



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ“, СОФИЯ**

ГЕОЛОГОПРОУЧВАТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ
Катедра „Геология и проучване на полезни изкопаеми“

Маг. инж. Гоце Златков

**Веществен състав и генезис на златорудното находище
Плавица, Кратовско-Злетовска вулканска област,
Република Северна Македония**

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“

СОФИЯ, 2022 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 интересуващите **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. Проф.д-р Ивайло Копрев – председател
2. Проф.д-р Йордан Кортенски – вътрешен;
3. Проф.д-р Росица П. Николова – външен;
4. Проф.д-р Камен Богданов – външен;
5. Проф.д-р Томас Керестециан – външен;

Резервни членове:

1. Проф.д-р Ефросина Занева – вътрешен;
2. Доц.д-р Надя Петрова – външен;

РЕЦЕНЗЕНТИ:

1. Проф. д-р
2. Проф. д-р

Структура и обем на дисертацията

Дисертацията е разработена в **3** тома: том 1. Текст в обем от **148** страници; том 2. Структурно-текстурен- минераложки атлас с 96 микрофотографии и том 3. Графични приложения (7 броя).

Текстът в том 1 е структуриран в **8** глави, с кратко заключение, приноси, списък с публикациите по дисертационния труд и използвана литература.

Цитирани са общо **124** литературни източници-като **66** са на латиница, **58** - на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо **68** фигури и **32** таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

Дисертантът е задочен докторант към катедра „Геология и проучване на полезни изкопаеми“ на Геологопроучвателния факултет при Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София.

Автор: маг. инж. Гоце Златков

Заглавие: „Веществен състав и генезис на златорудното находище Пластица, Кратовско-Злетовска вулканска област, Република Северна Македония“

Тираж: 20 броя

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

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

Въведение	1
1. Актуалност, предмет и задачи	1
2. Географско и металогенно положение на находището	2
3. Литературен преглед и степен на изученост	4
4. Основен материал и методика на изследване	6
5. Геоложки строеж на Злетовското рудно поле и находище Пластица	6
6. Веществен състав на находище Пластица	10
6.1. Веществен състав на сулфидната (първичната) рудна зона.....	10
6.2. Веществен състав на оксидната (хипергенната) рудна зона	19
6.3. Химизъм на главните сулфидни, арсен-антимонови сулфосоли на мед, някои калаено-ванадиево - медно - сулфидни и сулфатно-карбонатни минерали	24
6.4. Форма на присъствие на златото в находище „Пластица“	31
7. Статистическа обработка на геохимични и минераложки данни от находище Пластица	37
8. Генезис на находище Пластица	40
10. Приноси	48
<hr/>	
Благодарности	50
Списък с публикации на автора по темата на дисертацията	51
РЕЗЮМЕ (на български и английски език)	52

Въведение

Авторът на настоящата дисертация работи в компанията Genesis Resources International ДООЕЛ ,Скопие и е задочен докторант в катедра „Геология и проучване на полезни изкопаеми“ към Мино-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София. Компанията Genesis Resources International ДООЕЛ има концесия за проучване и експлоатация на златорудното находище Пластица в Република Северна Македония. Проучването на находището и изготвянето на окончателния доклад с изчисление на рудните запаси и ресурси в находището е направено под негово ръководство.

Всичките изследвания за дисертацията са реализирани във времеви интервал 2011 – 2020 г. Като резултат от изследванията за находището е изготвен графически комплект от детайлни геоложки карти, напречни и надлъжни разрези, които дават представа за геоложкия му строеж и морфология на орудяването.

Взети се многобройни проби, както от повърхността, така и от проучвателни сондажи, които дадоха възможност да се направи детайлно описание на минералите и минералните парагенези, да се изучи техният химичен състав, температурни условия и възраст. Успоредно с това е направена и математико-статистическа обработка на резултатите от анализиранияте проби, взети при редовното опробване. Основната част от специфичните минералогеохимични изследвания са направени в различни лаборатории в България – Евротест Контрол ЕАД, ГИ „Страшимир Димитров“ и Институт по кристалография и минералогия „Академик Иван Костов“ към БАН и Мино-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, а анализите на пробите от редовното опробване са извършени във лаборатория „SGS“ , Анкара -Турция и Бор - Сърбия.

1. Актуалност, предмет и задачи

Целта на дисертационния труд е да се решат въпросите за минералния състав, текстурните и структурните характеристики, минералните парагенези, геохимичните особености и генезис на находището, където в близко бъдеще се планира изграждането на минен комплекс за добив на злато чрез хидрометалургична преработка на оксидните руди.

Всички тези въпроси са директно свързани с избора на оптимална технология за екстракция на злато от оксидните руди в бъдеще. Постигането на тази цел е направено, чрез решаване на две интегрални групи задачи.

Първа група: Тя включва всички въпроси около формата на присъствие на полезните компоненти, минералния състав, минералните парагенези, геохимичния състав и генезис.

Втора група: В тази група е показана ролята на различни фактори - климатични, геоморфоложки и структурни за развитието на оксидационите процеси, както и

промените в сулфидните и други минерали в тази зона - техният минерален състав и хипергенни минерални парагенези.

И в двете групи задачи се разглежда и формата на присъствие на злато в находището.

2. Географско и металогенно положение на находището

Златнорудното находище „Пластица“ се намира в североизточната част на Република Северна Македония между градовете Пробиштип и Кратово и заема част от землищата на селата Шлегово, Приковци, Гризилевци, Кундино и Марчино. (Фигура 1).

В металогено отношение находището заема част от северозападната част на Злетовско рудно поле, което се намира в централната част на Кратовско-Злетовската вулканска област. Тази вулканска област се намира на границата с Вардарската зона от запад и Родопския масив от изток (фиг. 2).



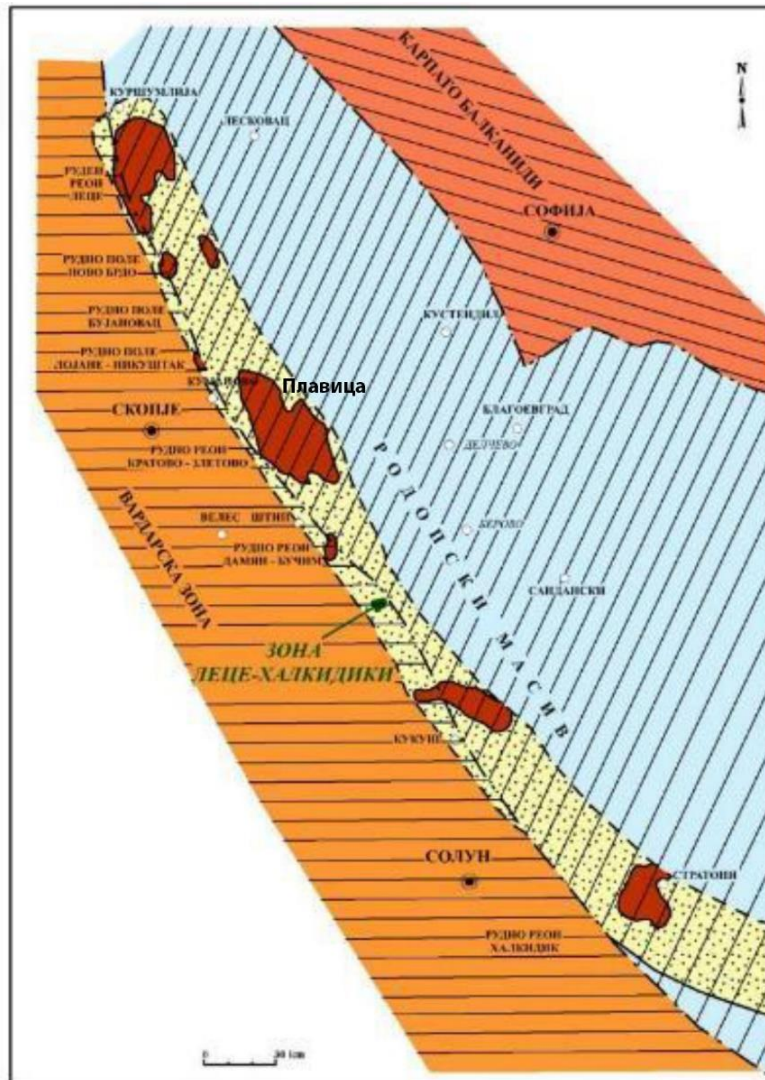
Фигура 1. Географско местоположение на златорудно находище „Пластица“, Република Северна Македония

Основните морфотектонски единици са по Хр. Дъбовски, 1988 г., а разположението на рудните райони - по Т.Серафимовски, 1990 г.

Злетовското рудно поле е известно в литературата с класическия тип кварц - сулфидно-карбонатно-баритови рудни жили (над 17 на брой), някои от които в момента са в процес на експлоатация – р-к Добрево, други са в различна степен проучени. Освен оловно - цинковите находища особен интерес за рудното поле са новоустановените златни минерализации, част от които са детайлно проучени - находище „Пластица“. Той е детайлно проучено от „Генезис Ресурсис Интернешнл“ ДООЕЛ Скопие и експлоатацията му ще започне в близко бъдеще.

За района на находището съществува огромен масив от научни изследвания и приложени разработки.

Разглеждайки този масив от данни бяха изведени нерешените проблеми, пряко свързани с находище „Плавица“.



Фигура 2. Металогенно положение на Злетовското рудно поле и находище Плавица, Република Северна Македония

(морфотектонските единици Вардарска зона, Родопски масив и Карпато-Балканска зона са по Дъбовски, 1988, а металогенната единица „Леце Халкидики“- по Серафимовски, 1990, с допълнения от Златков, 2021 г.).

Главни рудни елементи за Злетовското рудно поле са Pb, Zn, Cu, Ag, Au, Sb, а от елементите-примеси - Cd, Bi, As, Sb, Se, Te, Tl и Hg.

Основното рудно находище в Злетовското рудно поле е находище „Добрево“, което има повече от 250 годишна история на експлоатация. В момента се експлоатират оловно-цинкови рудни жили 1, 2 и 3, като рудата се извозва по подземна железопътна линия до флотационната фабрика „Пробищип“ (разстоянието е около 4 km).

Около това находище в рудното поле, са установени и частично проучени редица проявления на Pb, Zn, Cu и Au, като „Злетовска река“, „Турско рударе“, „Шопско рударе“, „Борович“, „Златица-Плавица“. Всички тези находища и проявления са контролирани от добре изразени разломни структури със северозапад-югоизток направление.

През последните години (2011 г.), минно-геоложкият отдел на австралийската компания „Генезис Ресурсис Интернешънъл“, ръководена от автора, извърши детайлни проучвания чрез сондиране, канави и шурфи на находище „Плавица“.

3. Литературен преглед и степен на изученост

3.1. Литературен преглед

Представеният литературен преглед включва значителен брой научни публикации и фондови доклади. Основната част от тях разглежда някои епитермални златоносни и злато-медно-порфирни минерализации, с които находището „Плавица“ има някои сходни черти. (Arribas, A., 1995, Camprubí, A., and others 2007, Chai, P. and others., 2000, Gross, W.H., 1975, Henley, R.W., (1991), Hou, Z.Q. and others 2007, Janković, S., and others 1980, Sillitoe, R.H., 2010, Георгиев, В. 2012, Иванов, Т., и други 1978).

В други научни публикации и фондови доклади се дава информация за абсолютната възраст (по източник на рудните елементи и сярата, както и изотопния състав на елементите кислород, въглерод и водород). На тази основа се решени някои проблеми за генезиса на златно-сулфидните епитермални минерализации, включвайки и частични изследвания върху генезиса на епитермалното находище „Плавица“. (Arribas, A. and others, 1995; Drovenik, M., and others, 1983; Field, C. W. and others, 1985; Gross, W.H., 1975; Hedenquist, J. W. and others, 2012; Ohmoto, H. and others, 1979; Sillitoe, R.H., 1983; Мудриниќ, Ч., 1986; Ракич, С., 1982; Богојевски, К. и други, 1985; Mankov, S., and others, 2014; Мудриниќ, Ч., 1982; Miskovic, A., 2015; Ueda, A., and others, 1983;)

В някои научни публикации и геофондови доклади са показани и резултатите от специфични минералого-термометрични изследвания на различни генерации кварц, в които са изследвани газово-течни включения - температура на хомогенизация, соленост и химизам. Получените данни показват, че хидротермалните разтвори, от които се образуват рудните минерализации, от дълбочина до повърхността преминават от газохидротермални към нискотемпературни хидротермални разтвори. (Bodnar, R.J., 1995; Bodnar, R.J., 2003; Shepherd T, and others, 1985; Miskovic, A., 2015;)

В част от научните публикации и геофондови доклади много рядко се разглеждат оксидните минерализации, с които са привързани определени концентрации на злато (Mankov, S., Zlatkov, G., Maksimova, R., Gospodinova, E. 2016).

Още по-оскъдни, непълни и недоказани с обективни данни са предложените генетични модели от някои автори за златно-медно-порфирните минерализации и използваната статистическа обработка на данните за различни параметри на тези находища. За първи път за находище „Плавица“, в с авторство К. Русков и Камен Попов се направи статистическа обработка и 3D моделиране на данни в златорудното

находище „Пластица“ (Русков, К., Попов, К., Златков, Г. 2021)-блоково моделиране, размери на блоковете на находището и 3D пространствени модели на групи от елементи.

Голяма част от геоложките доклади и проекти, които се отнасят към Кратово-Злетовска вулканска област и находище „Пластица“ се намират в личните библиотеки и архиви на македонски и чуждестранни геолози и компании, и отчасти в библиотеките на Минно-геоложкия факултет в Белград, Геоинститут Белград, Минен институт Бор в Сърбия, както и Университът „Гоце Делчев“ Шип и Геоложки институт Скопие – Република Северна Македония. Поради това тези богати геоложки доклади и проекти не могат да се използват рационално за нуждите на съвременната геоложка практика в Република Северна Македония.

3.2. Степен на изученост

Златорудното находище „Пластица“ от оксидационен тип е детайлно проучено с канали, шурфи и сондажи от Австралийската компания „Генезис Ресурсис Интернешънъл“, регистрирана в Република Северна Македония. В тази компания авторът на настоящата дисертация работи като управител на обект „Пластица“. За находището е изработен комплект от графични документи - детайлна геоложка карта в мащаб 1:2500 на площ от 5 km², пространствено-ситуационна карта в М 1:2500, проучвателни геоложки профили М 1:1000 (47 броя), напречни геоложки профили М 1:1000 и М 1:2500.

Сондажните работи се извършвани на няколко фази по мрежа 100x100 m, 50x50 m и рядко 50x25 m. Прокарани са общо 503 сондажи.

От посочените графични материали – карти и профили е видно, че долната граница на развитие на оксидационите процеси има форма на топографски профил през силно пресечен планински терен. На профилите са показани блокове с икономически значими концентрации на злато в егзогенната зона. Тези профили показват и разпределението на първичните минерализации в дълбочина, които към настоящия момент нямат икономическо значение.

В резултат на комплексната интерпретация и обработка на всички графични материали в оксиданата зона са доказани 28 милиона тона руда (в участък Пластица - 7 милиона тона и в участък Маричански рид - 21 милиона тона) със средно съдържание на Au 0,89 g/t и на Ag - 7 g/t.

Това находище е първото златно находище в Р. С. Македония и се явява като второ златно находище в Европа след медно-златното находище Челопеч в България.

Количествено рудните запаси на находище „Пластица“ са близки до тези на находище „Ада Тепе“, Източни Родопи на Българска територия.

Доказаните запаси от злато с наличие на сребро се предвижда да бъдат експлоатирани в близко бъдеще.

4. Основен материал и методика на изследване

Решаването на поставените задачи в дисертацията е постигнато въз основа на изготвена комплексна графична документация - геоложка карта и геолошко описание от сондажи, както и въз основа на скални проби (120 броя от двете рудни зони), взети по време на теренното картиране и проучвателното сондиране.

От тях са изработени 120 аншлифа, които са изследвани при различно увеличение в отразена и преминаваща светлина; 30 броя прозрачно-полирани препарати; 12 броя специално приготвени рудни препарати за количествено/качествено ренгеномикроспектрални анализи (микросондови анализи) на микроминерали и 10 броя специално изработени аншлифове за лазерна аблация на минералите.

За изследването на така взетите проби е използвана комплексна методика която включва изготвяне на препарати, изучаване в отразена и преминаваща светлина, изследване на микросонда (ренгеномикроспектрален анализ – количествен и качествен), изследване по метода на лазерна аблация и ICP, атомска апсорпция, метод на копелуване за определяне на концентрацията на злато, микротвърдост и спектри на отражение.

5. Геоложки строеж на Злетовското рудно поле и находище Пластица

5.1. Геоложки строеж на Злетовското рудно поле

Злетовското рудно поле се намира в централната част на Кратовско-Злетовската вулканска област (графично приложение 2.1 и фигура 3). То включва повече от осем кварц сулфидни жили с северозападно- югоизточно направление, три од които с в момент на експлоатация. Оловно-цинковите рудни жили пресичат сложен или комплексен по състав терциерен вулcano - интрузивен масив. В централната част той е пресечен от санидинов дацит във формата на елипса което предизвиква термична метаморфоза на кварц-сулфидните жили, превръщайки пирита в магнетит.

В геоложкия строеж на Злетовското рудно поле участват: предкамбрийски метаморфни, палеозойски метаморфни, мезозойски, кайнозойски и терциерни скали, както и миоценски вулканични и вулканогено-седиментни представители и мио-плиоценски скали, плиоценски продукти, с незначително участие на кватернерни продукти.

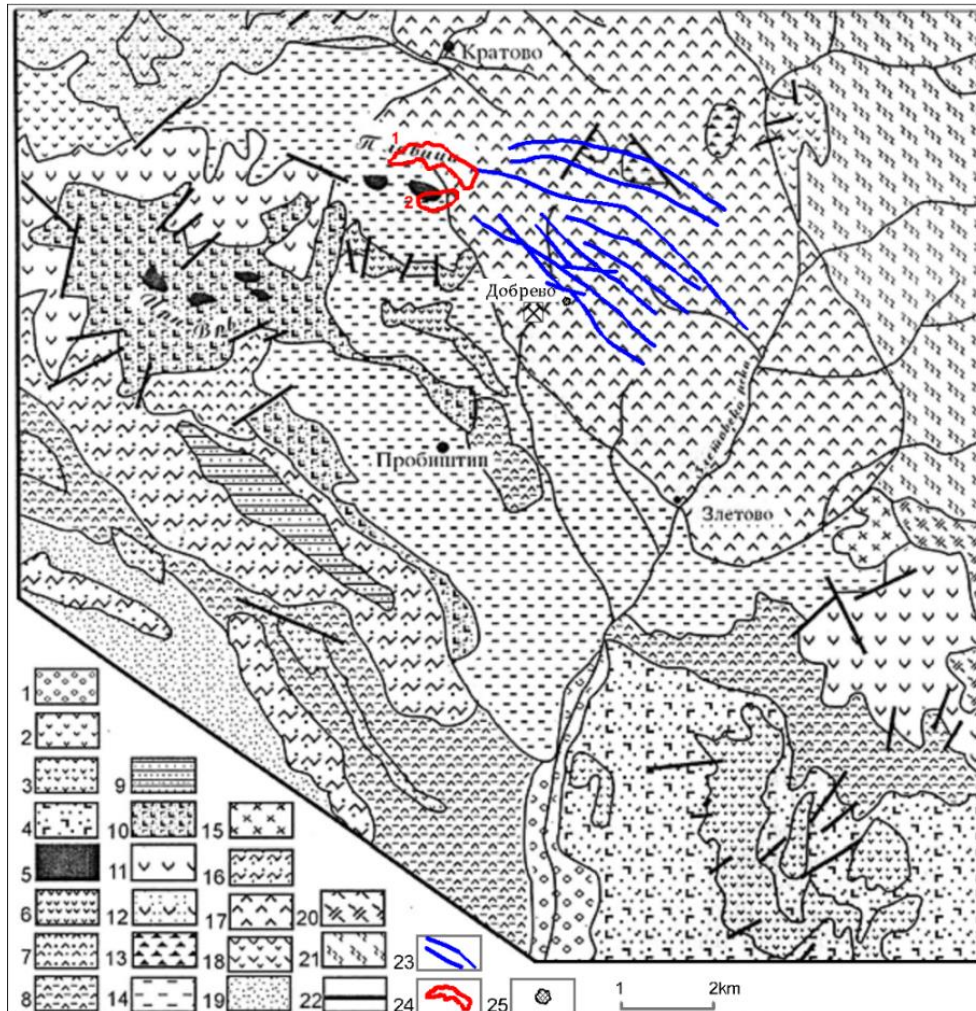
5.2.2. Пространствена подялба на находище Пластица и типове рудни минерализации

В план находище Пластица е разделено на два участъка:

А - участък Пластица. Той заема северната част на находището с обща площ 0,5 km² и е проучен по 35 профилни линии и

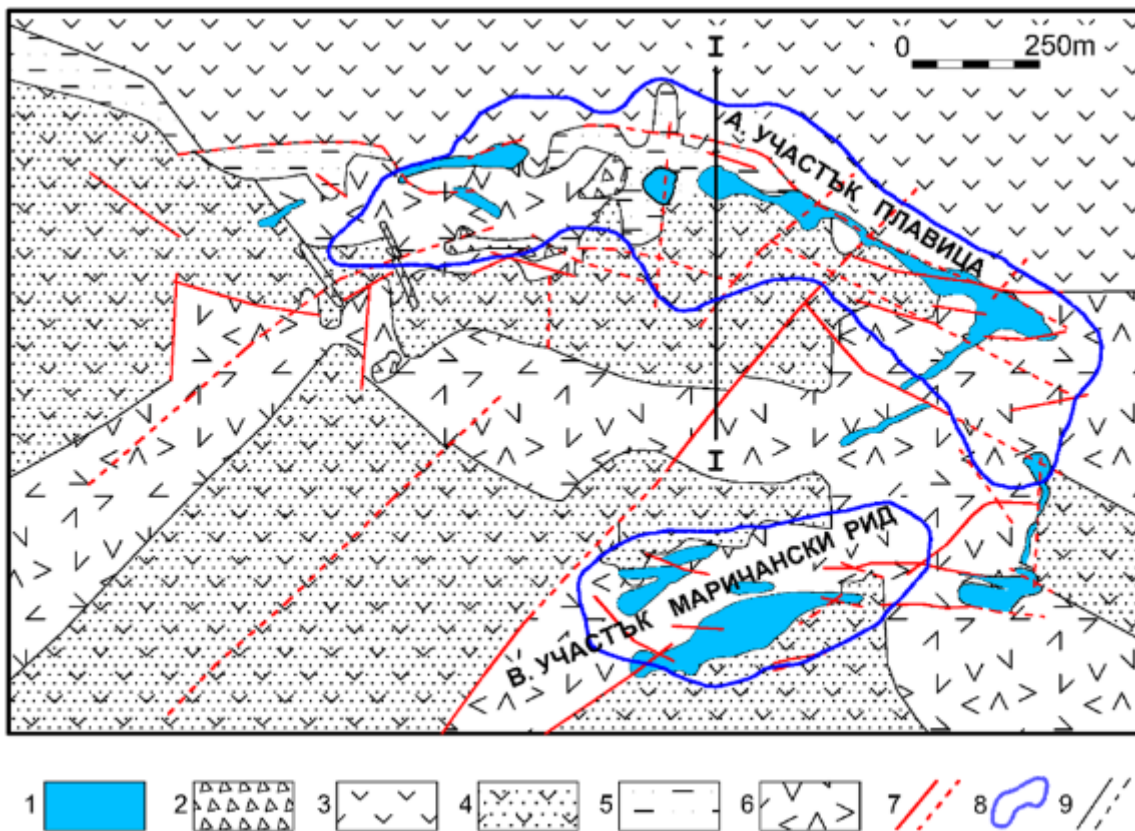
Б - участък Маричански Рид с обща площ от 0,25 km² и е проучен по 15 профилни линии.

В най-високите нива на двата участъка са развити кавернозни кварцити (силикатна шапка), а в дълбочина са пресечени брекчи, андензитови туфи, ламинирани пепелни туфи и андензитови лапилни туфи.



Фигура 3. Геолого-структурна карта на Злетовско рудно поле, Кратовско-Злетовска вулканска област (геоложката основа е по Серафимовски, 1990, допълнена с Pb-Zn и Cu-минерализация от Г. Златков, 2020/2021 г.)

1. Алувий, 2. Биотит-аугитови андезити, 3. Авгит-биотитови андезити, 4. Вулканогено седиментни брекчи, 5. Хидрокварцити, 6. Дацит-андезити, 7. Авгит-лабрадорови андезити, 8. Стратифицирани туфи и игнимбрити с дацит-андезитен състав, 9. Битуминозни шисти и пясъчници, 10. Червени туфогенни пясъчници, опализирани туфи и брекчи, 11. Амфибол-авгит-биотитови андезити, 12. Амфиболови андезити, 13. Игнимбритови опализирани брекчи, 14. Конгломерати, туфогенни пясъчници и варовици, 15. Кварц-монцитови порфирити, 16. Конгломерати и пясъчници, туфогенни пясъчници и брекчи, 17. Игнимбрити с дацитов състав, 18. Биотит-амфиболови андезити, 19. Конгломерати, пясъчници, доломити и варовници, 20. Габро, 21. Хлорит-серицитови шисти и филити, 22. Разломи, 23. Злетовски Pb-Zn рудни жили, 24. Контури на рудните участъци на находището Плавица (1.участък Плавица 2.участък Маричански рид), 25. Кварцлатит.

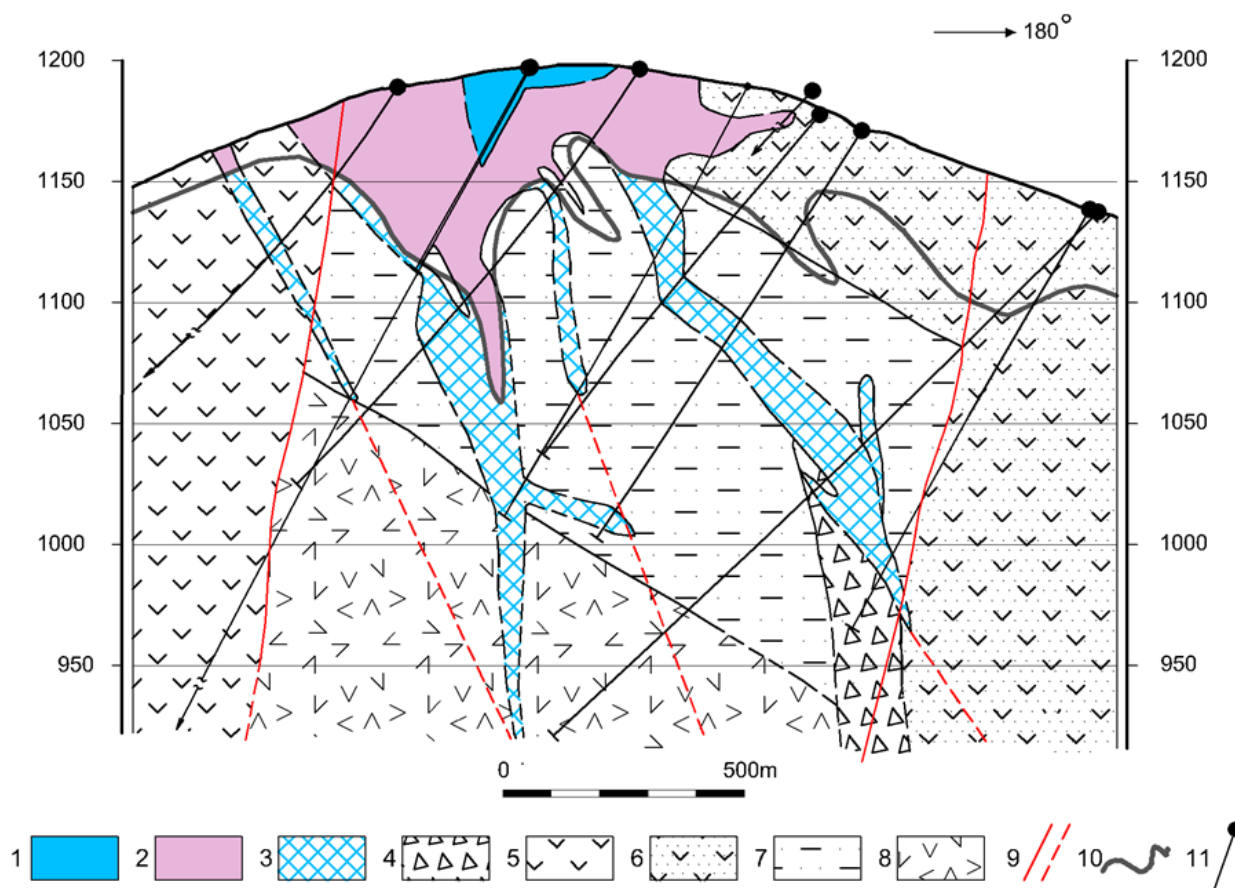


Фигура 4. Геолошка карта на находище Пластица, Република Северна Македонија (J. Patterson, A. McLeod и Г. Златков, 2019, допълнета от Г. Златков, 2021)

1 – кавернозни кварцити, 2 – тектонска брекча, 3-андезитови дребнозърнести (кристалинни) туфи, 4 - андезитови едрозърнести (литични) туфи, 5 - ламинирани пепелни туфи, 6 - андезитови лапилни туфи, 7 – разлом: установен и предполагаем, 8- участък „Пластица”, участък „Маричански рид”, 9 – геолошки граници: установен и предполагаем

Типови рудни минерализации: По вертикала от повърхноста надолу се отделят две минерални зони (оксидна-хипергена и сулфидна -първична).

- **Оксидна** (хипергена) зона - долната граница на тази зона има форма на топографски профил през силно пресечен планински терен .(графично приложение 2.7). По вертикала тази зона започва от повърхноста и навлиза в дълбочина до 200 метри по отделни разломни структури (графични приложения 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7). В изграждането на оксидната зона участват част от силикатната шапка и брекчи с интензивна желязно - мангано-оксидна минерализация със икономически значими концентрации на злато над 0.8 g/t. На места в брекчите се срещат реликти од първични минерали като пирит, марказит, енаргит, тенантит-тетраедрит, колусит, кварц, карбонати и барит.



Фигура 5. Геолошки разрез по линия I-I (E7400) от фигура 4, находище Пластица, Република Северна Македонија (J. Patterson, A. McLeod и Г. Златков, 2019, допълнена от Г. Златков, 2021)

1 – кавернозни кварцити, 2 - рудно тяло в оксидната зона, 3 - рудно тяло в сулфидната зона, 4 – тектонска брекча, 5 - андезитови дребнозърнести (кристалинни) туфи, 6 - андезитови едрозърнести (литични) туфи, 7 - ламинирани пепелни туфи, 8 - андезитови лапилни туфи, 9 – разлом: установен и предполагаем, 10 - долна граница на оксидна зона, 11 – Сондаж

- **Сулфидна зона** (първична). Тя се намира под долната граница на оксидната зона, основно между хоризонтите 1200 m и 1000 m (Графично приложения 2.7) и се контролира от вертикални и коси разломни структури. В горните части на някои от тези структури се формират кварц-сулфидни жили с ниски съдържания на злато, в които са отложени минералите кварц, пирит, енаргит, тенантит-тетраедрит, лузонит, фаматинит, колусит, барит, калцит и редица други минерали – сребърни, златно-сребърни и златни телуриди. За сега тези рудни жили нямат икономическо значение. В някои проби от тези рудни жили се установяват високи съдържания на Ag и Au - съответно 860 g/t и 50 g/t.

6. Веществен състав на находище Плавица

6.1. Веществен състав на сулфидната (първичната) рудна зона

В резултат на използваната комплексна методика на изследване с преобладаване на методите на рентгеноструктурния, микросондовия анализ и анализа по метода на лазерната аблация (LA-ICP-MS) в рамките на първичната сулфидна рудна зона са дефинирани 44 минерални вида (таблица 1). В тези първични минерални видове се срещат и оксидни минерали, развити по пукнатини и като венци около тях. Дефинираните минерални видове са отложени в няколко минерални парагенези. Разпределението на тези минерали дава претстава за развитието на сулфидното рудообразуване във времето.

6.1.1. Минерални парагенези и минерален състав

При дефинирането на минералните парагенези се взема предвид, че целият минералообразователен процес се явява като прекъснат-непрекъснат процес. За обяснението на този процес в литературата има две научни схващания. В случай на прекъснат процес (Бетехтин, 1963; Доброволская и Шадлун, 1974) се използва терминът “минерална парагенеза” като група от минерали които се отложени при определени физико-химически условия и са отделени с тектонски движения помежду си.

Времето през което се отлагат отделните минерални парагенези се означава като “стадии на минерализация” които представляват времеви интервали на един хидротермален етап.

В случаите на непрекъснато развитие на минералообразователния процес, отложените минерали в този процес се означават с термина “минерална асоциация” (Доброволская, 1989).

За елиминиране на противоречията между двете групи схващания за развитието на минералообразователните процеси, в рамките на минералната асоциация която се развива в една минерална колона, отложените минерали на различни хипсометрични нива (със специфичен състав при по-тесни физико-химически условия) ги означаваме също така с термина “минерална парагенеза” .

Следвайки изтъкнатите по горе критерий, в първичната зона на находище “Плавица” се отделят следните минерални парагенези:

- Парагенеза на площна каолинизация с пиритна импрегнация (пропилитизация-каолинит I, пирит I, алуни I, натроалуни, зунит, сванбергит, хинсдалит, вудхаузит и гоязит). Тази парагенеза обхваща в всички литоложки среди на находището - андензитови брекчи, туфи и кавернозни кварцити (силикатна шапка). Порфирните минерали и основната маса на тези вулканити са интензивно каолинизирани, и на места се образуват каолиновите псевдоморфози. Такива псевдоморфози са аналогични на развитите псевдоморфози в Руенското рудно поле, България (Мънков, 2006).

Таблица 1

**Минерален състав на златорудното находище „Пластица“,
Република Северна Македонија**

Оксидна (вторична) зона	Сулфидна (първична) зона
Кварц*, Хематит, Гьотит Магнетит, Илит, Ярозит Каолинит, Вудхаузит Крестобалит*, Анатас* Тенорит, Доломит* Тридимит*, Илменит* Барит*, Алунит* Натроалунит* Арсенопирит* Енаргит*, Пирит* Албит*, Халкозин Сванбергит, Рутил* Зуниит*, Дикит Бьодантит, Анхидрит Тенантит*, Гипсит Халкантит, Тетраедрит* Халкопирит*, Ковелин Малахит, Азурит, Си-пирит*	Дикит, Пирит, Каолинит, Халкозин Албит, Алунит, Тенантит, Тетраедрит Енаргит, Сфалерит, Кварц, Мусковит Доломит, Пирофилит, Актинолит Клинохлор, Куприт**, Барит, Илит Халкантит**, Пиротин, Вудхаузит*** Крестобалит, Анатас, Зуниит, Хематит Гьотит **, Лузонит, Халкопирит Zn- Sb- тенантит, Zn-тенантит Fe-Zn-тенантит, Zn-енаргит Колусит,*** Доломит, Джарлеит*** Хинсдалит***, Галенит, Англезит**, Фаматинит, Бианкит***, Роксбийт*** Анилит*** Христелит*** Борнит Ктенасит***, Гоязит ***, Дигенит*** Турмалин, Сванбергит*** Au - Ag телуриди (калаверит*** силванит*** хесит*** петцит) самородно Ag, електрум, самородно Au.

Забележка:

1. Таблицата е направена по резултатите, получени от рентгеноструктурните анализи на 16 проби от оксидната зона и на 24 проби от първичната зона, по резултати от количествени микросондови анализи на минерали и анализи от лазерна аблация на аншлифови и по микроскопски изследвания на тези шлифови в отразена светлина;

2. Със знак „*“ са означени първичните минерали, които се явяват като реликти в оксидни минерални агрегати;

3. Със знак „**“ са означени второстепени минерали, които са развити по първичните минерали от сулфидната зона;

4. Със знак „***“ са означени 15 минерални вида, които са нови минерали за находищата в Република Северна Македонија;

Във края на тази парагенеза, под действието на по-кисели разтвори, богати на P_2O_5 се отлагат много специфични стронциево – алуминиево- фосфатни – сулфатни хидрооксиди, оловно – алуминиево- фосфатни – сулфатни хидрооксиди и калциево – алумо – фосфатни – сулфатни хидрооксиди във вид на минералите сванбергит, хинсдалит и вудхаузит.

- **Кварц-епидот-турмалинова парагенеза.** В рамките на тази парагенеза се отлагат минералите кварц I - епидот I - турмалин I - хематит I (спекуларит), образувайки жилки и импрегнации в хидротермално променени дацит-андензити и пирокластични туфи в дълбочина.

- **Кварц-халкопирит-молибденитова парагенеза.** С тази парагенеза започва началото на сулфидната минерализация в двата участъка на находището. Тя включва минерали, отложени в следния ред: кварц II - пиротин I - пирит II - халкопирит I (\pm сфалерит I) - молибденит I и калцит II.

- **Дигенит-джарлеитова парагенеза.** Тя е локална парагенеза и е образувана в най-долните части на първичната зона, представена е от сфероидални и плочести кристали с мащаба 1-2 mm и 1 cm. В нея участват минералите дигенит, анилит, джарлеит и халкозин I.

- **Кварц-халкопирит-енаргитова парагенеза.** Тази парагенеза е главната сулфидна парагенеза в находището и се явява като основна носителка на медни концентрации и на част от концентрациите на Au, Ag, Se и Te. Парагенезата е развита по стръмни и коси пукнатини и образува агрегати с дебелина от 1 cm до 10-15 cm, а на места по слоевете на туфите образува "псевдосулфидни слоеве" с дебелина 1-2 cm. В нея влизат минералите кварц III - пирит III - енаргит I - халкопирит II - борнит I - лузонит I - фаматинит I - злато I, (саморотно сребро със златно-сребърни, сребърни и златни телуриди) – барит I и калцит III. В тази парагенеза участва и новоустановения минерал колусит I;

- **Барит-тенантит-тетраедритова парагенеза (\pm Фрайбергит).** Тази парагенеза е втора по значение парагенеза, носителка на Cu, Au, Ag, As, Sb, Se и Te. Жилните агрегати на тази парагенеза се развиват по разломи, които пресичат хидротермално изменени туфи и вулкански брекчи. Минералите в тази парагенеза се отлагат в следния ред: пирит IV - халкозин II – (тенантит-тетраедрит I) \pm фрайбергит I – (златно-сребърни, сребърни и златни телуриди – хесит, петцит, силванит, калаверит, кренерит) - сфалерит II - галенит I - барит I - калцит IV.

- **Галенит-сфалеритова парагенеза.** Тази парагенеза е една от финалните минерални парагенези в находището и е развита в високите хоризонти на първичната зона на участък (Плавица). Минералите образуват тънки жилковидни агрегати или изометрични зърнести агрегати в рамките на хидротермално променени вулкански брекчи и туфи. Дебелината на жилките е от 1 mm до 2 cm. Зърнестите галенит сфалеритови агрегати са с размери от 2-5 cm.

Минералите в тази парагенеза се отлагат в следния ред: кварц IV - пирит V - сфалерит III - галенит II.

- **Барит-калцитова парагенеза.** Тази парагенеза е финална минерална парагенеза в находището и се явява съвършено стерилна в металоносно отношение. Образува жилковидни барит II - калцитови V агрегати с дебелина до 2 cm, които пресичат хидротермално изменени вулканични скали и по рано отложените минерални агрегати. Баритът образува плочести кристали с дебелина от 1 mm и 2-3 cm, които „плуват“ в железни хидрооксиди. Калцитът в тази парагенеза образува малки прозрачни кристали, които растат по плочести баритни кристали. В участъка Плавица, барит-калцитовите жили са развити в по-високите му хоризонти.

6.1.2. Количествен рентгенодифрактометричен анализ на проби от сулфидната (първичната) рудна зона

За този анализ са използвани проби, взети от различни сондажи, обхващащи различни типове минерализации, като кварц-пиритен, кварц-халкопирит-молибденитов, кварц-халкопирит-енергитов, тенантит-тетраедритов, тетраедрит-баритов и впръслечен тип в различни литоложки среди. Освен това са направени рентгеноструктурни анализи на някои отделни минерали, които образуват жилки или микрокристални друзи и чисти кристали от някои минерали като халкозин, малахит с реликти от недиагностицирани сулфидни минерали.

Пробите са натрошени и смлени до 200 меш, квартовани са и са взети количества с тегла от 10-12 грама, минералният им състав е определен, чрез количествен рентгенодифрактометричен път.

В таблица 3 е показано интегралното количествено разпределение на посочените минерали от дифрактограми пресметнати към 100%. На тази основа те са разделени на 3 групи според степента на разпространение:

-главни минерали със съдържание от 35 до 7%. Тук влизат минералите пирит и кварц

-второстепенни минерали със съдържание от 7 до 2%, представени са от минералите сфалерит, алунит, каолинит, тенантит, дикит, джарлеит, енаргит и галенит. Тази група включва първични минерали, както и значителна част от оксидни (вторични) минерали, които се образуват в първичната зона от дренажни структури.

-редки минерали със съдържание от 2 до 0.02%. Това са минералите барит, хинсдалит, мусковит, клинохлор, тетраедрит, албит, турмалин, пирофилит, халкозин, вудхаузит, халкантит, англезит, сванбергит, куприт, бианкит, зунит, роксбиит, доломит, гоязит, илит, актинолит, хематит, анилит, анатас, пиротин, христелит, борнит, гьотит, ктенасит, кристобалит, лузонит, фаматинит, халкопирит и дигенит.

Отделно са направени и рентгенодифрактометрични анализи на плочести кристални форми, които макроскопски и преварително са означени като минерал „халкозин“.

Резултатите от рентгенодифрактометрични анализи показват, че тези плочести кристални форми са съставени от няколко сулфидни минерали, от няколко медни минерали като джарлеит, анилит, дигенит и халкозин.

Джарлеитът – заема 50,3% от тези „плочести монокристали“ с идеализирана формула $Cu_{62}S_{31}$. Той е от моноклинен с параметри на елементарната клетка, както следва: $a=26,8970\text{\AA}$, $b=15,7450\text{\AA}$ и $c=13,565\text{\AA}$ и ъгъл $\beta=90,130^\circ$ и изчислена специфична плътност от $5,705\text{ g/cm}^3$.

Анилитът - от тези „плочести монокристали“ е 13,9% и е с идеализирана формула Cu_7S_4 . Ортромбичен с параметри на елементарната клетка, както следва: $a=7,8900\text{\AA}$, $b=7,8400\text{\AA}$ и $c=11,0100\text{\AA}$ и изчислена специфична плътност от $5,589\text{ g/cm}^3$.

Дигенитът - от тези „плочести монокристали“ е 8,9% с идеализирана формула $Cu_{1.8}S$. Кубичен с параметър на елементарната клетка, както следва: $a=5,5700\text{\AA}$ и изчислена специфична плътност от $5,629\text{ g/cm}^3$.

Освен тези минерали в анализираният „плочести монокристали“ е определен и минерала **халкозин** – 26,9% с идеализирана формула Cu_2S . Моноклинен с параметри на елементарната клетка $a=15,2460\text{\AA}$, $b=11,8400\text{\AA}$ и $c=13,4940\text{\AA}$ и $\beta=116,350^\circ$ и изчислена специфична плътност $5,789\text{ g/cm}^3$.

Тези плочести полиминерални кристали са образувани при по високи температури като минерал халкозин – от него при по ниски температури настъпва разпадане и се образуват близки по състав, но добре различими фази като дигенит, анелит, джарлит и реликти от халкозин. Тези минерали са установени на по ниските хоризонти на първичната сулфидна зона на находището.

В тези хоризонти се образувани интересни **калаено-ванадиеви сулфиди** на мед, сред които главна роля играе дефинираният със микросндов анализ, и с лазерна аблация (LA-ICP-MS), микротвърдост и в отразена светлина, минерал **колусит**.

Колуситът представлява нов минерал за находищата в Република Северна Македония и идва заедно с други сулфиди по добре изразени разломни структури.

Калай-ванадиевите сулфиди на медта се смятат за много редки минерали в рудните находища. Оптичните и другите физични свойства на колусита от тези сулфиди са много близки до медно-арсеновите сулфидни и сулфосолни минерали, както и до минералите от тенантит-тетраедритовата редица. Поради това колуситът често не се забелязва при обикновените рудномикроскопски изследвания в отразена светлина. Той е характерен минерал за низките хипсометрични нива на жилните-лещовидно-гнездовидни пирит-енаргит-тетраедрит-тенантитови рудни тела на първичната сулфидна зона. Асоциира с пирит, енаргит, фаматинит, лузонит, борнит, халкозин, халкопирит и редица сребърни, сребърно-златни и златни телуриди. Явява се като алотриоморфни до хипидиоморфно зърнести агрегати или като венци около енаргит-лузонит-фаматинитови зърна.

В отразена светлина е сивобял със слабо кафеникав оттенък, близък до цвета на минералите от тенантит-тетраедритовата редица и до халкозина. Микротвърдостта му е по-ниска ($280\text{--}310\text{ kg/mm}^2$) от тази на тенантит-тетраедрит ($320\text{--}350\text{ kg/mm}^2$).

На свежо-полирани аншлифове, при дължина на вълната $\lambda 540\text{ nm}$, измереното отражение на колусита е: $R_{\text{max}} - 32\%$, $R_{\text{cp}} - 29\%$ и $R_{\text{min}} - 24\%$.

Химизмът му е определен, чрез рентгеномикроспектрален (микросндов) анализ и по метод на лазерната аблация (LA-ICP-MS) (таблици 10 и 12).

Направените микросндови анализи на две различни минерални зърна от колусит – оптически хомогенни в отразена светлина (таблица 10) показват, че средните съдържания на елементите от двата анализа са: Cu-47,38 %, V- 3,41 %, Sn - 8,28 %, As - 10,75%, Sb - 2,01 %, Fe- 0,11%, S-29,1%.

По метода на лазерна аблация (LA-ICP-MS), освен главните формулообразуващи елементи, в колусита са установени и редица елементи-примеси: Te-(283–1066 ppm), Se-(121–343 ppm), In -(233,62–264,55 ppm), Ag-(56,20ppm–120,01 ppm) както и неравномерно разпределени в него високи концентрации на злато от 3,35g/t до 10,15 g/t.

Вероятно концентрациите на Au, Te, Se и Ag асоциира с пирит, енаргит, фаматинит, лузонит, борнит, халкозин, халкопирит и редица сребърни, сребърно-златни и златни телуриди. Част от елементите Se и Te могат да влязат и изоморфно в

решетката на колуситът. Неговата реална кристална химична формула $Cu_{3.35}(Sn,As,V)_{0.95}S_{3.99}$ е определена по предложената от (Levy, 1967) моделна формула от видът $Cu_3(Sn,As,V)S_4$.

Повишените съдържания на ванадий и калай са типоморфни за находищата от западната част на Родопския масив на границата с Вардарската зона - тук са терциерните находища от рудните пояси "Осогово-Бесна кобила" (Мънков, 1968) и находищата и проявленията рудната в зона Леце-Халкидики (Janković, 1967).

Подобна парагенеза на колуситът от находище Плавица, се среща в находището Челопеч (Средногорска рудна зона), в масивните медно-златорудни тела изградени от енаргит, фаматинит, лузонит, борнит, тенантит-тетраедрит и барит. Тук са установени новите минерали Ge-стибиоколусит и германоколусит съдържащи Sn, V, As, Sb и са нови за науката. (Спиридонов, Бадалов, Ковачев, 1992; Спиридонов, Качаловская, Ковачев, Крапива 1992).

Съставът на колусита от находище „Плавица“ е близък до състава на стибикоколусита, но със съществени разлики в количественото съдържание на As и Sb.

Освен в медно сулфидни ендеогенни находища, колуситът е установен и в редица други генетични видове находища - медно-порфирни (Страшимиров, 1992), скарнови и жилни хидротермални находища.

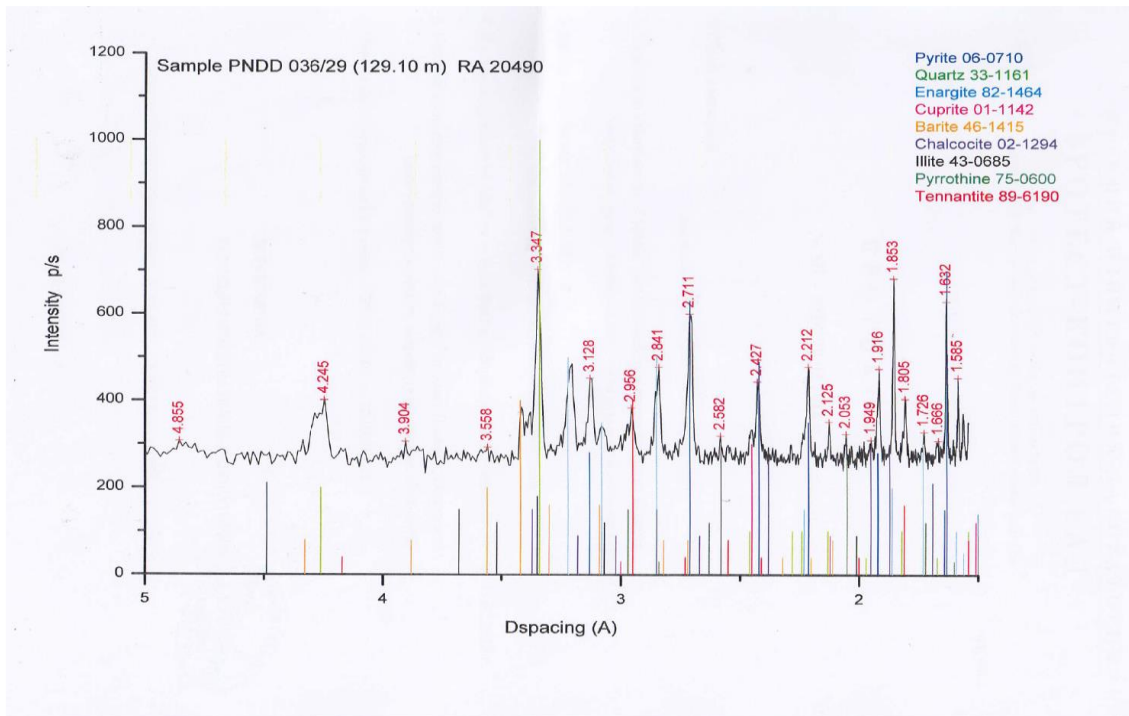
Калаят е специфичен литофилен елемент и неговата поява е свързана с интензивната хидротермална преработка на литосферните блокове - регенерация на гранодиоритови магматити, разпространени на изток от Вардарската зона, дълбоко в Кратово-Злетовската вулканска област.

Минерален състав на сулфидната рудна зона, находище Пластица, Република Северна Македонија

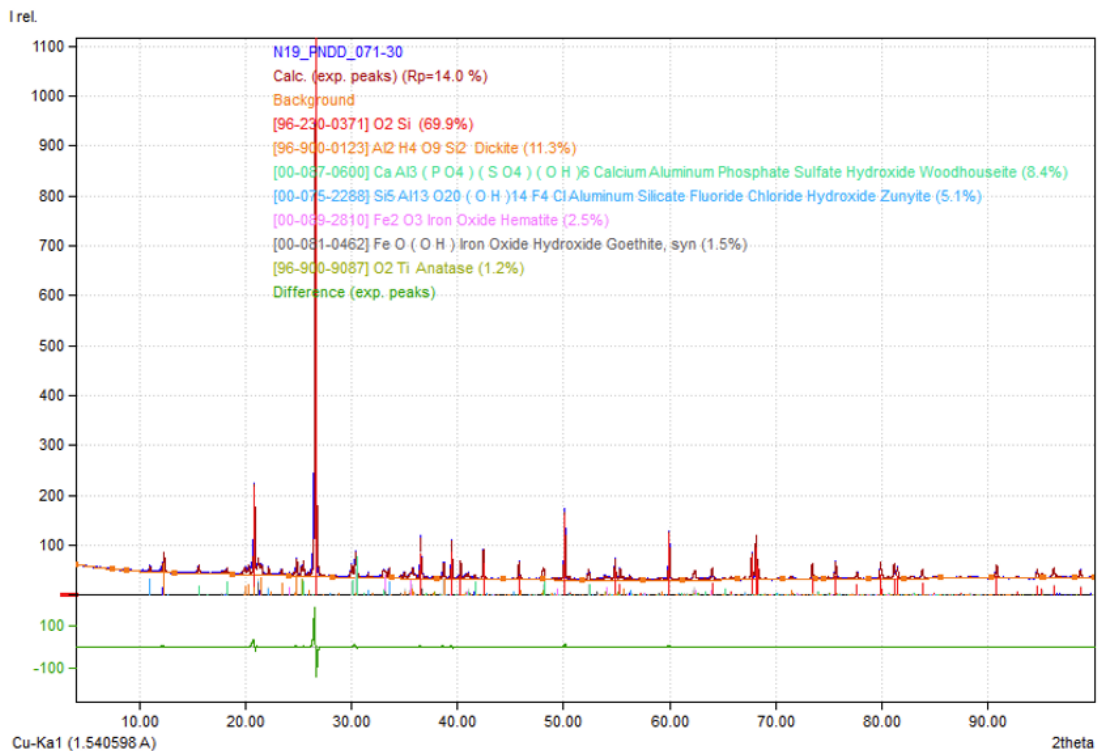
Минерали	№ на проба																								Сума	%	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24			
1																											
Пирит	5	68	52	41	87	6	1	14	57	45	46.5	67.4		67.4		61.6		1.8		95.4	96.7	1.7	2.2	13.4	830.1	34.76	
Кварц					2	32	1	27	7	17	21.1	14.1	74.4	7.2	69.9			10.1	21.2	18.4		3.3	40.6	4.3	47	418.4	17.49
Сфалерит			3	5			3										62.3			28.3			19.7	39.6		160.9	6.74
Алунит		3			5		88	5						11.1										6.8		118.9	4.98
Каолинит		13				40		23				5.4	20.2	8.6												110.2	4.61
Тенантит		1	18	46					4	2	4.7	8.3				25.2										109.2	4.57
Дикит	94													11.3												105.3	4.41
Джарлеит																		18.5	23.5	12.1			9.6	38.4		102.1	4.28
Енаргит			8						5	14	20.1	4.9		5.7									0.4			58.1	2.43
Галенит																		0.6	45.1					3.3		49	2.05
Барит										5								2.5		5			25	2.9		40.4	1.69
Хинсдалит																		5.7	1.8	17.1			2.9	7.2		34.7	1.45
Мусковит						21																		4.6		31.6	1.32
Клинохлор									26																	26	1.09
Тетраедрит				3	7			3								11.6										24.6	1.03
Албит		4	15		4																					23	0.96
Турмалин																								20.1		20.1	0.84
Пирофилит									18																	18	0.75
Халкозин		10								4																14	0.59
Вудхаузит													3.3		8.4											11.7	0.49
Халкантит											7.6					0.6										8.2	0.34
Англезит																	0.2	5.6					0.5	1.5		7.8	0.33
Сванбергит																								7.5		7.5	0.31
Куприт									7																	7	0.29
Бианкит																				5.9						5.9	0.25
Зунит														5.1												5.1	0.21
Роксбит																				5						5	0.21
Доломит																										5	0.21
Гоязит																					4.6					4.6	0.19

Продължение на таблицата 3

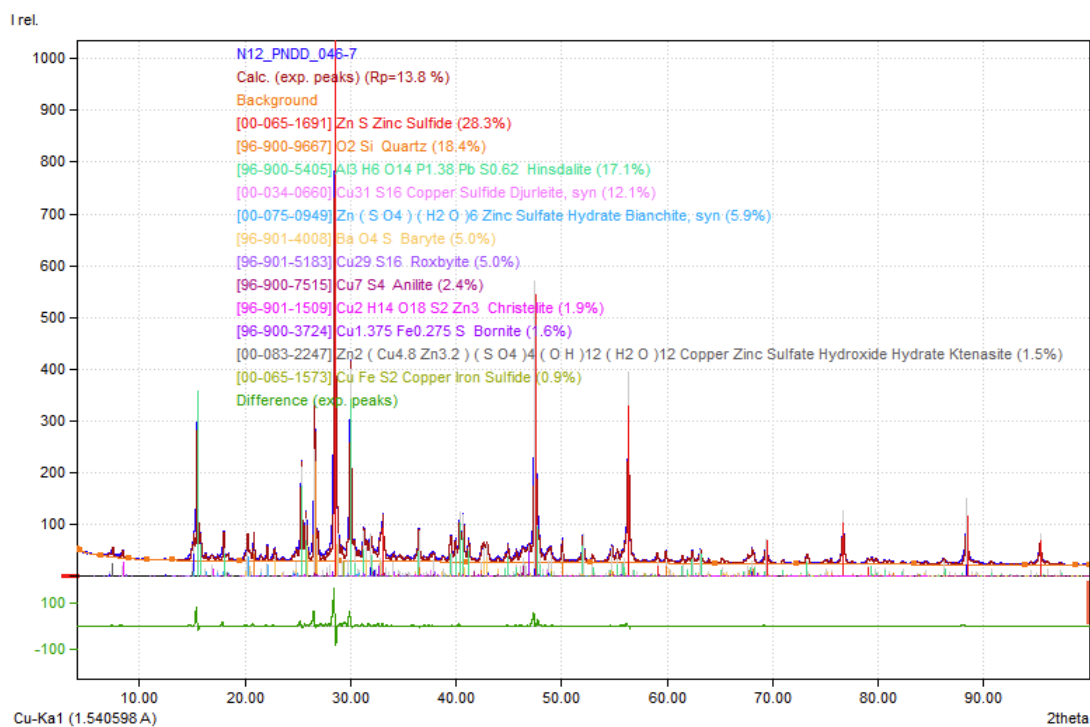
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
Илит																									3	0.13	
Актинолит								3		3															3	0.13	
Хематит															2.5										2.5	0.10	
Авилит																			2.4						2.4	0.10	
Анатас												1			1.2										2.2	0.09	
Пиротин										2															2	0.08	
Христелит																			1.9						1.9	0.08	
Борнит																			1.6						1.6	0.07	
Гьотит															1.5										1.5	0.06	
Ктенасит																			1.5						1.5	0.06	
Кристобалит													1.1												1.1	0.05	
Лузонит																1							0.2		1.2	0.05	
Фаматинит																		1							1	0.04	
Халкопирит																			0.9						0.9	0.04	
Дигенит																							0.5		0.5	0.02	
Сума	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	100	100.1	100	100	100	99.9	100	100	100.1	100	100	100	100	99.9	100	2387.9	100



Фигура 15. Количествена рентгенодифрактометрична крива на проба PNDD036/29, от „Пластица“, Република Северна Македонија



Фигура 20. Количествена рентгенодифрактометрична крива на проба PNDD071/30, от „Пластица“ Пластица, Република Северна Македонија



Фигура 24. Количествена рентгенодифрактометрична крива на проба PNDD046/7, от „Пластица“, Република Северна Македонија

6.2. Веществен състав на оксидната (хипергенната) рудна зона

В рамките на оксидната златорудна зона са установени 37 минерални вида. Сред тези оксидни минерални вида се явяват реликти от сулфидни минерали. Те се развиват по пукнатини в горните части на профила на вулканските скали или запълват клетъчните структури на кавернозните кварцити (силикатна шапка) и цимента на вулканските брекчи, и сред пепелните туфи.

6.2.1. Минерални парагенези и минерален състав

Установени са следните основни оксидни минерални парагенези:

- **Желязно-оксидна.** Тя изгражда цимента на вулканските брекчи или образува жилковидни желязно-оксидни агрегати, които се развиват предимно по стръмни и порядко коси пукнатини, както и във вид на праховидни агрегати в кавернозните кварцити. В редки случаи агрегатите от железено оксидните агрегати представляват неравномерно развити пигментации върху вулканични скали. Основните минерали в тази парагенеза са лимонит, гьотит, хематит с реликти от барит.

- **Мангано-оксидна.** Тази парагенеза е рядка за находището и е развита предимно в участък Пластица. Тя се отлага след желязооксидната минерална парагенеза и е представена от минералите пиролузит, псиломелан (\pm манганит) и рядко биксбиит.

- **Малахит-купритова.** Тази парагенеза е развита в централният част на оксидната зона в двата участъка на находището (Пластица и Маричански рид) и образува тънки

малахитови жилки с купритови зърна и много рядко със самороден мед, което представлява елемент на неразвита циментационна зона в находището.

- **Алунитова.** Тази парагенеза представлява мономинерална парагенеза по характер и се отлага по пукнатини, които пресичат железните и манганови хидрооксиди на находището. Оксидацията на широко представените първични минерали пирит, марказит, халкопирит, енаргит (и други сулфидни минерали) в находището води до образуването на кисели екзогенни води, под действието на което продължава разтварянето на хидротермално променетите скали и образуването на значителни концентрации на алуминий, който участва в образуването на алуниита.

- **Ктенасит - христелитова парагенеза** (христелит, ктенасит, бианкит и роксбиит). Основните минерали на тази парагенеза са христелит и ктенасит, които се отлагат от кисели разтвори с ниски концентрации на **Cu** и **Zn** и се развиват при оксидацията на горните части на сулфидната зона под долните части на оксидната зона. Във връзка с повишаването на съдържанието на мед в тези процеси се отлага и минералот роксбиит.

6.2.2. Количествен рентгенодифрактометричен анализ на оксидна (хипергенна) рудна зона

От зоната на оксидация са взети проби от някои сондажи, които характеризират появата на различна вторична минерализация. Между тях се забелязват реликти на първични минерали: пирит, халкопирит, енаргит, тенантит-тетраедрит и други минерали.

Получените резултати от 16 броя рентгенодифрактометрични анализи са изчислени към 100% и са представени в таблица 5 (фигури 40 и 47 показват само част от 16-те броя дифрактограми).

Всички минерали в таблицата са разделени на 3 групи по степен на разпространение:

-**главни минерали** със съдържание от 46 до 7%. Тук влизат минералите хематит, кварц и пирит;

- **второстепенни минерали** със съдържание от 7 до 2%, представени от гьотит, каолинит, дикит, илит, барит и тенантит. Тук влизат минерали от зоната на площните хидротермални промени (каолинит, дикит и илит), както и първични минерали (барит и тенантит);

-**редки минерали** със съдържание от 2 до 0.04%. Те включват ярозит, халкантит, вудхаузит, алунит, магнетит, тридимит, енаргит, албит, натроалулит, зунит, сванбергит, тетраедрит, халкозин, тенорит, анатас, бъодантит, гипсит, анхидрит, доломит, илменит, рутил, кристобалит, халкопирит и арсенопирит. Както се вижда тук са типични оксидни минерали ярозит, халкантит, тенорит, бъодантит и реликти от първичните минерали халкопирит, арсенопирит, тетраедрит и рутил. В тази група са представени тетраедрични кристали от зунит. На много места са образуват и някои желязо-алуминий фосфатни сулфати и хидросулфати.

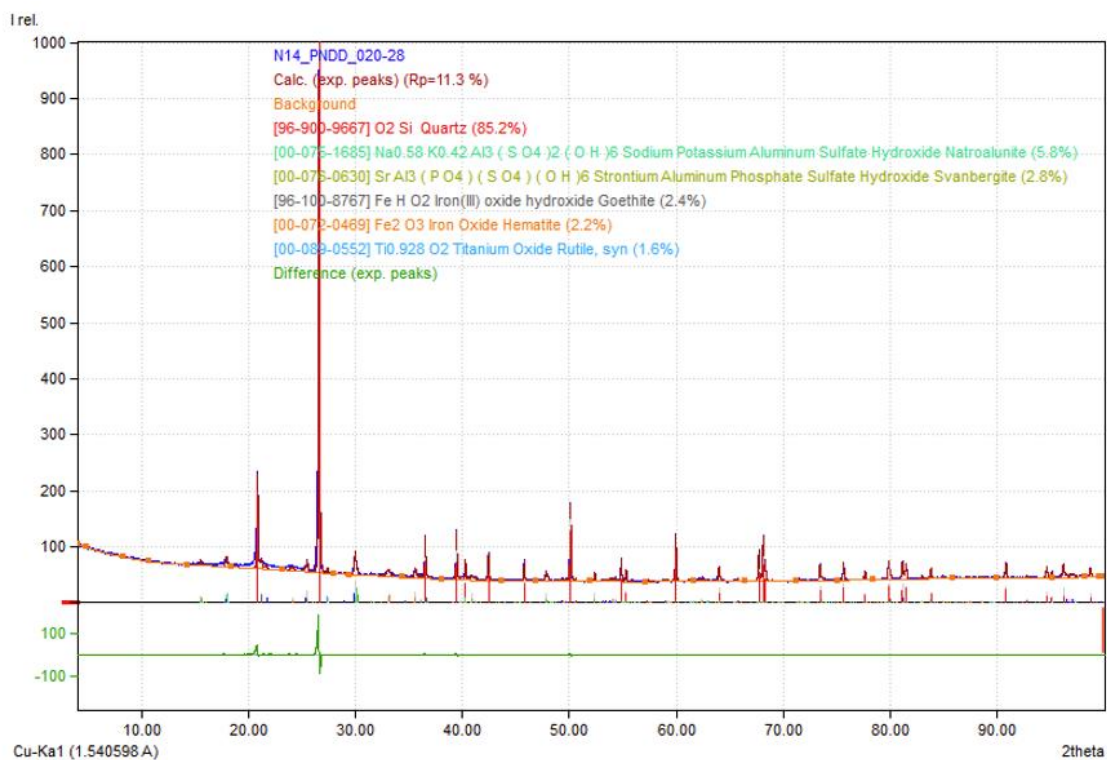
Таблица 5

Минерален състав на оксидната зона, находище „Планица“, Република Северна Македонија

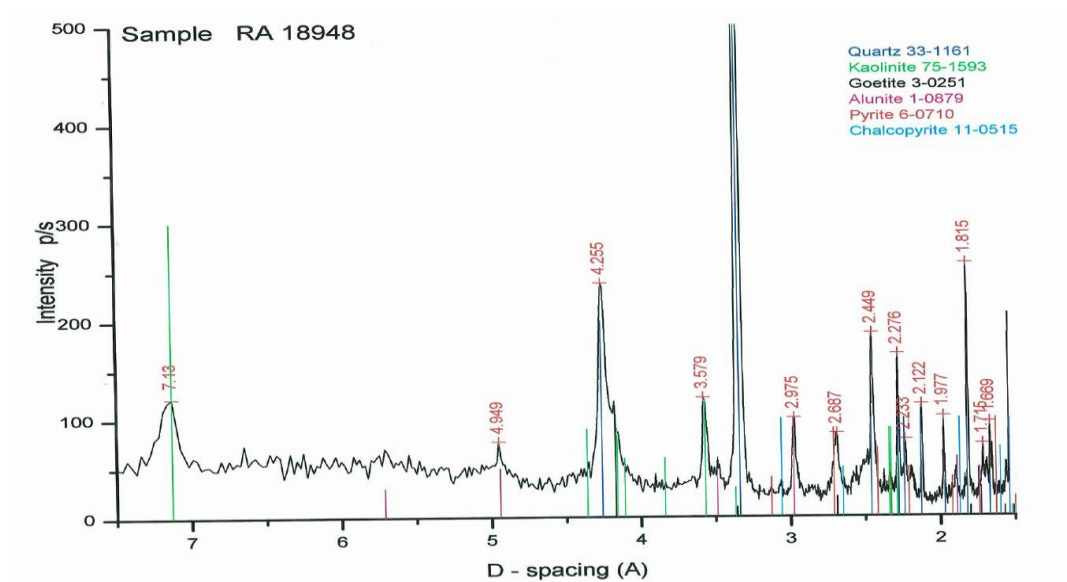
Минерали	№ проба																Сума	%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Кварц	54	74.4	86	45	79	8	10.4	72	5	85.2	69.9	84.9		39.2	3.5		716.5	45.13
Хематит	19		3	13	7	67		6		2.2	2.5	2.7	65				187.4	11.80
Пирит								67					18.8	1.5	26.6		113.9	7.17
Гьотит	11			10	5	17	17.6	5		2.4	1.5	1.5	35				106	6.68
Каолинит		20.2					19.1						12.7	28.8			80.8	5.09
Дикит										11.3			62.7				74	4.66
Барит							49.3		6		1.3						56.6	3.56
Илит	6			6	5	5		5						27.8			54.8	3.45
Тенантит													0.5		49.6		50.1	3.16
Ярозит	3			17							4.7						24.7	1.56
Магнетит	7		3	6	2												18	1.13
Халкантит															14.9		14.9	0.94
Вудхаузит		3.3								8.4							11.7	0.74
Алунит		6					3.6						1.5				11.1	0.70
Тридимит					5			6									11	0.69
Енаргит									6								6	0.38
Албит									6								6	0.38

Продължение на таблицата 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Нагроалунит										5.8							5.8	0.37
Зунит											5.1						5.1	0.32
Сванбергит										2.8				1.7			4.5	0.28
Тетраедрит																4.2	4.2	0.26
Халкозин								4									4	0.25
Анатас	1										1.2	1.2					3.4	0.21
Бьодантит												3.2					3.2	0.20
Гипсит															2.6		2.6	0.16
Анхидрит														2			2	0.13
Доломит			2														2	0.13
Илменит						2											2	0.13
Рутил										1.6							1.6	0.10
Халкопирит																1.2	1.2	0.08
Кристобалит		1.1															1.1	0.07
Тенорит			1														1	0.06
Арсенопирит												0.6					0.6	0.04
СУМА	100	106	93	99	103	99	100	94	94	100	99.9	100.1	100	99.9	99.9	100	1587.8	100



Фигура 40. Количествена рентгенодифрактометрична крива на проба PNDD020/28, от „Пластица“, Република Северна Македонија



Фигура 47. Количествена рентгенодифрактометрична крива на проба R 55, Геомак 2014, от „Пластица“, Република Северна Македонија

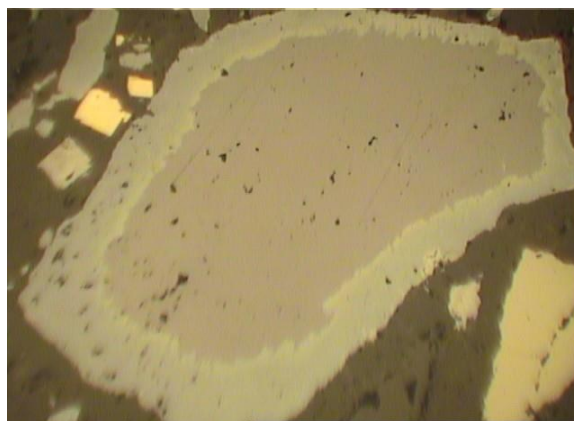
Както се вижда от фигурите в оксидната зона участват и голям брой реликтови сулфидни и сулфосолни минерали - общо 37 минерални вида, от които 17 са типични хипергени минерали с незначителни концентрации на мед.

Въз основа на горепосочените характеристики се доказва, че в находище Пластица са дефинирани 81 минерални вида (44 в сулфидната и 37 в оксидната зона).

Този комплексен минерален кадастър може да се използва при избора на оптимална схема за излужване на Au и Ag по хидрометалургичен път от оксидните руди.

6.3. Химизъм на главните сулфидни, арсен-антимонови сулфосоли на мед, някои калаено-ванадиево - медно - сулфидни и сулфатно-карбонатни минерали

В таблична форма е показан химизма на главните сулфидни, и сулфосолни минерали – галенит, сфалерит, халкопирит, пирит, енаргит, тенантит, тетраедрит, фрайбергит, лузонит, фаматинит както и на новоустановения медно – калаено-ванадиев сулфид (колусит). Представен е химизма и на един от главните финални минерали (барит). Минералите са изследвани по рентгеномикроспектрален (микросондов) анализ , (таблици 6, 10, 11 и 12) и чрез лазерната аблация (LA-ICP-MS). Изчислението на реалните кристално-химични формули на изследваните минерали е направено с използване на „Определител на минерали по Чвилева, Боришанская, Юшко, Лебедева“ и др. Някои от анализирания сфалерити, енаргити и на новоустановения минерал колусит, имат високо съдържание на злато, достигащо до 10,5 g/t (таблици 14 и 15). В някои сулфидни и сулфосолни минерали са установени токсични елементи като Hg главно в минерала сфалерит - от (7,18 до 50,52 g/t) и Cd от 0,31 до 0,68%. (таблица 13).



Фигура 21. Зонален сфалерит-том 2. Структурно-текстурен минераложки атлас

Концентрациите на елементите Se и Te са най-високи във минералите енаргит и колусит (таблици 14 и 15). Някои от минералите (фигура 21) - сфалерит се характеризират с отчетлива оптическа анизотропност-редуване на светли и тъмни ивици. Тъмните ивици се характеризират с три пъти по-високи съдържания на Cd, Tl и Fe и с по-ниски съдържания на In и Hg в сравнение с тези в светлите ивици. В светлите ивици съдържанията на Cu, Hg, In са по-високи, а на Fe по ниски спрямо съдържанието на всички тези елементи в тъмните ивици.

Таблица 6

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на сфалерит от находище „Плавица“, Република Северна Македонија

Елементи	Анализ 1				Анализ 2				Анализ 3			
	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отн. - две формулни единици	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отн. - две формулни единици	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отн. - две формулни единици
S	33.22	33.434	1.043	1.030	32.76	32.911	1.026	1.023	34.62	34.756	1.084	1.038
Mn	0.05	0.50	0.001	0.001	0.06	0.060	0.001	0.001	0.04	0.040	0.001	0.001
Fe	0.04	0.40	0.001	0.001	0.06	0.060	0.001	0.001	4.7	4.718	0.084	0.081
Cu	0.54	0.543	0.009	0.008	1.67	1.678	0.026	0.026	0.31	0.311	0.005	0.005
Zn	61.54	61.936	0.947	0.936	59.19	59.464	0.910	0.906	58.96	59.191	0.905	0.867
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	0.31	0.312	0.003	0.003	0.41	0.412	0.004	0.004	-	-	-	-
Cd	0.83	0.835	0.007	0.007	2.57	2.582	0.023	0.023	0.65	0.653	0.006	0.006
Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	0.14	0.141	0.001	0.001
Sb	0.26	0.262	0.002	0.002	0.61	0.613	0.005	0.005	0.19	0.191	0.002	0.002
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	1.11	1.117	0.005	0.005	1.1	1.105	0.005	0.005	-	-	-	-
Bi	1.46	1.469	0.007	0.007	1.11	1.115	0.005	0.005	-	-	-	-
Сума	99.36	100	2.025	2	99.54	100	2.007	2	99.61	100	2.088	2

Реални кристалохимични формули:

Анализ 1 - $Zn_{0.98}S_{1.03}$

Анализ 2 - $Zn_{0.971}S_{1.028}$

Анализ 3 - $(Zn_{0.867}Mn_{0.001}Fe_{0.081}Cu_{0.05}Cd_{0.006}Sn_{0.001})_{0.96}S_{1.038}$

Таблица 10

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на халкозин(1), ковелин(2) и на междинна фаза от редицата тенангит-тетраедрит(3) от находище „Планица“, Република Северна Македонија

Елементи	Анализ 1				Анализ 2				Анализ 3			
	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отв. при три формулни единици	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отв. при четири формулни единици	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отв. при 29 формулни единици
S	21.07	21.155	0.660	1.041	32.4	32.488	1.013	1.970	25.66	25.758	0.803	13.145
Mn	0.07	0.070	0.001	0.002	0.04	0.040	0.001	0.001	0.05	0.050	0.001	0.015
Fe	0.14	0.141	0.003	0.004	1.92	1.925	0.034	0.067	0.35	0.351	0.006	0.103
Cu	77.88	78.193	1.230	1.942	53.39	53.535	0.842	1.638	36.95	37.091	0.584	9.551
Zn	0.44	0.442	0.007	0.011	9.53	9.556	0.146	0.284	7.1	7.127	0.109	1.784
As					-	-	-	-	7.01	7.037	0.094	1.537
Ag	-	-	-	-	0.17	0.170	0.002	0.003	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	0.27	0.271	0.002	0.005	-	-	-	-
Sb					2.01	2.015	0.017	0.032	19.34	19.414	0.159	2.609
Hg					-	-	-	-	2.02	2.028	0.010	0.165
Pb					-	-	-	-	1.14	1.144	0.006	0.090
Bi					-	-	-	-	-	-	-	-
Сума	99.6	100	1.901	3	99.73	100	2.058	4	99.62	100	1.772	29

Реални кристалохимични формули:

Анализ 1 – $(Cu_{1.942}Mn_{0.002}Fe_{0.004}Zn_{0.011})_{1.95}S_{1.04}$

Анализ 2 – $Cu_{2.0251}S_{1.97}$

Анализ 3 – $(Cu_{9.551}Hg_{0.165}Mn_{0.015}Fe_{0.103}Zn_{1.784}Pb_{0.09})_{11.875}(Sb_{1.784}As_{1.537})_{4.1}$

Таблица 11

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на барит от находище „Планица“, Република Северна Македония

Елементи	Реален състав %	Сулфатна форма	Съдържание на минерали, %
S	15.52		
Mn	0.37		
Fe	0.35		
Cu	0.72		97.2
Zn	0.6		0.96
As	0.38		0.92
Sr	1.51	BaSO ₄	
Zr	1.4	SrSO ₄	
Ag	0	PbSO ₄	
Cd	0		
Sb	1.75		
Ba	75.88		
Pb	1.4		
Сума	99.88		99.08

Реална кристалнохимична формула:

Анализ 1 – $(Ba_{0.982}Sr_{0.009}Pb_{0.009})SO_4$

Таблица 12

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на колушит от находище „Планица“, Република Северна Македонија

Елементи	Анализ 1				Анализ 2			
	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отношения при осем формулни единици	Реален състав %	Към 100 %	Атомни кол.	Атомни отношения при осем формулни единици
Cu	47.42	47.35	0.7451	3.0785	47.47	46.5032	0.7318	3.0387
Fe	0.1	0.099	0.0018	0.0074	0.12	0.1175	0.0021	0.0087
As	10.046	10.03	0.1339	0.5532	11.46	11.2262	0.1498	0.6227
Sb	2.16	2.157	0.0177	0.0731	1.86	1.8221	0.015	0.0621
Sn	7.96	7.949	0.0669	0.2764	8.6	8.4245	0.071	0.2946
V	3.465	3.46	0.0679	0.2805	3.37	3.3012	0.0648	0.269
S	29	28.96	0.903	3.7308	29.2	28.6053	0.8921	3.7042
Сума	100.151	100.000	1.9363	8	102.08	100.000	1.9266	8

Реални кристалохимични формули:

Анализ 1 – $\text{Cu}_{3.0785}\text{As}_{0.5532}\text{Sb}_{0.0731}\text{Sn}_{0.2764}\text{V}_{0.2825}\text{S}_{3.7308}$

Анализ 2 – $\text{Cu}_{3.0387}\text{As}_{0.6227}\text{Sb}_{0.0621}\text{Sn}_{0.2946}\text{V}_{0.2690}\text{S}_{3.7042}$

Химичен състав на сфалерит от участък Пластица, рудно находище "Пластица", определен чрез лазерна аблация

№	Проба	Елементи (%)										Елементи (g/t)									
		Zn	Cu	Cd	Pb	S	Mn	Fe	Co	Ni	Ga	Ge	As	Se	Ag	In	Sn	Sb	Hg		
1	9:PNDD 046/9-1, Sph	61.54	0.18	0.68	0.20	*	27.52	861.82	<0.19707	<1.7231	1.13	1.33	974.37	12.70	169.51	4.12	0.50	325.35	11.97		
2	9:PNDD 046/9-1, Sph	61.54	0.35	0.62	0.20	*	24.30	592.61	<0.53713	<3.8078	3.27	<1.8584	868.98	<20.423	208.59	2.62	3.66	245.40	14.08		
3	9:PNDD 046/9-A, Sph	61.54	0.17	0.37	0.04	*	4.98	373.91	<0.29833	<1.398	22.09	4.68	538.02	14.64	106.95	42.18	13.94	269.26	19.46		
4	9:PNDD 046/9-A, Sph	61.54	0.10	0.62	0.02	*	1.71	184.39	<0.26909	<2.228	9.64	1.80	231.48	17.28	46.86	33.27	1.38	111.18	14.22		
5	9:PNDD 046/9-A, Sph	61.54	0.62	0.10	0.34	*	72.78	938.71	<0.28976	<1.7041	2.33	16.12	2240.81	15.60	584.33	26.35	11.64	49.36	32.04		
6	9:PNDD 046/9-A, Sph	61.54	0.06	0.06	0.05	*	7.60	336.73	<0.21482	<1.4069	<1.0293	<0.89833	106.03	17.93	367.15	0.05	<0.43126	109.81	8.49		
7	9:PNDD046/9-B, NP3, ph.1, Sph	59.19	0.20	0.60	0.09	30.85	11.15	657.02	<0.25101	<1.6645	10.15	1.75	985.57	10.47	169.05	62.57	1.44	668.40	18.62		
8	9:PNDD046/9-B, NP3, ph.1a, Sph	59.19	0.19	0.44	0.02	31.84	<1.0841	193.65	<0.2391	<2.1436	<1.0188	2.19	430.61	11.56	61.23	25.38	<0.45943	754.62	15.75		
9	9:PNDD046/9-B, Sph	65.00	0.03	0.39	0.01	32.45	<1.1568	190.11	<0.38442	<2.0301	3.05	<0.92423	146.76	16.57	38.77	24.14	0.79	83.67	15.85		
10	9:PNDD046/9-B, NP1, ph.6, Sph	59.19	0.79	1.08	0.38	31.38	6.75	214.97	<0.351	<2.3142	2.44	5.22	3842.54	13.20	508.90	11.36	<0.41185	1931.03	15.86		
11	9:PNDD 046/9-1A, Sph	61.54	0.13	0.31	0.44	29.38	80.91	3695.58	<0.28863	<1.8692	<0.98712	6.11	2190.08	13.00	185.69	0.05	0.44	878.95	19.22		
12	9:PNDD 046/9-1B, Sph	61.54	0.30	1.07	0.33	29.79	30.66	1035.05	<0.42564	<3.3279	<1.6815	1.78	1415.87	<13.8301	167.94	1.06	1.30	638.06	29.65		
13	9:PNDD 046/9-1C, Sph	61.54	0.02	0.19	0.00	28.27	<1.8534	<160.3803	<0.61007	<3.604	2.31	<1.9879	<13.5378	<17.1132	10.41	150.01	5.50	<5.3864	29.03		
14	5:PNDD 046/5, Sph	61.54	0.19	0.50	0.01	30.93	1.82	931.87	<0.25676	1.38	1.03	<0.78107	78.02	19.91	55.64	53.13	684.44	31.84	21.57		
15	PNDD 046/3-AA, Sph	61.54	1.02	0.19	0.06	*	<5.446	<506.112	<1.7065	<11.2876	<5.324	<3.9325	310.91	42.05	176.90	10.84	1648.13	141.34	40.05		
16	PNDD 046/3-AB, Sph	61.54	0.20	0.15	0.02	*	<6.136	<406.5867	<1.6579	<9.1412	<5.5817	<5.2228	258.87	<40.697	45.89	7.80	1356.61	54.07	50.52		

Забележка:

* - не е анализирано

Таблица 14

Химичен състав на колусит от участък Пластица, рудно находище „Пластица“, определен чрез лазерна аблация

№	Проба	Елементи (%)										Елементи (g/t)												
		V	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Mn	Co	Ni	Ga	Ge	Se	Mo	Ag	Cd	In	Te	Au	Hg	Tl	Bi
1	PNDD 046/3-AA, colusite	3.42	0.10	47.47	0.05	13.61	8.86	2.16	0.01	1.60	2.60	16.49	1.20	28.18	343.11	26.38	56.55	5.97	233.62	283.03	3.35	<0.61623	<0.12547	27.11
2	PNDD 046/3-AB, colusite	3.56	0.12	47.47	0.06	13.46	8.60	2.87	0.01	10.95	2.85	19.65	<1.297	64.68	300.63	41.99	105.11	7.69	230.56	1066.21	10.15	0.75	0.16	58.42
3	PNDD 046/3-AC, colusite	3.21	0.39	47.47	0.23	12.54	10.02	3.93	0.06	4.62	3.76	22.97	1.37	17.98	120.56	184.61	120.01	28.05	264.55	871.87	7.01	2.28	2.86	64.42

Таблица 15

Химичен състав на енаргит от участък Пластица, рудно находище „Пластица“, определен чрез лазерна аблация

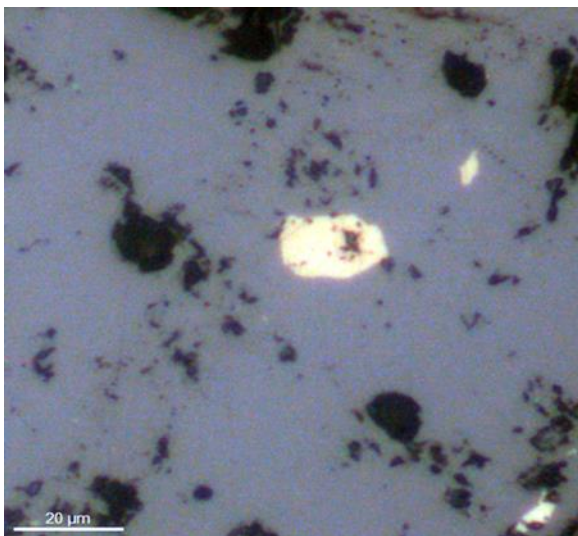
№	Броя на проба	Елементи (%)										Елементи (g/t)													
		S	Cu	As	Sb	V	Mn	Fe	Co	Ni	Ga	Ge	Se	Mo	Ag	Cd	In	Te	Ba	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
6SH1	5: PNDD 046/5A, Enarg	46.94	48.41	26.00	0.14	0.12	<0.59742	<0.77653	<82.7424	<0.22589	<1.2945	<0.96715	13.91	98.13	<0.90468	152.22	1.43	4.69	4446.51	1.59	6.05	2.36	<0.10505	0.46	0.97
6SH2	5: PNDD 046/5B, Enarg	52.46	48.41	28.93	0.22	1.12	1.38	<0.90024	126.32	<0.27578	<1.6757	<1.1959	17.23	207.86	<0.85483	77.17	2.39	7.17	167.07	10.60	4.11	12.16	0.42	9.92	1612.76
6SH3	5: PNDD 046/5C, Enarg	51.15	48.41	30.88	0.23	0.06	<0.90104	<0.99611	<95.3211	<0.28574	<1.7781	<1.4364	20.12	58.66	<0.97396	122.44	<2.123	7.41	2193.40	1.19	4.65	13.00	<0.081356	0.44	0.38
6SH4	5: PNDD 046/5D, Enarg	51.45	48.41	29.39	0.25	0.24	<0.81786	<0.92347	<78.9983	<0.26546	<1.5658	<1.0056	17.79	101.76	<0.87974	523.40	2.82	7.84	5649.51	2.20	47.38	15.15	0.10	0.91	15.11
6SH5	5: PNDD 046/5E, Enarg	49.91	48.41	28.00	0.26	0.56	<0.72639	<0.93752	<87.197	<0.21991	<1.7571	<0.8462	18.52	162.74	<1.0645	27.22	4.09	8.52	311.73	6.48	<0.11068	18.91	<0.076245	2.46	8.68
6SH6	5: PNDD 046/5F, Enarg	49.55	48.41	29.08	0.27	0.82	<0.8248	1.45	<93.0662	<0.29334	<1.9164	<1.783	18.39	26.17	<1.0712	40.75	20.16	8.81	123.19	6.87	0.36	1.47	0.32	6.59	5.03
6SH7	5: PNDD 046/5G, Enarg	49.00	48.41	27.75	0.04	0.08	<0.71438	<0.93821	<110.4244	<0.27576	<1.7789	<1.0534	16.19	51.29	<0.86922	21.53	2.31	1.55	47.24	0.52	0.14	3.20	<0.0774	0.15	0.13
6SH8	5: PNDD 046/5H, Enarg	49.49	48.41	28.19	0.22	0.20	<0.8139	<1.1713	<92.7929	<0.50633	<1.8376	<1.2571	19.70	64.36	<0.89031	75.35	11.94	7.12	42.08	1.82	0.49	17.79	0.18	2.53	4.52
7SH1	PNDD 046/3-AA, Enarg	*	48.41	27.60	0.21	0.49	<1.3016	1.72	701.19	<0.3648	2.83	<1.5858	16.25	158.75	<0.99329	42.84	5.24	7.01	409.36	8.38	<0.20419	6.69	<0.08937	1.37	43.13
7SH2	PNDD 046/3-AB, Enarg	*	48.41	28.18	0.35	1.33	<1.0585	205.85	<0.27763	<1.9957	<1.1234	15.96	95.42	<1.1344	180.95	14.71	11.96	55.84	13.86	12.99	1.72	0.56	186.51	1058.54	
7SH3	PNDD 046/3-AC, Enarg	*	48.41	29.42	0.30	0.57	<0.99556	<0.94511	<128.6856	<0.33054	<1.9545	<1.2418	18.25	115.27	<1.1292	39.82	5.31	9.30	153.02	5.23	<0.081192	15.31	<0.13496	0.30	38.52
7SH4	PNDD 046/3-AD, Enarg	*	48.41	29.77	0.31	0.10	<1.1463	1.14	<103.0987	<0.30846	<2.4481	<1.1341	23.96	55.18	<1.3876	201.99	8.41	10.26	2309.35	0.91	9.84	8.74	3.91	24.25	0.89
8SH1	46: PNDD 005/26, Enarg	47.15	48.41	27.97	0.04	0.15	<5.3964	<6.1878	23921.03	4.34	<11.1745	5.44	10.19	<0.51	24.59	29.47	11.09	1.35	364.27	53.63	2.43	<1.8607	1.89	1136.23	6.46

Забележка:
* - не е анализирано

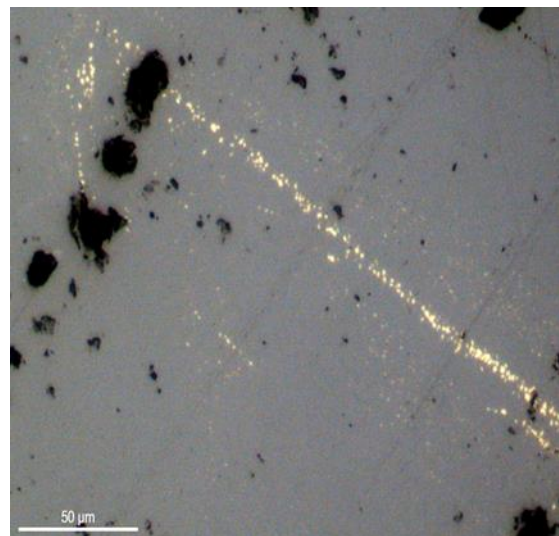
6.4. Форма на присъствие на златото в находище „Плавица“

6.4.1. Общи бележки

В техноложката проба от първичната (сулфидната) зона, златото се намира във фини микроскопични включения от минералите електрум, самородно сребро (с незначително съдържание на злато) и във вид на златно -сребърни и сребърни телуриди (силванит, петцит, хесит, калаверит и кренерит). Тези телуриди принадлежат към края на кварц-халкопирит-енаргитовата парагенеза. В оксидната зона се образува биминерална златно- сребърна парагенеза на електрум и самородно злато, което се явява под формата на микроскопски зърна заедно със самородна мед, куприт и малахит и под формата на мрежести жилки на желязо и манганови хидроксида (фигури 68 и 71 от том 2. Структурно-текстурен минераложки атлас).



Фигура 68. Тенантит (светло сиво) след сфалерит (сиво). Наблюдават се остатъци от светложълти минерални фази със съдържание на злато.



Фигура 71. Недиагностицирана златосъдържаща минерална фаза (вероятно злато - сребърен телурид) е по {111} на сфалерит (основна маса). Тъмни минерали- реликти от кварц.

Проучен е и минералният състав на две техноложки проби - една от сулфидната (първичната) зона и една от оксидната (хипергенната) зона.

Минералният състав на техноложката проба от оксидната зона е представен от 43 минерални вида и разновидности.

Според степента на разпространение те се разделят на 3 групи:

- **главни** (70-12%) - кварц, каолинит, алунит, серицит;
- **второстепенни** (11-5%) - пирит, гьотит, халкозин, хематит, борнит, ковелин, малахит, азурит, Cu-съдържащ пирит, монтморилонит;
- **редки** (<5%) - халкопирит, феро цинк-тенантит, феро-тенантит, феро-тетраедрит, тетраедрит, сидерит, енаргит, цинк-енаргит, фаматинит, колусит, джарлеит, дигенит, анилит, електрум, самородно злато - микрозърнесто и сорбционно сред железни

хидроксиди, самородно сребро, доломит, молибденит, галенит, сфалерит, англезит, диаспор, магхемит, магнетит.

В таблица 19 е даден минералния състав на техноложките проби, взети от първичната и оксидната зона.

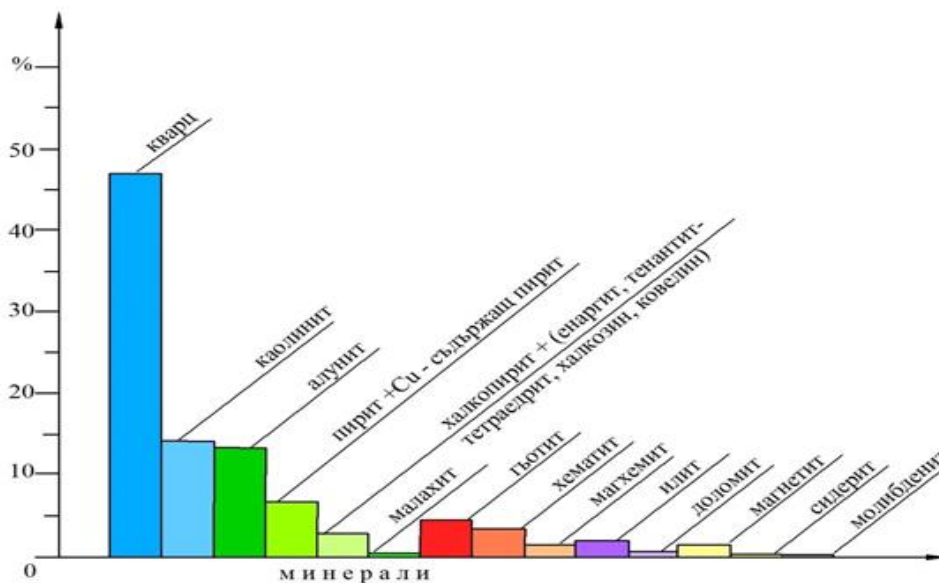
Таблица 19

Минерален състав на техноложки проби от находище „Пластица“, Република Северна Македония (проба от Cu-сулфидни руди за флотационно изследване и проба от оксидни руди за хидрометалургична екстракция на Au)

Проба от	Минерали		
	Главни	Второстепенни	Редки
I. Оксидна (хипергенна) рудна зона	кварц каолинит алунит серицит	пирит гьотит халкозин малахит азурит хематит борнит ковелин Cu- пирит монтморилонит	халкопирит Fe-тенантит Fe-тетраедрит Zn-тенантит Тетраедрит, сидерит, енаргит Zn-енаргит, лузонит, фаматинит колусит*, електрум, самородно Ag хесит*, силванит*, петцит* калаверит*, нагиагит? Галенит, сфалерит, диаспор Магхемит, англезит, магнетит
II. Сулфидна (първична) рудна зона	енаргит Zn-енаргит халкозин ковелин халкопирит борнит пирит кварц	тенантит Fe-тенантит тетраедрит Ag-тетраедрит Fe-Zn-тенантит Zn-енаргит барит	Джарлеит*, Дигенит*, Анилит* самородно Ag, електрум молибденит, хесит* силванит*, калаверит* лузонит, галенит, сфалерит диаспор, колусит* сидерит зуниит*

Забележка:

1. Флотационното изследване на техноложката проба от първичната сулфидна рудна зона е направено в Ядрения институт, Белград - Р. Сърбия, а изследванието за хидрометалургична екстракция на Au на техноложка проба от оксидната рудна зона - от фирма Йонтех 2000 АД, София.
2. Минералите със знак „*“ са допълнени в таблицата като резултат на новите ни изследвания за минералния състав на оксидната и сулфидна рудна зона.



Фигура 51. Минерален състав на техноложка проба от оксидна зона - находище „Пластица“, Република Северна Македонија

6.4.2. Описание на минералните форми на злато (самородно злато, електриум, сребро и злато-сребърни и златни телуриди)

В таблици 20, 21, 22 и 23 са дадени резултатите от количествени микросондови анализи на калаверит, пецит, силванит, хесит, самородно сребро и електриум.

Калаверит

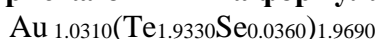
Той се среща сред реликтови сулфидно-сулфосолни минерали в зоната на оксидация и в кварц сулфидни жилки (енергит, пирит, халкопиритови жилки във върховата част на сулфидната зона). В отразена светлина се характеризира с галенито подобен цвят. На фона на него той е със слаб сивкав оттенък и слабо двуотражение. Диагностициран е чрез микросондов рентгенов анализ и оптически под микроскоп в отразена светлина (таблица 20).

Таблица 20

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на калаверит от находище „Пластица“, Република Северна Македонија

Елементи	Факт. анализ %	Към 100 %	Атомни количества	Атомни отношения при 3 формулни единици
Au	44.6	44.8608	0.2277	1.0310
Te	54.2	54.5156	0.4272	1.9330
Se	0.62	0.6236	0.0079	0.0360
Сума	99.42	100	0.6628	3

Реална кристалохимична формула:



Петцит

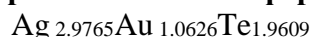
Отнася се към редките минерали в находището, но често се среща като релики сред медно-сулфидни-сулфосолните агрегати от зоната на оксидация и като жилки и впръследи сред първичните сулфиди и сулфосоли във върховите части на сулфидната зона. Диагностициран е чрез микросондови рентгенов анализ и оптички под микроскоп в отразена светлина (табела 21).

Таблица 21

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на петцит от находище „Пластица“, Република Северна Македония

Елементи	Факт. анализ %	Към 100 %	Атомни количества	Атомни отношения при 6 формулни единици
Au	26.2	26.812	0.1361	1.0626
Ag	40.2	41.133	0.3813	2.9765
Te	31.32	32.055	0.2512	1.9609
Сума	97.72	100	0.7686	6

Реална кристалохимична формула:



Силванит

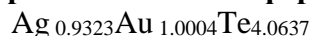
Асоциира тясно с петцит и хесит. Той се характеризира с високо отражение – по-високо от това на галенита и ясно изразена анизотропност. На цвят в отразена светлина е бял – по-светъл от галенита и от останалите телуриди. Характеризира се с по-ниска твърдост от тази на галенита. Диагностициран е чрез микросондови рентгенов анализ и оптички под микроскоп в отразена светлина (таблица 22).

Таблица 22

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на силванит от находище „Пластица“, Република Северна Македония

Елементи	Факт. анализ %	Към 100 %	Атомни количества	Атомни отношения при 6 формулни единици
Au	23.32	24.2237	0.1229	1.004
Ag	11.85	12.311	0.1141	0.9323
Te	61.1	63.4657	0.4973	4.0637
Сума	96.27	100	0.7343	6

Реална кристалохимична формула:



Хесит

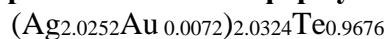
Идва в асоциация с останалите телуриди на златото и среброто. В отразена светлина е значително по-бял от галенита с жълтеникав оттенък и образува микроскопични венечни структури около калаверит и силванит. Доказан е само по микросондов път. (таблица 23).

Таблица 23

Микросондов (рентгеномикроспектрален) анализ на хесит от находище „Плавица“, Република Северна Македония

Елементи	Факт. анализ %	Към 100 %	Атомни количества	Атомни отношения при 3 формулни единици
Ag	61.2	63.6174	0.5898	2.0252
Au	0.4	0.4158	0.0021	0.0072
Te	34.6	35.9668	0.2818	0.9676
Сума	96.2	100	0.8737	3

Реална кристалохимична формула:



Самородно сребро

Отнася се към редките минерали в находището. Както и телуридите се среща често сред железните хидрооксиди в зоната на оксидация, или образува микроскопични изометрични и мрежовидни включения сред сулфидни минерали от първичната зона. На цвят се характеризира с бяло жълтеникав цвят и е със значително по-високо отражение от това на галенита. На отделни зърна са направени микросондови анализи, които показват, че самородното сребро се характеризира с Au – 10-12% и Ag-90-88%. По този състав анализираният сребро от Плавица – участък Маричански рид се намира под долната граница на електрума. Поради това го означаваме като самородно сребро.

Електрум

Среща се сред лимонитизираните железоксидни туфобрекчи и сред лимонитните гнезда на кавернозните кварцити от върховата част на оксидната зона, а така също образува микроскопични включения или линейно ориентирани, броеницеподобни микроагрегати сред тенантит – тетраедрити от първичната сулфидна рудна зона. Направените микросондови анализи на три зърна включени сред пиритни и колуситови минерални матрици показва следния състав Au-74%, Ag-23%, , Cu- 2%, Sn-0.60% Fe – 0.10%. Характеризира се с високо отражение и много ниска твърдост на фона на останалите минерали. В таблица 19 са анализирани редица проби от зоната на оксидация, по които се вижда че съдържанието на Au достига до 4,56g/t (Мънков, Златков 2014г.)

6.4.3. Златоносност на сулфидната (първичната) рудна зона и химизъм на някои сулфидни и сулфосолни минерали

Тук са претставени изследванията върху златоносния характер на земените техноложки проби, взети от първичната и хипергенна руда. Пробата от първичната сулфидна руда е анализирана за злато и мед (таблица 25) - съдържанията на Cu - 0,31%, а на Au - 0,27 gr/t. Резултатите от анализите на тези отпадни продукти показват че те съдържат мед и злато съответно - 0,193% и 0,160 gr/t. От това следва, че от сулфидната руда не може да се получат медни концентрати. Причината за това е, че основното количество на медта е свързана изоморфно в кристалната решетката на пирита. (Таблица 25).

Таблица 25

Количествен анализ Au- сулфидна проба, взета за лабораторни-технологички изследвания (1) и на отпадък от тези изследвания (2) - находище „Пластица“, Република Северна Македония

№	Номер на проба	Cu, %	Au, g/t	Елементи, g/t							
				Ag	As	Cd	Co	Ni	Pb	Sb	Zn
1	Проба 1- руда	0,31	0,27	3,4							
2	Отпадък *от проба 1	0,193	0,16	1,8	160,0	4,8	18,4	9,0	877,2	<10	104,0

Забележка:

*- Отпадъкът е получен от флотацията на рудната проба в Ядрения Институт – Белград, Р.Сърбия

6.4.4. Концентрация на злато в някои специфични минерални агрегати и форми на присъствие

Отлагането на злато се извършва предпочитателно в някои минерални агрегати от зоната на оксидация. За да се определи съдържанието на злато и неговата привързаност му към минерални агрегати са изследвани количествено следните видове проби:

- главна проба от руда;
- фракции от главната рудна проба;
- макроскопски различни минерални агрегати сред железни хидрооксиди и реликти от първичните сулфидни минерални агрегати (реликти от сложни пиритни агрегати, кристален и коломорфен пирит).

Използвани са също така микроскопски анализи в отразена светлина на реликти от главните сулфидни и сулфосолни минерали за идентифициране на формите на злато в тях.

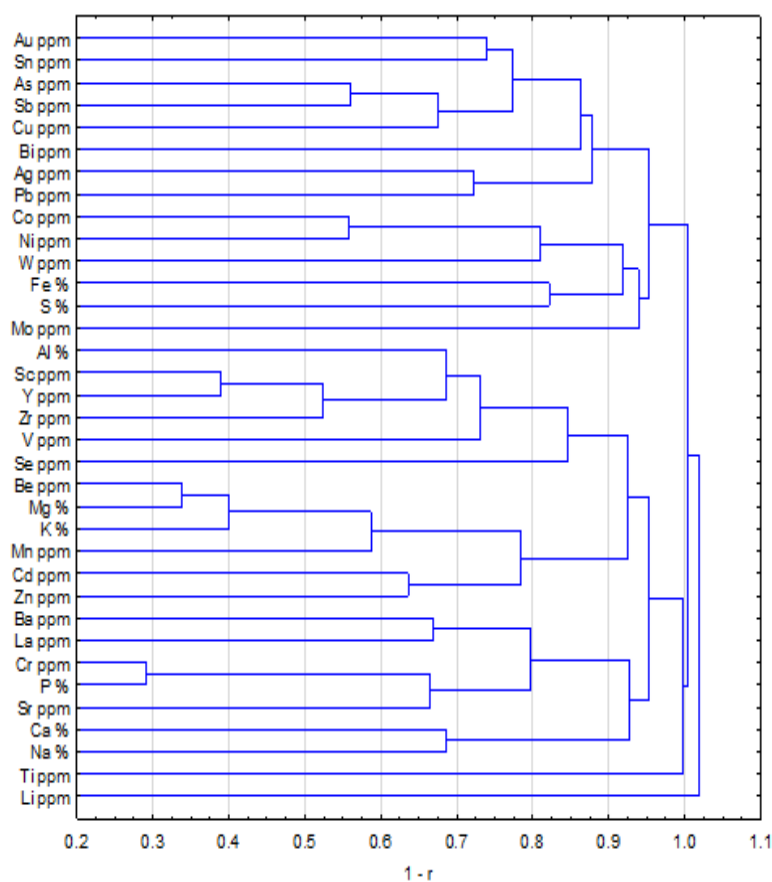
В зоната на оксидация златото е привързано към железно-оксидния тип минерални агрегати, изградени от гьотит, хематит и малко кварц. Съдържанието на злато в тях достига до 4,56 gr/t, а в агрегатите изградени основно от кварц и железни хидрооксиди варира от 1,45 до 2,5 gr/t. Средното съдържание на злато в главната оксидна проба е около 2 gr/t. Анализираният отпадък от главната проба след излужването съдържа около 0,54 g/t злато, което означава, че при хидрометалургичната екстракция не се получава задоволително извличане на златото. Това е вероятно свързано с

пречештата роля на алунига, каолинита и Zn-съдържащите реликтови от тенантит-тетраедритови и Zn-енаргитови зърна. Част от златото се явява и като финнодиспергирано в пиритни агрегати. След промиването на пробата на отпадните продукти са анализирани и са получени съдържания на Cu - 0,193% и Au- 0,160 gr / t. Съдържанията на мед и злато в изходния пирит са Cu - 0,31%, а на Au - 0,27 gr/t.

7. Статистическа обработка на геохимични и минераложки данни от находище Пластица

По математико-статистически метод е изследвано разпределението на пакет от 48 броя химични елементи в 93 316 проби, взети от автора по време на проучването на находището. Чрез корелационен и клъстерен анализ са показани различни зависимости между отделните елементи и са изведени геохимични асоциации (Cr, P, Sr), (Be, Mg, K, Mn), (Sc, Y, Zr, Al, V), (Ni, Co, W), (As, Sb, Cu, Au, Sn) (Ca, Na), (Ag, Pb) (таблица 30 и фигури 52 и 55). Освен това са обработени и резултатите от химизма на някои основни сулфидни и сулфосолни минерали като енаргит, тенантит-тетраедрит, сфалерит, колусит, галенит и други.

Изведени са зависимости между отделните двойки елементи в минералите.



Фигура 52. Резултати от клъстерния анализ. Находище „Пластица“, Република Северна Македонија

Корелационна матрица - находище „Главица“, Република Северна Македонија

	Au	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Ti	V	W	Y	Zn	Zr			
Au	1																																					
Ag	0.14	1																																				
Al	-0.19	-0.08	1																																			
As	0.42	0.18	-0.15	1																																		
Ba	0.02	0.01	0.13	0.04	1																																	
Be	-0.18	-0.06	0.25	-0.09	0.3	1																																
Bi	0.1	0.15	-0.01	0.16	0.02	0.03	1																															
Ca	-0.09	-0.07	0.17	-0.07	0.15	0.27	-0.03	1																														
Cd	0.02	0.04	0.02	0.06	-0.01	0.1	0.05	-0.02	1																													
Co	-0.07	-0.01	0.09	-0.05	-0.15	0.17	0.02	0.08	0.07	1																												
Cr	0.06	0.03	-0.08	0.1	0.25	0.37	0.05	0.06	0.03	0.05	1																											
Cu	0.15	0.15	0	0.36	-0.1	-0.03	0.16	-0.09	0.09	0.13	0.02	1																										
Fe	0.17	0.08	-0.04	0.21	-0.07	-0.07	0.11	-0.04	0.02	0.21	0.13	0.17	1																									
K	-0.23	-0.08	0.35	-0.16	0.14	0.63	0.02	0.15	0.09	0.15	0.02	-0.07	-0.15	1																								
La	0.03	-0.03	0.23	0.02	0.33	0.16	-0.01	0.13	0	-0.14	0.16	-0.07	-0.06	0.06	1																							
Li	0.01	-0.03	0.07	-0.01	0.05	-0.16	-0.03	0.08	-0.03	0.02	0.03	0.06	0.02	-0.43	0	1																						
Mg	-0.18	-0.07	0.32	-0.12	0.21	0.66	0	0.64	0.05	0.18	0.13	-0.09	-0.04	0.57	0.14	-0.12	1																					
Mn	-0.11	-0.04	0.15	-0.08	0.18	0.46	0	0.25	0.07	0.13	0.08	-0.06	0.1	0.37	0.16	-0.05	0.46	1																				
Mo	0.07	0.06	-0.04	0.05	-0.04	0.02	0.01	-0.02	0.04	0.18	-0.02	0.15	0.06	0	-0.04	-0.04	-0.01	-0.01	1																			
Na	-0.02	-0.05	0.03	-0.05	0.1	0.06	-0.04	0.31	-0.04	-0.02	0.11	-0.05	-0.1	0.11	0.08	-0.07	0.2	0.01	-0.03	1																		
Ni	-0.02	0	0.02	0	0.04	0.22	0.02	0.06	0.05	0.44	0.33	0.06	0.08	0.08	0.01	0.02	0.14	0.1	0.01	0.05	1																	
P	0.02	0.01	0	0.06	0.3	0.36	0.04	0.09	0.06	0	0.71	-0.02	0.07	0.05	0.27	0.03	0.15	0.11	-0.02	0.11	0.23	1																
Pb	0.11	0.28	-0.02	0.16	0.06	0.05	0.1	-0.12	0.18	0	0.09	0.11	0.05	0.04	0.04	-0.07	-0.03	0	0.06	-0.09	0.01	0.15	1															
S	-0.09	0.01	0.07	-0.05	-0.54	-0.17	0.01	-0.21	0.05	0.3	-0.15	0.19	0.18	0.04	-0.35	-0.07	-0.15	-0.16	0.06	-0.02	0.02	-0.19	0.02	1														
Sb	0.21	0.21	-0.06	0.44	0.04	-0.05	0.25	-0.04	0.12	0.03	0.03	0.29	0.12	-0.06	-0.04	-0.02	-0.06	-0.05	0.02	-0.04	0	0.03	0.15	0.02	1													
Sc	-0.15	-0.04	0.54	-0.06	0.24	0.51	0.06	0.31	0.07	0.2	0.27	-0.06	0.06	0.46	0.18	-0.13	0.54	0.27	-0.05	0.02	0.17	0.26	0.03	-0.08	-0.03	1												
Se	0.05	0.01	0.26	0.06	0.13	-0.01	0.04	0.06	0.02	0.02	-0.05	-0.01	0.15	0	0.16	-0.03	0.07	0.08	-0.02	-0.07	0.02	0.03	0.03	-0.08	0.04	0.19	1											
Sn	0.26	0.07	-0.07	0.34	0	-0.05	0.08	-0.05	0.01	0.1	0.07	0.13	0.1	-0.06	-0.02	0	-0.07	-0.08	0	-0.06	0.29	0.03	0.06	-0.01	0.29	0.03	0.05	1										
Sr	0.22	0.08	-0.07	0.18	0.09	-0.35	0.02	-0.14	-0.06	-0.18	0.28	0.02	0.15	-0.44	0.23	0.11	-0.35	-0.27	-0.03	0.09	0.01	0.38	0.11	-0.1	0.08	-0.17	0.07	0.08	1									
Ti	0.01	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	-0.01	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0	0	-0.01	0	0.01	0	0	0	1								
V	-0.14	-0.09	0.27	-0.08	0.04	0.16	0.02	0.13	0.01	0.18	0.04	-0.06	0.15	0.3	-0.07	0	0.24	0.06	-0.09	0.01	0.05	0.02	-0.04	0.09	-0.05	0.57	0.1	0.03	-0.17	0.01	1							
W	0.05	0.03	-0.03	0.06	0	0.03	0.06	-0.02	0.03	0.16	0.02	0.09	0.03	0.04	0.03	-0.03	0	0	0.03	-0.02	0.21	0.01	0.06	-0.01	0.09	0	0.04	0.14	-0.01	0	-0.02	1						
Y	-0.1	-0.03	0.36	-0.04	0.28	0.48	0.06	0.29	0.07	0.12	0.2	-0.03	-0.03	0.36	0.28	-0.11	0.44	0.26	-0.01	0.02	0.13	0.22	0.04	-0.13	0	0.62	0.19	0.02	-0.15	0	0.21	-0.02	1					
Zn	-0.02	0.06	0.06	0.05	0.02	0.35	0.05	0	0.36	0.19	0.04	0.12	0.04	0.31	0.02	-0.11	0.24	0.41	0.16	-0.07	0.09	0.08	0.31	0.08	0.09	0.14	0.02	-0.03	-0.23	0	0	0.04	0.19	1				
Zr	-0.01	0.01	0.19	0.03	0.35	0.33	0.04	0.14	0.02	0.04	0.4	-0.06	0.03	0.1	0.27	-0.03	0.26	0.08	-0.04	0.06	0.15	0.38	0.04	-0.16	0	0.46	0.17	0.04	0.09	0.01	0.16	-0.02	0.49	0.06	1			

	Fe	Zn	As	Cd	Sb	Mn	Co	Ni	Ga	Ge	Se	Ag	In	Sn	Te	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Fe	1.00																			
Zn	-0.86	1.00																		
As	0.87	-0.71	1.00																	
Cd	-0.88	0.71	-0.88	1.00																
Sb	-0.88	0.67	-0.98	0.90	1.00															
Mn	0.23	-0.13	0.27	-0.26	-0.30	1.00														
Co	-0.51	0.39	-0.67	0.61	0.70	-0.20	1.00													
Ni	-0.43	0.31	-0.59	0.53	0.60	-0.06	0.94	1.00												
Ga	-0.48	0.38	-0.68	0.58	0.68	-0.20	0.98	0.93	1.00											
Ge	0.91	-0.73	0.95	-0.86	-0.92	0.26	-0.57	-0.49	-0.58	1.00										
Se	0.78	-0.58	0.74	-0.61	-0.74	0.23	-0.31	-0.21	-0.30	0.82	1.00									
Ag	0.80	-0.57	0.75	-0.63	-0.76	0.23	-0.56	-0.44	-0.54	0.76	0.68	1.00								
In	-0.74	0.61	-0.85	0.75	0.84	-0.30	0.65	0.58	0.69	-0.86	-0.62	-0.55	1.00							
Sn	0.53	-0.47	0.50	-0.38	-0.44	-0.12	-0.17	-0.11	-0.24	0.66	0.59	0.52	-0.50	1.00						
Te	0.38	-0.22	0.44	-0.21	-0.44	0.24	-0.18	-0.09	-0.25	0.49	0.65	0.52	-0.40	0.68	1.00					
Au	0.08	0.03	0.03	0.18	0.00	0.00	0.15	0.21	0.12	0.21	0.48	0.09	-0.17	0.46	0.38	1.00				
Hg	-0.63	0.49	-0.65	0.83	0.68	-0.19	0.26	0.21	0.28	-0.63	-0.53	-0.29	0.54	-0.29	-0.28	0.17	1.00			
Tl	0.36	-0.25	0.33	-0.26	-0.30	0.25	-0.14	-0.10	-0.16	0.51	0.62	0.25	-0.38	0.51	0.33	0.78	-0.18	1.00		
Pb	0.07	-0.04	-0.12	0.25	0.16	-0.19	0.13	0.15	0.10	0.05	0.11	0.14	-0.09	0.34	0.11	0.62	0.41	0.21	1.00	
Bi	0.48	-0.33	0.35	-0.40	-0.37	-0.20	-0.26	-0.27	-0.17	0.48	0.59	0.41	-0.26	0.21	-0.05	0.25	-0.18	0.43	0.10	1.00

Фигура 55. Корелационна матрица за химическия състав на тенангит-тетраедрит, находище Плавица, Република Северна Македонија

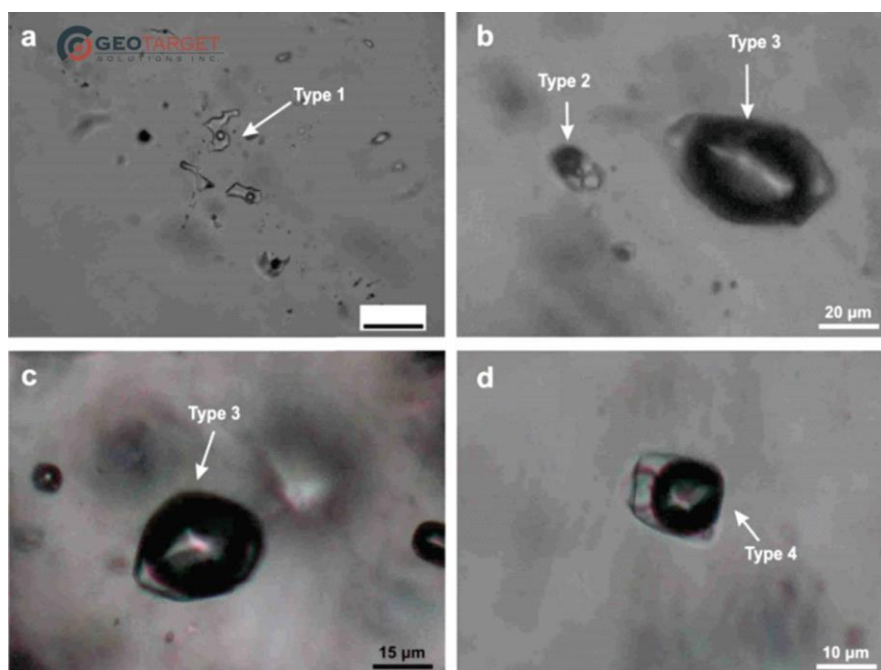
8. Генезис на находището Плавица

За разрешаване на въпроси във връзка с генезиса на сулфидната минерализация в находище „Плавица“ са разгледани температурните условия на рудоносните разтвори, химизма на газово-течните включения в проби от кварц от двата участъка-състав и соленостност, направени са редица изотопни анализи по методите: уран-олово, калай-аргон, аргон-аргон, и са изучени стабилните изотопи на кислорода в кварц и на сярата в главните минерали пирит и енаргит. (фигури 61 и 62).

На фигури 61 и 62 са дадени примери за течни включения в кварца от високосулфидно (HS) епитермално рудно находище Плавица и температурите на хомогенизиране на течните включения в него.

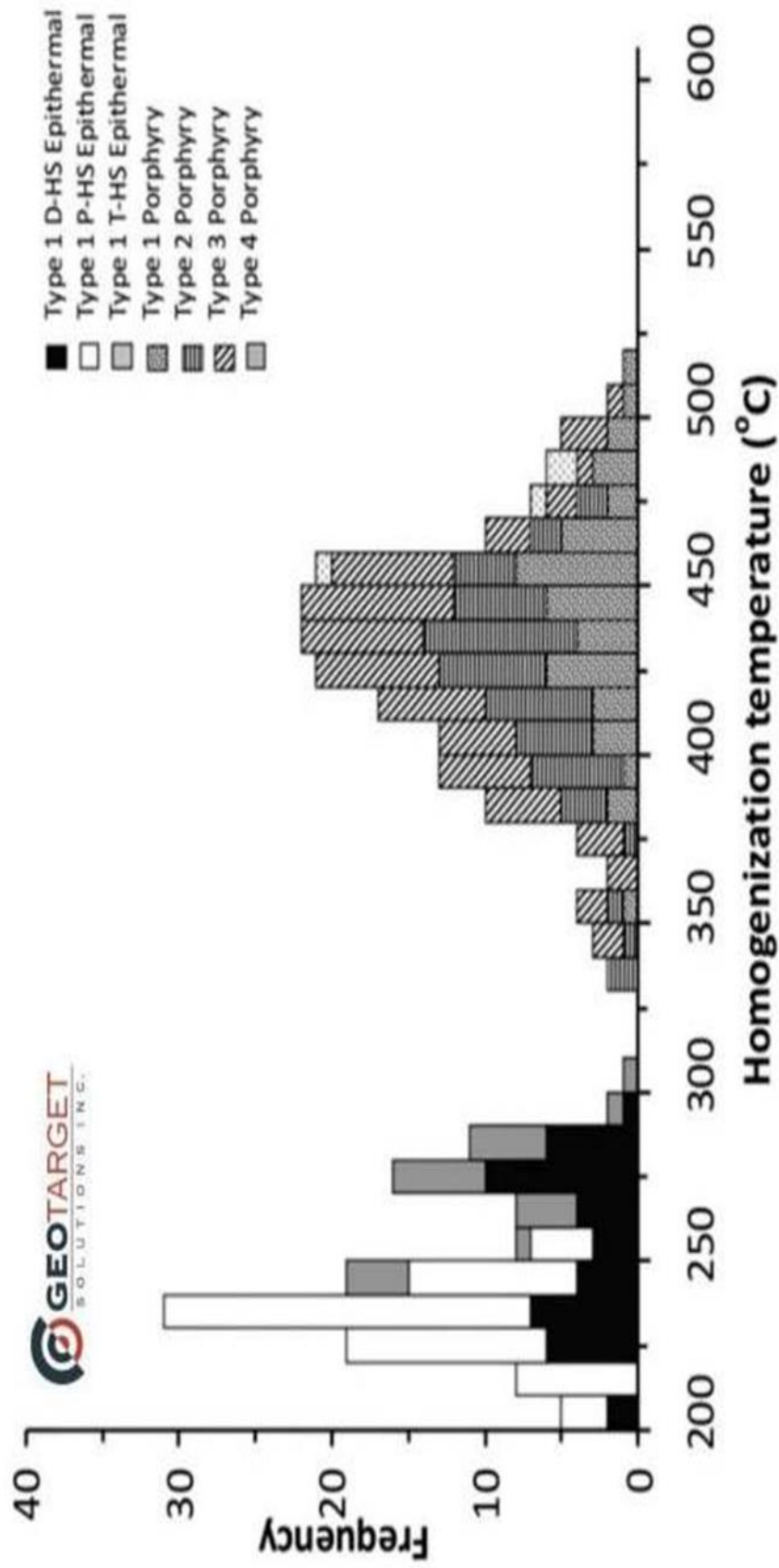
Тези анализи са извършени с участието на няколко чуждестранни специалисти от Канада, Унгария и България в специфични лаборатории.

В резултат на тези анализи се доказва, че минерализацията в находище "Плавица" пресича горно олигоценските скали и е на възраст 25 - 28 млн. години.



Фигура 61. Течни включения в кварц от виско сулфидното(HS) епитермално рудно находище Плавица

- а. Тип 1 течни включения от виско сулфидната епитермална зона (HS). (проба PLV 3590);
- б. съвместно съществуващи типове 2 и 3 флуидни включения в минерализацията. (проба PLV 3581).
- в. Тип 3 течни включения ((проба PLV 3581), и
- г. редок тип 4 течни включения ((проба PLV 3581).



Фигура 62. Температури на хомогенизация на течни включения от високо сулфидно (HS) епитермален тип минерализация

T-HS Епитермална: изследвана HS епитермална минерализация;

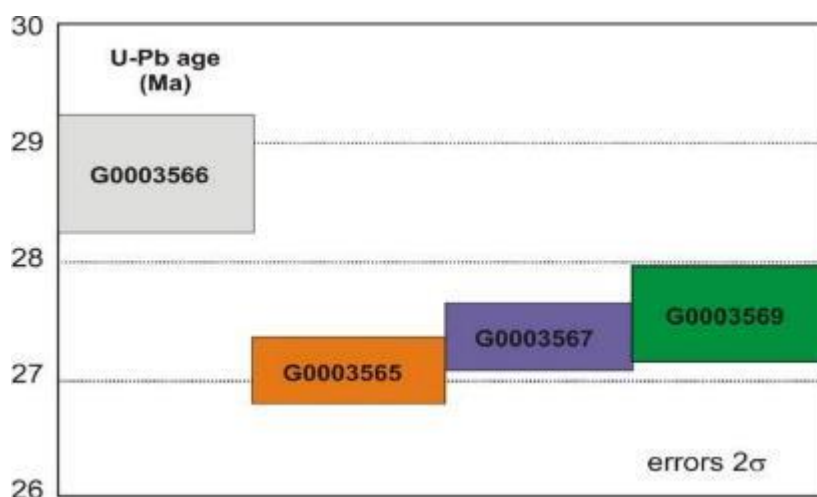
P-HS Епитермална: (близка до епитермална минерализация);

D-HS Епитермална: високо сулфидна (HS) минерализация.

Направени са минерално термометрични изследвания в кварцови проби, взети от по-високите части на находището. Температурите на хомогенизация на газово-течните включения са между 220°C и 280 °C, а в отложените барити върху тенантит-тетраедрити се наблюдават само течни включения, което означава, че главното минералоотлагане е извършено в значителен интервал от 280 °C до 100 °C.

Продуктите на тези разтвори по вертикала са отделени в две минералоготемпературни зони: първата зона обхваща горните части на находището, а втората се намира под първата и заема коренните части на жилната кварц-сулфидна златосребърна минерализация. В тази минерално-температурна зона е отбелязано наличието на специфична кварц-турмалинова минерална парагенеза, която е характерна за редица проявления в Кратово-Злетовската рудна зона, започвайки от Петрошница в северозападната до централната част в района Кратово-Злетово на тази област. В същото време в хидротермално променените скали се откриват жили и гнезда на алунитни и диаспор-зуниитни агрегати.

Чрез уран-оловния метод са анализирани циркони, сепарирани от скални проби с абсолютна възраст от $28,74 \pm 0,71$ до $27,08 \pm 0,38$ млн. год, т.е. горно олигоценска възраст (фигура 64 и таблица 31).



Фигура 64. . U – Pb конкордантни диаграми от анализи на единични цирконови зърна от проби от находище Пластица: А. 3565, В. 3566, С. 3567, D. 3569 и стандарди: Е. Плешовице и F.Темора 2

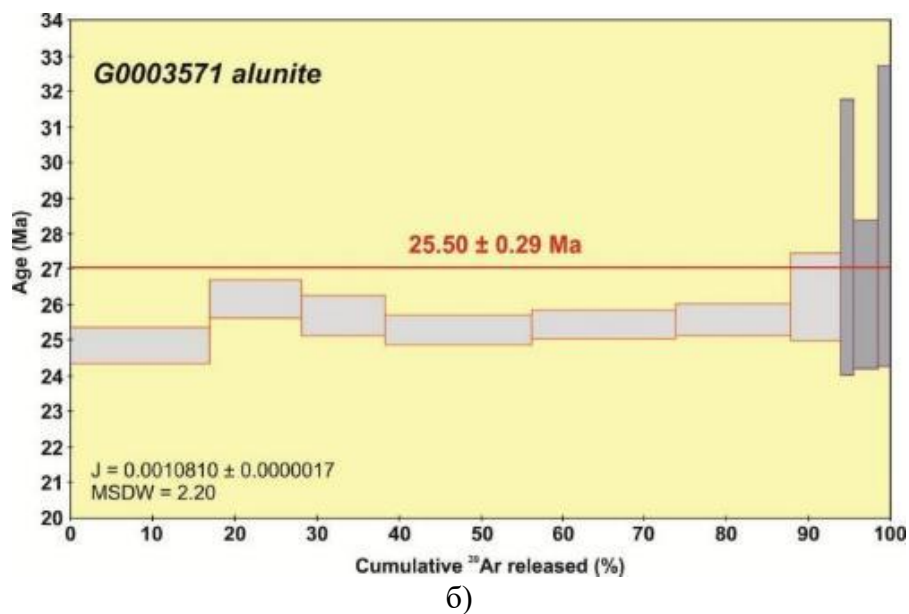
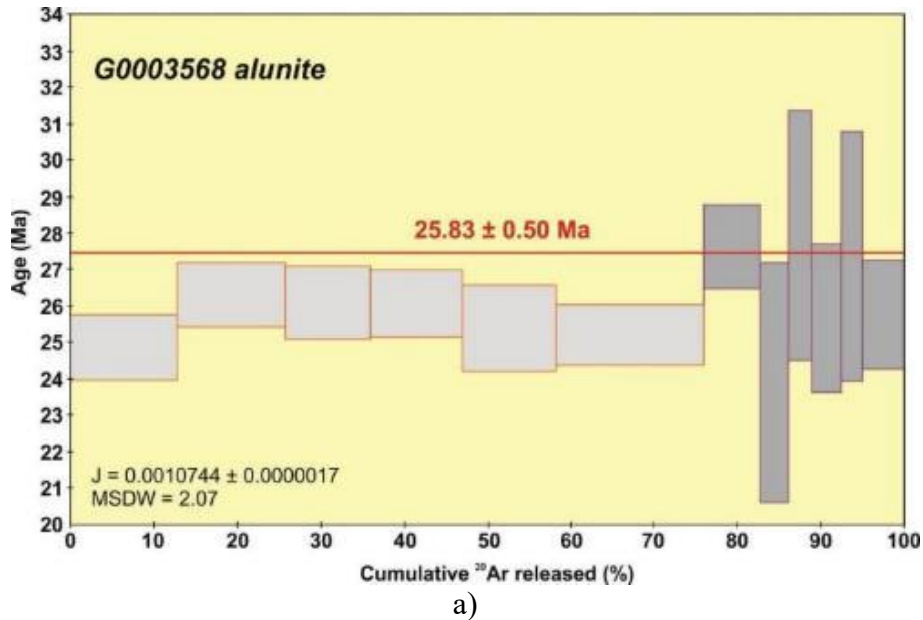
Таблица 31

Уран-оловна възраст на скали от находище „Пластица“, Злетовско рудно поле, Република Северна Македония

Проба	U-Pb старост (Мил. год.)	2s грешка
G0003565	27,08	0,38
G0003566	28,74	0,71
G0003567	27,36	0,40

По калиево-аргонов метод също се определя горно олигоценска възраст за скалите от Кратово-Злетовска област около 28 млн.години. (Zoltan Pecskey).

По аргон-аргон метод са анализирани два образца от алунит и е получена възраст $25,83 \pm 0,50$ мил.години. Тези възрасти са много близки до възрастите, получени по калиево-аргонов метод за серицит и алунит ~ 28 млн.год, а също така са близки до възрастта на вместващите скали - 29 млн.години. (Фигура 65).



Фигура 65. а и б. Кумулативни плато- възрасти $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ за проби от алунит, находища „Плавица“, участък Плавица, Злетовско рудно поле Република Северна Македония

- Стабилни изотопи

Резултатите от анализите на стабилните изотопи на кислород (за кварц) и на сяра (за някои сулфидни минерали) от находище Плавица са показани в таблица 32 и

фигура 66. Стабилните изотопи на сярата в главните минерали пирит и енергит и 16 проби от импрегнационата пирит-енергитна минерализация в туфи са показани на фигура 67.

Таблица 32

Изотопен състав на кислород в кварца от находище „Плавица“, участък Плавица, Злетовско рудно поле (по Геотаргет)

Проба номер	Маса (mg)	Yield % ($\mu\text{mol}/\text{mg}$)	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW (‰)	Температура на хомогенизация (°C)	α (qtzH ₂ O)	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW fluid (‰)
G0003578	1.48	69	14.6			
G0003579	2.1	94	12.1			
G0003580	1.64	57	12.7			
G0003581	1.96	88	13.8	272	1.00845	5.27 (п. ф.)
G0003584	1.96	80	12.8			
G0003586	1.75	85	12.5	255	1.00918	3.24 (п. ф.)
G0003587	1.39	79	13.5			
G0003589	1.99	68	14.5			
G0003590	1.83	86	17.7	230	1.01040	7.26 (с. ф.)
G0003591	1.79	78	17.9	234	1.01020	7.62 (с. ф.)
G0003592	1.42	77	16.7			
<i>Ls-1 Qtz std.</i>	1.58	86	18.2			
<i>Ls-1 Qtz std.</i>	2.22	98	18.1			
<i>Ls-1 Qtz std.</i>	1.32	87	18.1			

Забележка:

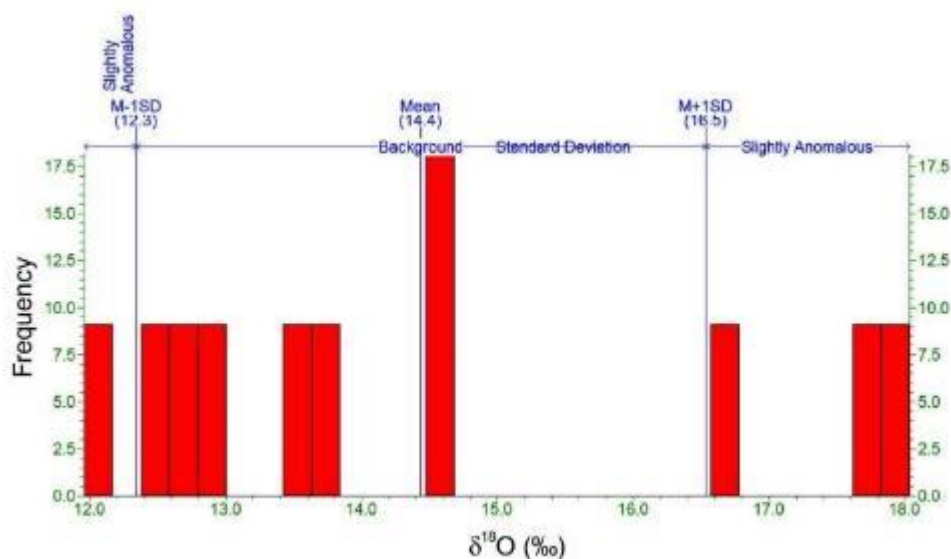
(п.ф.) – първичен флуид

(с.ф.) – вторичен флуид

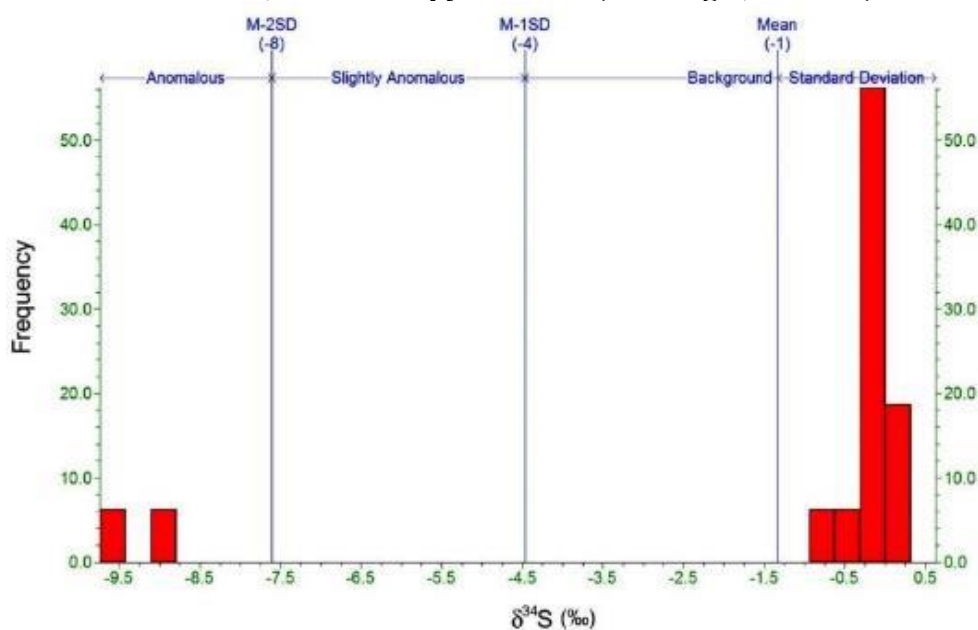
Приета стойност за *Ls-1* кварцът е 18.1 ‰ (калибрирано в однос отношение на *NBS-28 Qtz* с 9.64 ‰); Средна аналитичка грешка е $\pm 0.1\%$

Получените резултати за сярата показват малки вариации на $\delta^{34}\text{S}$ – от -0,8 до +0,3 ‰ CDT. Повечето от резултатите са много близки до 0‰ с изключение на един анализ на енергит при които са получени стойности (-9,6 до -9,1 ‰ CDT).

Такива стойности са типични за епитермалните находища на благородни метали, свързани със вулканити. Източникът на сярата е магмен – земекорен и е различен от находищата, отделени от мантийни магми. (Фигура 67).



Фигура 66. Разпределение на стойностите на $\delta^{18}\text{O}$ на кварца от находище Пластица,Злетовско рудно поле (Geotarget, Канада)



Фигура 67. Разпределение на стойностите на $\delta^{34}\text{S}$ в пирити, енергити и туфи от находище Пластица,Злетовското рудно поле

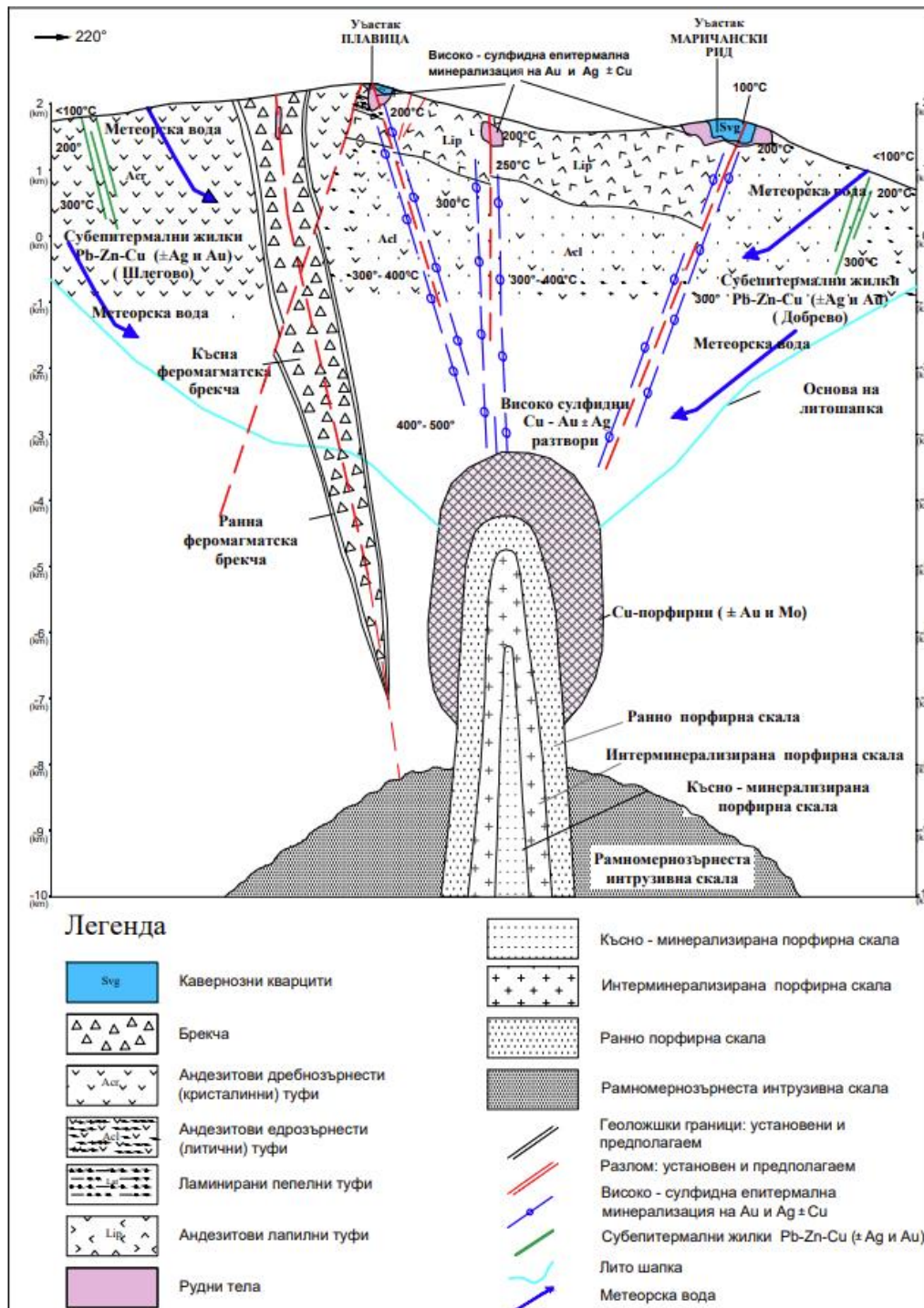
Въз основа на горепосочените данни изготвихме следния геолого-генетичен модел.

На фигура 68 е показан геоложко - генетски модел на района на Пластица, Злетовско рудно поле.

На фигурата са показани местата со локализация и на субепитермалните жилни Pb-Zn находища и появи -сноп Добрево и сноп Шлегово, както и местата на претполагаеми медно порфирни минерализации (\pm Au и Mo) а така също и основните магмени импулси, чиито продукти са претставени от ранопорфирни, интермедиерни и късни порфирни скали. По вертикала на моделот са показани и обобщените (интегралните)

температурни граници на вертикалните минерални колони на частите от находището Пластица и субепитермалните Pb-Zn жили в показаните погоре снопове Добрево и Шлегово.

Представеният модел показва че най-ранните минерализации с медно порфирните, след това нагоре и настрана следват субепитермалните Pb-Zn жили (снопови Добрево и Шлегово) и на края най-високо с високосулфидните епитермални минерализации на Au и Ag со \pm Cu (основните участъци на Пластица).



Фигура 68. Геолого - генетичен модел на района на находище Пластица, Златовско рудно поле

9. Заключение

Въз основа на всички представени по-горе данни може да се заключи, че:

- Находището „Плавица“ е епитермално жилно – гнездовидно –лещовидно, локализирано във вулканно – седиментни скали ;

- Находището има горно-олигоценска до миоценска възраст и е формирано в интервал 25 - 27 млн.г. (1 до 1,5 млн.г. след отлагането на вместващите вулканити);

- Въз основа на минерално - термометрични анализи на газово-течни включения в различни генерации на кварц от находището е доказано, че рудоносните разтвори образуват една вертикална интегрална колона над хипотетично магмено огнище: в най-дълбоките части на тази колона разтворите са типични газово-хидротермални (вискотемпературни), нагоре по вертикала - преминават в среднотемпературни, а в най-високите части на рудоносните структури - преминават в нискотемпературни (под 200°C). Основното отлагане на минерализацията в находището е станало в средно-ниско температурен интервал от 340 до 150 °C;

- Първичният минерален състав на находището е със сулфидно- сулфосолно - сулфатно-карбонатен характер - пирит, халкопирит, енергит, фаматинит, борнит, лузонит, тенантит, тетраедрит, галенит, сфалерит, барит, калцит, родохрозит, колусит и редки сребърни, златни и златно- сребърни телуриди, отложени в няколко минерални парагенези;

- Главните рудни елементи (Cu, As, Sb, Sn, V, Pb, Zn) са свързани с минерализирани магмени газово-течни флуиди от магмени огнища в земната кора, с предполагаема мобилизация от хипотетично протолитно тяло на голяма дълбочина. В горните нива на находището важна роля играят метеорните води, чрез които се извършва допълнителна екстракция на метали от вместващите скали (според получените резултати на изотопите на сяра, въглерод и кислород);

- В най-високите части на находището се намира силикатна шапка, в която каверните и пукнатините са изпълнени със железни хидроксида които се характеризират с повишено съдържание на злато;

- Общият минералообразователен процес на находището е резултат на три етапа: два ендогенни хидротермални и един екзогенен(вторичен). В първия хидротермален етап в литоложкия профил на находището и района се образува дебела силикатна шапка. Долната част на тази шапка е представена от кавернозни кварцити с клетъчна текстура. По различни профили на находището са идентифицирани жилни канали с силикати които показват, че отлагането на продуктите в този стадий води до образуване на силикатни скали със гъбовидна форма (предруден етап). С втория хидротермален етап са свързани пространствената каолинизация с пиритна импрегнация и основната сулфидна минерализация;

Третият минералообразователен етап се формира под въздействието на външни фактори, сред които основна роля играят повърхностните води, предрудно-пострудната тектоника, геоморфоложкия релеф и състава на вместващите скали. С тези фактори е свързано образуването на хипергенната (вторичната) рудна зона. Златото в нея е

пространствено свързано със железно-мангано-хидрооксидния цимент на туфобрекчите и лимонит-хематитовите агрегати в кавернозните кварцити.

- Долната граница на оксидационната зона има форма на „ планински релеф“, който следи разломните структури;

- Икономически значимата минерализация (златната) в оксидната зона е развита предимно в цимента на брекчите, пепелните туфи, частично - в силикатните скали и по стръмните разломни структури, в които навлизат оксидационните процеси в дълбочина;

- Освен главните елементи, свързани с термичната метаморфоза на гранитоидните скали в дълбочина на западната част на Родопския масив, от тях се отделят и значителни концентрации на калай, ванадий и някои редки елементи, които придават полихронен, полиелементен и полиминерален състав на находище "Плавица".

10. Приноси

-За първи път находище „Плавица“ е представено в интегрална форма с икономически значима концентрация на злато в зоната на оксидация, чиято долна граница е дефинирана с количествени анализи на многобройни проби;

-Направени са детайлни изследвания на минералния състав на първичната и оксидната зона, в които са отделени няколко минерални парагенези, за първи път описани в нашата литература;

-Чрез комплексни методи на изследване е изучен детайлно химизма на главните сулфидни и сулфосолни медни минерали, на сулфидите на оловото и цинка, както и на новоустановените сребърни и златно-сребърни телуриди. В резултат на това е изучена формата на присъствие на елементите примеси – минерална и изоморфна;

-Установена е ролята на редица елементи като Hg, In, Cd, Se, Tl, Y в химизмът на различни генерации сфалерит. С тях е свързано образуването на оптически нехомогени зърна на сфалерит в отразена светлина, както и образуването на различни минерални фази от тенантит-тетраедритовата редица;

-Минералният кадастър на Република Северна Македония е попълнен със 15 нови минерала и минерални разновидности (калай-ванадиеви, цинково-медни, злато-сребърни, сребърни, злато-сребърни телуриди като колусит, хесит, силванит, калаверит, петцит, редки медно - алуминиево-фосфатно-сулфатни и хлор-съдържащи минерали като вудхаузит, сванбергит, хинсдалит, джарлеит, ктенасит, христелит, анилит, роксбиит, бианкит, гоязит и дигенит);

-Изучен е химизма на самородното сребро и електрума от находището, разширявайки обхвата на минералната и изоморфна форма на присъствие на среброто и златото;

-Установено е, че колуситът от първичната сулфидна рудна зона и в сулфидни реликти от оксидната зона се претставяват интересни концентратори на елементите Au, Ag, Se и Te;

-Доказано е, че максималните концентрации на Au в хипергенната рудна зона са свързани с лимонит-хематитови масивни и прахообразни желязо-манганови агрегати;

-Представени са основните геохимични свойства на находището и по статистически метод са изведени характерни геохимични асоциации със съответните корелации между отделните елементи;

-Доказано е, че основният процес на минералообразуване е средно- до нискотемпературен 340 - 150° С (по данни на получените за първи път резултати от газово-течните вклучения) и представлява интегрална вертикална рудоносна колона над хипотетично магмено огнище в дълбочина на земната кора;

-Доказано е, че в по-дълбоките части на находището хидротермалните разтвори са с по-виска температура, а нагоре по вертикала - стават средно до нискотемпературни;

-Определена е количествено абсолютната възраст на минералообразователния процес на находището (горен олигоцен-миоцен от 27 до 28 млн. г.);

-Обяснен е източника на главните рудни елементи и някои редки и разсеяни елементи – роля на хипотетично магмено огнище, роля на вместващи скали и метеорни води във върховете му части;

-Дефинирано е, че находището „Плавица“ представлява типично епитермално жилно-гнездовидно-импрегнационно находище, което се намира далече от предполагаемо хипотетично магмено тяло на голяма дълбочина;

-Изготвена е дребномащабна геолого-структурна карта на находището „Плавица“ в мащаб 1:2500 и са отделени два участка в него – уч.Маричански рид и уч.Плавица;

-Изработен е обобщен геолого-генетичен модел за района на Плавица, Злетовско рудно поле, на който се показани пространствено местата с основните типове на претполагаеми и установените рудни минерали - меднопорфирни, субепитермални Pb-Zn рудни жили и вискосулфидни епитермални минерализации на Au и Ag с ±Cu;

- Изследваният минералогичен състав на находището, определената форма на присъствие на елементите, както и резултатите от статистическата обработка на масива от данни за химичния състав на оксидната зона могат да бъдат използвани при разработването на оптимална схема за добив на злато в бъдеще и при кариерния добив на руда;

Актуалната и необходима задача за Злетовското рудно поле е изготвянето на геоложко-структурна карта за него в мащаб 1:10 000. Тази карта трябва да дефинира основните разломни структури, рудни структури - тяхната ориентация, минерален състав и минерални парагенези и на тяхна основа да се направи мащабна прогнозна металогена карта. На тази карта трябва да се начертаят „огнищата“ с очаквани видове рудна минерализация, които могат да представляват икономически интерес за съвременната геоложка и минна практика във Република Северна Македония.

Благодарност

Основната част от специфичните минерало геохимични изследвания са направени в различни лаборатории в България – Евротест Контрол ЕАД, ГИ „Страшимир Димитров“ и Институт по кристалография и минералогия „Академик Иван Костов“ към БАН и Мино-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, а анализите на пробите от редовното опробване са извършени във лаборатория „SGS“ , Анкара -Турция и Бор - Сърбия.

На специалистите от тези лаборатории и институти С. Кожухарова, инж. геолог Р. Милева, инж. геолог Х. Станчев, проф. д-р Р. Наков, проф. д-р Р. Николова, проф. д-р Т. Керестеджийан, доц. д-р Н. Петрова, главен асистент И. Сергеева и главен асистент д-р Д.Димитрова и главен асистент д-р Л. Цветанова изказвам моята голяма благодарност.

Особена благодарност изказвам на научния ми ръководител доц. д-р Калин Русков и на консултантът ми доц. д-р Камен Попов, както и на проф.д-р Камен Богданов от СУ „Св. Климент Охридски“ за консултациите при обработката на данните от изотопните анализи на сярата.

При събирането на пробите, при изготвянето на графичната документация - геоложки карти, напречни и надлъжни разрези и при подредбата на редица фигури ми беше оказана голяма помощ от геолозите и минни инженери (Елица Лазаревска, Драгица Митева, Дејанче Тонев, Йоце Илиевски, Сања Гацова, Катица Радинска и Југослав Спасовски) към Genesis Resources International, на които изказвам моята благодарност.

Минералого-термометричните изследвания, както и изследванията за абсолютната възраст, определянето на изотопния състав на сярата и кислорода на пробите от находище Плавица са направени в Канада съвмесно с проф. д-р А. Мишкович, в Мино-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, София – катедра „Геология и проучване на полезни ископаеми“и съвмесно с д-р Zoltan Pecskaу от Ядрен институт „Атомки“, Унгария на които изказвам своята благодарност.

При изготвянето на дисертацията ми беше оказана голяма методическа и професионална помощ от доц. д-р Славчо Мънков. С негова помощ бяха организирани и направени част от конкретните изследвания по минералния състав и диагностиката на минералите, за което изказвам най-голяма и най-искрена благодарност.

Изказвам специална благодарност на Ректора на Мино-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ проф. д-р Ивайло Копрев и на членовете на катедра „ Геология и проучване на полезни ископаеми“ с ръководител доц. д-р Камен Попов, който ми създадоха колегиална и професионална атмосфера за работа по изготвянето на тази дисертация (доц. д-р Калин Русков, проф. д-р Ефросина Занева, проф. д-р Йордан Кортенски, доц. д-р Славчо Мънков, доц. д-р. Александър Здравков, доц. д-р Станислав

Стойков, проф. д-р Страшимир Страшимиров, доц. д-р Христо Димитров, гл. ас. д-р Николай Христов, гл. ас. д-р Георги Лютов и гл. ас. д-р Гергана Мерачева).

Издавам своята благодарност и на Ректора на Университет „Гоце Делчев“ в Щип (Република Северна Македония) проф. д-р Блажо Боев и на катедра „Полезни изкопаеми“ към този университет (проф. д-р Тодор Серафимовски, проф. д-р Марин Александров, проф. д-р Орце Спасовски, проф. д-р Виолета Стефанова, доц. д-р Горан Тасев и асистент д-р Лазар Георгиев), с които бяха дискутирани някои проблеми при проучването на находище Плавица (2013 г.-2016 г.).

Издавам благодарност и на инж. м-р Борче Фиданчев от Минния институт в Скопие, с когото работихме заедно по проблемите на флотационно обогатяване на сулфидните руди в находище Плавица.

Исказвам голяма благодарност и на ръководството на компанията Genesis Resources LTD - Melbourne, Australia с управител д-р Еди Панг за финансирането на многобройните анализи и графична документация.

Накрая издавам благодарност на моята съпруга инж. геолог София Златкова за нейната ежедневна морална подкрепа по време на работата ми при изготвянето на настоящата дисертация.

Списък с публикации на автора по темата на дисертацията

1. **Zlatkov, G., Tasev, G., Stefanova, V., Bogdanov, K., Serafimovski, T., 2014.** Composition of some major mineral phases from the Plavica epithermal gold deposit, eastern Macedonia. *Geologica Macedonica* Vol28no.2, 149-163 pp.
 2. **Serafimovski, T., Zlatkov, G., Tasev, G., 2015.** Calculation of variation and ore-bearing coefficients in Plavica epithermal polymetallic deposit, eastern Macedonia. *SGEM-Varna, Book1 Vol.3*, 119-128 pp.
 3. **Serafimovski, T., Zlatkov, G., Tasev, G., Ivanovski, I., 2015.** Polymetallic ore paragenesis in the Plavica ore deposit, Eastern Macedonia. *SGEM-Varna, Book1 Vol.1*, 369-376 pp.
 4. **Serafimovski, T., Zlatkov, G., Tasev, G., Stefanova, V., 2016.** Cu-Au minerals and transformed mineral phases in the oxidation zone of the Plavica ore deposit, eastern Macedonia. *Geologica Macedonica* Vol 30 no.1, 5-21 pp.
 5. **Zlatkov.G., 2021.** Colusite from the Plavitsa gold deposit – a new mineral for the Republic of North Macedonia, *Review of the Bulgarian Geological Society*, vol. 82, part 3, 2021, p. 37–39.
 6. **Popov, K., Ruskov, K., Zlatkov, G., 2021.** Factor analysis of the geochemical associations in the Plavica ore deposit, Republic of North Macedonia, *Review of the Bulgarian Geological Society*, vol. 82, part 3, 2021, p. 144–146.
-

РЕЗЮМЕ

Находище „Пластица“ се намира в Злетовското рудно поле, разположено в централната част на Кратово-Злетовската вулканична област, Република Северна Македония. В находището са определени две минераложко-геохимични рудни зони - първична (сулфидна) и вторична (желязо-манганов хидроксид) с икономически значими концентрации на злато. Първичната сулфидна рудна зона на находището принадлежи към епитермалния високосулфиден тип златнорудни минерализации, характерни за редица вулканогенно-хидротермални находища, свързани с магмени огнища в земната кора. Находище „Пластица“ е разположено в терциерни вулканогенно-седиментни скали, представени от андезитови дребнозърнести кристални туфи, андезитови едрозърнести туфи, ламинирани пепелни туфи и андезитови лапилни туфи, покрити с кавернозни кварцити (силикатна шапка). В дълбочината или в периферните части на находището участват предкамбрийски, палеозойски и мезозойски метаморфни, магматски и седиментни скали.

Находището е сложно по минерален състав. Първичната зона включва различни видове медни сулфиди, медни - арсен - антимонов сулфосоли и редки минерали, като сребро, сребърно - златни и златни телуриди, (кварц, халкопирит, енаргит, фаматинит, лузонит, колусит, тенантит- тетраедрит, фрайбергит, калаверит, силванит, хесит, пецит и барит). Те са отложени в няколко минерални парагенези.

Находището е високотемпературно, пневматолитично-хидротермално до ниско хидротермално, свързано с коров магматизъм. Чрез различни изотопни анализи (калий-аргон, уран-олово, аргон-аргон) се установи че хидротермалните минерали серицит и алунит са със горно-олигоценска възраст (27-28 млн. г.). Орудяването следва 1-1,5 млн. години след образуването на вулканно седиментни скали. Най-младите скали които пресичат рудните минерализация на Злетовското рудно поле се с възраст 16 млн. години.

SUMMARY

The Plavica deposit is located in the Zletovo ore area, located in the central part of the Kratovo-Zletovo volcanic region, Republic of Northern Macedonia. Two mineralogical-geochemical ore zones are defined in the deposit - primary (sulphide) and secondary (iron-manganese hydroxide) with economically significant concentrations of gold. The primary sulphide ore zone of the deposit belongs to the epithermal high sulphide type of gold-ore mineralizations, typical for a number of volcanogenic-hydrothermal deposits connected with the igneous foci in the Earth's crust. The "Plavica" deposit is located in tertiary volcanogenic-sedimentary rocks represented by andesitic fine-grained crystalline tuffs, andesitic coarse-grained tuffs, laminated ash tuffs and andesitic lapel tuffs, covered with porous silica (silicate cap). Precambrian, Paleozoic and Mesozoic metamorphic, igneous and sedimentary rocks can be found in the depth or in the peripheral parts of the deposit.

The mineral composition of the deposit is complex. The primary zone includes various types of copper sulphides, copper-arsenic-antimony sulphosalts and exotic minerals, which relate to silver, silver-gold and gold tellurides - quartz, chalcopyrite, enargite, famatinite, lusonite, colusite, tenatite - tenantite tetrahedrite, freibergite, calaverite, silvanite, hesite, pecite and barite. They are deposited in several mineral paragenesis and mineral complexes.

The deposit is high temperature, pneumatolytic-hydrothermal to low hydrothermal associated with crust magmatism. With different isotope analyzes (potassium-argon, uranium-lead, argon-argon) and determination of the stable isotopes of quartz and sulfur in different sulphide minerals, it was established that they are of upper Oligocene age of 27-28 million years around the ore minerals of sericite and alunite. The main volcanic rocks andensites are of lower Oligocene age, and the youngest rocks that intersect the ore mineralization of the Zletovo ore area are 16 million years old, i.e. the mineralization follows 1-1.5 million years after the formation of the host rocks.