

ОСОБЕНОСТИ НА Pb-Zn МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В НАХОДИЩАТА ОТ ЮГОВСКОТО РУДНО ПОЛЕ

Сергей Добрев

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700, България, E-mail: sergey@staff.mgu.bg

РЕЗЮМЕ

Изследвани са образци от кварц-галенит-сфалеритовата минерализация (главно от рудопроявленията Брайковица и Комин дере) в Юговското рудно поле. Минерализацията е свързана с неголеми тела от ранноалпийски гранитоиди, внедрени в метаморфитите от Добростанска свита и е с предполагаема къснокредна възраст. Описан е минералният състав и са приведени данни за съдържанието на елементи-примеси в галенита (атомно-абсорбционен анализ). Изоморфното включване на Ag и Bi в галенита е потвърдено с помощта на рентгено-спектрален микроанализ. Изследван е състава на айкинитови зърна в галенита. Установен е температурният интервал на минералообразуване по метода на хомогенизация на газово-течни включения в кварца от продуктивната парагенеза (360 – 300° C).

Ключови думи: – Pb-Zn минерализация, газово-течни включения, елементи-примеси.

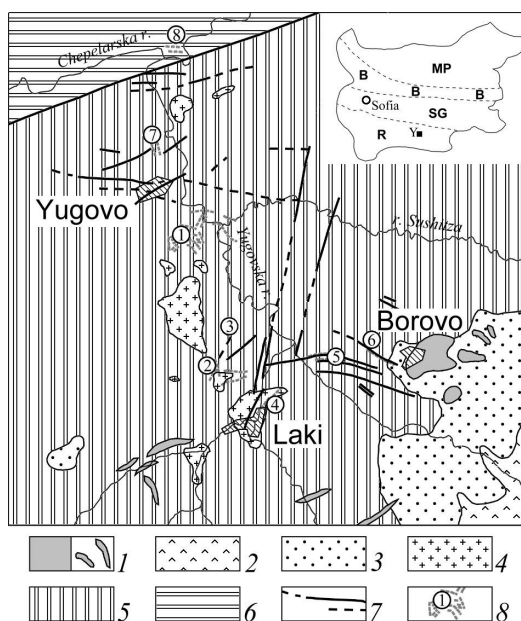
ВЪВЕДЕНИЕ

Юговското рудно поле е разположено в северната част на Централнородопския руден район (Р. Димитров, 1988), според други автори в рамките на т.н. Югово-Нареченски руден район (Maneva et al, 1989). Рудното поле обхваща района от Юговския разклон на север до гр. Лъки на юг. То включва молибденитова, оловно-цинкова и флуоритова минерализации. Мо минерализация се отнася към кварц-молибденитовата формация (рудопроявления Юговско ханче, Св. Георги, Лъки), Pb-Zn – към кварц-галенит-сфалеритовата (рудопроявления Брайковица и Комин дере), а флуоритовата – към кварц-флуорит-сулфидната формация (находище Югово, рудопроявленията Гугльово, Пропула, Борово).

Орудяванията са свързани с малки гранитоидни интрузии с горнокредна възраст – левкокртни плагиогранити до гранодиорити (т.н. Юговски гранитоиди – Stoyanova et al., 1984, Недялков и др., 1998).

Кварц-молибденитовите жили са непромишлени. Кварц-галенит-сфалеритовата минерализация е главно от жили тип – стръмнозападащи жили със субекваториална и СИ посока сред шистите и мраморите на Явровската и Добростанската свити (фиг. 1), но се срещат и метасоматични рудни тела (в скарните на рудопроявление Комин дере). Рудните жили се проследяват на дължина до 700 m, като дебелината им обикновено не надхвърля 1 m. Флуоритовите жили са предимно със субекваториална ориентация и са запълнени от кварц, понякога от кварц и карбонат в впръслещи, гнезда и по-рядко лещи от барит, флуорит и целестин със сулфиди. Установяват се и лещовидни метасоматични рудни тела в мрамори. Pb-Zn

минерализация може да се приеме като фациес на флуорит-барит-сулфидната, проявена в находище Югово.



Фиг. 1. Схематична геоложка карта на Юговското рудно поле (по Stoyanova et al. 1984, Ivanov et al. 2000).

На врезката: MP – Мизийска плоча; B – Балканиди; SG – Средногорска зона; R – Родопи; Y – Юговско рудно поле.
1. олигоценски трахириопити и риодацити (а- субвулкански тела, б- дайки); 2. латити; 3. еоцен-олигоценски вулканогенно-седиментни скали; 4. горнокредни гранитоиди; 5. параметаморфити от Добростанска и Явровска свити; 6. ортометаморфити от Бачковска свита; 7. разломи; 8. находища и рудопроявления: 1-

Югово, 2- Брайковица, 3- Комин дере, 4- Лъки, 5- Пропула, 6- Борово, 7- Св. Георги, 8- Юговско ханче.

Главни рудни минерали в кварц-молибденитовите жили са пирит и молибденит, често присъстват арсенопирит и пирит. Минералният състав на кварц-флуорит-баритовите жили е кварц, флуорит, барит, калцит, манганокалцит (Тодоров, 1989), а като редки минерали – бастнезит, гипс и малко количество сулфиди (почти всичките, установени в оловно-цинковите рудопроявления).

Pb-Zn МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

В кварц-сфалерит-галенитовата минерализация се обособяват три минерални парагенези: кварц-пиритова, кварц-сфалерит-галенитова (продуктивна) и карбонатна. В продуктивната парагенеза освен кварц, галенит и сфалерит, са установени флуорит, молибденит,

халкопирит, тетраедрит, тенантит, айкинит и като редки бисмутинит, косалит, галенобисмутит и тетрадимит (Стойнова, 1988).

Характерно за рудите е повишеното съдържание на F, Ba и Mo, а също и наличието на Sr. В кварц-галенит-сфалеритовата минерализация обикновено оловото преобладава над цинка (геохимичен тип Pb>>Zn). Галенитът обикновено е дребно- до среднозърнест, като най-често е под формата на впръслеци сред кварца. Рядко образува и масивни агрегати с едрозърнест строеж.

Главните елементи-примеси в галенита са Ag и Bi, които се установяват във всички анализирани проби (табл. 1.). Съдържанието на Ag е от 661 до 5610 ppm (средно 4015), а на Bi от 942 до 25400 ppm (средно 15783). Сравнително високите съдържания на Cu (от 225 до 3730 ppm, средно 2117) корелират със съдържанията на Bi. От останалите елементи-примеси следва да се отбележат относително високите съдържания на Te и Cd (няма корелация между съдържанията на Cd и Zn), а също и наличието на Tl и Se.

Таблица 1. Елементи-примеси в галенити от Брайковица (атомно-абсорбционен анализ на мономинерални проби)

Извършен е рентгеноспектрален микроанализ (PCMA) на хомогенни галенитови зърна в препарати от рудопроявление Брайковица (табл. 2). Хомогенността на галенитовите зърна е проверявана не само с оптичен микроскоп, но и в режим СЕМ (Сн. А). За същите участъци се установява равномерно разпределение на Ag (Сн. В), а също и на Bi. Ag и Bi бяха доказани във всички проби със средни съдържания съответно 0.55% и 0.18%. Те се установява при два от анализите. Съдържанията на Sb и Cd са под прага на чувствителност на метода. Съдържанията на Ag са от порядъка на тези, установени с атомноабсорбционен анализ, докато съдържанията на Bi са значително по-ниски. Това може да бъде обяснено с изобилието от включения на айкинит сред галенита, които се наблюдават и в отразена светлина.

Таблица 2. PCMA* на галенити

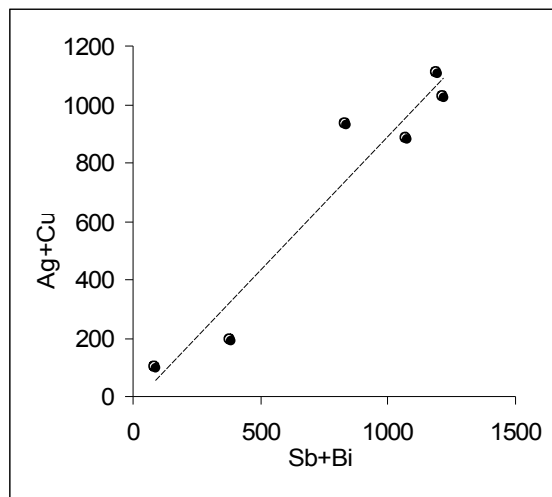
свързането на Ag и Cu с Bi като матилдит и айкинит (Фиг. 2). Присъствието на тези елементи в галенита може да се обясни именно с ограничения твърд разтвор матилдит-галенит, образуващ се при температура над 216° С (Vaughan and Craig, 1978) и включения от айкинит (вероятно субмикроскопични).

Таблица 3. Атомни количества Ag, Cu, Sb и Bi в галенити от Брайковица и атомни отношения (по анализите в табл.1)

| № | Атомни количества x 100 000 | | | | Ag:(Sb+Bi) | (Ag+Cu):(Sb+Bi) |
|---|--------------------------------|-----|----|------|------------|-----------------|
| | Ag | Cu | Sb | Bi | | |
| 1 | 139 | 55 | - | 385 | 1 : 2.77 | 1 : 1.98 |
| 2 | 61 | 35 | 4 | 87 | 1 : 1.5 | 1 : 0.95 |
| 3 | 520 | 587 | 2 | 1192 | 1 : 2.29 | 1 : 1.08 |
| 4 | 516 | 414 | - | 833 | 1 : 1.61 | 1 : 0.9 |
| 5 | 496 | 526 | 4 | 1215 | 1 : 2.46 | 1 : 1.19 |
| 6 | 501 | 382 | 1 | 1072 | 1 : 2.14 | 1 : 1.22 |

Още Гаджева (1972) съобщава за айкинит в рудопроявление Брайковица, а по-късно Стойнова и Бегизов (1982), чрез рентгеноструктурен анализ и PCMA, доказват айкинит в рудопроявление Комин дере.

При изследване на полирани препарати от рудопроявление Брайковица в отразена светлина и чрез PCMA беше установен айкинит – по периферията на галенитови зърна (Сн. С), понякога като секущи прожилки (Сн. D). Фини включения айкинит с неправилна форма също се наблюдават, но поради малките размери беше извършен само един анализ на сравнително малко зърно айкинит (анализ 1, табл. 4). Останалите анализи са на по-големи зърна или на прожилки, секущи галенита (анализи 9, 10, табл. 4).



Фигура 2. Атомни отношения (Ag+Cu):(Sb+Sb) по табл. 1

* Sb и Cd не се установяват

Балансът на атомните количества Ag, Cu, Sb и Bi в галенита показва групиране на отношенията Ag:(Sb+ Bi) и Cu:(Sb+ Bi) около стойността 1:2 (табл. 3). Поради ниските съдържания на Sb, тези отношения фактически са Ag:Bi и Cu:Bi. Отношенията на атомните количества (Ag+ Cu):(Sb+ Bi) се групират около стойността 1:1, което съответства на

Типично за изследваните айкинити е почти пълното отсъствие на примеси. Кристалохимичните формули са близки до теоретичната, с изключение на последните два анализа, направени на прожилки секущи галенита.

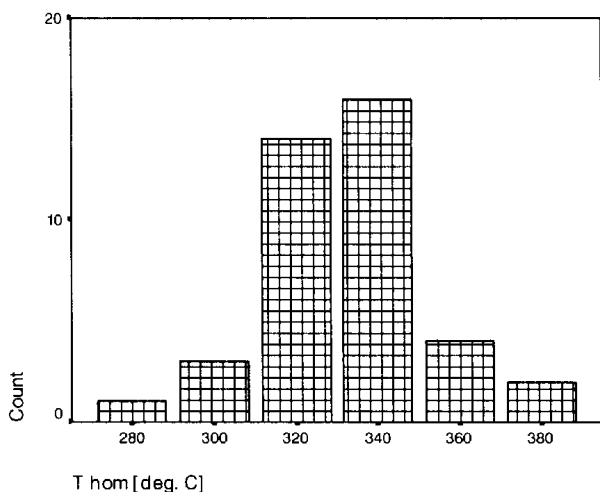
Бяха проведени минералтермометрични изследвания по метода на хомогенизация на газово-течни включения в

кварца от продуктивната парагенеза. Флуидните включения са със сравнително неголеми размери (20-30, рядко до 50 μm) с отношение газ : течност от 1 : 8 до 1 : 3, понякога и по-голямо. Всички газово-течни включения хомогенизират в газова фаза в интервала 250 – 370° С. Хистограми показващи температурите на хомогенизация на газово-течните включения в кварца от рудопроявление Брайковица и Комин дере са приведени на фиг. 3 и 4.

За рудопроявление Комин дере е добре изразен максимума в интервала 350–310° С. В рудопроявление

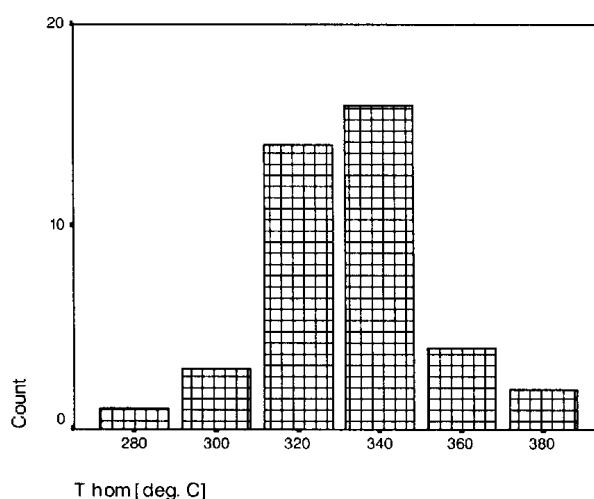
Таблица 4. РСМА на айкинити от рудопроявление Брайковица

| № | Съдържания [тегл. %] | | | | | | | | Формула |
|----|----------------------|-------|------|-------|------|------|-------|----------|--|
| | Pb | Cu | Fe | Bi | Sb | Te | S | Σ | |
| 1 | 36.64 | 11.90 | - | 34.00 | - | - | 17.12 | 99.66 | $\text{Pb}_{1.00}\text{Cu}_{1.06}\text{Bi}_{0.92}\text{S}_{3.02}$ |
| 2 | 35.46 | 11.12 | - | 36.71 | - | - | 16.17 | 99.46 | $\text{Pb}_{1.00}\text{Cu}_{1.02}\text{Bi}_{1.03}\text{S}_{2.95}$ |
| 3 | 34.82 | 11.86 | - | 36.96 | - | - | 16.41 | 100.05 | $\text{Pb}_{0.97}\text{Cu}_{1.07}\text{Bi}_{1.02}\text{S}_{2.94}$ |
| 4 | 33.04 | 11.84 | - | 37.17 | - | - | 17.29 | 99.34 | $\text{Pb}_{0.90}\text{Cu}_{1.05}\text{Bi}_{1.00}\text{S}_{3.04}$ |
| 5 | 34.14 | 11.37 | - | 38.01 | - | - | 16.71 | 100.23 | $\text{Pb}_{0.94}\text{Cu}_{1.03}\text{Bi}_{1.04}\text{S}_{2.99}$ |
| 6 | 34.71 | 11.94 | - | 36.01 | 0.50 | - | 16.15 | 99.31 | $\text{Pb}_{0.97}\text{Cu}_{1.09}(\text{Bi}_{1.00}\text{Sb}_{0.02})_{1.02}\text{S}_{2.92}$ |
| 7 | 36.69 | 11.48 | - | 35.55 | - | - | 16.65 | 100.37 | $\text{Pb}_{1.01}\text{Cu}_{1.04}\text{Bi}_{0.97}\text{S}_{2.98}$ |
| 8 | 33.83 | 11.05 | - | 38.20 | 0.39 | - | 16.68 | 100.15 | $\text{Pb}_{0.94}\text{Cu}_{1.00}(\text{Bi}_{1.05}\text{Sb}_{0.02})_{1.07}\text{S}_{2.99}$ |
| 9 | 35.56 | 11.39 | 0.22 | 35.31 | 0.56 | 0.43 | 16.42 | 99.89 | $\text{Pb}_{0.99}(\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.02})_{1.05}(\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03})_{1.00}(\text{S}_{2.94}\text{Te}_{0.02})_{2.96}$ |
| 10 | 34.16 | 10.99 | 0.14 | 37.31 | - | 0.25 | 17.32 | 100.17 | $\text{Pb}_{0.93}(\text{Cu}_{0.98}\text{Fe}_{0.01})_{0.99}\text{Bi}_{1.01}(\text{S}_{3.05}\text{Te}_{0.01})_{3.06}$ |



Фиг. 3. Хистограма на разпределението на температурите на хомогенизация на газово-течни включения в кварц от продуктивната парагенеза в рудопроявление Комин дере.

Брайковица се очертават два максимума: 290–270° С и 350–310° С. Този при по-ниски температури вероятно е свързан с вторични включения. Според Кръстева и Тодоров (1986) образуването на кварц-флуорит-баритовата минерализация е протекло при температури от 270° до 100° С, докато формирането на късните кварц и карбонат – в температурния интервал 150 – 50° С.



Фиг. 4. Хистограма на разпределението на температурите на хомогенизация на газово-течни включения в кварц от продуктивната парагенеза в рудопроявление Брайковица.

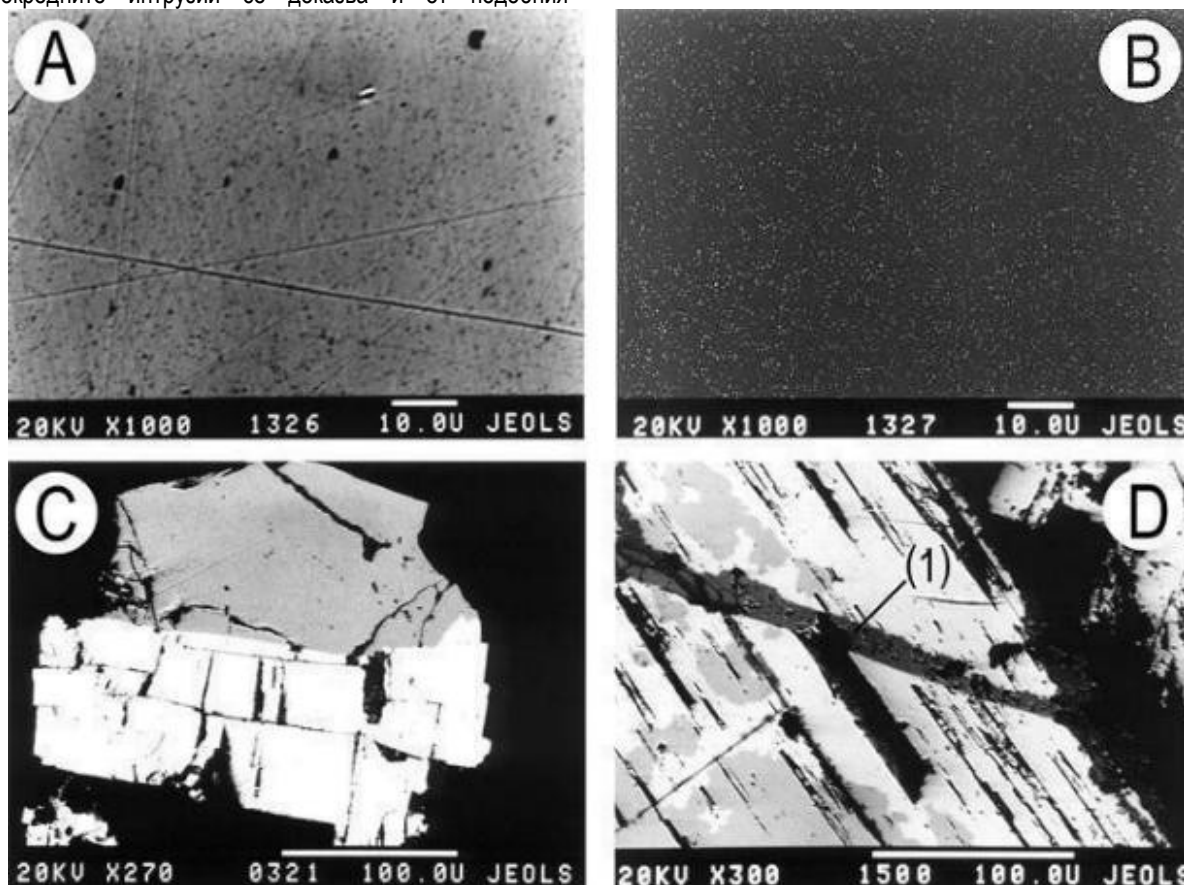
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Pb-Zn минерализация в рудопроявленията Брайковица и Комин дере ясно се различава от минерализацията в терциерните Pb-Zn находища от Лъкинското рудно поле, както в минераложко, така и в геохимично отношение. Формирането и е генетично свързано с внедряването на тела от гранитоиди и магмена камера в дълбочина – процеси, протичали преди формирането на терциерния Централнородопски купол (Ivanov et al., 2000).

Моделната възраст, определена по изотопния състав на оловото в галенита средно е съответно: ураногенна 76 Ма и торогенна 68 Ма (Амов и др., 1993).

Генетичната връзка на Pb-Zn минерализация с горнокредните интрузии се доказва и от подобния

изотопен състав на оловото в интрузивните скали и галенита. Отношенията $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ за гранитоидите от Лъкинския и Юговския плутони са съответно: 18.624, 15.669, 38.800 и 18.641, 15.651, 38.738.



Снимки:

Сн. А. Хомогенен галенит. Отразени електрони, режим СОМРО. Сн. В. Същото поле, като на Сн. А. Разпределение на Ag в характеристични пъчи. Сн. С. Галенит-айкинитов агрегат сред нерудни минерали. Айкинит – сив, галенит – бял. Отразени електрони, режим СОМРО. Сн. D. Жилка от айкинит (1), сече галенит (сив до бял поради неравномерното покритие с въглерод). Отразени електрони, режим СОМРО.

Същите изотопни отношения в галенити от оловно-цинковата и кварц-флуорит-сулфидната минерализация са средно 18.664, 15.680, 38.815 и 18.683, 15.661, 38.813 (Амов и др., 1993).

БЛАГОДАРНОСТИ

Бих искал да изкажа своите благодарности на професор Б. Кольковски, от една страна за предоставените образци, а също и за обсъждането на статията.

ЛИТЕРАТУРА

Амов, Б., Б. Кольковски, Р. Димитров. 1993. Генезис и възраст на хидротермални рудни минерализации в Родопската металогенна зона по данни от изотопния състав на оловото в галенит. *Год. Соф. унив., Геол.-геогр. фак.*, 85, кн. 1 - геол., с. 73-98.

Димитров, Р. 1988. Металогенно райониране на България и оловно-цинкови формации. В: *Оловно-цинковите находища в България*. С. Техника, 13-28.

Гаджева, Т. 1972. Айкинит от находище Лъки, Родопите. *Сп. Бълг. геол. д-во*, 33, 2, 257-260.

Кръстева, М., Т. Тодоров. 1986. Минералтермометрични изследвания на сулфидно-флуоритовото находище Юго-во, Централни Родопи. *Геох., минер. и петр.* 22, 54-63.

Недялков, Р., Б. Манева, Л. Никова. 1998. Гранитоидният магматизъм в района на гр. Лъки и Юговско ханче. *Год. Соф. унив., Геол.-геогр. фак. 90, кн. 1 - геол.* 163-198.

Стойнова, М. 1988. Лъкинско рудно поле. В: *Оловно-цинковите находища в България*. С. Техника, 79-89.

Стойнова, М., Бегизов, В. 1982. О висмутовых минералах Лъкинского рудного поля (Северные Родопы). *Изв. ВУЗ, "Геология и разведка"*, 10, 69-74.

Тодоров, Т. 1989. Флуорит.– В: *Неметални полезни изкопаеми в България*. т. 2, *Ендогенни промишлени минерали и скали*. С. Техника, 178-196.

- Ivanov, Z., B. Kolkovski, D. Dimov, S. Sarov, S. Dobrev. 2000. Structure, Alpine evolution and mineralizations of the Central Rhodopes Area (South Bulgaria). *ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria, Guidebook to exc. B*, Sofia, 50 p.
- Maneva, B., D. Manev, L. Naphtali, O. Malinov. 1989. Formational analysis as a basis of metallogenic subdivision in part of the Rhodope area. *Geologica Rhodopica*, Sofia, Univ. Press, v. 1, 491-503
- Stoynova, M., S. Stoynov, I. Bedrinov, M. Tokmakchieva. 1984. Magmatism and ore-formation at Laky ore field (northern Rhodopes). *Proc. 6 IAGOD Symp.*, Stuttgart, Germany, 457-461.
- Vaughan, D. J., J. R. Craig. 1978. Mineral chemistry of metal sulfides. *Cambridge Univ. Press*, Cambridge.

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

PECULIARITIES OF Pb-Zn MINERALISATION IN DEPOSITS FROM YUGOVO ORE FIELD

Sergey Dobrev

ABSTRACT

Samples from quartz-galena-sphalerite mineralisation in Yugovo ore field have been studied (from ore occurrence Braikovitza and Komin dere). The mineralisation is related to small Early Alpine granitoid bodies, probably of Late Cretaceous age, intruded in metamorphic rocks from Dobrostan formation. The mineral composition of the ore is described and data on trace elements content in galena (atomic absorption analyses) are presented. Isomorphic presence of Ag and Bi in galena is proved through microprobe investigations. The composition of aikinite inclusions in galena is also studied. The temperature interval of mineral crystallisation (homogenisation of fluid inclusions in quartz from productive mineral paragenetic association) is in the range of 360 – 300° C.

Key words: – Pb-Zn mineralisation, fluid inclusions, trace-elements.

INTRODUCTION

The Yugovo ore field is situated in the northern part of the Central Rhodope ore district (Dimitrov, 1988) and according to some authors – within the confines of the so-called Yugovo-Narechen ore district (Maneva et al., 1989). The ore field is located from Yugovo road fork on the North to the town of Laki to the South and comprises molybdenite, lead-zinc and fluorite mineralisations. The Mo mineralisation is of quartz-molybdenite type (ore occurrences Yugovsko hanche, St. Georgi, Laki), the Pb-Zn one is of quartz-galena-sphalerite type (ore occurrences Braikovitza and Komin dere) and the F mineralisation is of quartz-fluorite-sulphide type (deposit Yugovo, ore occurrences Gugliovo, Propula, Borovo).

The ore mineralisation is related to a small granitoid intrusive bodies of Late Cretaceous age – leucocratic granite and granodiorite (the so-called Yugovo granitoids – Stoyanova et al., 1984; Nedyalkov et al., 1998).

Quartz-molybdenite veins are not of economic interest. Quartz-galena-sphalerite mineralisation is mainly of vein type – steep dipping veins with sub-equatorial and northeastern direction, cross-cutting schists and marbles of Dobrostan and Yavrovo formations (Fig. 1). Metasomatic replacement ore bodies are also present (in skarns of ore occurrence Komin dere). Ore veins could be traced on the surface to 700 m, with thickness usually not exceeding 1 m. Fluorite veins are mainly of sub-equatorial orientation and represent infillings of quartz, sometimes quartz plus carbonate with dissemination, nests and rarely lenses of barite-fluorite-celestine and sulphide mineralisation. Metasomatic lens-like fluorite bodies in marble layers also occur. The lead-zinc mineralisation could be assumed as a subspecies of fluorite-barite-sulphide mineralisation, well manifested in Yugovo deposit.

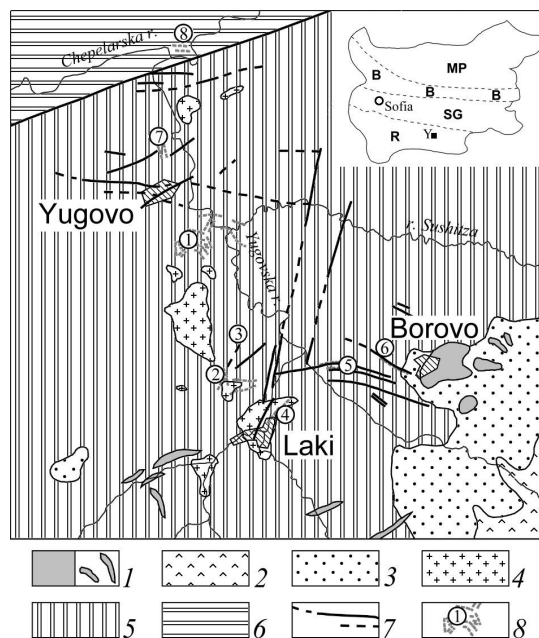


Figure 1. Schematic geological map of Yugovo ore field (after Stoyanova et al. 1984, Ivanov et al. 2000).

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

1. Oligocene trachyrhyolite and rhyodacite (a- subvolcanic bodies, b- dykes); 2. latite; 3. Eocene-Oligocene volcano-sedimentary unit; 4. Upper Cretaceous granitoides; 5. parametamorphites from Dobrostan and Yavrovo formations; 6. orthometamorphites from Bachkovo formation; 7. faults; 8. ore deposits and ore occurrences: 1- Yugovo, 2- Braikovitza, 3- Komin dere, 4- Laki, 5- Propula, 6- Borovo, 7- St. Georgi, 8- Yugovsko hanche

In quartz-molybdenite veins, main ore minerals are pyrite and molybdenite, arsenopyrite and pyrrhotite are abundant (Stoyanova, 1988; etc.). The mineral composition of the quartz-fluorite-barite veins is quartz, fluorite, barite, calcite, manganocalcite (Todorov, 1989); rare minerals are bastnesite, gypsum plus small amount of sulphides – almost all of the established in the Pb-Zn mineralisation.

Pb-Zn MINERALISATION

Three mineral paragenetic associations (mpa) in the quartz-galena-sphalerite mineralisation can be distinguished: quartz-pyrite, quartz-sphalerite-galena (productive) and carbonate one. In the productive mpa besides quartz, galena and

sphalerite, also fluorite, molybdenite, chalcopyrite, tetrahedrite, tennantite and aikinite are established and as rare ones bismuthinite, cosalite, galenobismuthite and tetradymite (Stoynova, 1988).

Typical for the ores is higher content of F, Ba and Mo and also presence of Sr. In the composition of quartz-galena-sphalerite mineralisation, lead strongly prevails (geochemical type $Pb \gg Zn$). Galena usually is fine- to medium-grained, most

often as nests and dissemination in quartz, rarely forming massive aggregates with coarse-grained texture.

Main trace elements in galena are Ag and Bi – established in all analysed samples (Table 1). The content of Ag is in the range from 661 to 5610 ppm (average 4015 ppm), while Bi is from 942 ppm to 25400 ppm (average 15783 ppm).

Table 1. Trace elements in galena from ore occurrence Braikovitza (atomic absorption analyses of monomineral samples).

The content of Cu is relatively high and correlates well with the content of Bi. It is in the range from 225 to 3730 ppm (average 2117 ppm).

Among the other trace elements, a relatively constant and high content of Te and Cd should be mentioned (no correlation between Cd content and presence of Zn is observed), as well as presence of Tl and Se.

Microprobe analyses of homogenous galena grains were provided (Table 2). The homogeneity of analysed galena

grains was investigated – not only under optical microscope, but also in scanning electron microscope (Plate A). For the same area, data for regular distribution of Ag were obtained (Plate B), as well as for Bi, but with lower density. Ag and Bi were proved in all samples with average content 0.55% and 0.18% respectively while Te was found in two cases. Sb and Cd in analysed samples are in quantities under the threshold of response of the method. The contents of Ag correspond to those established by atomic absorption analysis, while the content of Bi is significantly lower. This could be explained by

presence of numerous small aikinite inclusions in galena, the larger of them being observed in reflected light microscope.

Table 2. Microprobe analyses* of galena

| | | | | | | |
|---|-----|-----|---|------|----------|----------|
| 3 | 520 | 587 | 2 | 1192 | 1 : 2.29 | 1 : 1.08 |
| 4 | 516 | 414 | - | 833 | 1 : 1.61 | 1 : 0.9 |
| 5 | 496 | 526 | 4 | 1215 | 1 : 2.46 | 1 : 1.19 |
| 6 | 501 | 382 | 1 | 1072 | 1 : 2.14 | 1 : 1.22 |

Presence of aikinite in ore from Braikovitza was reported by Gadjeva in 1972. Later Stoyanova and Begizov (1982), using microprobe analyses and powder diffraction method, proved aikinite in mineralisations from ore occurrence Komin dere.

Investigation of polished sections from ore occurrences Braikovitza and Komin dere through reflected light microscope and microprobe analyses show presence of aikinite in the ore – most often at the periphery of galena grains (Plate C) or as cross-cutting veinlets (Plate D). Small aikinite inclusions with irregular shape in galena were also observed in some cases, but due to their small size, only one microprobe analysis of comparatively fine aikinite inclusion was provided (analysis 1,

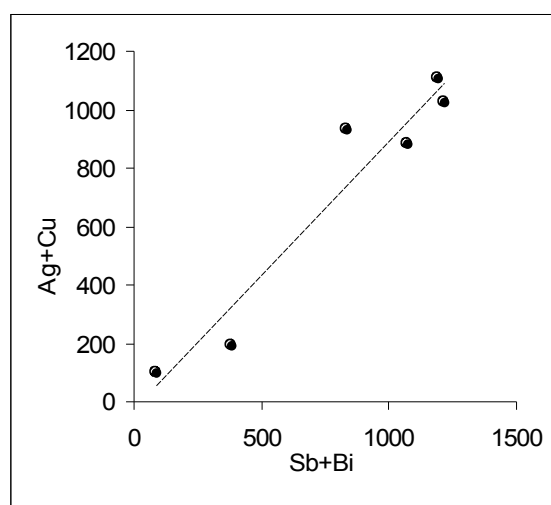


Fig. 2. Atomic ratios (Ag+Cu):(Sb+Sb) – according to Table 3

* Sb and Cd not found

Balance of atomic quantities of Ag, Cu, Sb and Bi in galena shows atomic ratios Ag:(Sb+Bi) and Cu:(Sb+Bi) close to 1:2 (Table 3). Due to the low content of Sb, these are practically atomic ratios Ag:Bi and Cu:Bi. Atomic ratios (Ag+Cu):(Sb+Bi) are close to ratio 1:1, which correspond to bonding of Ag and Cu with Bi as matildite and aikinite (Fig. 2). The presence of Ag and Cu could be explained with limited solid solution matildite-galena, formed at temperature over 216° C (Vaughan and Craig, 1978) and inclusions of aikinite (probably even of submicronic size).

Table 3. Atomic quantities of Ag, Cu, Sb and Bi in galena from ore occurrence Braikovitza and atomic ratios (according to the analyses in Table 1)

| No | Atomic quantities x 100 000 | | | | Ag:(Sb+Bi) | (Ag+Cu):(Sb+Bi) |
|----|--------------------------------|----|----|-----|------------|-----------------|
| | Ag | Cu | Sb | Bi | | |
| 1 | 139 | 55 | - | 385 | 1 : 2.77 | 1 : 1.98 |
| 2 | 61 | 35 | 4 | 87 | 1 : 1.5 | 1 : 0.95 |

ChTable 4). Other analyses show the composition of larger grains or veinlets of aikinite in galena (analyses 9, 10, Table 4). aracteristic for the aikinite studied is almost absolute absence of impurities and constant crystallo-chemical formula, close to the theoretical one, with an exception of the last two analyses, made on aikinite veinlets that cross-cut galena.

Fluid inclusion studies were provided using method of homogenisation of vapour-liquid inclusions in quartz from productive quartz-sphalerite-galena mpa. Fluid inclusions are relatively small in size (up to 20-30, rarely 50 µm) with ratio vapour : liquid from 1 : 8 to 1 : 3, rarely higher. All fluid inclusions studied homogenise in vapour phase in temperature interval from 250 to 370° C. Column chart showing distribution of temperatures of homogenisation of fluid inclusions for ore occurrences Komin dere and Braikovitza are given on figures 3 and 4.

Table 4. Microprobe analyses of aikinite from ore occurrence Braikovitza

| No | Element content [wt. %] | | | | | | | | Formula |
|----|-------------------------|-------|------|-------|------|------|-------|--------|---|
| | Pb | Cu | Fe | Bi | Sb | Te | S | Σ | |
| 1 | 36.64 | 11.90 | - | 34.00 | - | - | 17.12 | 99.66 | $Pb_{1.00}Cu_{1.06}Bi_{0.92}S_{3.02}$ |
| 2 | 35.46 | 11.12 | - | 36.71 | - | - | 16.17 | 99.46 | $Pb_{1.00}Cu_{1.02}Bi_{1.03}S_{2.95}$ |
| 3 | 34.82 | 11.86 | - | 36.96 | - | - | 16.41 | 100.05 | $Pb_{0.97}Cu_{1.07}Bi_{1.02}S_{2.94}$ |
| 4 | 33.04 | 11.84 | - | 37.17 | - | - | 17.29 | 99.34 | $Pb_{0.90}Cu_{1.05}Bi_{1.00}S_{3.04}$ |
| 5 | 34.14 | 11.37 | - | 38.01 | - | - | 16.71 | 100.23 | $Pb_{0.94}Cu_{1.03}Bi_{1.04}S_{2.99}$ |
| 6 | 34.71 | 11.94 | - | 36.01 | 0.50 | - | 16.15 | 99.31 | $Pb_{0.97}Cu_{1.09}(Bi_{1.00}Sb_{0.02})_{1.02}S_{2.92}$ |
| 7 | 36.69 | 11.48 | - | 35.55 | - | - | 16.65 | 100.37 | $Pb_{1.01}Cu_{1.04}Bi_{0.97}S_{2.98}$ |
| 8 | 33.83 | 11.05 | - | 38.20 | 0.39 | - | 16.68 | 100.15 | $Pb_{0.94}Cu_{1.00}(Bi_{1.05}Sb_{0.02})_{1.07}S_{2.99}$ |
| 9 | 35.56 | 11.39 | 0.22 | 35.31 | 0.56 | 0.43 | 16.42 | 99.89 | $Pb_{0.99}(Cu_{1.03}Fe_{0.02})_{1.05}(Bi_{0.97}Sb_{0.03})_{1.00}(S_{2.94}Te_{0.02})_{2.96}$ |
| 10 | 34.16 | 10.99 | 0.14 | 37.31 | - | 0.25 | 17.32 | 100.17 | $Pb_{0.93}(Cu_{0.98}Fe_{0.01})_{0.99}Bi_{1.01}(S_{3.05}Te_{0.01})_{3.06}$ |

In ore occurrence Komin dere, a well expressed maximum is observed within the temperature interval 350–310° C. In ore occurrence Braikovitza, two maximums of homogenisation temperatures are present: 290–270° C and 350–310° C. The maximum at lower temperature is most probably connected with secondary inclusions. According to Krasteva and Todorov (1986), deposition of quartz-fluorite-barite mineralisation took place from 270° to 100° C, while deposition of late quartz and carbonate was within the temperature interval 150–50° C.

CONCLUSIONS

The Pb-Zn mineralisation in ore occurrences Braikovitza and Komin dere is quite different from the mineralisation in Tertiary Pb-Zn deposits from Laki ore field both mineralogically and geochemically.

The mineralisation in Yugovo ore field is genetically related to granitoid intrusive bodies and a magma chamber in depth – processes, which took place before the formation of the Tertiary Central Rhodope Dome (Ivanov et al., 2000).

Model ages, based on isotope composition of lead in galena, are in average as follows: uranogenic – 76 Ma, thorogenic – 68 Ma (Amov et al., 1993).

A genetic connection of the Pb-Zn mineralisation with Upper Cretaceous igneous rocks is proved by similarity in lead isotope composition both in granitoids and galena from ores.

Ratios $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ for granitoid rocks from Laki and Yugovo plutons are as follows: 18.624, 15.669, 38.800 and 18.641, 15.651, 38.738, respectively. The

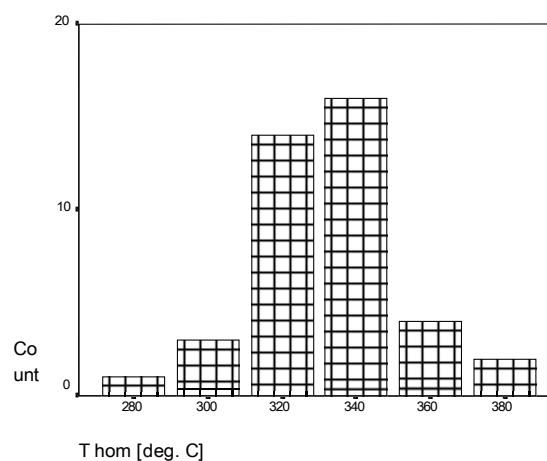
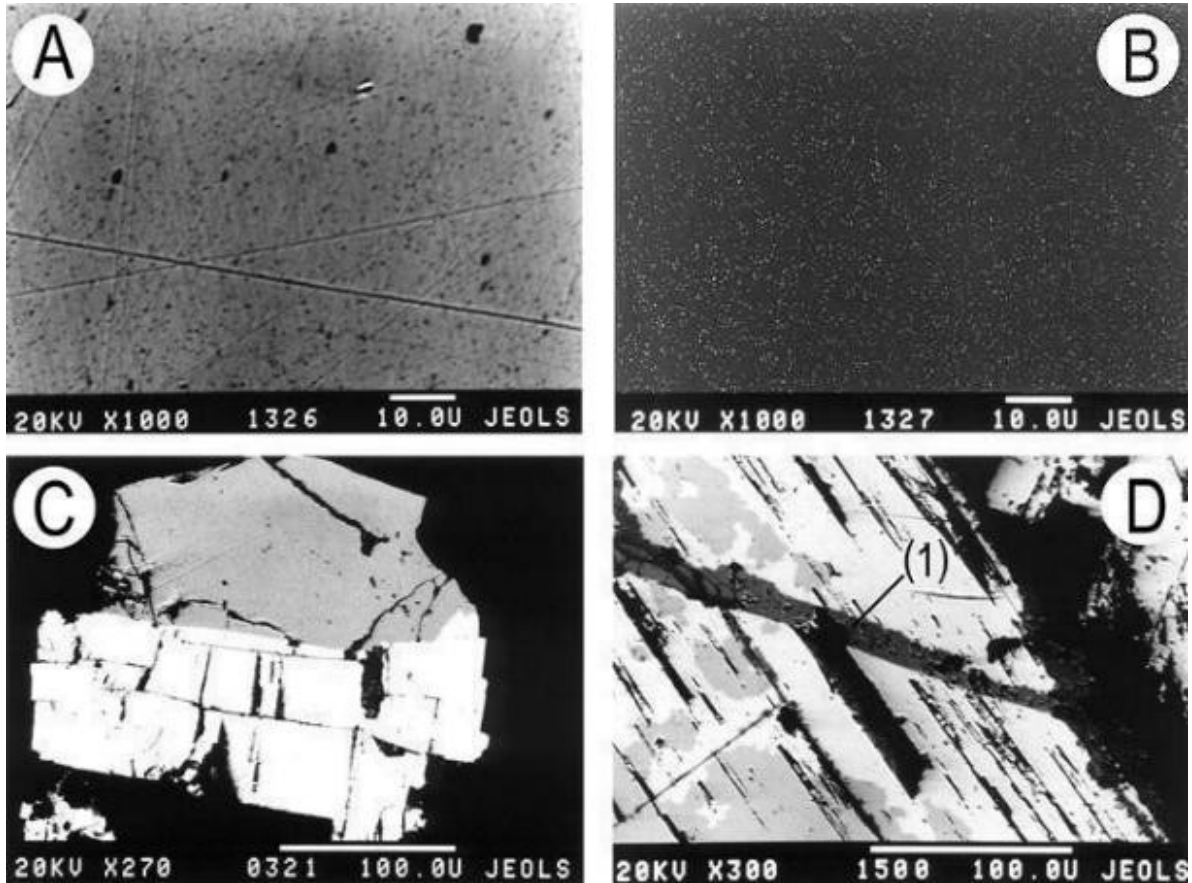


Figure 3. Histogram showing temperatures of homogenisation of fluid inclusions in quartz from productive mpa in ore occurrence Komin dere.



Plates:

Plate A. Homogenous galena. Backscattered electron image, COMPO regime. Plate B. The same observation field as on Plate A. Distribution of Ag in characteristic rays. Plate C. Galena-aikinite aggregate among gangue minerals (black). Aikinite is grey in colour, galena – white. Backscattered electron image, COMPO regime. Plate D. Aikinite veinlet (1), cross-cut galena (with different shade from light grey to white due to uneven carbon coating). Backscattered electron image, COMPO regime.

ACKNOWLEDGMENTS

The author thanks to professor B. Kolkovski for the samples given up and for the discussion on the article.

REFERENCES

Amov, B., B. Kolkovski, R. Dimitrov. 1993. Genesis and age of hydrothermal ore mineralisation in the Rhodope metallogenic zone on the basis of the isotopic composition of lead in galena.– *Ann. de l'Univ. de Sofia „St. Kl. Ohridski”, Fac. de geologie et geogr.*, 85, v. 1 - Geol., 73-98 (In Bulgarian).

Dimitrov, R. 1988. Metallogenic zonation of Bulgaria and lead-zinc ore formations.– *In: Lead-zinc deposits in Bulgaria*, Sofia, *Technica*, 13-28 (In Bulgarian).

Gadjeva, T. 1972. Aikinite from Laki deposit, the Rhodopes.– *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, vol. 33, 2, 257-260 (In Bulgarian).

Ivanov, Z., B. Kolkovski, D. Dimov, S. Sarov, S. Dobrev. 2000. Structure, Alpine evolution and mineralizations of the Central Rhodopes Area (South Bulgaria).– *ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria, Guide to exc. B*, Sofia, 50 p.

Krasteva, M., T. Todorov, 1986. Mineral-thermometric investigation of sulphide-fluorite deposit Yugovo, Central

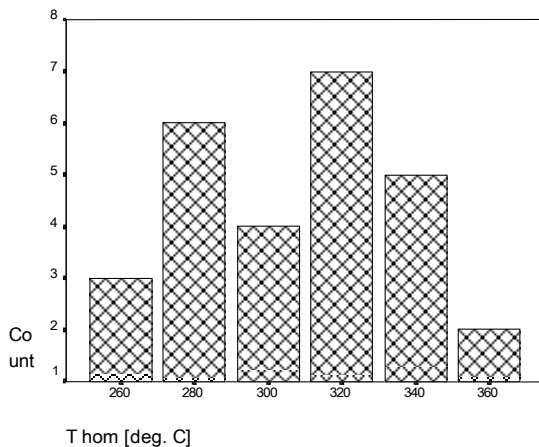


Figure 4. Histogram showing temperatures of homogenisation of fluid inclusions in quartz from productive mpa in ore occurrence Braikovitza.

same isotope ratios for galena from lead-zinc mineralisation and from quartz-fluorite one are 18.664, 15.680, 38.815 and 18.683, 15.661, 38.813 (Amov et al., 1993).

- Rhodopes.– *Geoch., miner. and petrol.*, 22, 54-63 (*In Bulgarian*).
- Maneva, B., D. Manev, L. Naphtali, O. Malinov. 1989. Formational analysis as a basis of metallogenic subdivision in part of the Rhodope area.– *Geologica Rhodopica*, Sofia, Univ. Press, v. 1, 491-503
- Nedialkov, R., B. Maneva, L. Nikova. 1998. Granitoidic magmatism in Laki and Yugovsko Hantche area.– *Ann. de l'Univ. de Sofia „St. Kliment Ohridski”, Fac. de geol. et geogr.*, v. 1 – *Geologie*, 90, 163-198 (*In Bulgarian*).
- Stoynova, M. 1988. Laki ore field.– *In: Lead-zinc deposits in Bulgaria*, Sofia, Technika, 79-89 (*In Bulgarian*).
- Stoynova, M., Begizov, V. 1982. Bismuth minerals from Laki ore field (Northern Rhodopes).– *Bull. Institutes High. Edu. „Geology and Prospecting”, 10*, 69-74 (*In Russian*).
- Stoynova, M., S. Stoynov, I. Bedrinov, M. Tokmakchieva. 1984. Magmatism and ore-formation at Laky ore field (northern Rhodopes).– *Proc. 6 IAGOD Symp.*, Stuttgart, Germany, 457-461.
- Todorov, T., 1989. Fluorite.– *In: Nonmetal resources of Bulgaria*. vol. 2 – *Endogenous industrial minerals and rocks*. Sofia, Technika, 178-196 (*In Bulgarian*).
- Vaughan, D. J., J. R. Craig. 1978. Mineral chemistry of metal sulfides.– *Cambridge Univ. Press*, Cambridge, 580 p.