm и неправилна форма, включени в тенантит-тетраедрита (Милев и др., 2007).

Халкопиритът (CuFeS_2) се наблюдава на места като ксеноморфни зърна и агрегати, асоцииращи с други сулфиди като галенит, сфалерит и пирит.

Тетраедрит – фрайбергит ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} - \text{Ag}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}$). Минералите от тази редица са най-често срещаните сулфосоли в находището. Наблюдават се само под микроскоп като образувания с неправилна форма. Почти винаги са в асоциация с целия комплекс от оловно-сребърни сулфо-антимонити и с акантит, които го заместват периферно (Милев и др. 2007).

Pb-Ag-Sb сулфосоли. Обособени са като микроскопични зрънца с ксеноморфни очертания в асоциация с тетраедрит, миаргирит, пираргирит и пирит. Описани са минерали и от групата на овихейта, андоритовата изоморфна редица, фрайслебенит и диафорит (Милев и др., 2007).

Миаргирит (AgSbS_2) – среща се в асоциация със всички сребърни сулфоантимонити.

Пираргирит (Ag_3SbS_3) – асоциира с Ag-съдържащ тетраедрит и фрайбергит. Пираргиритът е главният минерал в кварц-сулфосолната парагенеза и е един от основните носители на сребро в находището. Той е пространствено обвързан с останалите Ag и Pb-Ag сулфосоли (Милев и др., 2007).

Самороден арсен (As) – установен е в Северното рудно тяло в асоциация със сулфосолите, но е наложен върху тях. Представен е от сферолити с размери ≈ 1 mm с луковична структура. Отложен е към края на хидротермалния процес при ниска активност на сярата и температури под 150 °C (Kerestedjian and Mladenova, 1998).

Стибнит (Sb_2S_3) – Наблюдава се като дългопризматични (до 3 mm) кристали или тънко-иглести кристални агрегати в празнини сред халцедона (Милев и др. 2007).

Самородно сребро (Ag) – находки от самородно сребро в находище Седефче се споменават от Драгиев и Драгиева (2006ф) в изготвения от тях геоложки доклад, като то е отложено при сулфосолната парагенеза (Фиг. 9).

Етапи	Хипогенен							Хипергенен
Стадии	Карц-сулф.	Кварц-халцедон-сулфосолен				Карбонатен		
Парагенези	Sph-Gal	Pyr-As-pyr	Pyr-Mar	Сулфосолна	Ant	Доломитова	Калциева	
Кварц	—	—	—	—	—	—	—	
Милерит	—							
Пиротин		—						
Арсенопирит		—						
Марказит			—	—				
Пирит			—	—				
Сфалерит	—			—				
Халкопирит	—			—				
Галенит	—			—				
Тенантит-тетраедрит	—			—				
Халцедон				—				
Фрайбергит				—				
Бурнонит				—				
Андорит				—				
Диафторит				—				
Фрайслебенит				—				
Пираргирит				—				
Акантит				—				
Самородно Ag				—				
Антимонит				—				
Самороден As				—				
Доломит						—		
Калцит							—	
Fe-хидроокиси								—
Скородит								—
Роментова група								—

Фиг. 9. Стадии на минералообразуване в находище Седефче (по Драгиев и Драгиева, 2006ф).

Strashimirov et al. (2005) извършват подробни минераложки изследвания за елементите примеси в рудните минерали и по-специално носителите на сребро. Те установяват че главни носители на сребро в находището са пираргирит и миаргирит и в по-малка степен андорит и акантит.

Изследването на Strashimirov et al. (2005) установява още и следните рудни минерали: пирит, арсенопирит, марказит и стибнит, както и по-рядко срещаните сфалерит, халкопирит, галенит и скородит.

В резултат на хипергенните промени, по арсенопирита се е образувал вторичен минерал, със слабо отражение и цвят, подобен на Fe-хидроокиси. Микросондовите анализи са показали високо съдържание на Fe и As. Може да се заключи, че това е хидроокис на As и Fe, най-вероятно скородит (Strashimirov et al., 2005).

Количествените химични анализи и резултатите от обогатяването показват по-висока извлекаемост на среброто от концентратите отколкото на златото. Това вероятно се дължи на присъствието на сребро в собствено сребърни минерали (Strashimirov et al., 2005), докато златото е под формата на субмикроскопични включения – т. нар. „невидимо злато“ (Strashimirov et al., 2005; Младенова, 1998).

II. Материал и методика на изследванията

II.1. Опробване и събиране на образци за изследвания

В периода 3.VIII.2014 – 17.VIII.2014 г. и 6.IV.2015 – 9.IV.2015 г. е извършено опробване на района за целите на изследванията и са събрани общо 74 броя скални и рудни образци.

Повечето от образците са събрани от откритата кариера на находище Седефче (Фиг. II.1.1) и околностите. Няколко образца са взети от стари канали в участък „Ралица дере”.

Образците от сондажни ядки са любезно предоставени от „ГОРУБСО-Кърджали” АД и ядкоохранилището им.

Събраните образци от находището са подложени на първоначален оглед и представителните от тях са фотографирани. В резултат на първоначалния оглед, в образците са набелязани участъци за изработване на препарати за специализирани изследвания.

Приложение 1 представлява план на откритата кариера на находище Седефче (по Драгиев и Драгиева, 2006ф с допълнения и съкращения). На него са отбелязани с червено номерата на образците и местоположението от което са взети. Номерата на пробите, които не са отбелязани на плана, са взети от проучвателни канали встрани от картирания участък (напр. тези от Ралица дере/участък „Север”).

II.2. Изработване на препарати за микроскопски, лабораторни и специализирани изследвания

В периода септември.2014 – май.2015 са изработени следните препарати, които в последствие са подложени на различни изследвания:

- 40 броя аншлифи;
- 8 двойно-полирани прозрачни пластинки;
- 4 споени препаратата („брикети”) от тежка минерална фракция.

От събраните образци най-напред са набелязани участъци за изработване на микроскопски препарати за наблюдение в отразена светлина (аншлифи). Набелязаните участъци са предимно такива с по-едра, обилна и видима рудна минерализация. Целта е да се наблюдават и разграничат по-ясно отделните минерални фази, минерални асоциации и техните взаимоотношения.

От прозрачни хидротермални минерали (Qz и Cc) са изработени 8 двойно-полирани пластинки за изследване на газово-течни (флуидни) включения (ФВ). Целта на тези изследвания е да се установят и получат нови данни за температурите на образуване на рудните парагенези в находище Седефче.

Аншлифите и двойно-полираните прозрачни пластинки и споените препарати („брикети”) са изработени в шлифовата лаборатория на МГУ „Св. Иван Рилски”, с помощта и съветите на инж. Даниел Димов.

За по-подробно изследване на рудните минерали в находище Седефче и присъствието на злато в тях е предприето извличане на тежка фракция и приготвяне на споени препарати („брикети”) от изкуствено получен шлих.

Част от тежката минерална фракция е изследвана в неспоен/натрошен вид със стереомикроскоп, а друга част е използвана за направата на споени препарати („брикети”), които са подложени на микроскопски и електронно-микроскопски анализи за установяване на тежки и рудни минерали.

Резервните неспоени проби от K1 и K2 са подложени на оглед и изследване със стереомикроскоп в лабораторията по минералогия и гемология на МГУ, с помощта и съветите на гл. ас. д-р Николета Цанкова.

II.3. Микроскопски изследвания

Изработените аншлифи са подложени на микроскопски наблюдения в отразена светлина. Те са проведени с помощта на оптични поляризационни микроскопи Meiji 9430 (в МГУ) и Olympus VX60 (в Леобенския Университет). Тези изследвания дават информация за основните рудни минерали, текстури и структури на рудите и в резултат са набелязани участъци (минерални фази, зърна и зони от тях) за изследвания с рентгено-спектрален микроанализ (микросонда), за изясняване на химизма и вида на минералите и установяване на елементи примеси в тях, както и възможни геохимични зоналности.

II.4. Микро-рентгеноспектрални (микросондови) анализи на полирани образци (аншлифи)

За по-детайлно изследване на химизма и разграничаване на минерални фази са проведени микро-рентгеноспектрални анализи на предварително набелязани участъци в рудните образци. Тези изследвания дават достоверна първоначална информация за вещественния състав, вида и количеството на основните елементи-примеси, както и наличие на изоморфни минерални фази.

Микро-рентгено-спектралните анализи са извършени в 4 лаборатории:

- лаборатория по сканираща електронна микроскопия и рентгено-спектрален микроанализ на МГУ „Св. Иван Рилски“ от аналитик доц. д-р Александър Здравков с апаратура JEOL JSM-6010 PLUS/LA
- лаборатория за микро-рентгеноспектрални изследвания в Леобенския Университет от аналитик проф. д-р Федерика Захарини с апаратура JEOL JXA-8200 WDS/EDS при използване на природни и синтетични еталони (Таблица II.4.1).
- лаборатория по електронна микроскопия към катедра „Икономическа Геология“ в Леобенския Университет със SEM Zeiss EVO|MA10 и детектор EDS, извършени с помощта на проф. д-р Франк Мелхер.
- лаборатория SEM-EDS в Геолого-рударския факултет на Белградския университет от аналитик проф. д-р Сузана Ерич с устройство JEOL JSM-6610 PLUS/LV с детектор EDS и използване на природни минерали като еталони.

Апаратурата (SEM) JEOL JSM-6010 PLUS/LA в МГУ „Св. Иван Рилски“ и Zeiss EVO|MA10 в Леобенския Университет използват анализатори тип EDS (*energy-dispersion-spectrometer*). Резултатите от тези анализи са „полуколичествени“ („безстандартни“), като в този случай, стандартите са въведени фабрично.

Анализите, проведени с апаратура (SEM) JEOL JXA-8200 WDS/EDS в Леобенския Университет, са проведени с използване на анализатор тип WDS (*wavelength-dispersion-spectrometer*). Тези анализи са „количествени“ („стандартни“), като стандартите са въведени непосредствено преди извършване на анализите.

В резултат на тези анализи са идентифицирани минерални фази, които поради дребните си размери и/или различия в химизма, не могат да се установят с оптичен микроскоп.

Анализите проведени с апаратура JEOL JSM-6610 PLUS/LV в Белградския университет са проведени с използване на анализатор тип EDS (*energy-dispersion-spectrometer*). Тези анализи са „количествени“ („стандартни“), като стандартите са въведени непосредствено преди извършване на анализите.

В някои от рудните минерали са набелязани участъци за изследване на елементи-примеси с LA-ICP-MS.

II.5. Рентгено-дифракционни анализи (XRD)

Те се основават на принципа на дифракция на рентгеновите лъчи от кристалната решетка на различни минерали. Тези изследвания са проведени за установяване на променителни, хипергенни продукти в скали от находището.

За тази цел са отделени и приготвени стрити проби от променените вместващи скали. Направени са 5 XRD анализа в лабораторията по XRD анализ на МГУ от аналитик доц. д-р Александър Здравков на апаратура Bruker D2 Phaser при 30 kV, 10 mA.

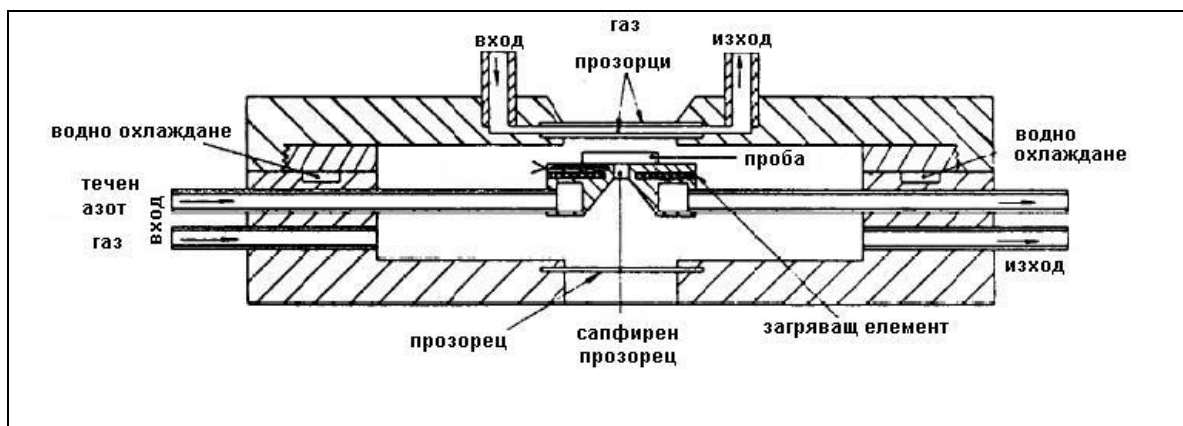
II.6. Микротермометрични изследвания на газово-течни/флуидни включения (ФВ)

От подходящи образци с прозрачни минерали (в случая Qz и Cc) са изрязани и изработени прозрачни пластинки за изследване на флуидни включения (ФВ). Целта на тези изследвания е да се определят температурите на образуване на орудяванията.

Характерът на минерализацията в находище Седефче е такъв, че подходящите минерали и кристали за изработване на двойно-полирани пластинки за изследване на ФВ са много оскъдни. Кварцът и калцитът в повечето случаи са дребнозърнести и мътни. От малкото подходящи образци от находището са изработени 8 двойно-полирани прозрачни пластинки, като не във всички от тях са открити ФВ, които да се изследват.

В периода 1.VI.2015 – 27.VIII.2015 г. е проведена специализация по програма ERASMUS+ в Леобенския Университет, Австрия. По време на специализацията са изследвани 8-те двойно-полирани пластинки и 67 флуидни включения (ФВ).

Изследванията са проведени с помощта на микроскоп Olympus BX60 с приставка за изследване на ФВ система Linkam (Фиг. II.6.2).



Фиг. II.6.2. Схема на приставка за изследване на ФВ, система Linkam (по Bakker, 2015).

Флуидните включения представляват кухини в твърдо тяло (кристал), в които се съдържат флуиди (течности и газове), попаднали и затворени там при образуването на кристала. ФВ могат да се съдържат в много видове кристали (прозрачни и непрозрачни във видимата област). При определени условия, във ФВ е възможно да се съдържат едновременно три фази – газ, течност и кристално включение.

За установяване на температурата на образуване на минерала трябва да се изследват първични ФВ. Вторичните ФВ са образувани при по-късни процеси, обикновено при по-ниски температури от първичното минералообразуване. При микроскопските наблюдения и подбора на ФВ за изследване, често е трудно да се направи разлика между първични и вторични ФВ. Затова при изследване на ФВ в даден образец, може да се счита, че първични включения са тези, чиято температура на хомогенизация попада в най-високия измерен температурен интервал. ФВ попадащи в по-ниски температурни интервали, вероятно са вторични и образувани при по-късни процеси (Страшимиров, непубликувани данни).

За изследванията на ФВ са изработени двойно-полирани прозрачни пластинки от следните образци: 1, 6, 28, 29, 48, 69 и 70. Всички те са от кварц (Qz), с изключение на 29, която е калцитова (Cc). В четири от тези пластинки (1, 28, 29cc и 69a) са открити подходящи за изследване ФВ. За наблюдение и микротермометричните изследвания на ФВ е използван микроскоп Olympus BX60 с оптично увеличение 1000 пъти и приставка за изследване на ФВ, система Linkam.

II.7. Стереомикроскопски изследвания на неспоена тежка минерална фракция („изкуствен шлих”)

Първичната хидротермална минерализация в находище Седефче е сравнително оскъдна и рудните минерали заемат малък обем от вместващите хидротермално-променени вулканити. Целта на извличането на тежката фракция е да се извлекат селективно тежките и рудни минерали и да се увеличи концентрацията им в изследваните проби. По този начин се постига и „освобождаване“ на тези минерали от вместващата скала и може да бъде наблюдаван по-голям обем от тях. Така се увеличава вероятността при изследване да установим различни минерални фази, особено тези, които са по-рядко срещани.

Нespoената тежка минерална фракция („изкуствен шлих”) е наблюдавана със стереомикроскоп в лабораторията по минералогия и гемология на МГУ с помощта и съветите на гл. ас. д-р Николета Цанкова. По-представителните минерални видове са фотографирани.

II.8. Електронно-микроскопски и микро-рентгеноспектрални полу-количествени изследвания на споени препарати от тежка минерална фракция

Част от извлечената тежка минерална фракция („изкуствен шлих”) е използвана за изработване на споени препарати („брикети”). Първоначално те са подложени на наблюдение с оптичен поляризационен микроскоп, за установяване на рудни минерали в тежката фракция.

За съжаление това е затруднено, тъй като повечето от минералните зърна са твърде дребни и първоначалния им хабитус и морфология са нарушени в процеса на трошенето и смилането. Поради това, с оптичен микроскоп, в споените препарати са разпознати само най-едрите и разпространени минерални видове от находището. Тази информация е твърде недостатъчна и с нищо не надгражда информацията получена при наблюдение на аншлифите.

По време на специализацията по програма „ERASMUS+”, споените препарати („брикети”), са подложени на задълбочени наблюдения и полуколичествени изследвания с електронен микроскоп Zeiss EVO|MA10, в Леобенския Университет, под ръководството на проф. д-р Франк Мелхер. Целта на тези изследвания е разпознаване на рудните минерали в тежката фракция, особено тези, които са твърде дребни и/или деформирани.

II.9. LA-ICP-MS анализи на рудни минерали в полирани образци от находище Седефче

Целта на тези изследвания е да се установят вида и количествата на възможни елементи-примеси със съдържания по-ниски от прага на чувствителност на микро-рентгеноспектралните анализатори, както и възможно зонално разпределение на елементите-примеси в минерални агрегати с видимо зонална структура, като например коломорфен марказит.

След провеждане на рентгено-спектралните микроанализи, част от същите полирани препарати са подложени на LA-ICP-MS (*Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy*)/(Лазерна Аблация и Масова Спектроскопия с Индуктивно Свързана Плазма) анализи, за установяване на елементи-примеси в рудните минерали, по-специално Au и Ag. Тези анализи са проведени в Геологическия Институт на БАН на апаратура с апаратура Perkin-Elmer SCIEX ELAN DRC-e и LA New Wave Research UP-193; $\lambda=193$ nm; laser Ar-F; диаметър на лазерния лъч – 30 μm . Изследванията са извършени от аналитик гл. ас. д-р Димитрина Димитрова.

III. Минерален състав на находище Седефче

При наблюдението на полираните препарати (аншлифи) с микроскоп са установени най-разпространените рудни минерали и техните взаимоотношения. Тези наблюдения са допълнени с микро-рентгеноспектрални анализи на по-рядко срещаните, по-маломерните и трудно разпознаваеми зърна за определяне на минералния вид и възможните елементи примеси.

В резултат на проведените изследвания в находище Седефче се установяват следните минерали:

III.1. Ендогенни минерали

Пирит (FeS_2) – един от най-разпространените и ранно-образувани рудни минерали в изследваните образци. Среца се като хипидиоморфни и по-рядко идиоморфни зърна и агрегати (Фиг. VI.2.6; Фиг. VI.2.7; Фиг. VI.2.15). На места е марказитизиран. Понякога пиритите имат жилки от халкопирит (Фиг. VI.2.28).

В много от микро-рентгеноспектралните анализи на пирит се откриват примеси от As, понякога Co и Ni, по-рядко Sb, Pb, Zn, Ag, както и няколко анализа в които е установено и присъствие на Au.

Прави впечатление почти постоянното присъствие на арсен в пирита, като съдържанието му се изменя в широки граници от 0,75% до 27,41% (в образец 7-1, т. 2). Възможно е някои от силно повишените съдържания на As в пирита да се дължат на включения от арсенопирит на мястото на анализа.

Таблица III.1.1. Микро-рентгеноспектрални анализи на пирит от находище Седефче (в масови %).

№	Образец	Тип	Fe	S	Ag	Au	Co	Zn	As	Кристалохимична формула	Минерал
1.	7-1, т. 2	EDS	36,60	35,99	-			-	27,41	$Fe_{0,92}As_{0,51}S_{1,57}$	пирит / гайерит
2.	7-2, т. 3	EDS	45,69	53,55	-			-	0,75	$Fe_{0,98}As_{0,01}S_{2,01}$	пирит
3.	7-2, т. 7	EDS	44,20	53,99	-			-	1,25	$Fe_{0,95}Cr_{0,01}As_{0,02}S_{2,02}$	пирит
4.	7-2, т. 9	EDS	41,21	53,90	1,62			-	3,28	$Fe_{0,84}Ag_{0,02}As_{0,05}S_{2,04}$	пирит
5.	7-3, т. 1	EDS	40,74	49,04	-			4,19	6,03	$Fe_{0,91}Zn_{0,08}As_{0,10}S_{1,91}$	пирит
6.	7-8, т. 1	EDS	45,34	50,86	-				2,93	$Fe_{0,99}Cr_{0,01}As_{0,05}S_{1,95}$	пирит
7.	7-8, т. 5	EDS	42,10	46,64	-				11,18	$Fe_{0,96}As_{0,19}S_{1,85}$	пирит
8.	8-2, т. 1	EDS	45,63	51,53	-				2,84	$Fe_{1,00}As_{0,05}S_{1,95}$	пирит
9.	8-3, т. 1	EDS	44,31	50,05	-				5,64	$Fe_{0,98}As_{0,09}S_{1,93}$	пирит
10.	8-3, т. 2	EDS	45,88	53,84	-				0,28	$Fe_{0,98}As_{0,01}S_{2,01}$	пирит
11.	8-4, т. 2	EDS	46,71	51,55	-				1,75	$Fe_{1,02}As_{0,03}S_{1,95}$	пирит
12.	8-7, т. 2	EDS	47,00	52,33	-				0,67	$Fe_{1,02}As_{0,01}S_{1,97}$	пирит
13.	8-7, т. 3	EDS	44,90	48,84	-				6,26	$Fe_{1,00}As_{0,10}S_{1,90}$	пирит
14.	8-8, т. 1	EDS	46,22	52,51	-				1,27	$Fe_{1,00}As_{0,02}S_{1,98}$	пирит
15.	8-10, т. 3	EDS	44,60	49,19	-				6,21	$Fe_{0,99}As_{0,10}S_{1,91}$	пирит
16.	9-2, т. 1	EDS	45,77	52,65	-				1,58	$Fe_{0,99}As_{0,03}S_{1,98}$	пирит
17.	9-2, т. 2	EDS	46,01	52,81	-				1,17	$Fe_{0,99}As_{0,02}S_{1,99}$	пирит
18.	12-1, т. 1	EDS	44,72	54,45	0,83					$Fe_{0,96}Ag_{0,01}S_{2,03}$	пирит
19.	12-2, т. 1	EDS	45,21	52,92	-			1,87		$Fe_{0,92}Zn_{0,03}S_{1,99}$	пирит
20.	12-2, т. 2	EDS	46,08	53,10	-			0,82		$Fe_{0,99}Zn_{0,02}S_{1,99}$	пирит
21.	12-3, т. 2	EDS	44,48	53,03	-			2,49		$Fe_{0,96}Zn_{0,05}S_{1,99}$	пирит
22.	12-4, т. 3	EDS	44,86	53,61	-				1,53	$Fe_{0,97}As_{0,02}S_{2,01}$	пирит
23.	28а-2, т. 3	EDS	45,32	53,57	-				0,93	$Fe_{0,98}As_{0,01}S_{2,01}$	пирит
24.	28а-2, т. 4	EDS	44,51	52,63	1,54				1,32	$Fe_{0,97}Ag_{0,02}As_{0,02}S_{1,99}$	пирит
25.	28а-2, т. 5	EDS	44,07	51,61	0,42				3,51	$Fe_{0,96}Ag_{0,01}As_{0,06}S_{1,97}$	пирит
26.	28а-5, т. 2	EDS	42,83	52,47	2,82				1,54	$Fe_{0,94}Ni_{0,01}Ag_{0,03}As_{0,03}S_{1,99}$	пирит
27.	37-2, т. 2	EDS	44,3	48,92	-				6,78	$Fe_{0,99}As_{0,11}S_{1,11}$	пирит
28.	48а-1а, т. 1	EDS	44,66	52,84	-				2,50	$Fe_{0,97}As_{0,04}S_{1,99}$	пирит
29.	48а-2, т. 3	EDS	37,41	35,45	1,03				23,37	$Fe_{0,95}Ag_{0,01}As_{0,44}Sb_{0,03}S_{1,57}$	пирит / гайерит
30.	516-1, т. 4	EDS	44,90	51,48	-			1,66		$Fe_{0,98}Cu_{0,04}Zn_{0,03}S_{1,95}$	пирит
31.	28д-3, т. 1	WDS	47,858	53,279	-	0,082	0,062	0,062	0,095	$Fe_{1,02}S_{1,98}$	пирит
32.	28д-4, т. 3	WDS	46,384	53,281	0,105	0,042	0,036	0,624	0,632	$Fe_{0,99}Zn_{0,01}As_{0,01}S_{1,98}$	пирит
33.	28д-5, т. 5	WDS	46,690	52,009	0,083		0,069		1,231	$Fe_{1,02}As_{0,02}S_{1,96}$	пирит
34.	28е-2, т. 3	WDS	46,651	51,162	0,009	0,041	0,063	0,031	0,730	$Fe_{1,03}S_{1,97}$	пирит
35.	28е-2, т. 4	WDS	47,556	52,843	-	0,062	0,070	-	0,295	$Fe_{1,02}As_{0,01}S_{1,97}$	пирит
36.	28ж-3, т. 4	WDS	46,977	52,201	-		0,079	0,013	0,611	$Fe_{1,02}As_{0,01}S_{1,97}$	пирит
37.	28ж-3, т. 5	WDS	46,812	52,238	0,018		0,072	-	0,802	$Fe_{1,02}As_{0,01}S_{1,970}$	пирит

№	Образец	Тип	Fe	S	Ag	Au	Co	Zn	As	Кристалохимична формула	Минерал
38.	28ж-3, т. 6	WDS	45,019	51,412	0,112		0,185	0,044	1,775	$Fe_{0,99}Bi_{0,01}As_{0,03}S_{1,97}$	пирит
39.	28ж-4, т. 5	WDS	46,045	46,565	0,065		0,091	0,021	4,641	$Fe_{1,06}As_{0,08}S_{1,86}$	пирит
40.	28ж-4, т. 7	WDS	45,544	51,438	0,209		0,073	0,039	1,150	$Fe_{1,01}As_{0,02}S_{1,97}$	пирит
41.	28ж-4а, т. 3	WDS	46,322	51,726	0,020		0,078		0,060	$Fe_{1,02}S_{1,98}$	пирит
42.	28ж-5, т. 1	WDS	45,942	51,585	0,069	0,083	0,052		1,460	$Fe_{1,02}S_{1,98}$	пирит
43.	28ж-5, т. 2	WDS	46,578	51,782	0,024	-	0,070		0,681	$Fe_{1,02}S_{1,98}$	пирит
44.	606-2, т. 1	WDS	47,952	53,199	0,031	0,065	0,076	0,049		$Fe_{1,02}S_{1,98}$	пирит

В някои от арсен-съдържащите пирити са установени примеси от Ag (7-2, т. 9) и Zn (7-3, т. 1), Co, Sb и няколко анализа, в които е установено и присъствие на Au.

След микро-рентгеноспектралните анализи, в някои от същите точки са направени LA-ICP-MS анализи за по-точно установяване на елементите примеси и по-специално златоносния потенциал на пиритите. Резултатите от тях са представени в Таблица III.1.2.

Таблица III.1.2. Резултати от LA-ICP-MS анализи на пирит.

Елемент [ppm]	28д-4; т.3; (пирит)	28ж-3; т.5 (пирит)	28ж-5; т.1; (пирит)	28ж-5; т.2; (пирит)	28е-2; т. 3; (пирит)	28е-2; т.4; (пирит)	28е-2; т.4а; (пирит)
Ti	18,45	38,20	39,32	26,97	15,53	14,68	26,85
V	2,65	5,18	6,64	1,97	<0,70789	0,91	0,80
Cr	82,80	78,14	55,34	51,27	46,80	46,61	46,25
Mn	1710,18	187,35	214,09	1237,84	79,47	103,98	102,44
Fe ¹	463840,00	468120,00	459420,00	465780,00	466510,00	475560,00	466510,00
Co	16,57	13,87	35,44	7,47	<0,30419	0,95	8,16
Ni	<2,7252	17,90	21,02	2,59	<1,6023	<2,8747	<3,89
Cu	213,02	464,67	548,10	198,96	24,51	29,63	67,17
Zn	8475,86	31,00	45,30	30,65	30,71	30,74	65,30
As	13362,54	26697,93	21118,03	11050,92	8682,11	7754,23	8761,97
Mo	20,63	49,31	32,94	34,29	64,46	40,24	44,71
Ag	576,90	612,44	902,83	327,58	38,87	41,01	94,42
Cd	22,18	4,24	2,59	<1,9746	<1,455	<0,92281	<1,5506
In	0,33	<0,13675	<0,07256	<0,10403	<0,072217	<0,065828	<0,080356
Sn	9,04	<1,4529	<0,96018	<0,87822	<0,91775	<0,91406	<0,94597
Sb	1096,86	2001,50	1649,10	720,67	3073,80	1447,94	5893,80
Au	0,99	4,54	4,47	2,10	0,24	0,37	0,19
Hg	5,32	3,42	9,02	4,13	<0,6762	<0,54373	<0,79374
Tl	110,80	202,55	366,99	334,44	16,38	6,90	82,52
Pb	355,28	948,86	728,01	246,98	39,47	55,51	30,32

Направени са 7 LA-ICP-MS анализа на пирит. Измереното съдържание на Au варира доста – от 0,19 ppm (обр. 28е-2 т.4а) до 4,54 (обр. 28ж-3 т.5), но като цяло не е много високо. Съдържанието на Ag е от 38,87 ppm (обр. 28е-2 т.3) до 902,83 ppm (обр. 28ж-5 т.1) и е значително по-високо от това на Au. Среброто обикновено присъства в пирита като дребнозърнести минерали-включения (Winderbaum et al., 2012).

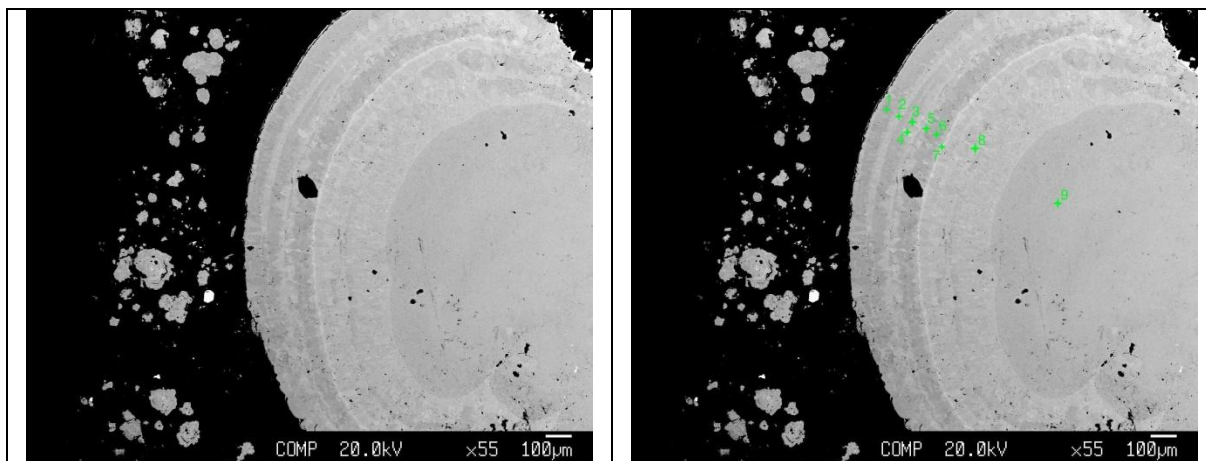
Пиритът съдържа и Tl между 6,9 ppm (обр. 28е-2 т.4) и 366,99 ppm (обр. 28ж-5 т.1).

Измерените съдържания на Au и Ag варират с фактор от около 20 и са малко по-високи от тези в марказита. Съдържанието на Tl е по-неравномерно и варира с фактор от около 50.

Марказит (FeS_2) – образуван е по-късно за сметка на първичния пирит. За него са характерни гнезда, струпвания и коломорфни агрегати с концентрична и радиално-лъчеста зоналност (Фиг. VI.2.25 и Фиг. VI.2.26). Някои от марказитовите агрегати, наблюдавани под микроскоп, демонстрират ясно двуотражение (Фиг. III.1.1 и Фиг. III.1.2).

Концентричната зоналност в коломорфния марказит се изразява в редуващи се ивици с повишени съдържания съответно на As и Sb, което е демонстрирано с точкови анализи по профилна линия (Фиг. III.1.3).

¹ - вътрешен стандарт за съдържанието на Fe по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.



Фиг. III.1.3. Марказитизиран пирит с концентрично-зонална структура и коломорфна текстура.

Обр. 28д-1	Състав в масови %										Кристалохимич на формула	минерал
	As	S	Fe	Zn	Ag	Co	Cu	Au	Sb			
T. 1	0,325	53,486	47,325	0,025	0,031	0,062	-	-	-	-	$Fe_{1,01}As_{0,01}S_{1,98}$	марказит
T. 2	0,813	52,086	46,997	-	0,052	0,042	0,022	0,068	0,162	-	$Fe_{1,02}As_{0,01}S_{1,97}$	марказит
T. 3	0,373	53,482	47,568	-	-	0,068	-	-	0,044	-	$Fe_{1,01}As_{0,01}S_{1,98}$	марказит
T. 4	0,383	53,295	47,440	-	-	0,072	-	-	0,018	-	$Fe_{1,01}As_{0,01}S_{1,98}$	марказит
T. 5	0,860	52,529	47,248	0,001	-	0,072	0,022	0,014	0,117	-	$Fe_{1,02}As_{0,01}S_{1,97}$	марказит
T. 6	0,078	52,241	47,844	0,002	-	0,081	0,002	0,014	-	-	$Fe_{1,03}S_{1,97}$	марказит
T. 7	0,639	53,112	47,025	0,025	0,020	0,067	0,005	0,062	0,703	-	$Fe_{1,00}Sb_{0,01}As_{0,01}S_{1,98}$	марказит
T. 8	0,383	53,368	47,500	0,024	-	0,083	-	-	0,045	-	$Fe_{1,01}As_{0,01}S_{1,98}$	марказит
T. 9	0,240	53,390	47,697	0,036	0,011	0,071	0,019	0,007	0,046	-	$Fe_{1,02}S_{1,98}$	марказит

Подобно на пирита, в марказита се срещат и примеси от Zn, Co, Pb, Ag и Au. Повечето микросондови анализи показват, че в марказита съдържанието на As е като цяло значително по-ниско, отколкото в пирита

Микросондовите анализи показват, че съставът на марказита слабо се отличава от стехеометричния. Съдържанията на As в марказита са по-ниски отколкото измерените в пирита, като в коломорфния марказит понякога се откриват миниатюрни зърна и включения от арсенопирит. Този арсенопирит може да се окачестви като втора генерация – той образуван по-късно от идиоморфнозърнестия арсенопирит първа генерация (Фиг. III.1.8). Вероятно при прекристализацията на пирита, съдържащият се в него As се е отделил като фази от арсенопирит в новообразувания марказит.

Направени са 14 LA-ICP-MS анализа в марказит, които дават по-точни резултати за съдържанието на елементите примеси в него (Таблица III.1.4). Редките и благородни елементи като Au и Ag представляват подчертан интерес.

Таблица III.1.4. Резултати от LA-ICP-MS анализи на марказит.

Елемент [ppm]	28д-1; т.1; (марказит)	28д-1; т.2; (марказит)	28д-1; т.6; (марказит)	28д-1; т.7; (марказит)	28д-1; т.8; (марказит)	28д-1; т.9; (марказит)	28д-2; т.1; (марказит)
Ti	15,54	16,89	16,44	16,75	16,05	16,47	15,44
V	1,48	<1,0364	2,46	<0,84519	<0,76727	<1,1192	0,92
Cr	41,92	46,45	52,33	46,60	48,44	51,59	53,58
Mn	174,11	193,40	411,02	75,72	86,58	289,34	236,73
Fe ²	473250,00	469970,00	478440,00	470250,00	475000,00	476970,00	476620,00
Co	0,75	0,65	<0,29079	20,33	0,27	<0,2925	<0,26383
Ni	1,23	<1,2238	<2,1776	2,24	<1,6153	<1,6486	<2,1243
Cu	33,11	62,36	5,88	15,65	26,29	41,99	15,40
Zn	47,03	98,33	18,47	70,70	91,83	80,18	106,96
As	4487,03	5038,97	983,36	6746,74	4067,45	1713,93	6642,91
Mo	58,84	66,16	4,63	65,29	55,85	30,56	76,45
Ag	29,40	43,29	16,34	12,92	33,16	64,17	11,59
Sb	602,46	791,02	67,79	4799,97	698,24	164,21	827,70
Au	<0,13055	<0,15955	0,14	<0,12389	<0,13584	<0,15838	<0,092031
Hg	<0,85725	<0,73199	<1,0349	<0,99581	<0,98079	<0,87889	<0,87312
Pb	146,82	158,09	8,14	49,94	13,38	11,66	138,45
Pb	35,33	19,95	<0,36584	34,24	<0,30735	<0,39549	15,32

² - вътрешен стандарт за съдържанието на Fe по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.

Елемент [ppm]	28д-2; т.2; (марказит)	28д-2; т.3; (марказит)	28д-2; т.4; (марказит)	28ж-1; т.2 (марказит)	28е-1; т.2а; (марказит)	28е-1; т.2б; (марказит)	28е-1; т.2в; (марказит)
Ti	16,01	15,08	16,56	25,84	31,12	51,42	52,49
V	0,97	2,09	1,59	1,90	3,18	2,21	2,95
Cr	46,32	48,55	44,78	64,64	43,08	41,91	41,87
Mn	184,51	204,85	127,00	1341,36	769,51	650,14	191,20
Fe ³	479150,00	467000,00	477050,00	459420	458890	458890	458890
Co	0,72	<0,39145	<0,25668	33,44	6,90	3,13	70,96
Ni	<2,2433	<3,1605	<2,5122	2,24	3,66	<3,132	7,00
Cu	53,98	26,58	71,66	323,84	178,72	114,80	130,40
Zn	85,87	90,53	96,84	92,46	35,78	37,27	32,59
As	6034,56	1658,92	2618,32	12805,64	10084,21	8354,91	17093,56
Mo	47,16	22,61	61,59	21,22	22,77	27,29	61,39
Ag	72,63	48,56	118,87	532,74	224,84	146,77	210,71
Sb	2466,19	133,35	202,77	1590,73	727,89	619,58	1061,10
Au	0,19	<0,14191	<0,12209	2,66	1,89	1,10	1,19
Hg	<0,94041	<1,2493	<0,92989	5,00	2,17	0,82	1,35
Tl	17,60	7,22	16,35	421,39	57,25	25,34	84,52
Pb	5,95	<0,35761	<0,36998	432,24	313,06	189,32	221,05

Според резултатите от LA-ICP-MS анализи (14 анализа), съдържанието на Au в марказита варира от 0,09 ppm (в обр. 28д-2, т.1) до 1,89 ppm (в обр. 28е-1, т.2а). Тези съдържания са като цяло по-ниски от измерените съдържания на Au в пирита.

Съдържанието на Ag в марказита варира от 11,59 ppm (в обр. 28д-2, т.1) до 224,84 ppm (в обр. 28е-1, т.2а).

Присъствието на Tl в марказита заслужава внимание. Неговото съдържание варира от 7,22 ppm (в обр. 28д-2, т.3) до 158,09 ppm (в обр. 28д-1, т.2).

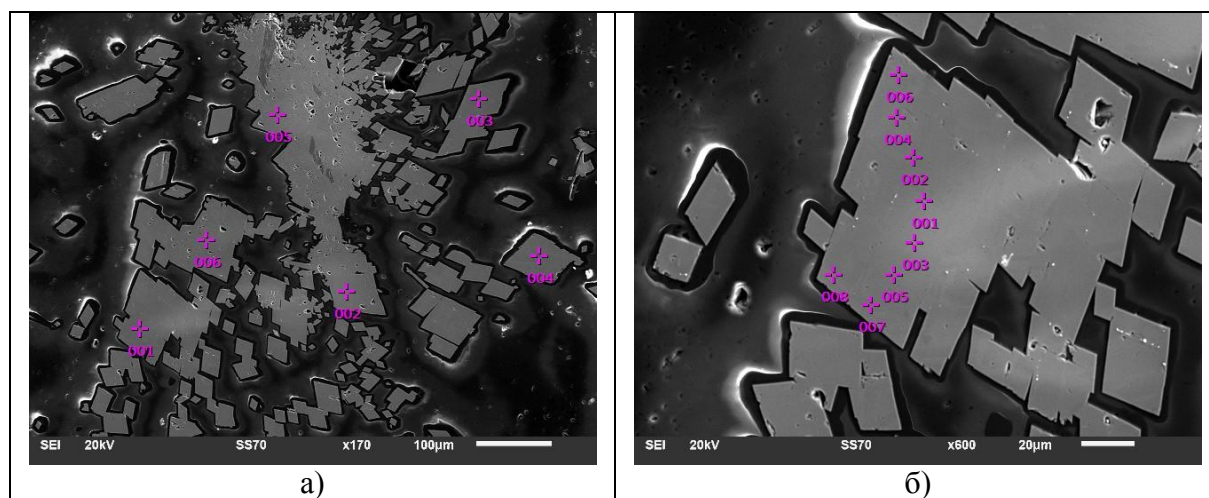
Забелязва се тенденция на увеличаване на съдържанията на Au и Ag от периферията към центъра на коломорфните марказитови агрегати. Разпределението на Tl следва противоположна тенденция – то е по-високо в периферията и намалява към центъра на коломорфния марказит.

Микросондовите и LA-ICP-MS анализи установяват, че видимите редуващи се по-ярки и по-тъмни пръстени в електронно-микроскопските фотографии на коломорфния марказит представляват зони с повишено съдържание на съответно на Sb и As (Фиг. III.1.4).

Арсенопирит ($FeAsS$) – често срещан минерал в изследваните образци. Образува характерни идиоморфни игловидни и звездообразни агрегати (Фиг. VI.2.3. Образец 7-4) или струпвания от кристали с ромбично сечение (Фиг. VI.2.1. Образец 7-1).

Арсенопиритът в находище Седефче, е наблюдаван две генерации:

Първа – представен е от идиоморфно-зърнести кристали, сред матрикс от кварц, които са образувани през ранните етапи на хидротермалния процес и кварц-арсенопиритовата парагенеза (Фиг. III.1.7).



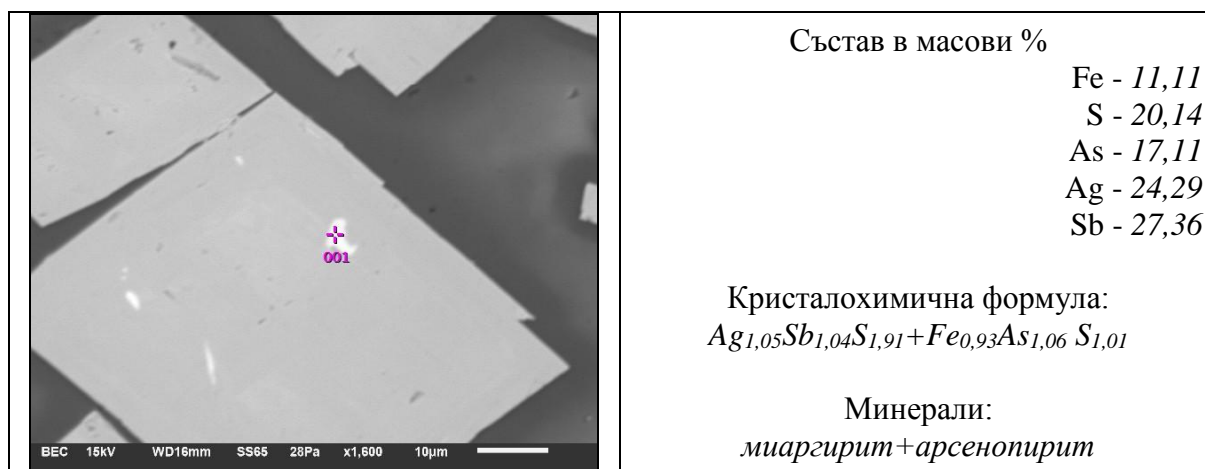
³ - вътрешен стандарт за съдържанието на Fe по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.

Фиг. III.1.7. Идиоморфни арсенопиритови кристали (първа генерация) сред матрикс от кварц.						
Образец 7-1	Състав в масови %				Кристалохимична формула	минерал
	Fe	S	Sb	As		
T. 1a	37,37	23,22		39,41	$Fe_{1,05}As_{0,82}S_{1,13}$	арсенопирит
T. 2a	36,07	19,97	2,70	41,26	$Fe_{1,05}As_{0,90}Sb_{0,04}S_{1,01}$	арсенопирит
T. 3a	37,21	21,96		40,82	$Fe_{1,05}As_{0,86}S_{1,08}$	арсенопирит
T. 4a	36,70	21,11		42,19	$Fe_{1,05}As_{0,90}S_{1,05}$	арсенопирит
T. 5a	35,76	19,65		44,60	$Fe_{1,04}As_{0,97}S_{0,99}$	арсенопирит
T. 6a	36,28	20,41	2,58	40,73	$Fe_{1,05}As_{0,89}Sb_{0,03}S_{1,03}$	арсенопирит
T. 1б	37,25	22,83		39,91	$Fe_{1,05}As_{0,84}S_{1,11}$	арсенопирит
T. 2б	37,71	23,81		38,48	$Fe_{1,05}As_{0,80}S_{1,15}$	арсенопирит
T. 3б	37,05	23,24		39,71	$Fe_{1,04}As_{0,83}S_{1,13}$	арсенопирит
T. 4б	37,10	21,81		41,09	$Fe_{1,05}As_{0,87}S_{1,08}$	арсенопирит
T. 5б	36,82	22,11		41,07	$Fe_{1,04}As_{0,87}S_{1,09}$	арсенопирит
T. 6б	36,46	20,93		42,61	$Fe_{1,05}As_{0,91}S_{1,04}$	арсенопирит
T. 7б	37,65	24,25		38,10	$Fe_{1,04}As_{0,79}S_{1,17}$	арсенопирит
T. 8б	37,90	24,57		37,53	$Fe_{1,05}As_{0,77}S_{1,18}$	арсенопирит

Арсенопиритите са сравнително еднородни и в тях не е установена зоналност (Фиг. III.1.7 б). Повечето микро-рентгеноспектрални анализи на арсенопирит не почти откриват елементи примеси, с изключение на епизодично присъствие на Sb (Фиг. III.1.7).

Втора генерация – този арсенопирит се среща като миниатюрни включения сред по-късния марказит. Вероятно при прекристализацията на пирита в марказит, примесите от арсен са се отделили като самостоятелна фаза от арсенопирит. Марказитът и арсенопиритът (втора генерация) принадлежат към марказитовата парагенеза.

Понякога в арсенопирита се срещат капковидни включения от други минерали, като миаргирит (Фиг. III.1.8. Образец 7-1а). Микросондовият анализ показва излишък на Fe и S, като това може да се дължи на дребните размери на изследваното включение ($\approx 1 \mu\text{m}$) и това, че то е изцяло заобиколено от арсенопирит.



Фиг. III.1.8. Включение от миаргирит (1) в арсенопиритов кристал. В дясно – данни от EDS микро-рентгеноспектрален анализ на включението. Поради малките му размери ($\approx 5 \mu\text{m}$), в резултатите от анализите имаме и данни от състава на матрикса. (Образец 7-1а)

За LA-ICP-MS анализи е необходимо изследваните минерали да са с размери поне $30 \mu\text{m}$ или по-големи. Повечето минерали в находище Седефче са с дребни размери, включително и арсенопиритът. За LA-ICP-MS анализи са подбрани сравнително по-едри арсенопиритови кристалчета, с прерези на пряко на дългата кристалографска ос *C*, така че лазерният лъч да не премине през тях напълно и в плазмата да не попаднат частици от матрикса или други минерали в дълбочина.

Направени са 12 LA-ICP-MS анализа на арсенопирит (Таблица III.1.6) и те показват съдържания на Au от 4,89 ppm (7-1; т. 4а) до 332,1 ppm (7-1; т. 11) – средно 167,96 ppm.

Съдържанията на Ag варират от 16,76 ppm (7-; т. 7) до 3865,39 ppm (7-1; т. 1а) – средно 452,21 ppm. В арсенопирита са наблюдавани включения от сребърни минерали (миаргирит

– Фиг. III.1.8), които вероятно са причина за някои от измерените екстремни („ураганни“) стойности (Фиг. III.1.9).

В арсенопирита не са установени други елементи примеси, представляващи потенциален икономически интерес.

Според Fleet et al. (1997) високо съдържание на Au (до 3%) в арсенопирита се свързва с излишък на As и дефицит на Fe във формулата на минерала. Изследваният арсенопирит не демонстрира такива особености (Таблица III.1.5).

Таблица III.1.6. Резултати от LA-ICP-MS анализ на арсенопирит.

Елемент [ppm]	28e-2; т. 3a; (арсенопирит)	7-1; т. 1a; (арсенопирит)	7-1; т. 2a; (арсенопирит)	7-1; т. 3a; (арсенопирит)	7-1; т. 4a; (арсенопирит)	7-1; т. 5a; (арсенопирит)
Ti	30,63	17,22	18,09	30,48	16,89	21,61
Cr	42,60	43,67	33,65	43,07	49,66	69,21
Mn	45,76	46,63	42,81	39,27	42,96	37,69
Fe ⁴	343000	373700,00	367000,00	372100,00	360700,00	365700,00
Co	<1,6458	<0.5174	<0.89407	<1.0079	0,76	<0.82933
Ni	<8,5111	<3.8286	<3.9509	<6.8918	<4.923	<5.2921
Cu	593,85	391,02	471,66	245,92	1207,33	427,05
Zn	<32,0019	<15.0904	<16.9804	<11.9093	<12.2014	<10.8015
Ge ⁵	36,75	37,55	39,34	35,46	39,57	42,93
As	423105,60	439702,06	464049,93	417649,98	423814,18	452189,42
Se	68,93	24,66	25,20	<21.0619	<18.7421	<19.9818
Ag	218,95	3865,39	219,31	70,05	100,59	111,40
Sb	2899,36	18394,86	8449,82	14503,35	16576,62	14284,48
Au	308,43	207,04	192,62	89,89	4,89	252,78
Hg	<3,5488	3,58	3,68	3,22	2,81	2,34
Tl	10,84	1,29	5,32	1,25	5,76	1,49
Pb	261,26	665,89	317,70	93,76	280,32	73,45
Елемент [ppm]	7-1; т. 6a; (арсенопирит)	7-1; т. 7; (арсенопирит)	7-1; т. 8; (арсенопирит)	7-1; т. 9; (арсенопирит)	7-1; т. 10; (арсенопирит)	7-1; т. 11; (арсенопирит)
Ti	30,90	<11.4949	15,39	13,08	21,46	<27.3715
Cr	55,44	84,64	57,86	60,69	44,68	47,65
Mn	47,82	37,55	38,77	44,39	41,84	48,03
Fe ⁶	365700,00	365700,00	365700,00	365700,00	365700,00	365700,00
Co	10,18	<0.6232	<0.23414	<0.51988	3,63	<0.9138
Ni	7,19	<3.0035	1,31	<3.2938	<5.1648	<8.6041
Cu	358,86	80,05	136,57	176,31	377,96	357,09
Zn	37,19	13,25	<3.7373	8,48	30,30	<14.9339
Ge ⁷	30,35	42,04	36,20	40,21	41,93	42,14
As	293336,54	370964,86	349424,78	341247,60	356830,87	392064,48
Se	13,98	29,77	22,91	22,60	28,92	45,54
Ag	404,40	16,76	17,86	164,84	191,15	45,77
Sb	4053,62	3020,36	21276,15	7276,35	3690,66	2856,29
Au	16,83	69,32	116,54	178,07	247,02	332,10
Hg	2,39	<0.47228	0,85	1,00	1,47	3,60
Tl	98,45	0,26	0,21	0,75	8,38	<0.4823
Pb	758,25	25,94	16,06	1110,54	805,98	208,27

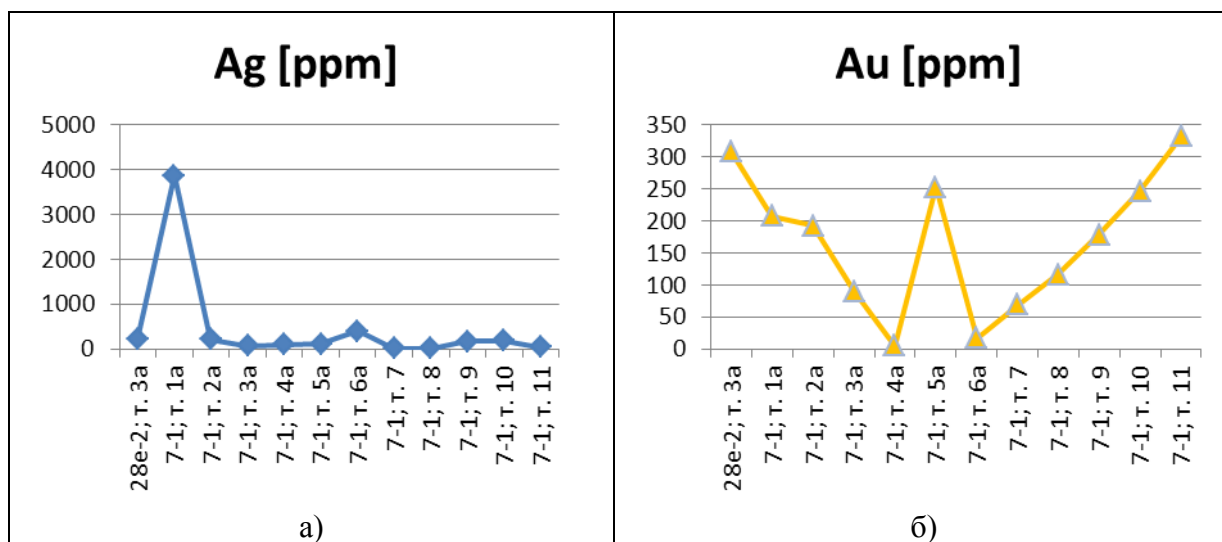
Златото в арсенопирита вероятно присъства под формата на миниатюрни субмикроскопични включения, тъй като съдържанията често са неравномерни в отделните анализи и варират с фактор до 60. (Фиг. III.1.9).

⁴ - вътрешен стандарт за съдържанието на Fe по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.

⁵ Ge - възможно е част от концентрацията да се дължи на интерференция с желязо.

⁶ - вътрешен стандарт за съдържанието на Fe по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.

⁷ Ge - възможно е част от концентрацията да се дължи на интерференция с желязо.



Фиг. III.1.9. Вариации в съдържанието на Ag и Au в арсенопирита съгласно проведените LA-ICP-MS анализи.

Съдържанятия на Ag в арсенопирита варират с фактор до 230, като това се дължи на присъствието на по-едри включения от сребърни минерали в арсенопирита. Колкото е по-висок факторът на вариациите, толкова е по-неравномерно разпределението на изследваните елементи-примеси.

Сфалерит (ZnS) – има значително разпространение в изследваните образци. Среща се най-често в близост до други сулфидни минерали като пирит (Фиг. VI.2.6; Фиг. VI.2.7), арсенопирит (Фиг. VI.2.2), халкопирит (Фиг. VI.2.17), като сърцевина в „кокарди” от марказит (Фиг. VI.1.3) и по-рядко като зърна сред нерудна маса. Сфалеритът обикновено има хипидиоморфно-зърнеста структура. Той вероятно е кристализирал в междинните етапи на рудообразователния процес.

В сфалерита, се установяват включения от други рудни минерали – кристали от пирит (Фиг. VI.2.12; Фиг. VI.2.15), фаматинит-лузонит (Фиг. VI.2.12) и емулсии от халкопирит (Фиг. VI.2.6, Фиг. VI.2.7; Фиг. VI.2.10; Фиг. VI.2.11), галенит (Фиг. VI.2.11 и Фиг. VI.2.15) и тенантит-тетраедрит (Фиг. VI.2.22).

След проведени микро-рентгеноспектрални анализи са установени следния състав и елементи примеси в сфалерита (Таблица III.1.7).

Таблица III.1.7. Микро-рентгеноспектрални анализи на сфалерит от находище Седефче (в масови %).

№	Образец	Тип	Zn	S	Fe	Ag	Cu	Cd	Sb	Кристалохимична формула	Минерал
1.	7-3, т. 2	EDS	57,53	37,28	5,18					$Zn_{0,82}Fe_{0,08}S_{1,09}$	сфалерит
2.	7-5, т. 1	EDS	59,32	37,48	3,20					$Zn_{0,85}Fe_{0,05}S_{1,10}$	сфалерит
3.	7-5, т. 3	EDS	59,94	37,02	3,04					$Zn_{0,86}Fe_{0,05}S_{1,09}$	сфалерит
4.	7-7, т. 1	EDS	59,62	36,27	4,11					$Zn_{0,86}Fe_{0,07}S_{1,07}$	сфалерит
5.	7-7, т. 5	EDS	58,43	36,17	5,40					$Zn_{0,84}Fe_{0,09}S_{1,07}$	сфалерит
6.	7-8, т. 6	EDS	59,08	36,70	3,78					$Zn_{0,86}Fe_{0,06}S_{1,08}$	сфалерит
7.	8-1, т. 1	EDS	64,43	29,93	5,65					$Zn_{0,98}Fe_{0,10}S_{0,92}$	сфалерит
8.	8-2, т. 2	EDS	58,48	35,22	6,30					$Zn_{0,85}Fe_{0,11}S_{1,04}$	сфалерит
9.	8-3, т. 3	EDS	59,40	37,06	3,54					$Zn_{0,85}Fe_{0,06}S_{1,09}$	сфалерит
10.	8-5, т. 3	EDS	57,80	37,37	4,82					$Zn_{0,83}Fe_{0,08}S_{1,09}$	сфалерит
11.	8-5, т. 4	EDS	61,15	35,42	3,43					$Zn_{0,89}Fe_{0,06}S_{1,05}$	сфалерит
12.	8-5, т. 6	EDS	60,57	34,51	4,92					$Zn_{0,89}Fe_{0,08}S_{1,03}$	сфалерит
13.	8-9, т. 3	EDS	60,11	36,69	3,20					$Zn_{0,87}Fe_{0,05}S_{1,08}$	сфалерит
14.	8-9a, т. 1	EDS	60,69	36,11	3,20					$Zn_{0,88}Fe_{0,05}S_{1,07}$	сфалерит
15.	8-10, т. 1	EDS	58,60	35,77	5,63					$Zn_{0,83}Fe_{0,10}S_{1,05}$	сфалерит
16.	8-10, т. 2	EDS	57,94	35,34	6,72					$Zn_{0,84}Fe_{0,11}S_{1,05}$	сфалерит
17.	12-2, т. 2	EDS	61,64	34,42	3,55					$Zn_{0,90}Fe_{0,06}Mn_{0,01}S_{1,03}$	сфалерит
18.	12-2, т. 4	EDS	61,47	33,27	4,78					$Zn_{0,91}Fe_{0,08}Mn_{0,01}S_{1,00}$	сфалерит
19.	12-3, т. 1	EDS	60,48	35,20	3,87					$Zn_{0,88}Fe_{0,07}Mn_{0,01}S_{1,04}$	сфалерит
20.	12-3, т. 3	EDS	60,48	35,46	3,54					$Zn_{0,88}Fe_{0,06}Mn_{0,01}S_{1,05}$	сфалерит
21.	12-3, т. 6	EDS	58,11	36,26	5,64					$Zn_{0,84}Fe_{0,10}S_{1,07}$	сфалерит
22.	12-4, т. 2	EDS	54,73	36,54	6,78			1,30		$Zn_{0,79}Fe_{0,11}Mn_{0,01}Cd_{0,01}S_{1,07}$	сфалерит
23.	12-5, т. 2	EDS	56,57	34,19	7,51			1,06		$Zn_{0,83}Fe_{0,13}Mn_{0,01}Cd_{0,01}S_{1,02}$	сфалерит
24.	12-6, т. 1	EDS	58,94	35,11	4,75			0,67		$Zn_{0,86}Fe_{0,08}Mn_{0,01}Cd_{0,01}S_{1,04}$	сфалерит
25.	28a-3, т. 4	EDS	57,66	36,11	4,63		0,65	0,56		$Zn_{0,83}Fe_{0,07}Cu_{0,01}Mn_{0,01}Cd_{0,01}S_{1,07}$	сфалерит
26.	28a-4, т. 2	EDS	56,18	34,13	9,69					$Zn_{0,82}Fe_{0,17}S_{1,01}$	сфалерит

№	Образец	Тип	Zn	S	Fe	Ag	Cu	Cd	Sb	Кристалохимична формула	Минерал
27.	28а-5, т. 4	EDS	54,00	36,29	8,80	0,90				$Zn_{0,78}Fe_{0,15}Ag_{0,01}S_{1,07}$	сфалерит
28.	28в-2, т. 2	EDS	56,39	36,93	5,69	0,35		0,64		$Zn_{0,82}Fe_{0,09}Cd_{0,01}S_{1,08}$	сфалерит
29.	28в-3, т. 1	EDS	56,08	35,26	7,42			0,89		$Zn_{0,82}Fe_{0,13}Mn_{0,01}Cd_{0,01}S_{1,05}$	сфалерит
30.	28в-5, т. 4	EDS	56,82	37,57	5,61					$Zn_{0,81}Fe_{0,09}S_{1,09}$	сфалерит
31.	28в-5, т. 5	EDS	61,36	38,01	0,64					$Zn_{0,88}Fe_{0,01}S_{1,11}$	сфалерит
32.	28в-6, т. 2	EDS	61,52	38,48						$Zn_{0,88}S_{1,12}$	сфалерит
33.	51-1, т. 1	EDS	64,83	35,17						$Zn_{0,93}S_{1,05}$	сфалерит
34.	51-1, т. 4	EDS	63,81	34,22	1,10			0,86		$Zn_{0,94}Fe_{0,02}Cd_{0,01}S_{1,03}$	сфалерит
35.	51-2, т. 1	EDS	64,61	34,33				1,05		$Zn_{0,96}Cd_{0,01}S_{1,03}$	сфалерит
36.	51-3, т. 3	EDS	62,69	36,29	1,02					$Zn_{0,91}Fe_{0,02}S_{1,07}$	сфалерит
37.	51-4, т. 2	EDS	63,15	35,47	1,38					$Zn_{0,92}Fe_{0,02}S_{1,06}$	сфалерит
38.	51б-1, т. 5	EDS	60,19	34,82	4,19			0,79		$Zn_{0,88}Fe_{0,07}Cd_{0,01}S_{1,04}$	сфалерит
39.	28д-4, т. 2	WDS	61,906	33,142	3,657			0,462		$Zn_{0,92}Fe_{0,06}Cd_{0,01}S_{1,01}$	сфалерит
40.	28д-4, т. 6	WDS	62,191	33,156	3,575			0,459		$Zn_{0,93}Fe_{0,06}S_{1,01}$	сфалерит
41.	28д-5, т. 2	WDS	60,963	32,757	3,933	0,064	0,283	0,408	0,475	$Zn_{0,92}Fe_{0,07}Cd_{0,01}S_{1,00}$	сфалерит
42.	28д-5, т. 6	WDS	61,926	32,534	3,370		0,024	0,368	0,040	$Zn_{0,94}Fe_{0,06}S_{1,00}$	сфалерит
43.	28е-1, т. 1	WDS	62,336	33,658	4,188		0,013	0,508	0,003	$Zn_{0,92}Fe_{0,07}S_{1,01}$	сфалерит
44.	28ж-1, т. 1	WDS	57,945	32,310	6,008	0,267	1,220	0,432	0,294	$Zn_{0,87}Fe_{0,11}Cu_{0,02}Cd_{0,01}S_{0,99}$	сфалерит
45.	28ж-4, т. 8	WDS	59,937	33,438	5,207	0,110	0,485	0,447	0,144	$Zn_{0,89}Fe_{0,09}Cu_{0,01}S_{1,01}$	сфалерит
46.	28ж-4, т. 9	WDS	63,120	33,864	3,530		0,159	0,224	0,034	$Zn_{0,93}Fe_{0,06}S_{1,01}$	сфалерит

В сфалерита като елементи примеси се установява Fe, като съдържанието му варира от 0% до 9,69%, което не е необичайно. Възможно е различните количества на Fe в различни сфалерити да се дължи на две или повече различни генерации от този минерал. Като примеси са установени също Cd.

Съдържанието на Cu в сфалерита вероятно се дължи на фино-диспергирана халкопиритова емулсия, която е наблюдавана в някои от препаратите под микроскоп в отразена светлина. При някои от микросондовите анализи на сфалерит са установени примеси от Cd \approx 1%.

В някои от сфалеритите са проведени 4 LA-ICP-MS анализа за по-точно установяване на елементите примеси (Таблица III.1.8).

Таблица III.1.8. Резултати от LA-ICP-MS анализи на сфалерит.

Елемент [ppm]	28д-4; т.2; (сфалерит)	28д-5; т.6; (сфалерит)	28ж-1; т.1 (сфалерит)	28е-1; т.1; (сфалерит)
Ti	10,08	8,26	18,94	37,06
Mn	2916,89	2242,92	2029,49	2535,10
Fe	41052,38	35047,97	44755,44	32125,66
Cu	816,84	2852,08	3810,70	988,56
Zn ⁸	619060	619260	640600	623360
Ga	132,80	135,51	169,41	116,32
Ge ⁹	<2,4141	3,18	<1,9423	<2,1417
As	64,73	507,59	372,56	119,49
Se	<27,8726	<28,1115	30,12	31,71
Ag	135,20	1583,53	781,34	302,63
Cd	2779,28	2273,89	2047,86	2654,80
In	4,54	49,92	33,97	6,70
Sn	231,95	677,52	1476,50	243,32
Sb	152,09	2293,40	1295,04	394,79
Au	<0,36363	<0,29091	0,37	<0,31837
Hg	29,45	41,92	39,53	35,45
Pb	11,39	85,74	40,47	12,57

Според LA-ISP-MS анализи на сфалерит (4 бр.), съдържанието на Cd в него варира от 2047,86 ppm до 2779,28 ppm в образци 28ж-1, т.1 и 28д-4, т.2 (Таблица III.1.8.).

Съдържанието на Au е ниско – от <0,29 ppm (обр. 28д-5, т.6) до 0,37 ppm (28ж-1, т.1).

⁸ - вътрешен стандарт за съдържанието на Zn по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.

⁹ Ge74 - възможно е част от концентрацията да се дължи на интерференция с желязо.

Изследваният сфалерит съдържа и Ag. Съдържанието му варира от 135,2 ppm (обр. 28д-4, т.2) до 1583,53 ppm (обр. 28д-5, т.6). Среброто в сфалерита може да присъства като твърд разтвор и/или микровключения на самородно Ag или сребърни минерали (Cook et al. 2009).

В сфалерита е установен In като елемент примес, което не е необичайно за този минерал. Съдържанието му варира от 4,54 ppm (обр. 28д-4, т.2) до 49,92 ppm (обр. 28д-5, т.6;). Разпределението му е доста неравномерно и варира с фактор от около 10.

LA-ICP-MS анализите на сфалерит показват, че минералът съдържа и Ga. Съдържанието му е от 116,32 ppm (обр. 28е-1, т.1) до 169,41 ppm (обр. 28ж-1, т.1). Тези стойности са сравнително близки и постоянни, което показва, че разпределението на Ga в сфалерита е по-равномерно, отколкото на другите редки елементи.

Елементите Cd, Ga и In, установени в сфалерита, биха могли да представляват икономически интерес. Тези елементи обикновено присъстват в сфалерита като заместват изоморфно Zn (Bonnet et al., 2017). Съдържанието на Ge в сфалеритите от Седефче е ниско (Таблица III.1.8.).

Галенит (PbS) – сравнително слабо разпространен минерал в изследваните образци. Среща се като дребни включения и отсмесвания в сфалерит (Фиг. VI.2.6, Фиг. VI.2.11, Фиг. VI.2.15), интерстиционни пространства между други рудни минерали или като самостоятелни ксеноморфни зърна и агрегати сред кварц (Фиг. VI.2.19; Образец 51б-9).

В резултат на микро-рентгеноспектралните анализи в галенитите са установени малки количества примеси от елементите Fe, Zn и As. Присъствието на Fe, Zn и As в галенита може да се обясни с близостта на други рудни минерали и/или миниатюрни фази (включения) от други минерали в самия галенит.

В изследваните галенити от находище Седефче не са установени примеси от редки и благородни метали.

Халкопирит (CuFeS₂) – като цяло е по-слабо разпространен минерал в изследваните образци. Среща се като две генерации, макар че те са образувани почти едновременно при сходни условия и принадлежат към една и съща парагенеза – кварц-сфалерит-галенитовата.

I-генерация – халкопиритът от тази генерация се среща като дребно-зърнеста емулсия в сфалерит (Фиг. VI.2.11). Тази емулсия се е отделила сред сфалерита и се е образувала почти едновременно с него.

II-генерация - има ограничено разпространение като ксеноморфни жилки (Фиг. VI.2.15 и Фиг. VI.2.16) в пирит или ореоли с неправилна форма (Фиг. VI.2.17 и Фиг. VI.2.18), частично обгръщащи други, по-ранно образувани рудни минерали и/или запълващи интерстиционни пространства между тях.

В образци, взети близо до повърхността (канави от участък Ралица Дере), халкопиритът е засегнат от хипергенни изменения и е обхванат от ореол от гьотит + малахит, понякога и азурит.

Според микро-рентгеноспектралните анализи, някои от халкопиритите са златоносни (Таблица III.1.10), но съдържанията на Au са сравнително ниски, близо до долната граница на чувствителност на микросондите.

Таблица III.1.10. Микро-рентгеноспектрални анализи на халкопирит от находище Седефче (в масови %).

№	Образец	Тип	Cu	Fe	S	Ag	Au	Co	Zn	Кристалохимична формула	Минерал
1.	7-3, т. 4	EDS	32,05	27,89	35,63				4,44	Cu _{0,92} Fe _{0,92} Zn _{0,12} S _{2,04}	халкопирит
2.	8-4, т. 1	EDS	31,93	33,34	33,59					Cu _{0,98} Fe _{1,11} S _{1,95}	халкопирит
3.	51-1, т. 2	EDS	33,31	30,84	35,85					Cu _{0,93} Fe _{1,01} S _{2,04}	халкопирит
4.	51-3, т. 2	EDS	32,65	31,00	36,35					Cu _{0,93} Fe _{1,01} S _{2,06}	халкопирит
5.	51б-1, т. 3	EDS	33,73	31,18	35,09					Cu _{0,98} Fe _{1,03} S _{2,00}	халкопирит
6.	51б-4, т. 3	EDS	30,44	32,00	37,56					Cu _{0,86} Fe _{1,03} S _{2,11}	халкопирит
7.	51б-8, т. 2	EDS	31,63	31,62	36,76					Cu _{0,90} Fe _{1,03} S _{2,07}	халкопирит
8.	60а-1, т. 1	WDS	34,507	30,933	34,394	0,035	0,085	0,023	0,009	Cu _{1,00} Fe _{1,02} S _{1,98}	халкопирит
9.	60а-1, т. 2	WDS	34,535	31,143	34,263	-	0,023	0,049	0,029	Cu _{1,00} Fe _{1,03} S _{1,97}	халкопирит
10.	60а-1, т. 3	WDS	34,648	31,137	34,186	0,100	0,062	0,046	0,014	Cu _{1,01} Fe _{1,03} S _{1,96}	халкопирит
11.	60а-2, т. 1	WDS	34,587	31,130	34,568		0,054	0,047	0,057	Cu _{0,99} Fe _{1,03} S _{1,98}	халкопирит

В някои от халкопиритите са проведени LA-ICP-MS анализи за по-точно установяване на елементите примеси (Таблица III.1.11).

Таблица III.1.11. Резултати от LA-ICP-MS анализи на халкопирит.

Елемент [ppm]	60a-1; т.1; (халкопирит)	60a-1; т.2; (халкопирит)	60a-1; т.3; (халкопирит)	60a-2; т.1; (халкопирит)	60a-2; т.1a; (халкопирит)	60a-2; т.1б; (халкопирит)
Ti	20,31	18,72	24,10	21,53	20,23	24,07
Cr	37,87	29,54	34,71	26,71	24,43	30,61
Mn	36,59	34,90	37,42	35,18	35,09	34,69
Fe	301577,92	302022,27	305272,40	292499,17	291886,34	291152,16
Co	<0,32876	<0,46228	<0,27148	<0,36761	<0,29376	<0,40003
Ni	186,62	203,65	192,40	209,80	200,17	188,18
Cu ¹⁰	345070	345350	346480	345870	345870	345870
Zn	835,36	887,99	62,97	1132,41	672,40	1157,58
Ga	3,92	4,58	3,23	2,84	1,60	1,53
Ag	0,54	1,93	0,89	107,09	69,73	111,64
Cd	4,59	4,32	<2,0833	<2,2621	4,37	4,76
Sn	<1,1527	<1,2447	2,34	1,43	1,11	<1,2843
Au	<0,12981	<0,16554	<0,15209	<0,14869	<0,15882	<0,15004

Направени са 6 LA-ICP-MS анализа на халкопирит в проби взети от канали в участък Ралица Дере, близо до земната повърхност.

LA-ICP-MS анализите на халкопирит показват, че съдържанието на Au в този минерал е много ниско – от <0,129 ppm до <0,165 ppm (обр. 60a-1), което е близо до долната граница на чувствителност на LA-ICP-MS устройството.

Изследваният халкопирит има малко съдържание на Ag, с много неравномерно разпределение - от 0,54 ppm (обр. 60a-1, т.1) до 111,64 ppm (60a-2, т.1б).

Друг елемент-примес в халкопирита с малко по-високо съдържание е Ni. Неговото съдържание варира от 186,62 до 209,8 ppm.

Аурипигмент (As₂S₃) – При изследване на тежката минерална фракция („изкуствен шлик“) със стереомикроскоп е установен като малко зрънце (≈ 0,2 mm), сред останалите минерални зърна. Цветът му е ярко жълт, полу-прозрачен, захаровиден.

Наличието на аурипигмент е установено и от микро-рентгеноспектрален анализ в аншлиф от находище Седефче, в асоциация със сфалерит и арсенопирит (Фиг. III.1.17. Образец 8-5).

Аурипигмент не е описван в по-ранни публикации за находището. Това го прави нов минерал установен в находище Седефче. Въпреки това, по-достоверното му идентифициране би следвало да се потвърди и от други методи.

Фаматинит-лузонит [Cu₃(Sb-As)S₄] – открит е като миниатюрно (≈ 20 μm) хипидиоморфно-зърнесто кристалче, намиращо се изцяло сред сфалерит (Фиг. VI.2.12; Образец 51-4). Поради малките му размери, неговото идентифициране е потвърдено от микро-рентгеноспектрален анализ според веществения му състав (Фиг. III.1.18).

Обр. 51-4	Т. 1			Т. 2		
	Състав в масови %	Fe	0,88	1,38		
		Cu	41,15	-		
		S	32,33	35,47		
		Zn	-	63,15		
		As	9,05	-		
		Sb	16,58	-		

¹⁰ - вътрешен стандарт за съдържанието на Cu по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.

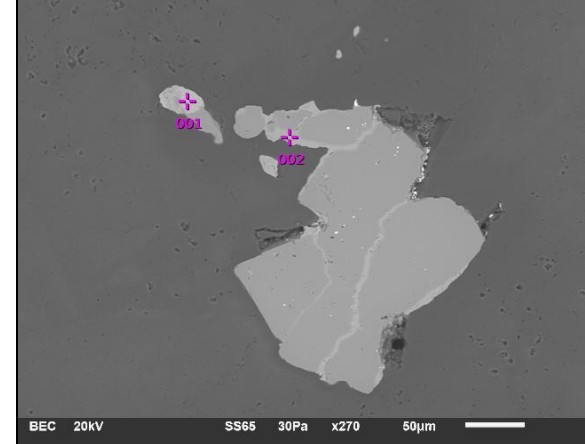
	Кристалохимична формула	$Cu_{2,69}Fe_{0,07}(Sb_{0,56}As_{0,50})S_{4,18}$	$Zn_{0,92}Fe_{0,02}S_{1,06}$
	минерал	фаматинит-лузонит	сфалерит

Фиг. III.1.18. Включение от фаматинит-лузонит (1) в сфалерит (2). В дясно – данни от EDS микро-рентгеноспектрален анализ на двете минерални фази. (Образец 51-4)

Съотношението между Sb и As в откритата фаза му отрежда място, приблизително в средата на изоморфната редица фаматинит-лузонит $[Cu_3(Sb-As)S_4]$, с лек превес на Sb. В него не са открити други елементи примеси, освен малко Fe и не е среброносен.

Фаматинит-лузонит не е описван в по-ранни публикации за находището. Това го прави нов минерал установен в находище Седефче.

Борнит (Cu_5FeS_4) – установен е при наблюдения на аншлиф под микроскоп (Фиг. VI.2.28. Образец 51б-8). Борнитът е с характерно кремаво-оранжево оцветяване. Наблюдаван е като отсмесване от заобикалящия го халкопирит II-генерация. Наличието на борнит е потвърдено и от микро-рентгеноспектрален анализ (Фиг. III.1.19. Образец 51б-8).

	Образец 51б-8	Състав в масови %			Кристалохим. ф-ла.	минерал
		Fe	Cu	S		
	Т. 1	13,33	56,62	30,05	$Cu_{4,31}Fe_{1,15}S_{4,53}$	борнит
Т. 2	31,62	31,63	36,76	$Cu_{0,90}Fe_{1,03}S_{2,07}$	халкопирит	

Фиг. III.1.19. Отсмесване на борнит (1) от халкопиритови жилки (2) сред пирит. В дясно – данни от EDS микро-рентгеноспектрален анализ на двете минерални фази. (Образец 51б-8)

Борнит не е описван в по-ранни публикации за находището. Това го прави нов минерал установен за находище Седефче.

Среброносни минерали – в резултат на проведените микроскопски, микро-рентгеноспектрални и LA-ICP-MS изследвания, в образците от находище Седефче са установени различни минерали, носители на Ag. Те са както собствено-сребърни минерали, така и други (предимно сулфосоли), съдържащи значителни примеси от Ag в кристалната си решетка.

Акантит (Ag_2S) – един от най-разпространените среброносни минерали в находището. Установен е в много от изследваните образци при изследване с микроскоп и микро-рентгеноспектрални анализи.

Под микроскоп акантитът се наблюдава като хипидиоморфни до ксеноморфни зърна и агрегати, асоцииращи с други сулфидни минерали, така и самостоятелно в кварцовия матрикс (Фиг. VI.2.13; Фиг. VI.2.14).

Таблица III.1.12. Микро-рентгеноспектрални анализи на акантит от находище Седефче (в масови %).

№	Образец	Тип	Ag	As	Sb	S	Fe	Кристалохимична формула	Минерал
1.	28а-1, т. 1	EDS	83,81		9,81	7,01		$Ag_{2,17}Sb_{0,22}S_{0,61}$	Sb-съдържащ акантит
2.	28а-2, т. 1	EDS	80,06	-	10,24	8,88	0,82	$Ag_{1,99}Fe_{0,04}Sb_{0,23}S_{0,74}$	Sb-съдържащ акантит
3.	28а-3, т. 1	EDS	85,21	1,22	6,44	7,13		$Ag_{2,19}Sb_{0,15}As_{0,05}S_{0,62}$	акантит
4.	28а-3, т. 3	EDS	83,84	-	8,95	7,21		$Ag_{2,17}Sb_{0,21}S_{0,63}$	акантит
5.	28а-4, т. 1	EDS	87,10		6,56	5,69	0,64	$Ag_{2,31}Fe_{0,03}Sb_{0,15}S_{0,51}$	Sb-съдържащ акантит
6.	28а-5, т. 1	EDS	88,36	-	4,93	5,25	1,46	$Ag_{2,34}Fe_{0,07}Sb_{0,12}S_{0,47}$	Sb-съдържащ акантит

№	Образец	Тип	Ag	As	Sb	S	Fe	Кристалохимична формула	Минерал
7.	28а-5, т. 3	EDS	87,98	0,56	4,32	5,23	1,40	$Ag_{2,32}Fe_{0,07}Sb_{0,10}S_{0,46}$	<i>Sb-съдържащ акантит</i>
8.	28в-2, т. 1	EDS	74,33		14,68	10,99		$Ag_{1,79}Sb_{0,31}S_{0,89}$	<i>Sb-съдържащ акантит</i>
9.	28в-5, т. 3	EDS	80,60	-	10,72	8,68	-	$Ag_{2,03}(Sb_{0,24}S_{0,73})$	<i>Sb-съдържащ акантит</i>
10.	28в-7, т. 1	EDS	87,15		9,22	7,63		$Ag_{2,16}Sb_{0,20}S_{0,64}$	<i>акантит</i>

Микро-рентгеноспектралните анализи показват, че съставът на акантита не е строго стехеометричен и често съдържа примеси от Fe, Sb и As (Таблица III.1.12). Тези примеси най-вероятно се дължат на близостта на акантита с други минерали и/или на миниатюрни включения от други фази в него.

Тетраедрит-тенантит ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$)–($Cu_{12}As_4S_{13}$) – сравнително често срещани минерали в изследваните образци. Тетраедритът най-често се среща като миниатюрни ксеноморфни, отсмесвания, включения и ореоли около други сулфидни и сулфосолни минерали като пирит (Фиг. III.1.11), халкопирит (Фиг. VI.2.27), сфалерит (Фиг. VI.2.6 и Фиг. VI.2.22) и миаргирит (Фиг. VI.2.4).

Направените микросондови анализи показват, че в тези минерали съдържанието на Sb преобладава над това на As и в изоморфната редица са по-близо до тетраедрита. Често тези минерали са среброносни - част от Cu атоми са изоморфно заместени от Ag, като образуват минерална фаза, която може да се окачестви като „сребро-съдържащ тетраедрит“. Освен Ag, в тези фази често присъстват Fe и Zn (Таблица III.1.13).

Фрайбергит [(Cu,Zn,Ag) $_{12}Sb_4S_{13}$] – разпространен среброносен минерал в изследваните образци. Асоциира с пирит, сфалерит и халкопирит.

Фрайбергитът е изоструктурен със сходния по състав тетраедрит-тенантит [($Cu_{12}Sb_4S_{13}$)–($Cu_{12}As_4S_{13}$)]. Обикновено фрайбергитът се описва като разновидност на тетраедрита с високо съдържание на сребро (над 4 Ag атома във формулата). Разновидностите с 4 или по-малко Ag атома във формулата, следва да се наричат „богат на сребро тетраедрит“. Точното определяне на фрайбергита и неговите разновидности, все още е спорен въпрос (Moëlo et al. 2008). Микросондовите изследвания показват, че в изследваните образци се срещат минерални фази по цялата изоморфна редица тетраедрит-фрайбергит (Таблица III.1.13).

Таблица III.1.13. Микро-рентгеноспектрални анализи на тенантит-тетраедрит-фрайбергит от находище Седефче (в масови %).

№	Образец	Тип	Ag	As	Sb	S	Fe	Cu	Zn	Кристалохимична формула	Минерал
1.	7-2, т. 1	EDS	25,05	-	26,44	24,42	5,14	18,95	-	$(Cu_{5,40}Fe_{1,67}Ag_{4,21})Sb_{3,93}S_{13,79}$	<i>Frb</i>
2.	7-2, т. 2	EDS	22,55	2,68	23,39	24,57	6,70	20,12	-	$(Cu_{5,60}Fe_{2,12}Ag_{3,70})Sb_{3,40}S_{13,55}$	<i>Ag-Tetr</i>
3.	7-2, т. 5	EDS	21,74	4,08	22,82	22,88	4,76	21,36	2,36	$(Cu_{6,04}Fe_{1,53}Zn_{0,65}Ag_{3,62})Sb_{3,37}As_{0,98}S_{12,82}$	<i>Ag-Tetr</i>
4.	7-2, т. 8	EDS	23,83	1,45	25,50	23,90	6,17	19,15	-	$(Cu_{5,44}Fe_{1,99}Ag_{3,99})Sb_{3,78}S_{13,45}$	<i>Ag-Tetr</i>
5.	7-3, т. 3	EDS	20,47	-	23,02	25,16	-	18,40	12,95	$(Cu_{5,09}Zn_{3,48}Ag_{3,33})Sb_{3,32}S_{13,78}$	<i>Ag-Tetr</i>
6.	7-7, т. 2	EDS	21,26	5,40	19,89	23,02	4,43	18,61	7,38	$(Cu_{5,19}Zn_{2,00}Fe_{1,41}Ag_{3,50})Sb_{2,90}As_{1,28}S_{12,73}$	<i>Ag-Tetr</i>
7.	7-8, т. 7	EDS	21,11	3,87	23,11	22,58	4,42	20,66	4,25	$(Cu_{5,85}Zn_{1,17}Fe_{1,43}Ag_{3,52})(Sb_{3,42}As_{0,93})S_{12,68}$	<i>Ag-Tetr</i>
8.	8-4, т. 3	EDS	17,39	-	23,62	25,14	7,61	23,09	3,15	$(Cu_{6,25}Zn_{0,83}Ag_{2,77}Fe_{2,34})Sb_{3,33}S_{13,48}$	<i>Ag-Tetr</i>
9.	12-1, т. 2	EDS	26,93	1,98	22,68	22,45	4,28	19,83	1,86	$(Ag_{4,58}Cu_{5,73}Fe_{1,41}Zn_{0,52})(Sb_{3,42}As_{0,49})S_{12,85}$	<i>Frb</i>
10.	12-1, т. 4	EDS	34,02	-	22,30	21,00	3,15	17,39	2,13	$(Ag_{6,03}Cu_{5,23}Fe_{1,08}Zn_{0,62})Sb_{3,50}S_{12,53}$	<i>Frb</i>
11.	12-3, т. 4	EDS	20,21	1,74	23,71	23,39	5,27	21,98	3,70	$(Ag_{3,33}Cu_{6,15}Fe_{1,68}Zn_{1,01})(Sb_{3,46}As_{0,41})S_{12,96}$	<i>Ag-Tetr</i>
12.	12-3, т. 5	EDS	20,35	2,52	22,76	23,99	5,64	22,13	2,60	$(Ag_{3,32}Cu_{6,13}Fe_{1,78}Zn_{0,70})(Sb_{3,29}As_{0,59})S_{13,18}$	<i>Ag-Tetr</i>
13.	12-6, т. 3	EDS	16,94	-	24,35	23,63	3,87	22,82	8,38	$(Ag_{2,76}Cu_{6,31}Fe_{1,22}Zn_{2,25})Sb_{3,51}S_{12,95}$	<i>Ag-Tetr</i>
14.	12-6, т. 4	EDS	15,94	2,52	22,17	23,80	3,88	23,13	8,57	$(Ag_{2,57}Cu_{6,32}Fe_{1,21}Zn_{2,28})(Sb_{3,16}As_{0,58})S_{12,89}$	<i>Ag-Tetr</i>
15.	28а-3, т. 5	EDS	27,96	-	26,32	21,30	1,35	15,65	7,42	$(Ag_{4,93}Cu_{4,69}Fe_{0,46}Zn_{2,16})Sb_{4,11}S_{12,64}$	<i>Frb</i>
16.	28в-4а, т. 1	EDS	24,28	-	29,04	22,60	2,71	18,17	3,20	$(Cu_{5,34}Ag_{4,21}Fe_{0,91}Zn_{0,91})Sb_{4,46}S_{13,17}$	<i>Frb</i>
17.	48а-2, т. 1	EDS	18,92	1,52	26,76	22,88	4,42	23,41	2,10	$(Cu_{6,64}Ag_{3,16}Fe_{1,43}Zn_{0,58})(Sb_{3,96}As_{0,37})S_{12,86}$	<i>Ag-Tetr</i>
18.	48а-2, т. 2	EDS	21,01	-	27,39	23,40	3,77	21,79	2,65	$(Cu_{6,21}Ag_{3,53}Fe_{1,22}Zn_{0,73})Sb_{4,08}S_{13,22}$	<i>Ag-Tetr</i>
19.	516-1, т. 1	EDS	0,34	1,30	24,56	25,23	3,70	36,54	8,34	$(Cu_{9,38}Ag_{0,05}Fe_{1,08}Zn_{2,08})(Sb_{3,29}As_{0,28})S_{12,83}$	<i>Tetr</i>

В анализите на тенантит-тетраедрит-фрайбергит, са установени примеси от Fe и Zn, което не е необичайно за тези сулфосоли. Освен Ag, което е обичаен примес в тези минерали, не са установени примеси от Au или други редки елементи.

Пираргирит (Ag_3SbS_3) – разпространен сребърен минерал в изследваните образци. Под микроскоп се установява като ксеноморфно-зърнести жилки и впръследи с неправилна

форма. При кръстосани николи се проявяват типичните за пираргирита яркочервени вътрешни рефлексии.

Пираргирит е установен и при множество микро-рентгеноспектрални анализи (Таблица III.1.14).

Таблица III.1.14. Микро-рентгеноспектрални анализи на пираргирит-прустит от находище Седефче (в масови %).

№	Образец	Тип	Ag	As	Sb	S	Fe	Au	Cu	Zn	Кристалохимична формула	Минерал
1.	28а-3, т. 2	EDS	51,79	-	31,28	16,65				0,28	$Ag_{2,07}Zn_{0,02}Sb_{1,43}S_{2,88}$	пираргирит
2.	28д-3, т. 2	WDS	61,829	0,240	22,678	18,085	0,006		0,066	0,011	$Ag_{3,02}Cu_{0,01}Sb_{0,98}As_{0,02}S_{2,97}$	пираргирит
3.	28д-3, т. 4	WDS	62,620	0,254	21,609	17,631	0,007		0,130	0,028	$Ag_{3,05}Cu_{0,01}Sb_{0,95}As_{0,02}S_{2,93}$	пираргирит
4.	28д-4, т. 1	WDS	64,391	0,348	21,154	17,756	0,015	0,048	0,013	0,025	$Ag_{3,14}Sb_{0,91}As_{0,03}S_{2,92}$	пираргирит
5.	28д-5, т. 1	WDS	61,326	0,332	21,719	17,906	0,022		0,114	0,126	$Ag_{3,03}Zn_{0,01}Cu_{0,01}Sb_{0,95}As_{0,02}S_{2,98}$	пираргирит
6.	28д-5, т. 4	WDS	65,558	2,870	16,730	17,380	0,001		0,264	-	$Ag_{3,20}Cu_{0,02}Sb_{0,72}As_{0,20}S_{2,86}$	пираргирит
7.	28е-1, т. 3	WDS	61,326	0,333	21,718	17,905	0,024		0,115	0,124	$Ag_{3,03}Zn_{0,01}Cu_{0,01}Sb_{0,95}As_{0,02}S_{2,98}$	пираргирит
8.	28е-2, т. 1	WDS	58,504	0,238	22,321	18,174	-	0,041	0,117	0,026	$Ag_{2,92}Cu_{0,01}Sb_{0,99}As_{0,02}S_{3,06}$	пираргирит
9.	28е-2, т. 2	WDS	59,699	0,230	23,606	18,202	0,103	-	0,062	0,027	$Ag_{2,93}Fe_{0,01}Cu_{0,01}Sb_{1,03}As_{0,02}S_{3,01}$	пираргирит
10.	28ж-3, т. 1	WDS	61,210	0,167	21,199	17,695	0,100	0,041	0,084	0,055	$Ag_{3,06}Fe_{0,01}Cu_{0,01}Sb_{0,94}As_{0,01}S_{2,97}$	пираргирит
11.	28ж-3, т. 2	WDS	60,700	0,502	21,227	17,993	0,157	0,116	0,011	-	$Ag_{3,01}Fe_{0,02}Sb_{0,93}As_{0,04}S_{3,00}$	пираргирит
12.	28ж-3, т. 3	WDS	62,198	0,267	21,704	17,488	0,211	-	0,026	0,068	$Ag_{3,08}Fe_{0,02}Zn_{0,01}As_{0,02}Sb_{0,95}S_{2,92}$	пираргирит
13.	28ж-4, т. 1	WDS	60,768	0,509	21,587	17,759	0,180	0,075	0,039	0,131	$Ag_{3,02}Fe_{0,02}Zn_{0,01}Sb_{0,95}As_{0,04}S_{2,96}$	пираргирит
14.	28ж-4, т. 2	WDS	60,636	1,163	16,612	17,924	0,799	0,048	-	-	$Ag_{3,05}Fe_{0,08}Sb_{0,74}As_{0,08}S_{3,04}$	пираргирит
15.	28ж-4, т. 4	WDS	63,605	0,320	18,153	17,235	0,130	-	0,671	0,073	$Ag_{3,19}Fe_{0,01}Zn_{0,01}Cu_{0,06}Sb_{0,81}As_{0,02}S_{2,90}$	пираргирит
16.	28ж-4а, т. 1	WDS	59,308	0,243	23,160	17,607	0,103		0,059	0,046	$Ag_{2,97}Fe_{0,01}Cu_{0,01}Sb_{1,03}As_{0,02}S_{2,96}$	пираргирит
17.	28ж-4а, т. 2	WDS	57,870	0,215	23,257	18,131	0,574		0,099	0,035	$Ag_{2,87}Fe_{0,06}Cu_{0,01}Sb_{1,02}As_{0,01}S_{3,03}$	пираргирит
18.	28ж-5а, т. 1	WDS	66,268	13,086	-	19,045	0,409		0,052	0,343	$Ag_{3,11}As_{0,88}S_{3,01}$	прустит
19.	28ж-5а, т. 2	WDS	60,106	0,196	22,895	18,017	0,249		0,071	0,179	$Ag_{2,98}Sb_{1,01}S_{3,01}$	пираргирит

За по-точно установяване на елементите-примеси в пираргирита са проведени LA-ICP-MS анализи (Таблица III.1.15). Някои от анализите на пираргирит, установяват наличие на примеси от Au.

Таблица III.1.15. Резултати от LA-ICP-MS анализи на пираргирит.

Елемент [ppm]	28д-4; т.1; (пираргирит)	28д-5; т.1; (пираргирит)	28ж-3; т.2 (пираргирит + пирит)	28ж-3; т.3 (пираргирит + пирит)	28ж-4; т.1; (пираргирит)	28ж-4; т.2; (пираргирит + пирит)	28е-1; т.3; (пираргирит)
Ti	5,54	6,75	22,71	41,49	<42,6708	31,06	41,03
Cr	209,22	<44,0164	232,91	305,37	<67,5557	216,76	<35,7627
Mn	<5,5652	<3,7807	<10,4296	161,56	<6,2924	37,85	<4,0711
Fe	<429,5351	<381,2932	<802,4041	31751,71	<536,1793	235604,39	437,74
Co	3,49	<1,3504	<2,8693	59,94	<1,6305	18,56	1,42
Cu	154,28	406,43	244,34	299,19	323,91	656,93	394,54
Zn	261,59	<90,8891	81,61	<99,9308	<179,3765	<159,8082	<101,0095
As	9915,60	3412,76	68649,11	93629,88	1394,44	5387,49	1552,36
Se	745,17	908,78	218,73	710,09	748,25	551,13	771,21
Ag ¹¹	643910,00	613260,00	607000,00	621980,00	607680,00	606360,00	613260,00
Cd	109,70	<5,4247	<14,8473	<21,7942	28,14	<17,597	1844,46
Sb	337564,14	299083,58	237486,68	245740,24	329915,93	307424,45	313032,50
Te	23,10	12,96	<29,3252	50,05	<20,7458	32,81	<13,7674
Au	4,37	2,89	<1,3605	<2,1636	<0,90426	3,30	29,70
Hg	<4,1583	3,89	<8,29	<18,1729	<7,6178	<11,4918	8,12
Tl	18,57	<0,87058	7,85	64,52	3,52	33,42	4,64
Pb	78,37	<1,5207	42,61	149,59	9,73	107,60	41,13
Bi	41,90	18,79	7,33	20,59	6,72	4,98	33,34

Микросондовите (19 бр.) и LA-ICP-MS анализите (7 бр.) на пираргирит установяват примеси от As, което не е необичайно, тъй като той образува непрекъсната изоморфна редица с прустита (Ag_3AsS_3).

Пираргиритът съдържа Au от <0,9 ppm (обр. 28ж-4, т.1; Таблица III.1.15) до 29,7 ppm (обр. 28е-1, т.3; Таблица III.1.15). Измерените съдържания на Au са сравнително ниски и неравномерни.

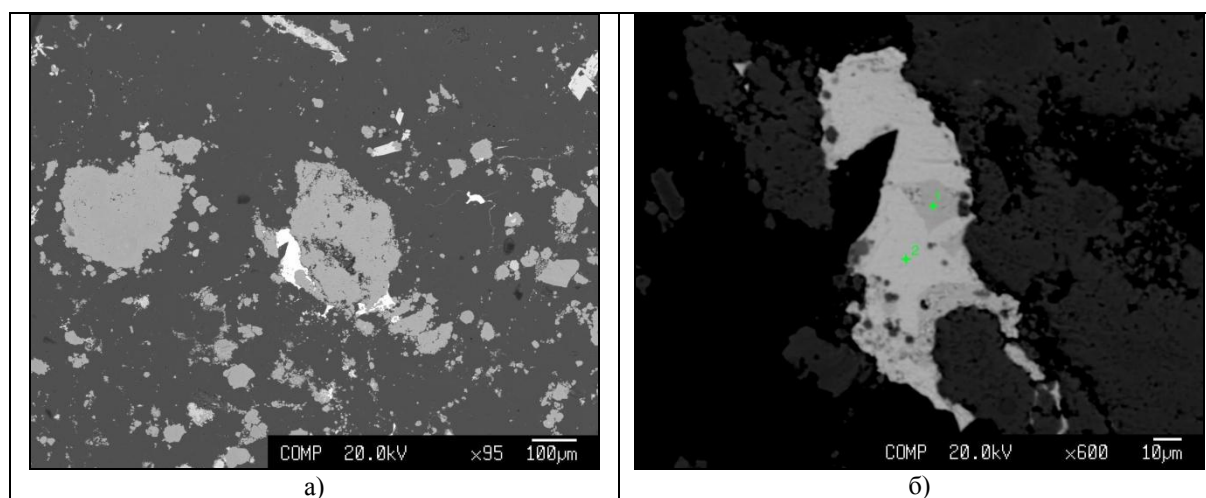
Някои от анализите на пираргирит показват, че той има повишено съдържание на Tl – от <0,87 ppm (обр. 28д-5, т.1; Таблица III.1.15) до 64,52 ppm (обр. 28ж-3, т.3; Таблица III.1.15).

Прустит (Ag_3AsS_3) – открит е в един микросондов анализ [Фиг. III.1.246], 28ж-5а, т. 1] в ксеноморфен агрегат с отсмесване от пираргирит (Ag_3SbS_3). При наблюдения с оптичен

¹¹ - вътрешен стандарт за съдържанието на Ag по данни от микро-рентгеноспектрален анализ.

микроскоп в отразена светлина, двете фази трудно могат да се разграничат, поради близките им оптични свойства.

При наблюдение с електронен микроскоп, отсмесването между двете фази пираргирит и прустит са ясно различими по разликата в контраста (Фиг. III.1.24). Пираргиритът изглежда по-светъл заради по-високата атомна маса на Sb в сравнение с As в прустита. Разликата между двете фази е потвърдена и от WDS-микро-рентгеноспектралните анализи.



Фиг. III.1.24. Ксеноморфен агрегат с отсмесване между прустит (1) и пираргирит (2). (Образец 28ж-5)

Обр. 28ж-5	Състав в масови % на минералните фази от Фиг. III.1.24б)								Кристалохимична формула	минерал
	As	S	Ag	Fe	Zn	Pb	Cu	Sb		
T. 1	13,086	19,045	66,268	0,409	0,343	0,101	0,052	-	$Ag_{3,11}As_{0,88}S_{3,01}$	прустит
T. 2	0,196	18,017	60,106	0,249	0,179	0,060	0,071	22,895	$Ag_{2,98}Sb_{1,01}S_{3,01}$	пираргирит

По-голямата част от среброносните сулфосолни минерали в находище Седефче, принадлежат към богатите на Sb разновидности. Откритите богати на As сулфосолни фази, са много по-слабо разпространени.

Миаргирит ($AgSbS_2$) – разпространен сребърен минерал, но по-рядко срещан от от пираргирита. Миаргиритът е представен от две генерации:

I-генерация – Среща се сравнително рядко в изследваните образци. Установен е като миниатюрно включение в арсенопирит (Фиг. III.1.8). Микросондовият анализ (Фиг. III.1.8) показва излишък на Fe и S, като това може да се дължи на дребните размери на изследваното включение ($\approx 1 \mu m$) и това, че то е изцяло заобиколено от арсенопирит. Според взаимоотношенията на двата минерала, този миаргирит вероятно се е образувал почти едновременно с приютяващия го идиоморфно-зърнест арсенопирит I-генерация.

II-генерация - среща се като ксеноморфни впръследи сред основната маса от кварц (Фиг. III.1.25), като понякога образува агрегати с други сулфиди и сулфосоли. Образоването на този миаргирит е свързано с отлагането на последната рудоносна парагенеза в находището – сулфосолната.

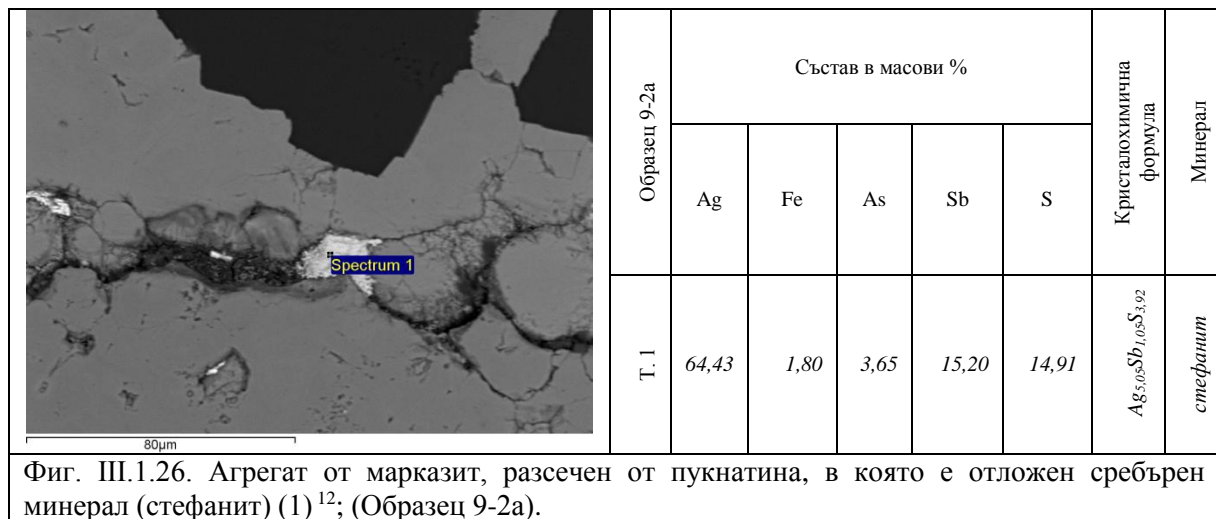
Понякога в миаргирита се срещат примеси от Fe, Zn, As и Cu (Таблица III.1.16). В миаргирита не са установени примеси от редки и благородни метали.

Таблица III.1.16. Микро-рентгеноспектрални анализи на миаргирит от находище Седефче (в масови %).

№	Образец	Тип	Ag	As	Sb	S	Fe	Cu	Кристалохимична формула	Минерал
1.	7-1а, т. 1	EDS	24,29	17,11	27,36	20,14	11,11		$Ag_{1,05}Sb_{1,04}S_{1,91} + Fe_{0,93}As_{1,06}S_{1,01}$	миаргирит + арсенопирит
2.	28в-4, т. 1	EDS	39,75		40,29	19,95			$Ag_{1,12}Sb_{1,00}S_{1,88}$	миаргирит
3.	28в-4, т. 2	EDS	37,80		41,73	20,47			$Ag_{1,05}Sb_{1,03}S_{1,92}$	миаргирит
4.	28в-4, т. 3	EDS	37,38		41,82	20,80			$Ag_{1,03}Sb_{1,03}S_{1,94}$	миаргирит
5.	28в-5, т. 1	EDS	49,89	5,75	25,41	18,43	0,52		$Ag_{1,39}Fe_{0,03}(Sb_{0,63}As_{0,23})S_{1,73}$	миаргирит
6.	28в-5, т. 2	EDS	42,92	-	37,82	19,26	-		$Ag_{1,22}Sb_{0,95}S_{1,84}$	миаргирит
7.	28в-6, т. 1	EDS	43,46	1,03	35,69	18,99	0,38		$Ag_{1,22}Fe_{0,02}Zn_{0,02}Sb_{0,89}As_{0,04}S_{1,80}$	миаргирит
8.	48а-1, т. 2	EDS	37,02		42,56	20,41			$Ag_{1,03}Sb_{1,05}S_{1,92}$	миаргирит

№	Образец	Тип	Ag	As	Sb	S	Fe	Cu	Кристалохимична формула	Минерал
9.	48а-3, т. 1	EDS	37,39		42,11	20,51		-	$Ag_{1,04}Sb_{1,04}S_{1,92}$	миаргурит
10.	48а-3, т. 2	EDS	35,87		41,93	20,58		1,62	$Ag_{0,99}Cu_{0,08}Sb_{1,02}S_{1,91}$	миаргурит
11.	28д-4, т. 4	WDS	36,920	0,825	40,494	21,866	0,024	0,116	$Ag_{1,00}Cu_{0,01}Sb_{0,97}As_{0,03}S_{1,99}$	миаргурит
12.	28д-4, т. 5	WDS	38,832	0,549	38,523	21,764	0,029	0,032	$Ag_{1,06}Sb_{0,93}As_{0,02}S_{1,99}$	миаргурит
13.	28д-5, т. 3	WDS	42,141	0,615	39,202	21,927	0,004	0,006	$Ag_{1,11}Sb_{0,92}As_{0,02}S_{1,95}$	миаргурит

Стефанит (Ag_5SbS_4) – открит е при микро-рентгеноспектрален анализ (Фиг. III.1.26; Образец 9-2а). Стефанитовата фаза е с размери не повече от 10-15 μm и е отложена в пукнатина разсичаща марказитов агрегат (Фиг. III.1.2). Стефанитовият агрегат е ксеноморфнозърнест и вероятно е запълвал пукнатината в по-рано образувания марказит. Изглежда съдържанието на тази пукнатина е частично изронено при обработката на аншлифа.



Фиг. III.1.26. Агрегат от марказит, разсечен от пукнатина, в която е отложен сребърен минерал (стефанит) (1)¹²; (Образец 9-2а).

В стефанита се откриват примеси на Fe и As. Освен Ag, в този минерал не са установени други редки елементи.

Находки на стефанит в находище Седефче са описвани по-рано от А. Георгиев (2016).

Ag-Pb сулфосоли [фрайеслебенит ($AgPbSbS_3$); диафорит ($Ag_3Pb_2Sb_3S_8$)] – срещат се сравнително рядко в изследваните образци. Наблюдавани са като хипидиоморфно- до ксеноморфно-зърнести агрегати в асоциация с други по-ранно образувани сулфида, най-често арсенопирит, пирит и сфалерит.

Вероятно тези Ag-Pb фази имат силна парагенетична връзка, тъй като микросондовите анализи показват нестехеометричен състав и вероятно наличие на две или повече фази. Точното идентифициране на тези фази е затруднено от близостта им с други рудни минерали.

Самородно сребро (Ag) – установено е в един микро-рентгеноспектрален анализ (Образец 28а-4, т. 3).

Фазата може да се окачества като високопробно сребро ($Ag - 948/1000$). В него са открити примеси от елементите Fe и S. Тези примеси е възможно да се дължат на миниатюрни включения от пирит и/или марказит в среброто.

Герсдорфит ($NiAsS$) – установен е като малко включение сред матрикс от кварц в споени препарати (тип „брикети“) от тежка минерална фракция („изкуствен шлик“).

Поради малките размери на зърното от герсдорфит ($\approx 3 \mu m$), в резултатите от анализа са попаднали данни и от състава на матрицата – Qz.

Наличието на герсдорфит в находище Седефче е известно и от по-ранни изследвания на други автори (Тарасова, 1999).

¹² Този анализ е извършен в Лабораторията SEM-EDS в Геолого-рударския факултет на Белградския университет от аналитик проф. д-р Сузана Ерич.

Барит ($BaSO_4$) – наличието на баритова минерализация е потвърдено при полуколичествените изследвания на споените препарати. В тях баритът се среща като дребни изолирани зърна с неправилна форма, в асоциация с Fe-хидроксида.

При полуколичествените EDS анализи в барита са установени примеси от Sr. Това не е необичайно, тъй като баритът образува непрекъсната изоморфна редица със стронциевия сулфат – целестин ($SrSO_4$).

Баритът е късен хидротермален минерал, като отлагането му вероятно е свързано с късната следрудна калцитова парагенеза. В изследваните образци, барит е установен само при полуколичествените EDS анализи в споените препарати (тип „брикети“). Поради естеството на тези препарати не е възможно да се установят взаимоотношенията му с другите ендогенни минерали, тъй като те са унищожени при извличането на тежката минерална фракция и хипергенните промени преди това.

Калцит ($CaCO_3$) и **доломит [$CaMg(CO_3)_2$]** – тези минерали се отлагат като късни хидротермални жилки и гнезда сред интензивно променените вместващи скали в находището. Те се забелязват и макроскопски сред образци от находището (Фиг. V.1в). Тяхното наличие и идентифициране е потвърдено с XRD анализи на стрити минерални проби (Таблица III.2.1). Заедно с калцита и доломита е установен и железен карбонат – сидерит ($FeCO_3$). Това може да се дължи на примеси от желязо в калцита и/или доломита или епитаксиално нарастване на фази от сидерит по тях.

III.2. Екзогенни минерали

В доста от изследваните образци се установяват хипергенни промени, включително макроскопски видими. Това не е необичайно, особено като се има предвид, че голяма част от образците са взети от откритата кариера на находище Седефче. Хипергенни промени се установяват и в някои образци от сондажни ядки.

Повечето от тези хипергенни минерали са дребнозърнести и/или прахообразни и като най-подходящ метод за тяхното изследване се явява праховата рентгенова дифракция (XRD).

Проведени са XRD анализи на стрити проби от следните образци – 11, 20, 26, 30а и 30б за установяване на хипергенните минерали. За изследванията са подбрани образци с видими хипергенни промени. Кратко описание на пробите и резултатите от анализите са дадени в Таблица III.2.1.

Таблица III.2.1. Резултати от рентгено-дифракционни (XRD) анализи на стрити проби от находище Седефче.

Образец №	Макроскопско описание на образца	Участък от който е отделена пробата	Резултат от XRD, минерали установени в пробата
11	каолинизирани туфи; ядка от сондаж СН-4-1, интервал 4,7-9 m	пробата е отделена и стрита от интензивно каолинизираните участъци	каолинит
20	ожелезен варовик; ядка от сондаж С-8, 34,5 m	макроскопски образецът е почти еднороден, отделени са късчета за смилане от различни части от него	калцит, доломит, сидерит, примеси от кварц
26	променен туф; ядка от сондаж С-7, 14,5 m	макроскопски образецът е почти еднороден, отделени са късчета за смилане от различни части от него	ортотлаз, кварц и ярозит
30а	ожелезени туфи, частично каолинизирани; ядка от сондаж СН-5, 20,4 m	в образца има макроскопски ясни зони на ожелезяване и каолинизация, проба 30а е събрана от ожелезените участъци	хематит и гьотит
30б		проба 30б е дубликат на 30а	

Анализите потвърждават развитието на каолинизация по скалообразуващите минерали във вулканитите и преобразуване на първоначалната сулфидна минерализация в железни

оксиди (*хематит*), хидроксиди (*гьотит*), сулфати {*ярозит* – $[KFe^{3+}_3(OH)_6(SO_4)_2]$ } и арсенати [*скородит* – $(FeAsO_4 \cdot 2H_2O)$] под действие на хипергенни промени.

Ярозит [$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$] – разпространен минерал в окислителната зона на находище Седефче. Установен е при изследване на стрити на прах проби с XRD анализи, както и при полу-количествени изследвания на споени препарати (тип „брикети“) от тежка минерална фракция („изкуствен шлик“).

Железният сулфат ярозит е продукт на хипергенни промени на първични железни сулфиди. Наличието на ярозит, е признак за процеси на киселинно излужване.

Киселинното излужване е хипергенен процес, засягащ скали с обилна сулфидна минерализация. При досега им с повърхностните води и кислорода от въздуха, сулфидните минерали се окисляват, като се образуват киселинни разтвори. В някои случаи, този процес може да бъде значително ускорен от действието на бактерии (напр. *Acidithiobacillus ferrooxidans*) (Mielke et al., 2003).

При полуколичествените EDS-анализи, в агрегат от ярозит е установена миниатюрна златинка (VII. Форма на присъствие на златото в находището).

Скородит ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$) – също е разпространен хипергенен минерал в окислителната зона на находището, но по-рядко срещан от ярозита.

Установен е при полуколичествени изследвания на споени препарати (тип „брикети“) от тежка минерална фракция („изкуствен шлик“) (Фиг. III.2.2).

Железният арсенат скородит е продукт на хипергенни промени на първичен арсенопирит ($FeAsS$) и/или льолингит ($FeAs_2$).

Хематит (Fe_2O_3) и **гьотит** ($FeOOH$) – при полуколичествените EDS изследвания са установени множество железни оксиди и хидроокиси, като точният им състав не може да бъде определен, поради неспособността на EDS микро-рентгеноспектралния анализ да отчети наличието на леки елементи, хидроксилни групи и разлика в структурата на изследваните фази. Наличието на хематит и гьотит е доказано при XRD анализ на образец от сондажна ядка, засегната от хипергенни промени (Таблица III.2.1).

Англезит ($PbSO_4$) – установен е при полу-количествен EDS анализ като миниатюрно ($\approx 4 \times 10 \mu m$) зрънце в споен препарат от тежка минерална фракция (тип „брикет“) (Фиг. III.2.3).

Англезит не е описван в предишни изследвания на находище Седефче, но неговото присъствие не е необичайно, тъй като той е продукт на хипергенни промени на първични оловни минерали, най-често галенит.

Каолинит [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] – Установен е макроскопски в каолинизирани участъци в туйфите. Присъствието му в последствие е доказано и с XRD анализ, като анализът отчети и присъствие на монтморилонит.

IV. Форма на присъствие на златото в находището

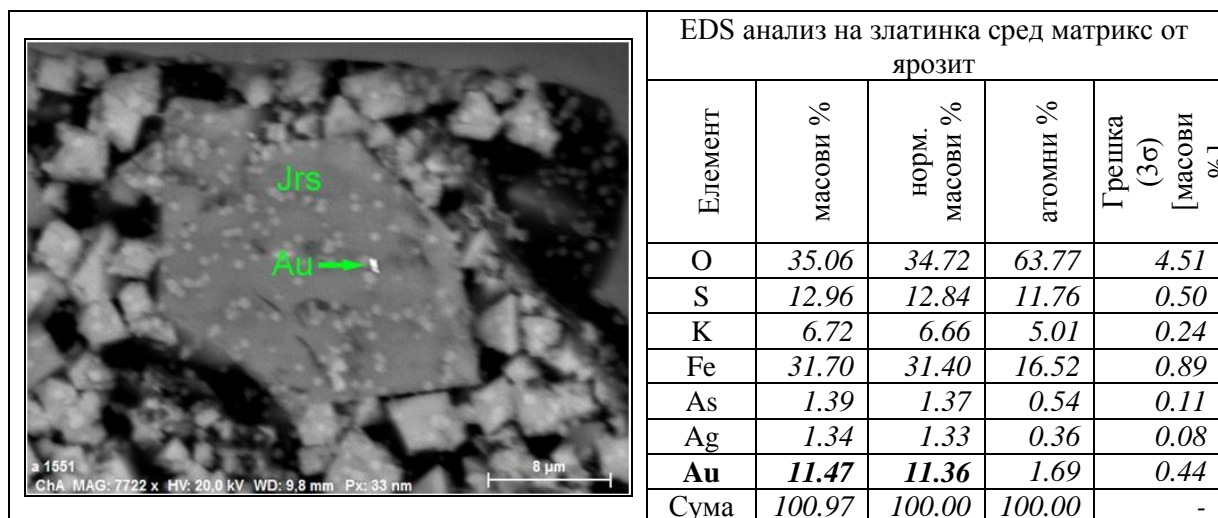
Въпреки че наличието на Au в находище Седефче е доказано с химични и микро-рентгеноспектрални анализи (Драгиев и Драгиева, 2006ф), (Младенова 1998 и 1999), до сега то не е наблюдавано като самостоятелна фаза макроскопски, под оптичен или електронен микроскоп.

За по-детайлното изучаване на рудните минерали и по-специално златото е проведено извличане на тежка минерална фракция (Глави II.2.; II.7.; II.8.).

Оптично-микроскопските изследвания на споените препарати („брикети“) (Фиг II.2.2) разкриват само най-разпространените рудни минерали в находището (като пирит, марказит и арсенопирит). Много от по-малките минерални частици в споените препарати не можеше да се идентифицират с този метод поради малките им размери. По тази причина, образците са надлежно изследвани с електронен микроскоп и полу-количествени EDS анализи¹³ за да се установят и по-дребните минерални частици в тях.

¹³ - изследванията на споените препарати (тип „брикети“) са проведени в Монтануниверситет Леобен (Австрия) под ръководството на проф. д-р Франк Мелхер по време на специализация по програма ERASMUS+.

Самородно злато (Au) – установено е като миниатюрно зрънце ($\approx 1 \mu\text{m}$) в споен препарат от тежка минерална фракция при полу-количествен анализ с електронен микроскоп (Фиг. IV.1) (Lyutov, 2017).



Фиг. IV.1. Миниатюрно зрънце от самородно злато сред матрикс от ярозит. (Образец K1-2)

Откритото зрънце от самородно злато е леко издължено и с размери не повече от $0.5 \times 1 \mu\text{m}$ и се намира сред матрикс от ярозит. Поради малките размери на златинката, анализът съдържа и данни от състава на матрицата. Резките граници, контрастът и яркост на златинката, които са типични за СЕМ изображения на фази с голяма атомна маса са добре изразени и видими на снимката (Фиг. IV.1). Тя е направена при увеличение от 7722 пъти. Резултатите от полу-количествените анализи на ярозитовия матрикс са дадени в Таблица IV.1.

Таблица IV.1. Резултати от полу-количествения EDS анализ на матрикс от ярозит, съдържащ зрънцето от самородно злато.

Елемент	масови %	нормализирани масови %	атомни %	Грешка (3σ) [масови %]
O	31,99	36,50	62,10	3,91
S	13,72	15,66	13,29	0,52
K	5,49	6,26	4,36	0,20
Fe	34,86	39,78	19,39	0,97
As	1,29	1,47	0,54	0,11
Сума:	87,64	100,00	100,00	-

Като типичен ендегенен минерал, самородното злато се е образувало в асоциация с някои от първичните сулфидни минерали в находището. Най-вероятно под действие на хипергенните процеси, златото е освободено от матрикса си от първични минерали, докато те се преобразували и в последствие е обвито от матрица от вторичен ярозит. Произходът на тази златинка не може да се свърже директно с някои от първичните минерали, тъй като тези връзки са заличени от хипергенните процеси.

Настоящото изследване потвърждава предполагаемото присъствие на самородно злато в находище Седефче, въпреки че то най-вероятно присъства като частици с много малки, суб-микроскопични размери ($0,5 \times 1 \mu\text{m}$ или по-дребни), първоначално като включения („невидимо злато“) в първичните минерали. В окислителната зона на находището, първичните златосъдържащи минерали са преобразувани във вторични минерали, като ярозит, който на свой ред може да съдържа самородно злато.

В много от микросондовите и LA-ICP-MS анализи на пирит, халкопирит, арсенопирит, марказит и някои други минерали са установени примеси от Au (Таблица IV.2). Златото вероятно присъства като колоидни микровключения („наночастици“) в кристалната структура на минералите-носители. Присъствие на злато като равномерно

разпределен изоморфен примес е по-малко вероятно, тъй като при микросондовите изследвания, в не всички потенциални минерали-носители е открит примес на злато (или стойностите са били под границата на чувствителност на метода). Дори когато е установено наличие на Au в един и същ агрегат на минерал-носител с няколко LA-ICP-MS анализа, разпределението на Au е неравномерно, тъй като измерените съдържания имат различни стойности (Таблица IV.2) и варират с фактор до 20 и повече.

В резултат на LA-ICP-MS анализи, в арсенопирит I-генерация са установени най-високите съдържания на Au (от 4,89 ppm до 332,1 ppm – средно 167,96 ppm.; (Таблица III.1.6 и Таблица IV.2) в сравнение с останалите ендеогенни минерали в находище Седефче, в които съдържанието на Au обикновено не надвишава 3÷4 ppm.

Таблица IV.2. Обобщени съдържания на Au в рудни минерали от находище Седефче, по данни от LA-ICP-MS анализи.

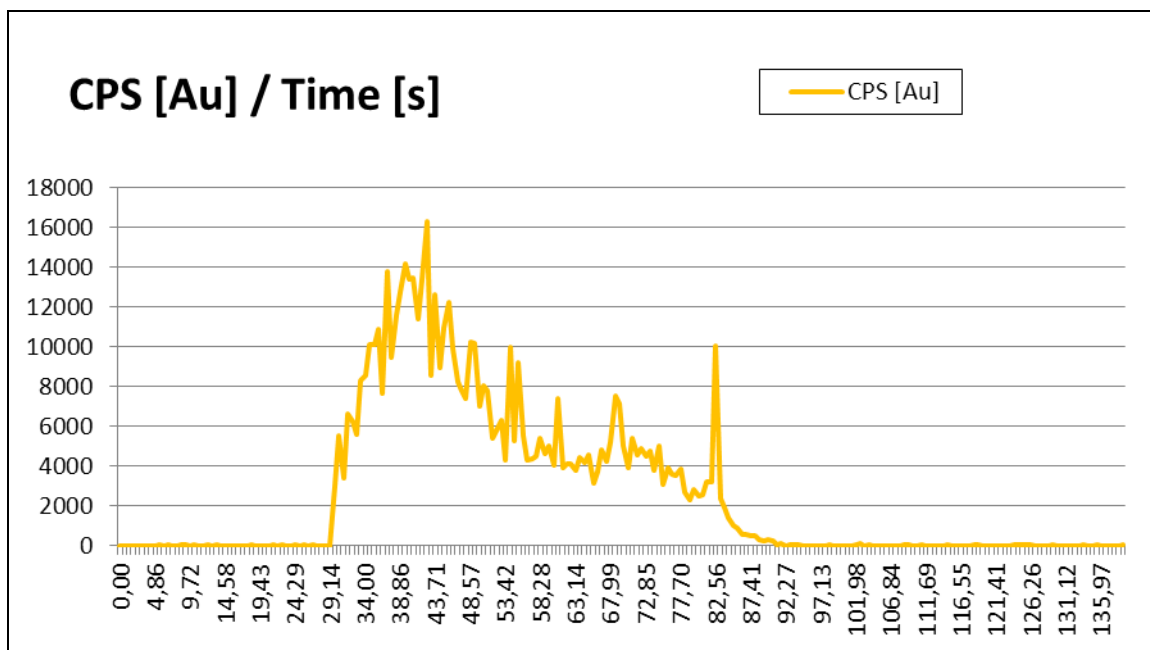
№	Образец	Съдържание на Au [ppm]	Минерал
1.	28д-4; т. 3	0,99	<i>пирит</i>
2.	28ж-3; т. 5	4,54	
3.	28ж-5; т. 1	4,47	
4.	28ж-5; т. 2	2,10	
5.	28е-2; т. 3	0,24	
6.	28е-2; т. 4	0,37	
7.	28е-2; т. 4а	0,19	
8.	28д-1; т. 1	<0,13055	<i>марказит</i>
9.	28д-1; т. 2	<0,15955	
10.	28д-1; т. 6	0,14	
11.	28д-1; т. 7	<0,12389	
12.	28д-1; т. 8	<0,13584	
13.	28д-1; т. 9	<0,15838	
14.	28д-2; т. 1	<0,092031	
15.	28д-2; т. 2	0,19	
16.	28д-2; т. 3	<0,14191	
17.	28д-2; т. 4	<0,12209	
18.	28ж-1; т. 2	2,66	
19.	28е-1; т. 2а	1,89	
20.	28е-1; т. 2б	1,10	
21.	28е-1; т. 2в	1,19	
22.	28е-2; т. 3а	308,43	<i>арсенопирит</i>
23.	7-1; т. 1а	207,04	
24.	7-1; т. 2а	192,62	<i>арсенопирит</i>
25.	7-1; т. 3а	89,89	
26.	7-1; т. 4а	4,89	
27.	7-1; т. 5а	252,78	
28.	7-1; т. 6а	16,83	
29.	7-1; т. 7	69,32	
30.	7-1; т. 8	116,54	
31.	7-1; т. 9	178,07	
32.	7-1; т. 10	247,02	
33.	7-1; т. 11	332,10	
34.	28д-4; т. 2	<0,36363	<i>сфалерит</i>
35.	28д-5; т. 6	<0,29091	
36.	28ж-1; т. 1	0,37	
37.	28е-1; т. 1	<0,31837	<i>халкопирит</i>
38.	60а-1; т. 1	<0,12981	
39.	60а-1; т. 2	<0,16554	
40.	60а-1; т. 3	<0,15209	
41.	60а-2; т. 1	<0,14869	
42.	60а-2; т. 1а	<0,15882	
43.	60а-2; т. 1б	<0,15004	
44.	28д-4; т. 1	4,37	<i>пираргирит</i>
45.	28д-5; т. 1	2,89	
46.	28ж-3; т. 2	<1,3605	

№	Образец	Съдържание на Au [ppm]	Минерал
47.	28ж-3; т. 3	<2,1636	
48.	28ж-4; т. 1	<0,90426	
49.	28ж-4; т. 2	3,30	
50.	28е-1; т. 3	29,70	

Златото в арсенопирита може да присъства като включения от самородно злато и както и в свързана форма с вероятна Au-As връзка в самите арсенопиритови кристали (Cabri et al, 1989); (Cathelineau et al. 1989). Следователно Au в арсенопирита може да е хетерогенно разпределено – равномерно присъствие на свързано злато по зоните на нарастване и неравномерни участъци и ивици от самородни златни включения по микро-пукнатини и между отделните монокристали в минерален агрегат. Богатите на Au арсенопирити, кристализират при температури от 170 до 250 °С (Cathelineau et al. 1989), които са близки до тези установени в находище Седефче.

Въпреки измерените високи стойности, съдържанията на Au в арсенопирита варират с фактор от 60, а на Ag – с фактор от 230. Екстремно високите стойности установени в някои от тези анализи, може да се обяснят с „ефект на самородката“ („nugget-effect“) – големи разлики в съдържанията между близко разположени проби/анализи (Gill, 2009), което предполага, че голяма част от Au в арсенопирита е под формата на колоидни частици (нановключения)/[„кристалозол“ (Бетехтин, 1951)] и в по-малка степен като свързано в кристалната решетка на минерала-носител. Златото присъстващо като нановключения, сравнителни по-лесно се извлича с цианиране, след като рудата е смляна до подходяща по размер на частиците фракция, като образува цианидни комплекси. Златоносните руди, в които Au е свързано химически са т. нар. “refractory” и извличането на Au от тях е затруднено, тъй като трудно се разтваря до цианидни комплекси и е необходима металургична преработка.

От това следва, че вероятно арсенопиритът I-генерация е основен ендегенен носител на Au в находище Седефче. В окислителната зона, такива носители могат да са хипергенните продукти от преобразуването на сулфидите – ярозит и скородит.



Фиг. IV.2. Примерна дълбочинна характеристика на LA-ICP-MS анализ на Au в образец 28е-2; т. 3а. По ординатната ос има броя отчитания на Au от масовия спектрометър (CPS), а по абсцисната – времето (s) за което лазерът преминава през арсенопиритовия кристал.

В подкрепа на твърдението за присъствие на Au като включения в арсенопиритите от находище Седефче е и дълбочинната характеристика на някои от LA-ICP-MS анализите (Фиг. IV.2). На графиката ясно се вижда, че в първите 29 секунди масовият спектрометър

не отчита присъствие на Au, като след 30-тата секунда имаме рязко нарастване на броя отчети на Au, като те макар и вариращи, запазват високи стойности във времеви интервал между 30-та и 85-та секунда. След 85-тата секунда, отчетите на Au в плазмата рязко намаляват. Такива дълбочинни характеристики могат да се обяснят подчертано неравномерно разпределение на полезния компонент (в случая Au) и преминаване на лазерния лъч през компактна маса от Au (включение) в арсенопиритовия кристал. Ако Au присъстваше по-равномерно в кристала-носител, дълбочинната характеристика щеше да има вид на приблизително хоризонтална линия от самото начало на анализа, до края му, без големи промени в отчитанията на Au за целия времеви интервал.

V. Характеристика и температура на хомогенизация на флуидни (газово-течни) включения (ФВ)

Изследвани са общо 8 двойно-полирани тънки пластинки от прозрачни хидротермални минерали от находище Седефче.

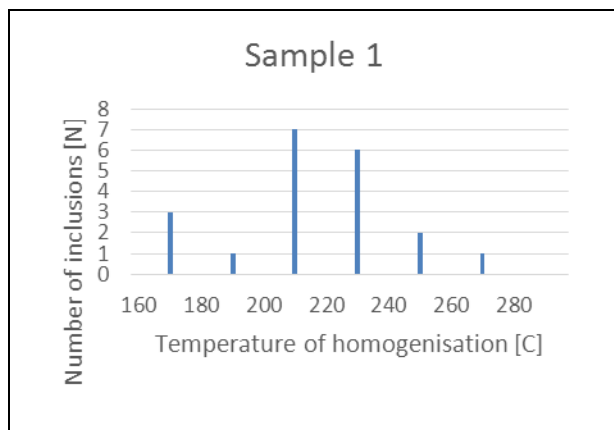
Седем от пластинките са изрязани от Qz и една от калцит (29cc). Във всички изследвани образци, ендогенните рудни минерали са вместени в матрикс от Qz. В 4 от пластинките са открити и са изследвани общо 67 ФВ.

Всички изследвани ФВ са двуфазови – присъства течна и газообразна фаза. Те са изследвани при увеличение 1000 пъти. Размерите на ФВ са дребни – най-едрите от тях не надвишават 20 μm по най-дългата ос.

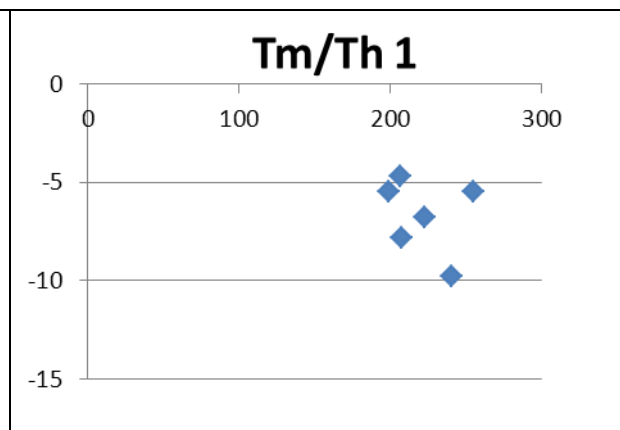
В резултат на проведените изследвания и измерените температури на хомогенизация е установено следното:

Двойно-полирана кварцова пластинка №1 – изрязана е от друзов кварц, от откритата кариера на находище Седефче. Образецът не съдържа рудна минерализация.

Според измерените температури на хомогенизация се открояват три пика на модално разпределение – един отчетлив и два слабо изразени (Фиг. V.3).



Фиг. V.3. Модално разпределение на измерените температури на хомогенизация във ФВ от пластинка № 1.



Фиг. V.4. Съотношение между температурите на топене (Tm) на леда и хомогенизация (Th) на ФВ от пластинка № 1.

Температурата на хомогенизация на 13 ФВ (от общо 21), попадат в интервала 200 – 240 °C.

По данни от криометричните изследвания (замразяване топене на флуидите във включението), измерените температури на топене на леда в тази пластинка варират от -9,8 до -4,7 °C (Фиг. V.4).

Еквивалента соленост на водната фаза [еквивалент NaCl] във ФВ в пластинка №1 варира от 7,44 (ФВ 1-4) до 13,72 mass% (ФВ 1-3).

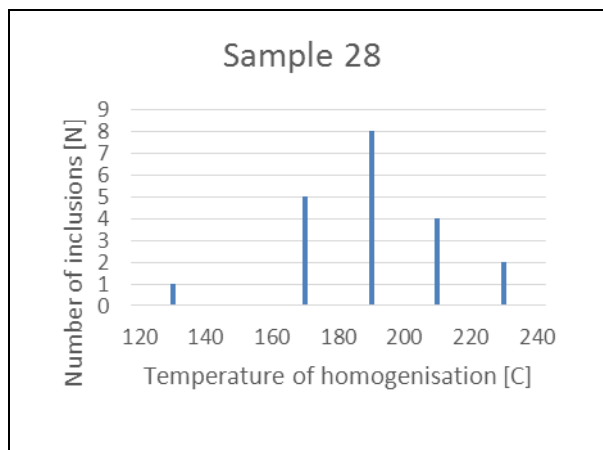
Този кварц вероятно е отложен в ранните етапи на кварц-сулфидната парагенеза, като се имат предвид най-високите измерени температури на хомогенизация (до 250 – 280 °C), Този кварц е бил засегнат от по-късни процеси, довели до образуването на другите два

пика. ФВ попадащи в пика в интервал (200 – 240 °С) са по-късно образувани и техният висок брой свидетелства за интензивен хидротермален процес. Той попада в същия температурен интервал на отлагане на продуктивната сулфосолна парагенеза.

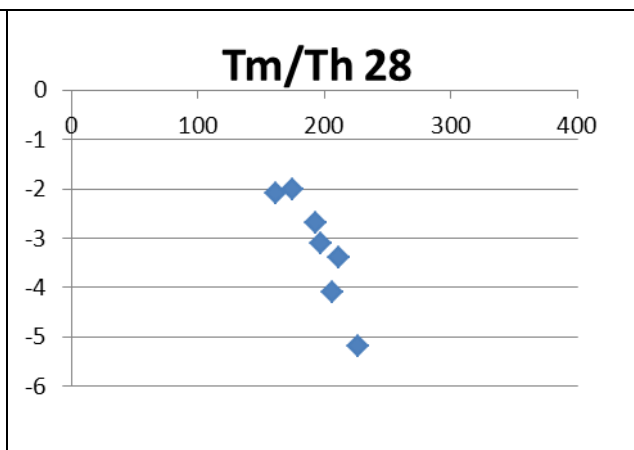
Късните, нискотемпературни ФВ (попадащи в температурен интервал на хомогенизация 160 – 180 °С), изразяват последните етапи на хидротермалния процес в находището.

Двойно-полирана кварцова пластинка №28 – изрязана е от кварцов матрикс от участък с обилна впръсната сулфидна и сулфосолна минерализация (вкл. сребърни минерали), сред силно окварцени туфи. Това дава основание да се предположи, че този кварц е образуван почти едновременно с продуктивната сулфосолна парагенеза.

Според измерените температури на хомогенизация се открояват два пика на модално разпределение – един отчетлив и един по-слабо изразен (Фиг. V.5).



Фиг. V.5. Модално разпределение на измерените температури на хомогенизация във ФВ от пластинка № 28.



Фиг. V.6. Съотношение между температурите на топене на леда (Тm) и хомогенизация на ФВ от пластинка № 28.

Силно изразеният пик попада в интервала 180 – 200 °С (8 ФВ от общо 22). По-слабо изразеният пик попада в интервала 160 – 180 °С (5 ФВ).

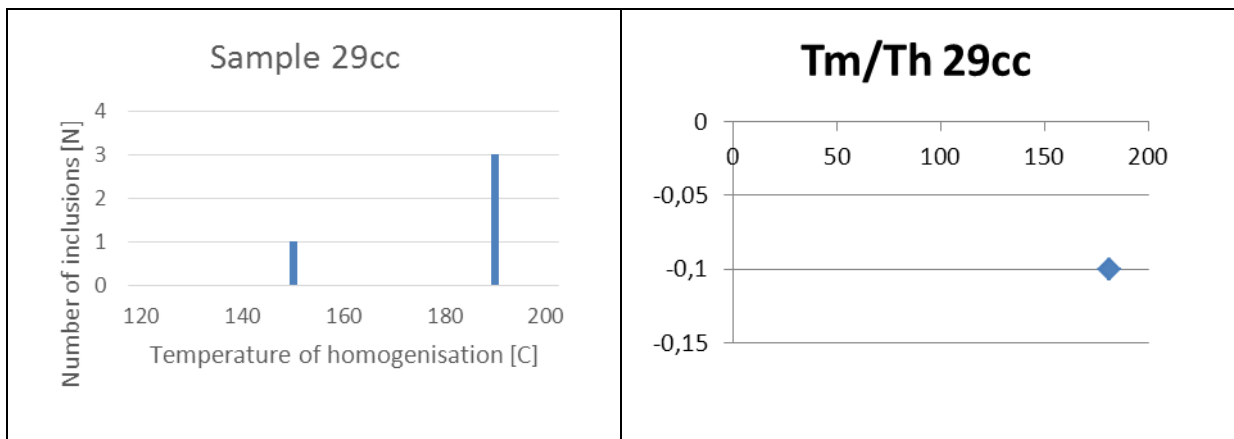
По данни от криометричните изследвания, измерените температури на топене на леда в тази пластинка варират от -5,2 до -2,0 °С (Фиг. V.6).

Солеността на водната фаза [еквивалент NaCl] във ФВ в пластинка №28 варира от 3,38 (ФВ 28-6) до 8,13 mass% (ФВ 28-7).

В тази пластинка, повече от половината изследвани ФВ (13) хомогенизират в температурен интервал 160 – 200 °С, и няколко ФВ - до 240 °С.

Двойно-полирана калцитова пластинка №29сс. За разлика от другите изследвани пластинки, които са кварцови, пластинка 29сс е калцитова. Тя е изрязана от калцитови жилки сред окварцен кавернозен варовик. За съжаление в нея не бяха открити достатъчно на брой и подходящи за наблюдение ФВ.

От изследваните 4 ФВ в нея, температурите на хомогенизация на 3 от тях попадат в интервала 180 – 200 °С (Фиг. V.7).



Фиг. V.7. Модално разпределение на измерените температури на хомогенизация във ФВ от пластинка № 29cc.

Фиг. V.8. Съотношение между температурите на топене на леда и хомогенизация на ФВ от пластинка № 29cc.

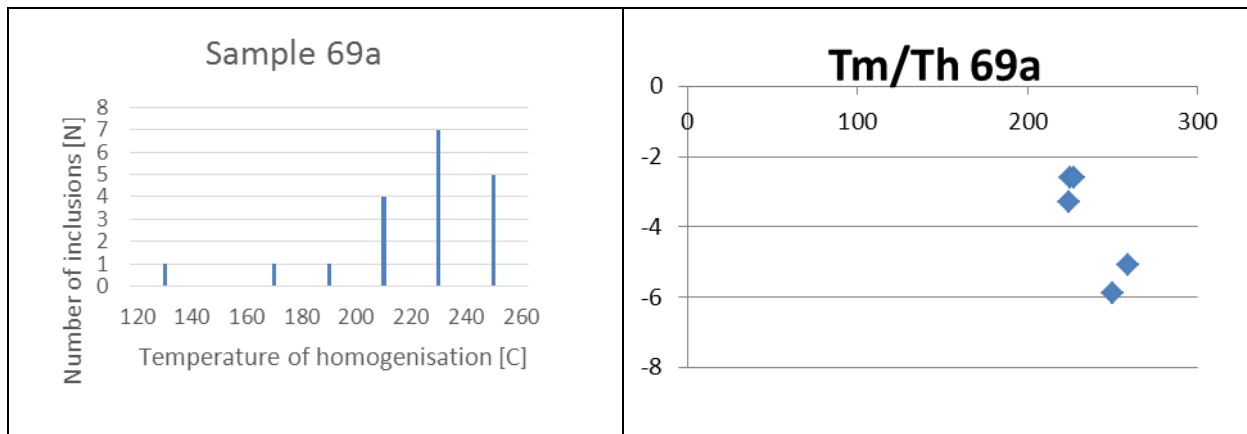
Едно от четирите ФВ има температура на хомогенизация в интервала 140 - 160 °C.

По данни от криометричните изследвания (2 ФВ), измерените температури на топене на леда в тази пластинка са -0,1 °C (Фиг. V.8). Това съответства на соленост на водната фаза [еквивалент NaCl] ≈ 0 mass%.

Изследваните ФВ в пластинка 29cc дават известна представа за температурите на образуване на калцитовата парагенеза, въпреки че малкият брой изследвани ФВ (4) не е статистически меродавен.

Според температурите на хомогенизация, най-високотемпературните (и следователно първични) ФВ в пластинката попадат в интервала 180 – 200 °C, като едно от изследваните ФВ е образувано малко по-късно в самия край на отлагане на калцитовата парагенеза.

Двойно-полирана кварцова пластинка №69a – изрязана е от друзов кварц отложен върху окварцени туфи. Според измерените температури на хомогенизация се откроява един пик на модално разпределение (Фиг. V.9).



Фиг. V.9. Модално разпределение на измерените температури на хомогенизация във ФВ от пластинка № 69a.

Фиг. V.10. Съотношение между температурите на топене на леда и хомогенизация на ФВ от пластинка № 69a.

Температурите на хомогенизация на 16 от общо 20 ФВ, попадат в интервала 200 – 260 °C.

По данни от криометричните изследвания, измерените температури на топене на леда в тази пластинка варират от -5,9 до -2,6 °C (Фиг. V.10).

Солеността на водната фаза [NaCl] във ФВ в пластинка №69a варира от 4,33 (ФВ 69a-2 и 69a-5) до 8 mass% (ФВ 69a-4).

В тази пластинка първичните ФВ са образувани в интервала 220–260 °C, съвпадащ с ранните етапи на хидротермалния процес и образуването на галенит-сфалеритовата и пирит-арсенопиритовата парагенези.

Температурите на хомогенизация на изследваните ФВ в кварцовите пластинки най-често попадат в интервала 200-240 °С. Основната част от минералообразователния процес е протекъл в този температурен интервал, което е типично за ниско до средно-температурни, ниско-сулфидизирани епитермални находища.

Част от ФВ имат температури на хомогенизация, в интервала 240-280 °С. Това са най-високите температури на хомогенизация, установени в изследваните ФВ. В този температурен интервал са образувани по-ранните парагенези в находището (кварц-арсенопиритова, кварц-пиритова, кварц-сфалерит-галенитова и марказитова). Поради наличието на много генерации кварц, разграничаването на температурния интервал по парагенези е затруднено.

Според резултатите от изследванията, съставът на ФВ има еквивалент на разтворен NaCl между 3,38 mass% и 13,72 mass%.

VI. Текстури и структури на рудите

При наблюденията на образците от теренните изследвания, аншлифи с оптичен поляризационен микроскоп и електронен микроскоп са установени разнообразни структури и текстури на рудните минерали. Те отразяват последователността и условията на образуване на парагенезите.

VI.1. Текстури на рудите

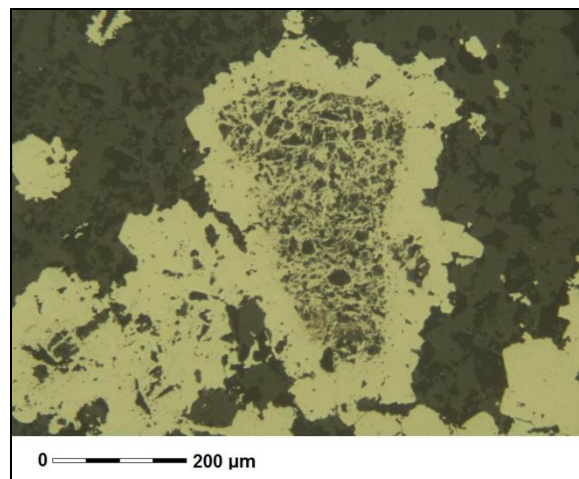
Текстурите на рудните минерали описват строежа на рудите, според формата, размера и срастванията между отделните минерални агрегати (Юшко, 1979). В изследваните образци са установени сравнително малко на брой текстури и микротекстури: гребеновидна; клетъчна; на запълване на кухини; кокардова („птиче око“); жилкова; жилково-впръсната и корозионна.

Гребеновидна – този тип текстура понякога се среща в агрегати и прораствания между ядро от пирит и идиоморфни ромбични арсенопиритови кристали по периферията.

Клетъчна – среща се в пиритни агрегати, които са частично излужени и заместени от нерудни минерали в центъра им, отложени в реликтова мрежа/скелет от първичен пирит (Фиг. VI.1.2). Този пирит се среща в образци от хидротермално-променени туфи с вероятна епидотизация (Фиг. VI.1.1).



Фиг. VI.1.1. Променен туф с вероятна епидотизация?, ядка от сондаж СН-7, 30 м. (Образец 27)

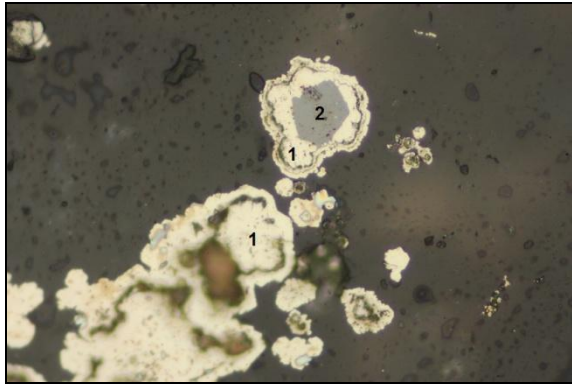


Фиг. VI.1.2. Пиритов агрегат, частично излужен във вътрешността, показващ характерна клетъчна текстура. Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 27-2)

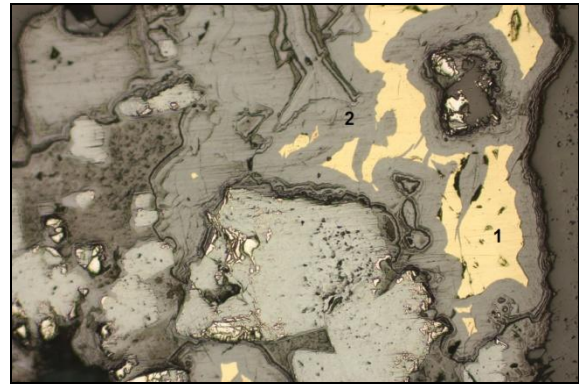
Клетъчните текстури са често срещани в „железни шапки“ на сулфидни находища и понякога се използват като признак за търсене (Юшко, 1979).

Текстури образувани при запълване на кухини – образувани са при отлагане на рудните минерали от разтвори в кухини във вместващите скали (Юшко, 1979). В изследваните образци са установени следните видове текстури, образувани при запълване на кухини:

Кокардова („птиче око”) – характеризира се с отлагане на минералите от цимента като кори и кръгове около ръбести отломъци от други минерали в кухината, които са образувани по-рано (Юшко, 1979). В изследваните аншлифи е установена като ядро от хипидиоморфен сфалерит, заобиколен от ореол от коломорфен марказит (Фиг. VI.1.3).



Фиг. VI.1.3. N||. Коломорфен марказитизиран пирит (1) с ядро от сфалерит (2) (текстура тип „птиче око”). Увеличение 500 пъти. (Образец 28ж-1)



Фиг. VI.1.4. N||. Корозионна текстура между халкопирит (1), частично заместен от малахит (2) под действие на хипергенни промени. Увеличение 100 пъти. (Образец 60а-1б)

Жилкова – наблюдава се в по-ранно образувани рудни минерали, пресечени от по-късни жилки от други рудни минерали. В изследваните образци се установява най-често като халкопиритови жилки, пресичащи по-ранни пиритови и марказитови агрегати (Фиг. VI.2.16 и Фиг. VI.2.28).

Жилково-впръсната – образува се при отлагане на рудните минерали сред кухини във вместващите скали, като жилки и впръследи с неправилна форма. Характерна е за късно образуваните минерали с ксеноморфно-зърнеста структура. В образците от находище Седефче, това са най-вече среброносните сулфосолни минерали (Фиг. VI.2.20).

Корозионна – наблюдавана е в халкопиритови минерални зърна и агрегати, частично заместени от хипергенни минерали (вероятно малахит) (Фиг. VI.1.4). Границите между първичния халкопирит и вторичния малахит са резки и с неправилна форма. Халкопиритовите зърна може да се разглеждат като реликтови. Образец 60а в който са наблюдавани тези взаимоотношения е от канава от участък Ралица Дере.

VI.2. Структури на рудите

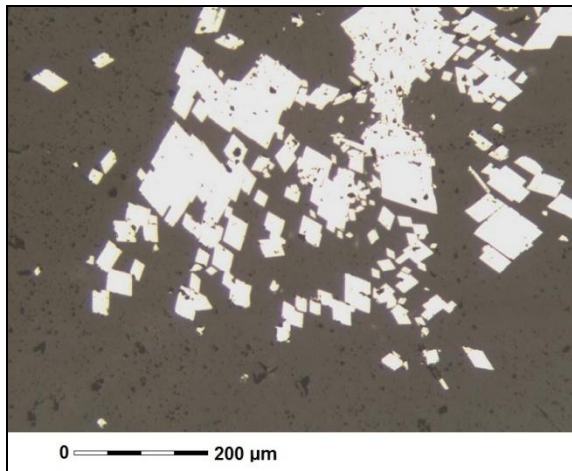
Структурата на рудите е строежът на минералните агрегати, образуващи рудите, обусловен от формата, размера и типовете сраствания между минералните зърна (Юшко, 1979). Според последователността им на образуване, различните рудни минерали демонстрират различни структури.

В полираните образци от находище Седефче, изследвани под микроскоп в отразена светлина, са установени следните структури на рудните минерали:

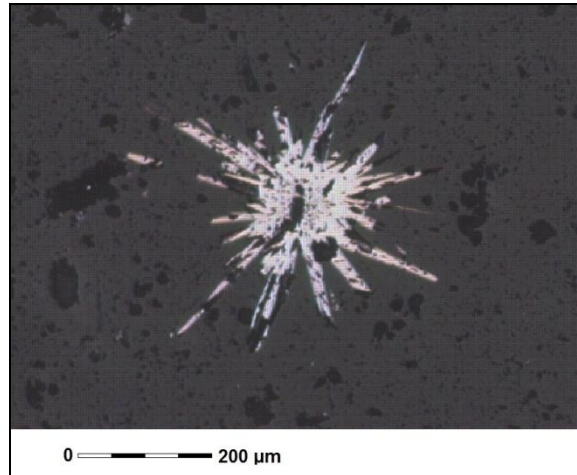
Идиоморфно-зърнеста структура – при този вид структура, минералните зърна имат присъщите им кристални форми (Юшко, 1979). Характерна е за минерали, които са образувани най-рано, тъй като кристалите им са имали възможност да нарастват при благоприятни условия и достатъчно пространство.

В изследваните образци, идиоморфно-зърнеста структура е ясно демонстрирана от арсенопирита. В микроскопските препарати той присъства като струпвания (гнезда, кълъстери) от добре оформени ромбични кристалчета (Фиг. VI.2.1.) или радиално-лъчести

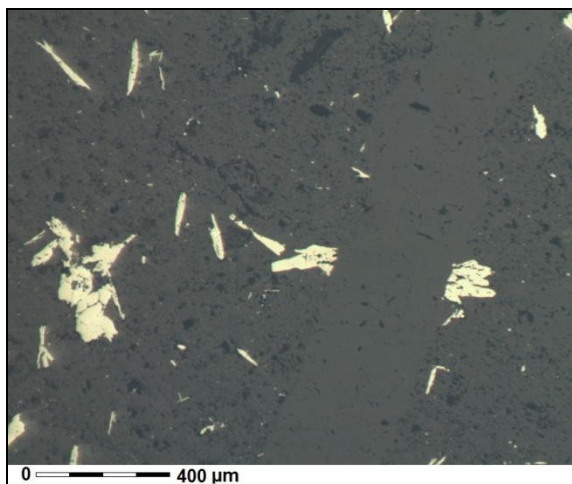
агрегати от дълго-призматични и иглести кристали, тип „звезда“ (Фиг. VI.2.3.;) или изолирани зърна (Фиг. VI.2.5).



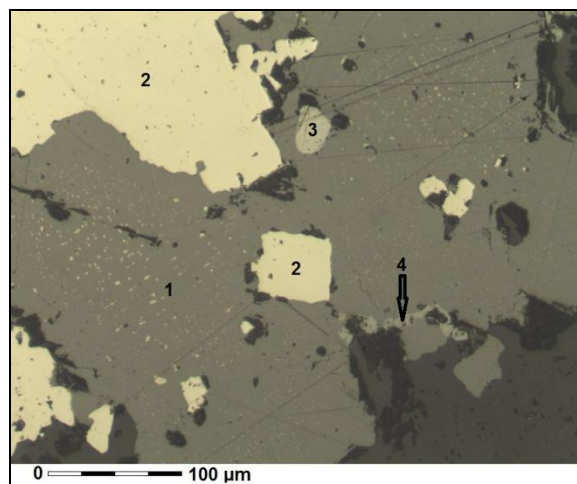
Фиг. VI.2.1. Гнездо от идиоморфно-зърнести арсенопиритови кристали с ромбично сечение. При наблюдения с електронен микроскоп в някои от арсенопиритовите кристалчета са установени дребни ($\approx 1 \mu\text{m}$) капковидни включения от миаргирит. Ш.в.п. = $850 \mu\text{m}$. (Образец 7-1)



Фиг. VI.2.3. Арсенопиритов агрегат тип „звезда“ – радиално струпване на кристали с типичен за арсенопирита игловидно-призматичен хабитус. Ш.в.п. $850 = \mu\text{m}$. (Образец 7-4)



Фиг. VI.2.5. Игловидни, идиоморфно-зърнести арсенопиритови кристали, пресечени от по-късна кварцова жилка. Ш.в.п. = $1900 \mu\text{m}$. (Образец 50-2)

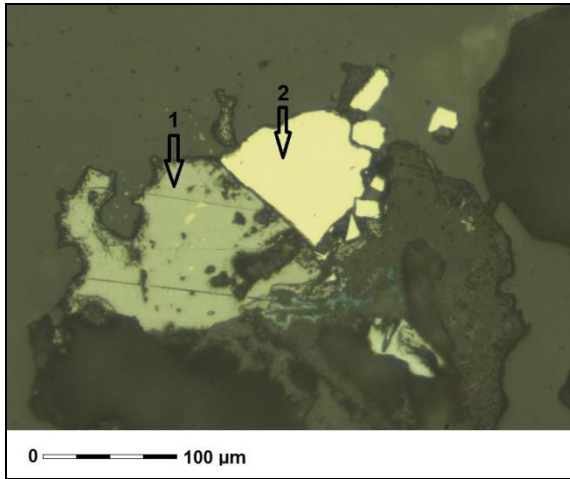


Фиг. VI.2.6. Агрегат от сфалерит (1) с дребни халкопиритови включения, по-едро включение от галенит (3), жилка от тетраедрит-тенантит (4) и пирит (2). Ш.в.п. $425 = \mu\text{m}$. (Образец 51б-7)

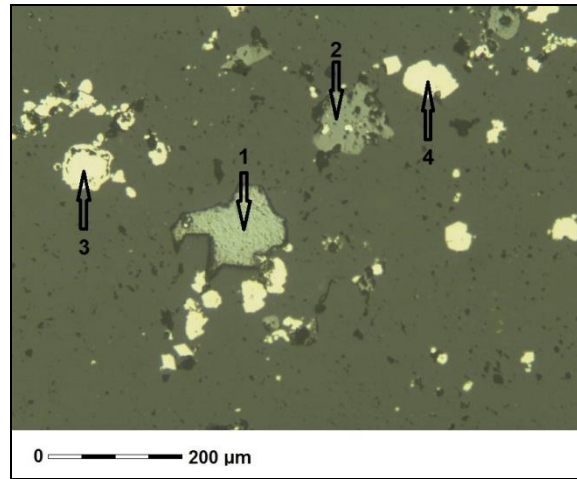
Сравнително рядко се срещат квадратни прерези на идиоморфно-зърнест пирит (Фиг. VI.2.6).

Хипидиоморфно-зърнеста структура – при този вид структура, минералните зърна имат развити в различна степен кристални стени и хабитус (Юшко, 1979). Те са образувани в междинните етапи на минералообразователния процес.

В изследваните образци, много от минералите имат хипидиоморфно-зърнеста структура. Един от най-разпространените такива минерали е пиритът. Среща се на много места като агрегати с частично оформени кристални стени, почти винаги в асоциация, понякога обхванат от други по-късни сулфидни минерали (Фиг. VI.2.7). Пиритът понякога се среща и като изолирани изометрични агрегати с неправилна форма и ръбест контур (вероятно срастъци) (Фиг. VI.2.8, т. 4).

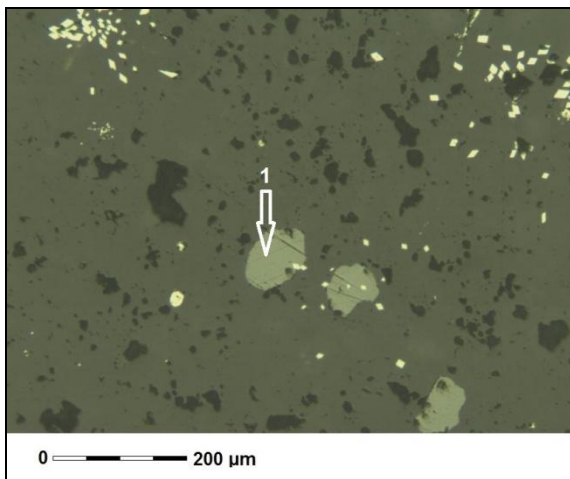


Фиг. VI.2.7. Агрегат от пирит (2) и сфалерит (1) с емулсионни включения от халкопирит. Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 12-1)

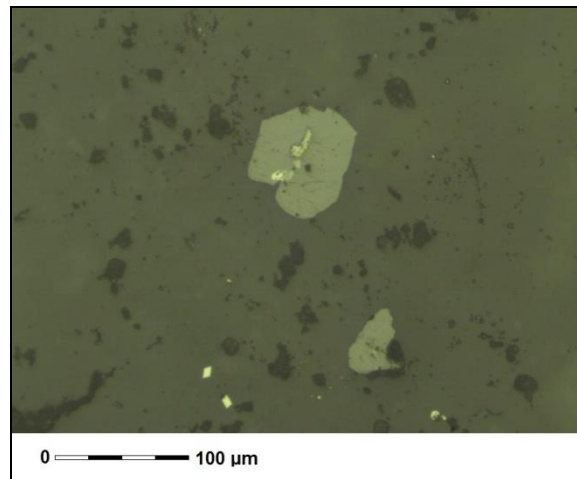


Фиг. VI.2.8. Хипидиоморфно-зърнест кристал от акантит (1), асоцииращ със сфалерит (2), коломорфен марказит (3) и хипидиоморфно-зърнест пирит (4). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 28a-2)

Хипидиоморфно-зърнестата структура често демонстрира и сфалеритът. Той се среща обикновено като изометрични кристалчета с неправилна форма (Фиг. VI.2.2; Фиг. VI.2.9 и 23).

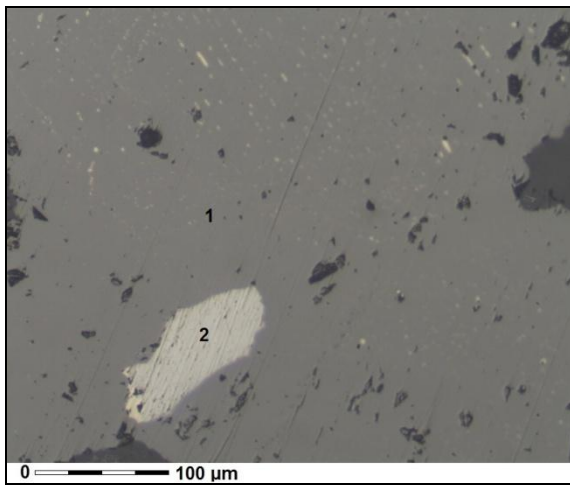


Фиг. VI.2.9. Хипидиоморфни зърна от сфалерит (светлосиви, 1), асоцииращи с дребни идиоморфно-зърнест кристали от арсенопирит (жълтобели, ромбични). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 10-1)

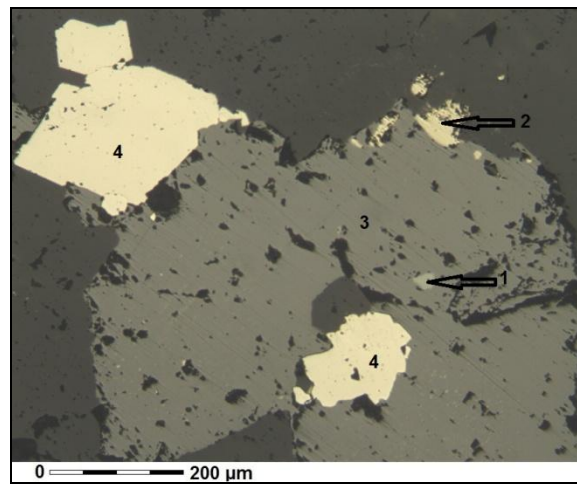


Фиг. VI.2.10. Сфалеритов кристал (светлосив) с включения от халкопирит (жълти). Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 10-6)

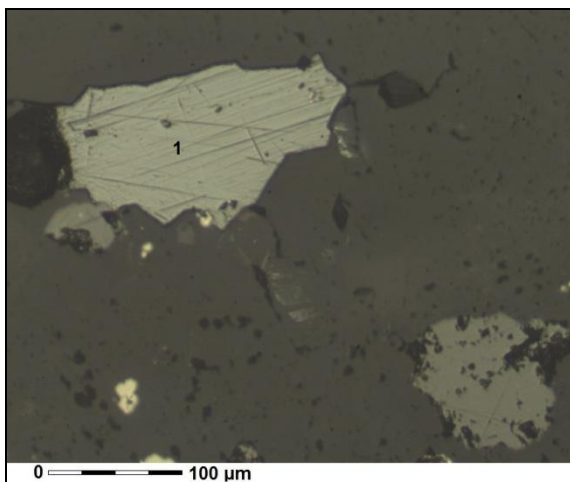
В по-едрите сфалеритови агрегати понякога се откриват включения от други минерали, например капки от халкопирит и галенит (Фиг. VI.2.11.) или хипидиоморфни кристали от фаматинит-лузонит (Фиг. VI.2.12, т. 1).



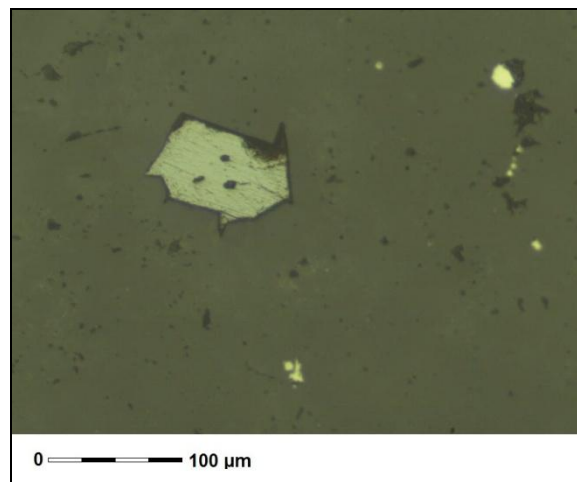
Фиг. VI.2.11. Сфалерит (1) с дребни, капковидни халкопиритови включения (емулсия) и по-едро включение от галенит (2). Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 51-2)



Фиг. VI.2.12. Миниатюрно включение от фаматинит-лузонит (1), сред сфалерит (3), халкопирит (2) и хипидиоморфни кристали от пирит (4). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 51-4)



Фиг. VI.2.13. Акантит (светлосив 1) асоцииращ със сфалерит (тъмносив) Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 28в-7)



Фиг. VI.2.14. Хипидиоморфен кристал на сребърен минерал - акантит. Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 28а-1)

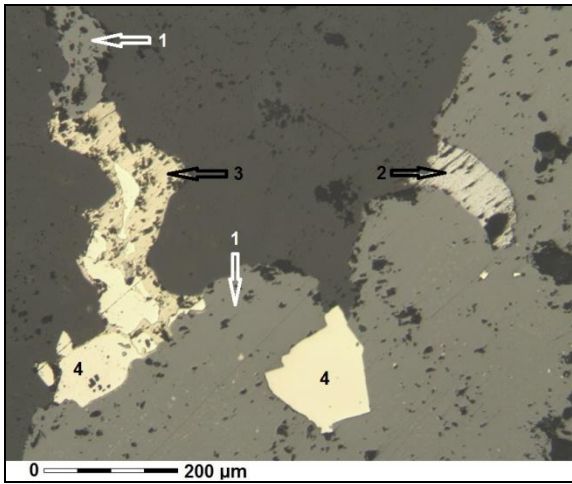
В редки случаи някои сребърни минерали, като акантит се срещат като хипидиоморфни зърна (Фиг. VI.2.13; Фиг. VI.2.14).

Марказитът в находище Седефче има хипидиоморфно-зърнеста и колорморфно-метаколоидна структури, като най-вероятно се е образувал за сметка на по-ранния пирит.

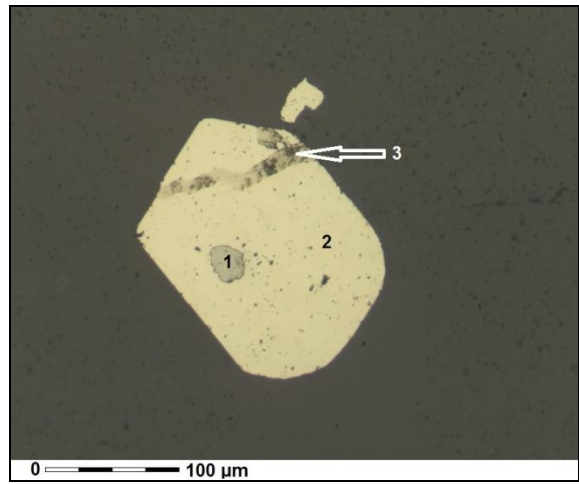
Ксеноморфно-зърнеста (алотриоморфна, anhedral) структура – при този вид структура, минералните зърна нямат присъщата им форма, а заемат формата на празнини и кухини във вместващата скала и/или интерстиционни пространства между по-ранни рудни минерали. Обикновено това са минерали, отложени в късните етапи на минералообразователния процес (Юшко, 1979).

Ксеноморфно-зърнестата структура е често срещана в много минерали от находището. Това са най-късно образуваните рудни минерали и повечето от наблюдаваните сребърни минерали, отложени по време на късната сулфосолна парагенеза.

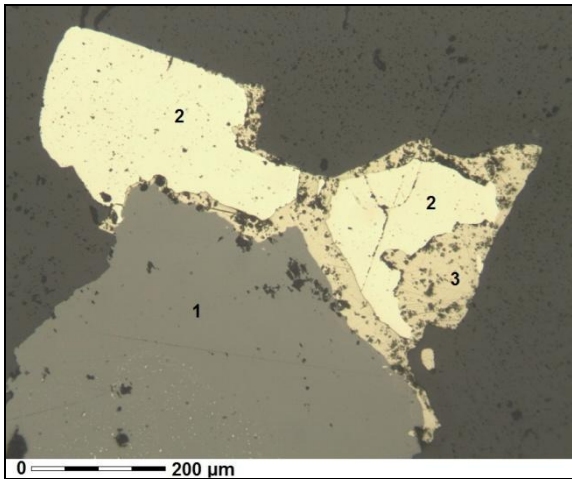
Халкопиритът от находище Седефче демонстрира ксеноморфно-зърнеста структура. Той се среща под формата на жилки, запълващи пукнатини (Фиг. VI.2.15) или процепващи (Фиг. VI.2.16) и ограждащи по-ранни минерали (Фиг. VI.2.17 и Фиг. VI.2.18).



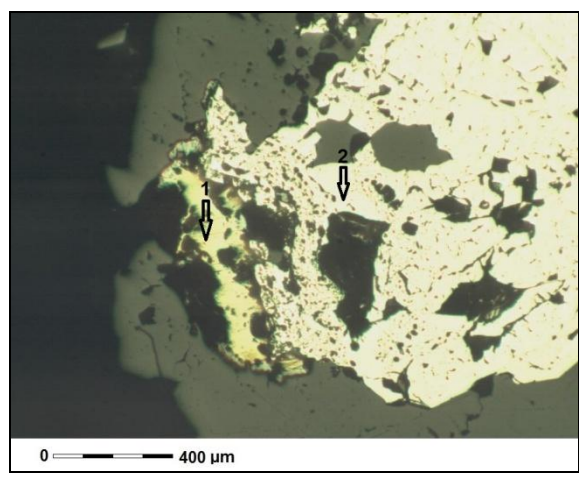
Фиг. VI.2.15. Агрегат от сфалерит (1) с халкопиритови включения, галенит (2), халкопирит (3) и пирит (4). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 51-1)



Фиг. VI.2.16. Хипидиоморфен марказитизиран пиритов кристал (2) с включение от сфалерит (1) и пресечен от халкопиритова жилка (3). Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 51б-4)



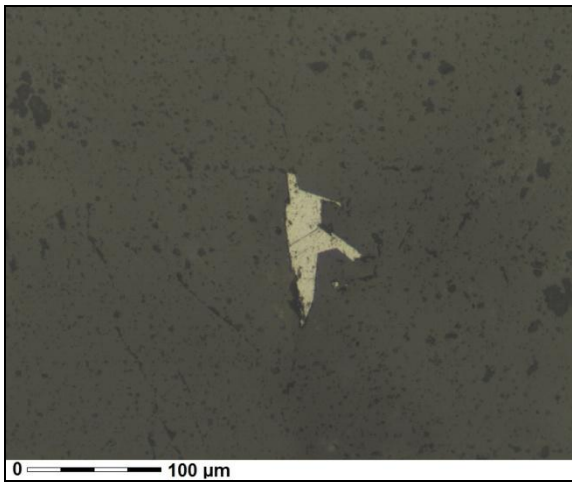
Фиг. VI.2.17. Ш.в.п. 850 = μm . Агрегат от хипидиоморфно-зърнест сфалерит (1) и пирит (2) и ксеноморфно-зърнест халкопирит (3). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 51б-3)



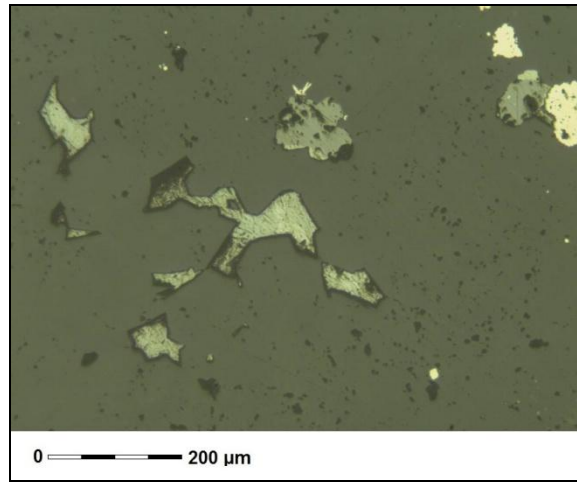
Фиг. VI.2.18. Агрегат от халкопирит (1) асоцииращ с пирит (2). Ш.в.п. 1900 = μm . (Образец 10-2)

Халкопирит в находището се среща и като фино-диспергирани емулсии и капковидни включения в сфалерит (Фиг. VI.2.6; Фиг. VI.2.11).

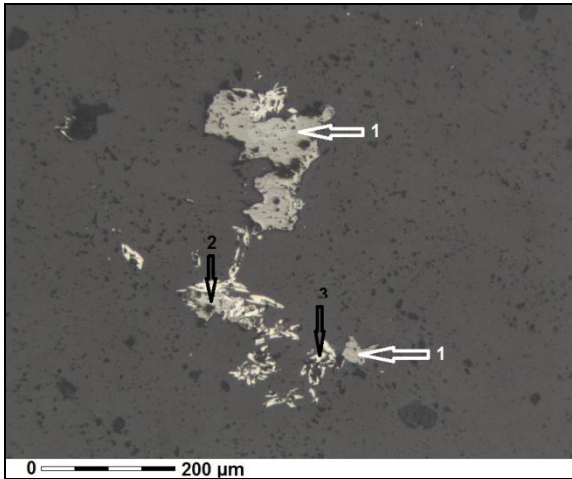
Галенистовите зърна също имат ксеноморфно-зърнеста структура. Те се срещат като изолирани впръследи, запълващи кухини в кварцовия матрикс (Фиг. VI.2.19) или като включения и отсмесвания в сфалерит (Фиг. VI.2.15), в асоциация с други сулфидни и сулфосолни минерали (Фиг. VI.2.11).



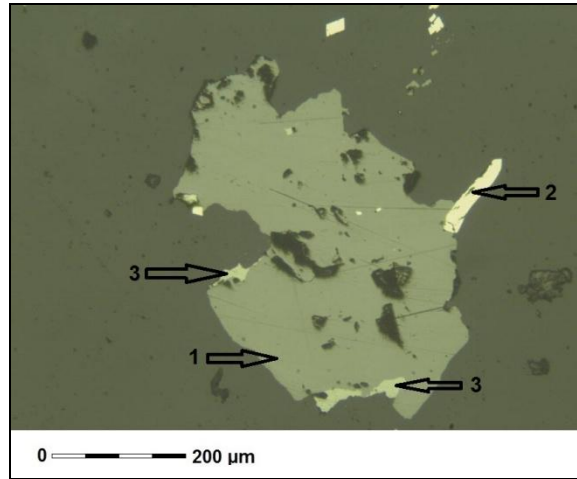
Фиг. VI.2.19. Ксеноморфно-зърнест агрегат от галенит (светлосив) сред кварц. Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 516-9)



Фиг. VI.2.20. Ксеноморфно-зърнести впръследи и жилки от сребърни минерали акантит и пираргирит (светло-сиви), сфалерит (по-тъмно сив, хипидиоморфен) и пирит (жълт). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 28а-3)



Фиг. VI.2.21. Ag-съдържащ тетраедрит (1), As-съдържащ пирит (2) и марказит (3). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 48а-2)



Фиг. VI.2.22. Сфалеритов агрегат (1) с частичен ореол от Ag-тетраедрит (3) и идиоморфно-зърнеста арсенопиритова призма (2). Ш.в.п. 850 = μm . (Образец 12-6)

Повечето от сребърните минерали в находището демонстрират ксеноморфно-зърнеста структура. Срещат се най-често като безформени жилки и впръследи с неправилни очертания. Те се разполагат както в кварцовия матрикс (Фиг. VI.2.20), така и в близки асоциации с други рудни минерали (Фиг. VI.2.21; Фиг. VI.2.22).

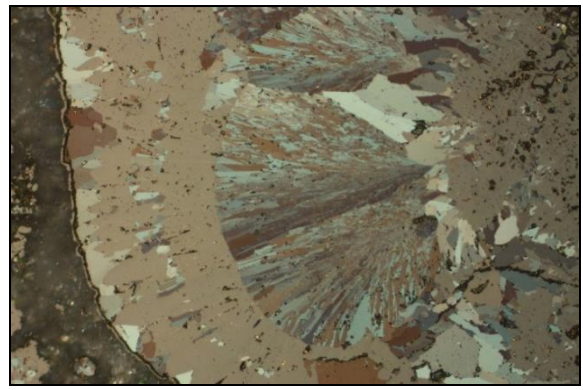
Реликтова структура (псевдоморфози) – Установяват се в някои от изследваните образци, засегнати от хипергенни промени.

Под микроскоп в железните оксиди (хематит) и хидроксида (вероятно гьотит), се установяват реликтови структури на първични идиоморфно-зърнести пиритни и арсенопиритни кристали, които са се преобразували в резултат на хипергенните промени, като частично са се запазили очертанията на първичните минерали. Тези промени вероятно са настъпили в резултат на инфилтриране на метеорни води в дълбочина по участъци с повишена проницаемост.

Коломорфно-метаколоидна – този тип структура се среща повсеместно в марказитови агрегати от находище Седефче. Марказитът в находището е образуван по-късно, най-вероятно за сметка на първичен пирит. Коломорфните агрегати демонстрират зонален строеж – концентричен и радиално-лъчест (Фиг. VI.2.26).



Фиг. VI.2.26а. Коломорфен марказитов агрегат. Увеличение 100 пъти. N||. (Образец 28д-2)



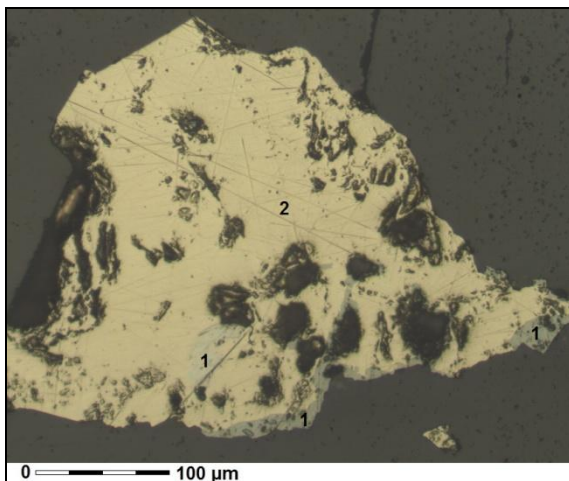
Фиг. VI.2.26б. Коломорфен марказитов агрегат. Увеличение 100 пъти. N+. Ясно личи радиално-лъчестата му структура. (Образец 28д-2)

Тези концентрични и радиално лъчести зони от марказит алтернират със зони от прекристализирал пирит.

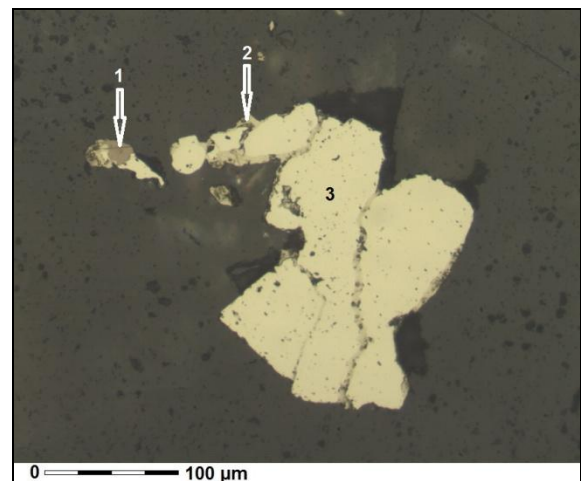
Коломорфните структури се образуват в резултат на прекристализация от колоидни разтвори. Произходът им може да е различен, но са характерни за руди, отложени при кристализация от разтвори, окислителни зони и зони на вторично сулфидно обогатяване (Юшко, 1979).

Образец 28д, в който са наблюдавани тези текстури е от сондажна ядка от дълбочина 42 m. В останалите изследвани образци от проба 28 не са открити хипергенни минерали, като коломорфния марказит е широко разпространен, както и други сулфидни и сулфосолни минерали, включително сребърни. Обилната сулфидна и сулфосолна минерализация са свидетелство за редукционни условия. Възможно е на тази дълбочина в находище Седефче да са се осъществили процеси на преотлагане на сулфидни и сулфосолни минерали.

Разпадане на твърд разтвор – тези структури се образуват при строго определени физикохимични условия и следователно могат да се използват като ориентир за определяне на температури на минералообразуване (Юшко, 1979). При разпадането на твърдия разтвор в агрегата се отделят две или повече минерални фази. Границите между тях обикновено са равни, без следи от корозия.



Фиг. VI.2.27. Халкопиритов агрегат (2), с частичен ореол и включения от тенантит-тетраедрит (1). Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 51б-2)



Фиг. VI.2.28. Агрегат с отсмесване на борнит (1) от халкопиритови жилки (2) пресичащи пирит (3). Ш.в.п. 425 = μm . (Образец 51б-8)

В изследваните образци се срещат следните разновидности на разпадане на твърд разтвор:

Нееднородна – при разпадането на твърдия разтвор от минерала носител се отделят ивичести, нишковидни или по-едри включения от друг минерал с неправилна форма. В изследваните образци се среща като тетраедрит-тенантитови (Фиг. VI.2.27) и/или борнитови (Фиг. VI.2.28) отсмесвания от халкопирит или като отсмесвания на галенит сред сфалерит (Фиг. VI.2.15).

Емулсионна – при разпадане на твърд разтвор в минерала носител се отделят дребни капковидни включения от друг минерал. В изследваните образци се наблюдава като фина халкопиритова емулсия в сфалерит (Фиг. VI.2.7; Фиг. VI.2.11).

VII. Минерални парагенези и стадийност на минералообразуване

В геоложката литература (Юшко, 1979), минералообразуването може да се раздели на отделни стадии, въз основа на изменения във физикохимичните, термодинамичните или фациално-литоложките условия на рудообразуване. Разграничаването на отделните стадии е възможно след детайлно и комплексно изследване на веществения състав, структурите и текстурите на рудите.

Минерална асоциация е съвкупност от минерали, които изграждат рудите, като отделните минерали в асоциацията не винаги са образувани по едно и също време и физикохимични условия.

Минералната парагенеза е съвкупност от минерали, които са се образували при определен минералообразователен стадий, приблизително по едно и също време и сходни физикохимични условия.

Текстурно-структурният анализ на рудите се провежда за да се разкрият минералните асоциации, парагенези и да се изяснят закономерностите и последователността им на образуване.

В изследваните образци са наблюдавани разнообразни структури и микротекстури на рудните минерали и въз основа на тях в находище Седефче, могат да се отделят следните минерални парагенези:

Кварц-арсенопиритова – това е най-ранната (и най-високо температурната) рудна парагенеза в находището. Характеризира се с интензивно окварцяване и отлагане на идиоморфнозърнест арсенопирит I-генерация (Фиг. VI.2.1 и Фиг. VI.2.3). Арсенопиритът от I-генерация е вместен в кварц и се среща като дългопризматични до иглести или ромбични кристали. Рядко в тези идиоморфнозърнести арсенопиритови кристали се срещат микроскопични включения от миаргирит, който също може да се окачестви като I-генерация (Фиг. III.1.8).

Отлагането на кварц продължава и при по-късните рудообразователни етапи. На места се забелязват жилки от кварц, наложени върху кварц-арсенопиритовата парагенеза (Фиг. VI.2.5).

Според данните от LA-ICP-MS изследвания на елементи-примеси, арсенопиритът I-генерация вероятно е основен ендегенен носител на Au в находище Седефче (IV. Форма на присъствие на златото в находището).

Кварц-пиритова – тази парагенеза е по-късна и сравнително слабо представена в изследваните образци. Минералният състав е на практика само кварц и пирит. Пиритът се среща като идиоморфнозърнести и хипидиоморфнозърнести агрегати сред кварц (Фиг. VI.2.6), като понякога е обгърнат от по-късно образувани рудни минерали, като сфалерит (Фиг. VI.2.12). Тази парагенеза е засегната и частично заличена от по-късните парагенези и процеси в находището, които са оставили следи върху нея (overprint). Голяма част от първоначалния пирит е преобразуван по-късно в марказит.

Проведени са микро-рентгеноспектрални и LA-ICP-MS анализи за елементи-примеси в пирита. Характерно за пирита е почти постоянното повишено съдържание на As. На много места пиритът е преобразуван в марказит, който не съдържа арсен, но в резултат на преобразуването, в него са се отделили самостоятелни фази (включения) от арсенопирит II-генерация.

Установените съдържания на Au в пирита не са високи (Таблица III.1.1 и Таблица III.1.2).

Кварц-сфалерит-галенитова – има сравнително голямо разпространение в изследваните образци и разнообразен минерален състав. Основен руден минерал в нея е сфалеритът, който е хипидиоморфнозърнест и се намира както самостоятелно в кварцовия матрикс, така и в асоциация с други рудни минерали, като обгръща по-ранните от тях като арсенопирит (Фиг. VI.2.2; Фиг. VI.2.22) и пирит (Фиг. VI.2.15).

Често в сфалерита се наблюдава емулсия от халкопирит (Фиг. VI.2.11) и отсмесвания от галенит с неправилна форма (Фиг. VI.2.11; Фиг. VI.2.15). Емулсията от халкопирит се е образувала почти едновременно с вместилия сфалерит. Този халкопирит може да се определи като I-генерация. Малко след него са се образували и халкопиритови жилки, процепващи (Фиг. VI.2.16) и обгръщащи (Фиг. VI.2.17) по-ранни минерали като пирит, марказит и сфалерит. В някои от халкопиритовите жилки II-генерация се е отделил борнит при разпадане на твърд разтвор (Фиг. VI.2.28).

По време на образуването на тази парагенеза се засилва образуването на сулфосолни минерали. Като част от парагенезата е установен фаматинит-лузонит, който вероятно е образуван едновременно или малко преди заобикалящия го сфалерит (Фиг. VI.2.12). Този фаматинит-лузонит не е среброносен.

Към крайните етапи на тази парагенеза се отлагат и сулфосолни минерали, като тетраедрит-тенантит. В сфалеритови агрегати понякога се наблюдават отсмесвания, частични ореоли и жилки от тетраедрит (Фиг. VI.2.22). Тетраедрит се наблюдава и като отсмесвания в халкопирит (Фиг. VI.2.27.).

Сулфосолите, отложени през тази парагенеза, имат нисък среброносен потенциал.

По време на образуването на тази парагенеза вероятно се е отложил и аурипигмент (?). Той е установен като кристалче в асоциация със сфалерит и като зърно в тежка минерална фракция („изкуствен шлик”). Наличието и връзката на аурипигмента с кварц-сфалерит-галенитовата парагенеза не е еднозначно доказано.

Марказитова – при тази парагенеза настъпва прекристализация и преобразуване на първоначалния пирит в марказит. Някои от пиритовите агрегати запазват в известна степен очернатията си, като прекристализират в марказит (Фиг. VI.2.16; Фиг. III.1.1). На други места марказитът е преотложен под формата на коломорфни агрегати. В тях се наблюдават концентричен (Фиг. VI.2.25) и радиално-лъчест вътрешен строеж (Фиг. VI.2.26). Понякога коломорфният марказит се отлага около сърцевина от друг, по-ранен минерал като сфалерит и се образува кокардова микротекстура (тип „птиче око”) (Фиг. VI.1.3).

Химичният състав на марказита слабо се отличава от стехеометричния. Понякога в марказита се наблюдават миниатюрни включения от арсенопирит II-генерация. Те са се отделили като самостоятелна фаза при прекристализацията на As-съдържащия пирит от кварц-пиритовата парагенеза.

Сулфосолна – това е най-късната рудоносна парагенеза в находище Седефче и най-съществената за добива на Ag. По време на този стадий се отлагат кварц и разнообразни минерали на среброто – сулфида и сулфосоли. Те са представени от акантит, тетраедрит-фрайбергит, стефанит, пираргирит, миаргирит II-генерация и по-редките Pb-Ag сулфосоли диафорит и фрайеслебенит.

Почти всички изследвани сулфосолни фази са от богатите на Sb разновидности. Срещат се и богати на As фази, като отсмесвания на прустит (Фиг. III.1.23 и Фиг. III.1.24) сред пираргирит, но те са много по-редки.

За разлика от тетраедрит-тенантита, отложен при кварц-сфалерит-галенитовата парагенеза, който съдържа незначителни примеси от Ag, по време на сулфосолната парагенеза се отлага тетраедрит-фрайбергит с високи съдържания на Ag и среброносен потенциал.

Повечето от тези среброносни сулфосолни минерали се отлагат като ксеноморфни, жилки, впръследи (Фиг. VI.2.20) и/или агрегати с неправилна форма сред Qz (Фиг.

III.1.25). Понякога се срещат и като жилки (стефанит), процепващи по-ранни рудни минерали като марказитизиран пирит (Фиг. III.1.26).

При образуването на тази парагенеза се отлага и самородно Ag, като сравнително редки, изолирани ксеноморфнозърнести агрегати сред Qz (Фиг. III.1.29).

Предполагаемият температурен интервал на образуване на тази парагенеза попада в интервала 200-240°C, съгласно измерените температури на хомогенизация в кварц от сулфосолната парагенеза [5. Характеристика и температура на хомогенизация на флуидни (газово-течни) включения (ФВ)].

Калцитова – това е най-късната хидротермална парагенеза в находището и представлява следрудния ендеогенен етап. Изградена е почти изцяло от калцит, като по време на този етап, вероятно се е отлагал и барит. Калцитът е отложен под формата на жилки и гнезда във вместващите скали (Фиг. V.1в).

Температурният интервал на образуване на тази парагенеза попада в интервала 140-200°C, съгласно измерените температури на хомогенизация на ФВ в калцит [VIII. Изследване на флуидни (газово-течни) включения (ФВ)].

Минералните парагенези и минералният състав в находище Седефче са обобщени в Таблица VII.1.

Таблица VII.1. Минерални парагенези и последователност на минералообразуване в находище Седефче.

Етап	Ендеогенен						Хипергенен
	Qz-сулфиден			Кварц-халцедон сулфосолен		Карбонатен	
Стадии	Qz-Asp	Qz-Py	Qz-Sph-Ga	Mгс	сулфосолна	калцитова	
Парагенези	240-280				200-240	140-200	-
Т° на образуване (С°)	240-280				200-240	140-200	-
кварц	-----	-----	-----	-----	-----		
арсенопирит I	-----						
арсенопирит II				-----			
пирит		-----					
марказит				-----			
сфалерит			-----				
аурипигмент?			-----				
фаматинит-лузонит			-----				
халкопирит			-----				
борнит			-----				
галенит			-----				
тетраедрит			-----		-----		
фрайбергит			-----		-----		
диафорит					-----		
фрайеслебенит					-----		
стефанит					-----		
пираргирит					-----		
прустит					-----		
миаргирит I	-----						
миаргирит II						-----	
акантит					-----		
самородно Ag					-----		
барит						-----	
калцит						-----	
хематит							-----
Fe-хидроксида							-----
скородит							-----
ярозит							-----
малахит							-----
азурит							-----
англезит							-----

Ендеогенният етап е съпътстван с обилно окварцяване на вместващите скали (средно-кисели туфи/епикластити). То е представено от кварц и халцедон. Подробни изследвания на кварца не са правени.

Предложената в настоящето изследване схема на минералните стадии и парагенези, е съпоставена с предишни изследвания в Таблица VII.2.

Таблица VII.2. Съпоставка на минералните стадии и парагенези в находище Седефче, според изследванията на различни автори.

Минерало-образователен стадий (по Бресковска и Гергелчев, 1988)	Минерална парагенеза (по Младенова, 1989)	Минерална парагенеза (по Младенова, 1998)	Драгиев и Драгиева (2006ф)	Лютов (2019)	
Кварц-сулфиден (300-260 °C)	галенит-сфалерит халкопиритова	пиротин-арсенопиритова (250-400 °C)	сфалерит-галенитова	кварц-арсенопиритова	(240-280 °C)
	родохрозитова			кварц-пиритова	
Кварц-халцедон-сулфосолен стадий (255-175 °C)	пиротин-арсенопиритова	сулфидна (230-250 °C)	пирит-марказитова	марказитова	
	пирит-марказитова			сулфосолна (200-240 °C)	
	сулфосолна	сулфосолна			
	антимонитова (стибнитова)	антимонитова (стибнитова)			
Карбонатен стадий (90-290 °C)	баритова	баритова (под 100 °C)	доломитова	калцитова (140-200 °C)	
	доломитова		калцитова		
	калцитова				

VIII. Рудообразователни процеси и генетичен модел на находище Седефче

Съгласно литературните данни находище Седефче е епитермално от Au-Ag тип, образувано на малка дълбочина при средни до ниски температури. Находището се отличава със сложен строеж и неравномерно разпределение на полезните компоненти (Драгиев и Драгиева, 2006ф), (Милев и др., 2007).

Съгласно тези данни и настоящите изследвания е изградена и допълнена геоложка характеристика на находище Седефче. Тя е съпоставена с характеристиките на епитермални ниско-сулфидизирани находища (E-LS) и тяхната разновидност “hot springs type” („горещи извори”) (Таблица VIII.1).

Таблица VIII.1. Сравнителна характеристика на находище Седефче с епитермални типове находища.

Геоложка характеристика	Находище Седефче (съгласно литературни данни и настоящите изследвания)	Епитермални находища от ниско-сулфидизирания тип (Hedenquist J.; 1995) (Byron R. Berger, 1986, Model 36a)	Au-Ag находища тип „горещи извори” (“hot springs”) (Panteleyev, 1995) (Byron R. Berger, 1986; Model 25a)
Тектонска обстановка и геоложка позиция	Два етапа: I – интензивна компресия в зоната на конвергентна тектонска граница II – постколизийен екстензионен етап, среднокисел до кисел вулканизъм и образуване на хидротермални системи.	епитермалните находища са разпространени предимно в конвергентни тектонски обстановки, в близост до вулкано-плутонични центрове мобилни зони в континентални граници, зони на акреция, разломни системи образувани при регионална компресия.	Тектонска екстензия с развитие на вулкански комплекси и хипоабисална магмена дейност. Геотермални системи на малка дълбочина, с окварцяване близо до повърхността. Хидротермите проникват през проницаеми стратиграфски единици и/или разломени и напукани скали. Субаерални вулкански центрове свързани с радиално-концентрични разломни системи. Разломни системи свързани с вулканизъм над зони на субдукция или рифтови граници.

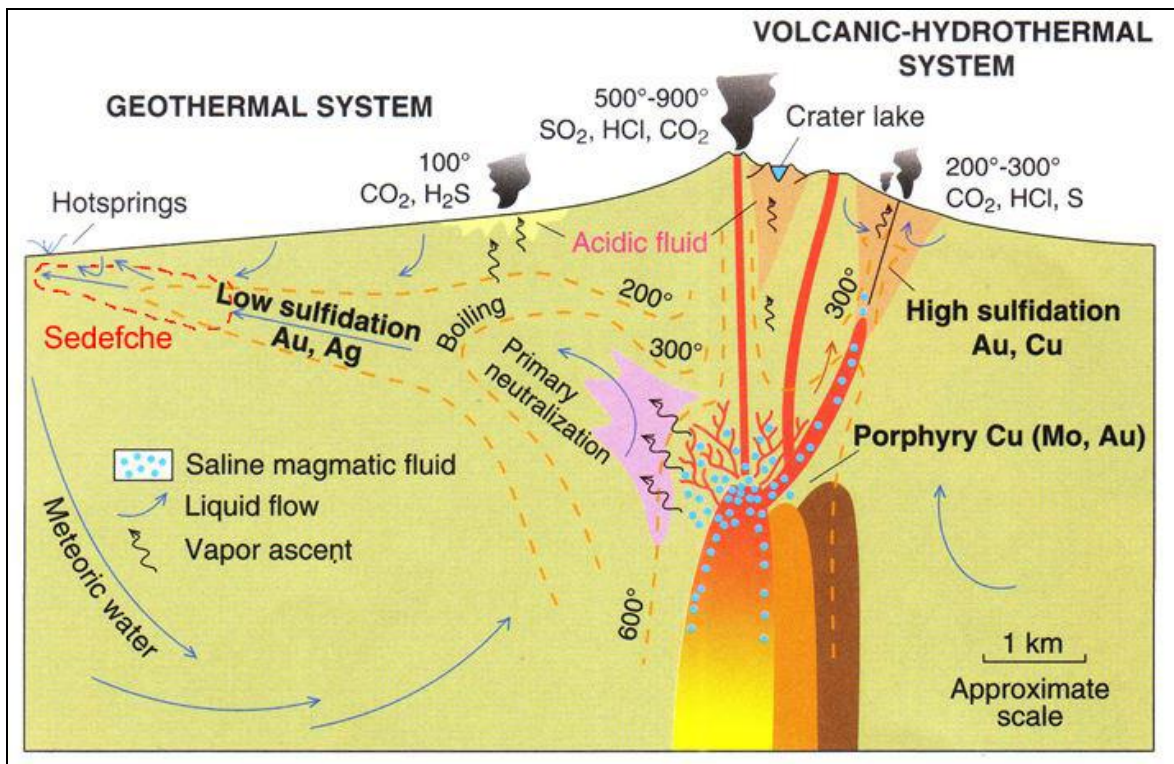
Геоложка характеристика		Находище Седефче (съгласно литературни данни и настоящите изследвания)	Епитермални находища от ниско-сулфидизирания тип (Hedenquist J.; 1995) (Byron R. Berger, 1986, Model 36a)	Au-Ag находища тип „горещи извори“ (“hot springs”) (Panteleyev, 1995) (Byron R. Berger, 1986; Model 25a)
Кратко описание на находището		Силно окварцена и халцедонизирана суб-горизонтална зона с дребно-зърнести сулфиди и сулфосоли, в среднокисели туфи, залягащи върху плиткоморски органогенни варовици (Фиг. VIII.1).	Дребнозърнести, жилково-впръснати сулфиди и сулфосоли, съпроводени с окварцяване отложени от хидротерми в скали с повишена проницаемост. Au е вместено в масивни окварцени зони в метаморфозирани вулканити и епикластити.	Златоносни халцедон-опалови дребнозърнести жилки, щокверки, силицитови шапки със Au, пирит, сулфиди и сулфосоли.
Ценни компоненти		Ag, Au	Au, Ag	Au, Ag (\pm Hg)
Възраст на минерализацията		Абсолютна възраст на скалите от Звезделския палеовулкан 32-36 Ma (Райчева, 2013). Стратиграфска възраст на вулканитите от находище Седефче - P _{g3} (Олигоцен) (Драгиев и Драгиева, 2006ф)	pC - Tz	Най-често Терциер, Кватернер и Холоцен.
Вместващи скали		интензивно окварцени среднокисели туфи, пресечени от Qz и калцитови жилки	Са-алкални вулканити Мета-вулканити	(Средно)кисели вулканити, туфи, брекчи и други хидротермално проницаеми скали.
Форма на рудните тела		Рудното тяло от участък „Централен” има псевдо-пластообразна форма, без рязка граница с вместващите го среднокисели туфи.	жили запълващи кухини, щокверки жилково-впръснати рудни тела	Близо до повърхността, лещообразни и пластообразни зони на заместване, Qz-щокверки и жили.
Текстури и структури на рудите		жилково-впръснати, дребно-зърнести минерални агрегати сред кварцов матрикс	жилково-впръснати, ивичести, друзовидни, многостадийни жили и брекчи текстури на запълване на кухини	Дребнозърнести, жилково-впръснати сулфиди в силно окварцени вместващи скали, полиасцендентни Qz-жили или брекчи запълнени с Qz.
Асоциация рудни минерали	главни	пирит, марказит, арсенопирит, тетраедрит-фрайбергит, пираргирит, миаргирит, акантит	пирит, сфалерит, галенит, арсенопирит, Au, телуриди и селениди	пирит, марказит, Au, електрум, стибнит, сулфосоли,
	второстепенни	галенит, халкопирит, борнит, прустит, стефанит, фаматинит-лузонит, диафорит, фрайеслебенит, Au, аурипигмент?, цинабарит?	халкопирит, тенантит-тетраедрит, енаргит-лузонит, стибнит, реалгар, аурипигмент, цинабарит, електрум, \pm : телуриди, шеелит, бисмут, молибденит	реалгар, цинабарит
Асоциация нерудни минерали		Qz, халцедон, калцит, барит	Qz, халцедон, калцит, адулар, илит, рядко каолинит, барит \pm флуорит	Qz, халцедон, опал, калцит, барит, \pm флуорит
Околорудни и изменения	главни	монокварцова „шапка” от кварц и халцедон	серицитизация, образуване на смесено-слоинни глинести минерали	многократни етапи на интензивно окварцяване, образуващи жили и щокверки

Геоложка характеристика		Находище Седефче (съгласно литературни данни и настоящите изследвания)	Епитермални находища от ниско-сулфидизирания тип (Hedenquist J.; 1995) (Byron R. Berger, 1986, Model 36a)	Au-Ag находища тип „горещи извори“ (“hot springs”) (Panteleyev, 1995) (Byron R. Berger, 1986; Model 25a)
	второстепенни	аргилзация, адуларизация, серицитизация	адулар-серицитов тип изменение ± ореол от карбонатно изменение (сидерит-анкерит)	аргилзация, много рядко интензивна аргилзация с Qz-каолинит и алунит, пропицитизация, хлоритизация, зеолитизация, адуларизация
Изветряне		лимонитизация, образуване на гьотит, хематит, ярозит, скородит, малахит, азурит, англезит	Изобилие на кварцови късове в почвата. Au може да бъде извлечено с промиване.	лимонитизация, образуване на гьотит, хематит и ярозит
Генетичен модел		Псевдо-пластообразни рудни тела в силно окварцени вулкански туфи, съдържащи многостадийна жилково-впръсната сулфидно-сулфосолна минерализация, отложена в резултат на хидротермална дейност $pH \approx 7$.	Отлагане на минерали от хидротермални разтвори с $pH \approx 7$; на дълбочина до 1-2 km под земната повърхност. Произходът на разтворите може да е както метеорен, така и мантиен.	Много генерации от кварц-калцитови жили близо до палеоповърхността. По-дълбоки хидротермални системи могат да се развият около регионални стръмни разломи и други вулкански и субвулкански свързани структури.
Геохимична характеристика		Повишени съдържания на Ag, Sb, As, Au, Tl.	Повишени съдържания на Au, Ag, As, Sb, Hg, Zn, Pb, Se, K, Ag/Au	Повишени съдържания на Au, Sb, As, Hg, Tl близо до повърхността, в дълбочина се увеличават Ag и Ba. Отношението Ag/Au варира от 1:1 на повърхността до 30:1 на дълбочина няколкостотин метра.

Както се вижда от Таблица VIII.1, находище Седефче демонстрира доста прилики с епитермалните находища от ниско-сулфидизирания тип (E-LS) (Фиг. VIII.2), както и с тяхната разновидност “hot springs” („горещи извори”) (Фиг. VIII.3).

Тектонската обстановка, възраст на минерализацията, вместиците скали, изветрителни продукти и геохимична характеристика са прилики, които находище Седефче споделя с находищата тип “hot springs”.

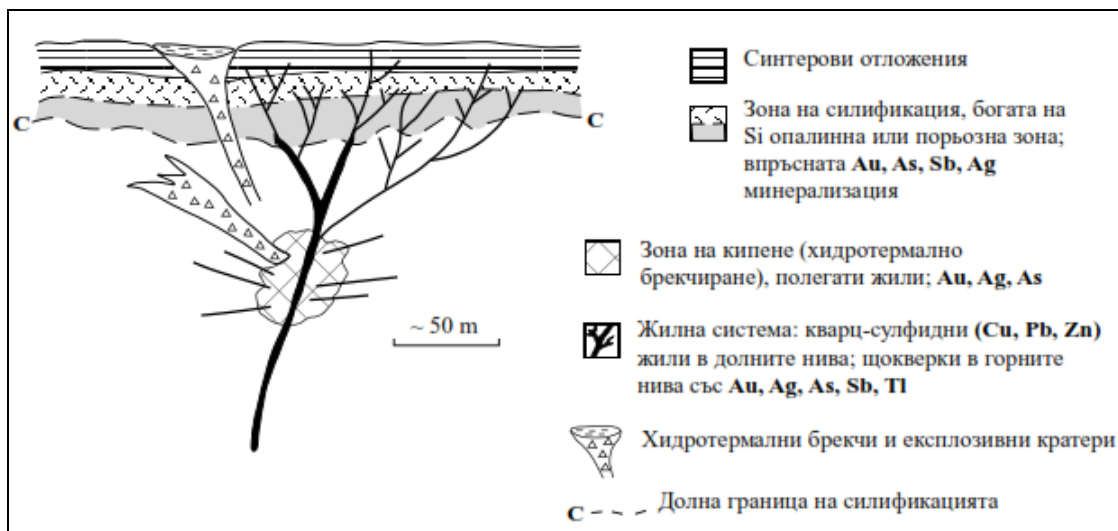
Минералният състав на находище Седефче и находищата тип “hot springs” също са много сходни. За епитермалните находища от ниско-сулфидизирания тип са характерни телуриди и селениди, каквито не са установени в находище Седефче.



Фиг. VIII.2. Модел на вулканогенно-хидротермални системи и свързаните с тях находища. (по Hedenquist et al., 2003). Обстановката на образуване на находище Седефче е отбелязана с червен пунктир.

Образуването на находище Седефче и източниците на хидротерми, вероятно са свързани с дейността на Звезделския палеовулкан. Поради липса на сондажни данни в дълбочина, тази връзка не може да се изясни и докаже напълно, тъй като не са разкрити възможните рудопроводящи и рудоконтролиращи структури (Фиг. VIII.3), които да свържат находището с палеовулканската постройка.

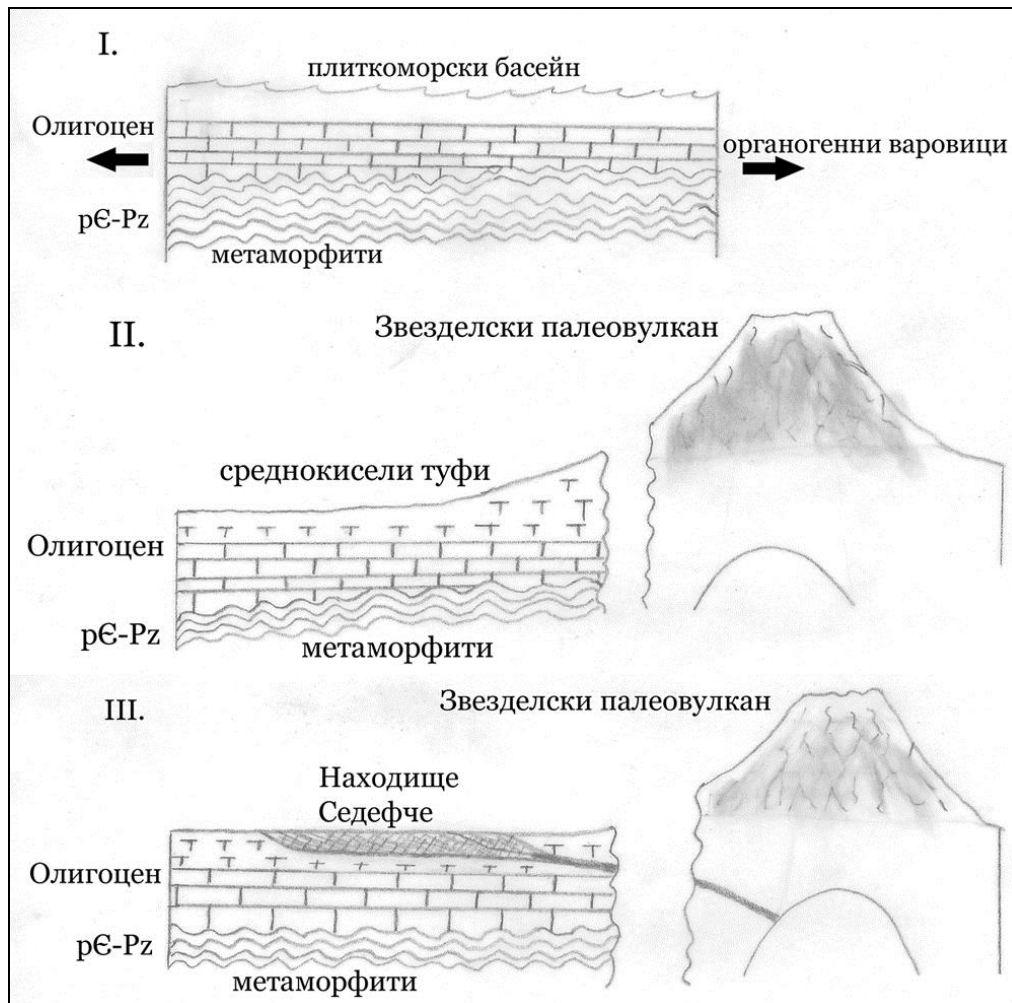
В находище Седефче са установени някои минерални фази, които са характерни за E-LS находища като арсенопирит и фаматинит-лузонит. Тази сулфосолна фаза е слабо представена, но арсенопиритът е широко разпространен, като по този признак Седефче се доближава повече до E-LS находищата.



Фиг. VIII.3. Схема на находищата от тип "hot springs" („горещи извори“) (Вангелова, 2013; по Berger and Eimon, 1982).

Според тази съпоставка, може да се предложи, че Седефче е находище от типа E-LS, като носи и някои белези на находищата "hot springs" („горещи извори“).

Образуването на находище Седефче, може да се представи като последователност от следните тектонски, геоложки и минералообразователни епизоди (Фиг. VIII.4):



Фиг. VIII.4. Схематичен геоложки модел на образуването на находище Седефче.

I – в резултат на постколизийна екстензия, през олигодена (Pg_3) се е образувал плиткоморски воден басейн върху фундамент от предкамбрийски (според по-нови данни – палеозойски) метаморфити. Върху тях се отлагат органогенни варовици.

II – Среднокиселият вулканизъм през олигодена (Pg_3), образува големи количества пирокласти, отлагащи се под формата на туфи върху плиткоморските органогенни варовици.

III – Хидротерми, вероятно свързани със Звезделския палеовулкан предизвикват окварцяване и отлагане на сулфидна и сулфосолна минерализация в проницаемите среднокисели туфи, близо до земната повърхност. Източникът и структурите, по които са се движели хидротермите, не са установени и доказани, поради липса на достатъчно сондажни данни в дълбочина.

Основни резултати изводи и заключения

В резултат на проведените до момента изследвания на образци от находище Седефче се установяват множество рудни минерали, характерни за епитермални ниско-сулфидизирани Au-Ag находища. Установени са някои нови за находището минерали като: *самородно злато, аурипигмент?, фаматинит-лузонит, борнит, прустит, англезит.*

По време на настоящите изследвания не е потвърдено наличието на пиротин в находище Седефче.

Пиритът и арсенопиритът са най-разпространените рудни минерали в изследваните образци, като пиритът се отличава със повишено съдържание на арсен. На места пиритът е

преобразуван в марказит, който не съдържа арсен, но в резултат на преобразуването, в него са се отделили самостоятелни фази (включения) от арсенопирит.

Сфалеритът от изследваните образци съдържа елементи примеси, като Fe ($\approx 0\div 10\%$), и Cd ($\approx 1\%$), което не е необичайно за този минерал.

Най-разпространените сребърни и среброносни минерали, установени в находището са: среброносен тетраедрит, фрайбергит, пираргирит, миаргирит, акантит. По-рядко срещани са: фрайеслебенит, диафорит, прустит, стефанит и самородно Ag (Фиг. III.1.29, Образец 28а-4, т.3, Ag - 948/1000).

Минералите на среброто показват разнообразен състав. Най-разпространените минерали-носители на Ag в находището са Sb-съдържащите сулфосоли пираргирит, миаргирит и фрайбергит и сулфиди (акантит). Сулфосолни фази с преобладаващо съдържание на As (прустит) са много по-редки. Срещат се и много други сулфосоли, но тяхното разпространение и оттам значение са по-малки. Находки от самородно сребро от находище Седефче, не са описвани в официални публикации до момента, а само в геоложки доклад от националния Геофонд.

В резултат на микро-рентгеноспектралните EDS изследвания на споени препарати („брикети“) от тежка минерална фракция е установено самородно злато, под формата на миниатюрна златинка, което също е нов минерал за находището. При същите изследвания е потвърдено наличието на ярозит и скородит и са установени хипергенни минерали като англезит.

Направени са микротермометрични изследвания на ФВ и са построени хистограми с модалното разпределение на измерените температури на хомогенизация. Температурите на хомогенизация на изследваните ФВ, в кварцови пластинки най-често попадат в интервала 200 - 240 °С. Основната част от минералообразователния процес е протекъл в този температурен интервал, което е типично за ниско до средно-температурни епитермални находища. Най-късната хидротермална парагенеза в находището (калцитовата) е отложена в температурен интервал 140 – 200 °С.

По време на микроскопските наблюдения са установени и множество структури и взаимоотношения между отделните рудни минерали и агрегати. В резултат на тези изследвания и публикациите на други автори (Младенова, 1998; Драгиев и Драгиева, 2006ф) е предложена обновена схема на минералните парагенези и минералообразователни процеси в находище Седефче (Таблица VII.1). Обновената схема е допълнена с установени нови за находището минерали и температури на минералообразуване.

Самородното злато, както и герсдорфитът, установени в споените препарати („брикети“), няма как да се привържат към една или друга парагенеза, тъй като поради естеството на тези препарати, взаимоотношенията с другите минерали и минерални парагенези са унищожени.

Проведените за целите на дисертацията LA-ICP-MS изследвания показват, че най-високите съдържания на Au като елемент примес в рудните минерали са в арсенопирита (от 4,89 ppm до 332,1 ppm – средно 167,96 ppm) от Qz-арсенопиритовата парагенеза. За сравнение, съдържанието на Au в другите изследвани рудни минерали е до 3÷4 ppm.

Златото в находището най-вероятно присъства като миниатюрни, субмикроскопични включения ($\leq 1\ \mu\text{m}$) в рудни минерали, като вероятно арсенопиритът I-генерация е основен ендегенен носител на Au в находище Седефче. В окислителната зона, миниатюрни златинки могат да се съдържат и в хипергенните продукти от преобразуването на сулфидите – ярозит и скородит.

Въз основа на литературните данни и направените изследвания може да се предложи, че находище Седефче е тип E-LS, като носи и доста белези на находищата „hot springs“ („горещи извори“).

Приноси на дисертационния труд

В резултат на проведените комплексни изследвания и интерпретацията на резултатите от тях, дисертационният труд има следните приноси:

- Предоставени са нови данни за минералния състав на находище Седефче. Достоверно са установени някои нови за находището минерали (*самородно злато, фаматинит-лузонит, борнит, прустит, англезит*). Предполагаеми, но недоказани нови за находището минерали са аурипигмент?, церусит, смитсонит, малахит, азурит. Потвърдено е наличието на самородно сребро, герсдорфит, скородит, ярозит, каолинит, сидерит, хематит и гьотит.
- Установени са елементите-примеси в някои от по-разпространените рудни минерали от находището. Някои от тези елементи-примеси биха могли да представляват икономически интерес.
- Направено е предположение за формата на присъствие на златото в находището.
- Предоставена е обновена и допълнена схема на минералните парагенези и последователността им на отлагане в находище Седефче, както и нови данни за температурите им на образуване.
- Изяснени са условията и обстановката на образуване на находище Седефче. Предложен е модел, според който находището е тип E-LS, като носи някои белези на находищата “hot springs” („горещи извори”).

Благодарности

Изразявам благодарности и към научния ми ръководител проф. д-р Страшимир Страшимиров, ръководителя на катедра ГППИ проф. д-р Йордан Кортенски, колегите от катедрата доц. д-р Станислав Стойков, доц. д-р Камен Попов, доц. д-р Александър Здравков и ас. Сергей Добрев за оказаното съдействие и съветите, с които ми помагаша по време на работата по дисертацията.

Изразявам благодарност към Изпълнителния Директор на „ГОРУБСО – Кърджали АД, инж. Живка Ковачева, геолозите инж. Харалампи Драгиев, инж. Бистра Драгиева, маг. инж. Антон Георгиев, инж. Тенчо Димитров и на останалите колеги от фирмата, за оказаното от тях всестранно съдействие, спомогнало за осъществяването на опробването на района на находище Седефче.

Благодаря на зам. ректора на МГУ „Св. Иван Рилски”, доц. д-р Стефка Приставова за съветите по оформлението на дисертацията.

Благодаря на доц. д-р Василка Младенова от ГГФ на СУ „Св. Климент Охридски” за съветите по оформлението на дисертацията и интерпретацията на данните от анализите.

Благодарности изказвам на ръководителя на шлифовата лаборатория инж. Даниел Димов за съдействието при изработването на аншлифите, двойно-полираните пластинки и споените препарати (тип „брикети”), необходими за провежданите изследвания и ръководителя на лабораториите за рентгеноспектрален микроанализ и XRD анализи - доц. д-р Александър Здравков.

Благодаря на гл. ас. д-р Николета Цанкова за консултациите при изследването на тежката минерална фракция („изкуствен шлих”).

Благодаря на инж. Валентин Ножаров от катедра ОРС на МГУ, инж. Иван Райков от катедра ММ на МГУ и инж. Стефан Стаменов и инж. Николай Несторов от фирма „Евротест Контрол” за помощта при смилането и извличането на тежка минерална фракция.

Благодаря на проф. д-р Ирена Пейчева и гл. ас. д-р Димитрина Димитрова от ГИ на БАН за осъществяването на LA-ICP-MS анализите на елементите-примеси в рудните минерали от находището.

Благодаря и на преподавателите, служителите, докторантите и студентите от Монтануниверситет Леобен, Австрия, за помощта и съветите, които ми оказаха по време на специализацията ми по програма ERASMUS+:

- проф. д-р Франк Мелхер
- проф. д-р Йохан Райт

- доц. д-р Роналд Баккер
- доц. д-р Федерика Захарини
- доц. д-р Роберт Мали
- техник и оператор на SEM-WDS и шлифова лаборатория инж. Майк Цимерман
- докторант Анди Яхия Ал-Хахим
- магистър Себастиан Шили
- магистър Кристина Щокер

Благодаря!

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Lyutov G.; 2017; *Native gold from Sedefche deposit, eastern Rhodopes, Bulgaria. Annual MGU "St. Ivan Rilski", Vol. 60, Part I, Geology and geophysics.*

2. Lyutov G.; 2016; *Trace-elements in collomorph marcasite and chalcopyrite from silver-gold deposit Sedefche, eastern Rhodopes. Annual MGU "St. Ivan Rilski", Vol. 59, Part I, Geology and geophysics.*

3. Lyutov G.; 2016; *Trace-elements in sphalerite, pyrargyrite, pyrite and arsenopyrite from silver-gold deposit Sedefche, eastern Rhodopes. Annual MGU "St. Ivan Rilski", Vol. 59, Part I, Geology and geophysics.*

SUMMARY

Deposit Sedefche is located in south Bulgaria, in the eastern parts of the Rhodope massif. It is part of the Zvezdel-Pcheloyad ore field, which is hosting numerous hydrothermal quartz-sulphide Pb-Zn ore veins. Unlike the most metal deposits in the ore field, Sedefche consists of low-sulfidation, epithermal stratiform orebody, hosted in highly silificated intermediate tuff, during Oligocene (Pg3). The main ore minerals are mostly sulfides and sulfosalts. Sedefche has been mined in the late antiquity and early medieval period for its silver mineralization. Recently it has been discovered that the deposit also contains substantial amounts of gold. The gold is present mostly as so known "invisible gold" - colloidal nanoparticles in arsenopyrite, which a recent study has established to be the main gold carrier in the deposit.

Key words: gold, silver, low-sulfidation, epithermal, deposit, Bulgaria