



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ”
ГЕОЛОГОПРОУЧВАТЕЛЕН ФАКУЛТЕТ
Катедра „Минералогия и петрография”**

Маг. инж. Любомир Янакиев Михайлов

**МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕНЕТИЧНИ ОСОБЕНОСТИ НА ЯСПИСОВИ
ОБРАЗОВАНИЯ ОТ ИЗТОЧНИТЕ РОДОПИ**

АВТОРЕФЕРАТ

/ПРОЕКТ/

на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен
„ДОКТОР”

Научна област: 4. Природни науки

Професионално направление 4.4. Науки за земята

Докторска програма: „Минералогия и кристалография”

Научен ръководител:

проф. дгн Р. И. Костов

София, 2023

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на 06.06.2023 г. от Разширен катедран съвет на катедра „Минералогия и петрография” към Геологопроучвателен факултет на МГУ „Св. Иван Рилски” – София, съгласно Ректорска заповед № Р-359 от 23.05.2023 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р-449 от 09.06.2023 г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски” и ще се проведе на дд. мм. гггг г. от часа в зала..... нафакултет, МГУ „Св. Иван Рилски”, София.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Сектор „Следдипломна квалификация” на МГУ „Св. Иван Рилски”, Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 08/80 60 209.

Утвърденото Научно жури е в състав:

Вътрешни членове:

1. проф. д-р Стефка Приставова

Външни членове:

2. проф. д-р Камен Богданов

3. проф. д-р Владислав Костов

4. доц. д-р Цвета Станимирова

5. доц. д-р Евгения Тарасова

Резервни членове:

проф. д-р Валери Сачански

доц. д-р Надя Петрова

РЕЦЕНЗЕНТИ:

1.

2.

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Минералогия и петрография” на Геологопроучвателен факултет.

Изследванията по дисертационната разработка са направени от автора, като някои от тях са подкрепени от следните научноизследователски проекти:

1. Костов, Р.И., Р. Паздеров, Л. Михайлов. 2015. *Сравнителна минераложка и геохимична характеристика на ясписи от Кърджалийско*. - отчет по договор по НИС № ГПФ-191/2015, С., МГУ „Св. Ив. Рилски”.

2. Костов, Р., Р. Паздеров, Л. Михайлов, К. Янкова, Б. Банушев, Н. Цанкова. 2017. *Минералогия и микроструктурни характеристики на ясписи и артефакти от Източните Родопи*. – отчет по договор ГПФ-213/2017, МГУ “Св. Иван Рилски”.

3. Паздеров, Р., К. Янкова, Л. Михайлов, Г. Лютов, М. Янева. 2018. *Анализ и статистическа обработка на данни от изследвания на артефакти и ясписи от Източните Родопи*. – отчет по договор ГПФ № 219/08.03.2018.

Автор: маг. инж. Любомир Михайлов

Заглавие: Минералогия и генетични особености на ясписови образувания от Източните Родопи.

Тираж: 20 броя

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

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Ясписите са сред едни от най-интересните природни образувания по отношение на техния генезис. Интерес представлява и тяхната декоративност и възможност за обработка в ювелирното дело. Те имат важно културно значение в историята на човешката цивилизация. В настоящо време са обект на изследване на широк кръг специалисти от науките за Земята – минералози, петрографи, седиментолози, вулканолози и гемолози. Те са били и продължават да бъдат предмет на дискусии по отношение на тяхното образуване, обстановките, в които се намират, находищата, в които се разкриват и минералния състав, който ги характеризира като ясписи. Правилното минераложко, петрографско и петрохимично описание на ясписите е важно за интерпретацията на геоложката обстановка за съответен район.

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Целта е изясняването на различни минераложки, геохимични и генетични особености на ясписите и ясписоподобните образувания в Източните Родопи. С използването на подходящи методи, като рентгенодифракционна диагностика, микроскопски, химични изследвания и различни спектроскопски анализи, да се състави примерна класификация за ясписите. Посредством нея ще стане възможно отделянето на ясписите по различни критерии с цел добиването на една по-ясна представа за определението яспис и генезиса на тези образувания.

Основни задачи

1. Теренна работа с наблюдение и сбор на образци от ясписи, ясписоподобни образувания и вместващи скали в Източните Родопи за изясняване на геоложката обстановка и минералните парагенези;
2. Определяне на минералния състав на образците от ясписите и ясписоподобните образувания с използването на различни методи;
3. Определяне на текстурно-структурните особености на ясписите и ясписоподобните образувания;
4. Изясняване генетични особености на ясписите;
5. Създаване на класификационна схема за ясписите на структурно-минералогичен принцип;

6. Гемологична оценка на декоративността на ясписите от изследваните проявления в Източните Родопи и използването им като гемоложка суровина.

7. Археоминераложки бележки върху употребата и разпространението на ясписите от Източните Родопи.

Научна новост

1. В Източните Родопи са описани 50 проявления на ясписи и ясписоподобни скали с различен генезис, от които 17 коренни проявления, а останалите са от алувиално-делувиален тип. Включени са и шест описани по литературни данни проявления;

2. На базата на анализи от прахова рентгенова дифракция е определен минералният състав и разпределението на отделните фази в изследваните образци с различен цвят и текстура;

3. Направена е диагностика на разпределението на микрозърнест кварц и халцедон, като е определена степента на кристалиност на кварца (микрокристален кварц и халцедон);

4. Изготвени са нови класификационни схеми на ясписовите образувания за района на Източните Родопи, включително с въвеждане на понятията яспис-ахат, ахат-яспис и яспис-опал, опал-яспис;

Практическа приложимост

1. Направена е гемологична оценка на декоративните качества на ясписите и оценка перспективността на определени участъци в Източните Родопи за нейното намиране;

2. Намерени са ясписови праисторически артефакти и са изследвани образци от археологически находки, позволяващи тяхното привързване към определени райони на разпространение на суровината и възможни центрове на древен добив и обработка.

Апробация

Специализации

CRYSTR2015: Second Balkan School on Fundamental Crystallography and Workshop on Magnetic Symmetry, 13-19.07.2015, Istanbul, Turkey.

International School on Introduction in the Rietveld structure refinement: Introduction to the theoretical background of the Rietveld method and principles of crystal structure refinement from powder diffraction data, 28.09-3.10.2015, Sofia, Bulgaria.

Тримесечна специализация по програма Erasmus+ в Институт по минералогия към Техническият университет, Минна академия в гр. Фрайберг, Германия (ръководител проф. д-р Йенс Готце).

Публикации

Основни постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани в 3 публикации:

Михайлов, Л. 2018. Катодолуминесценция на ясписи от Източните Родопи. – *Геология и минерални ресурси*, 25, 1, 12-18;

Костов, Р. И., Р. Паздеров, Л. Михайлов. 2016б. Минералогия и разпространение на ясписи от артефакти от Източните Родопи. – *Национална конференция с международно участие Геонауки 2016. Научни съобщения*, С., БГД, 175-176 (abstract in English);

Mihaylov, L. 2017. Crystallinity index of mineral phases in jaspers from the Eastern Rhodopes. – *National Conference with International Participation Geosciences 2017. Short Communications*. BGS, Sofia, 27-28.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем 234 страници, като включва увод, 11 глави за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо 219 литературни източници, като 72 са на латиница и 147 на кирилица, а останалите са интернет адреси. Работата включва общо 251 фигури и 22 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

СЪДЪРЖАНИЕ

1. Въведение.....	9
2. Геология на района на Източните Родопи.....	9
2.1. Геоложка изученост на Източните Родопи	9
2.2. Геоложки строеж.....	9
2.3. Минераложки изследвания и полезни изкопаеми	9
3. Материал и методи.....	10
4. Ясписи и ясписоподобни образувания	11
4.1. Изученост на ясписите в България.....	11
4.2. Номенклатура на SiO ₂	11
4.3. Ясписи и ясписоподобни образувания в Източните Родопи.....	12
4.3.1. Долините на р. Рибен дол и р. Банска	14
4.3.2. Долината на р. Арда	14
4.3.3. Долината на р. Върбица	14
4.3.4. Долината на р. Бюйюкдере	14
4.3.5. Долината на р. Крумовица	14
5. Характеристика на ясписите и ясписоподобните агрегати	15
5.1. Минерален състав на ясписите	15
5.1.1. Текстурни и цветови особености	15
5.1.2. Микроскопски изследвания в проходяща светлина.....	17
5.1.3. Прахова рентгенова дифракция	19
5.2. Кварц и други разновидности на SiO ₂	22
5.3. Опал.....	24
5.4. Желязо-съдържащи минерали: хематит, гьотит и селадонитови фази	25
5.5. Други минерали.....	26
5.6. Минерален състав на ясписоподобните образувания	26
6. Геохимични особености на вместиците скали	27
7. Геохимични особености на ясписи	29
8. Мьосбауерова спектроскопия	29

9. Електронен парамагнитен резонанс	30
10. Катодолуминесценция.....	31
11. Класификация и генезис на ясписите и ясписоподобните образувания	33
11.1. Преглед на съществуващите систематики	33
11.2. Предложение за класификация на минералого-структурен принцип	34
11.3. Генетични бележки.....	35
12. Приложни аспекти	35
Заклучение.....	36

Благодарности

Авторът изказва благодарности на проф. д-гн Р. И. Костов за подпомагането при извършване на теренните работи, обработката на материалите, провеждането на изследванията и интерпретацията на даните получени от тях, както и за насоките свързани с набора на информация от литературни източници свързани с темата на дисертационния труд. Благодарности се изказват и на: проф. д-р С. Приставова за консултациите свързани с геологията на района, както и определянето на минералите от вместиращите скали, както и за насоките свързани с провеждането на специализациите по темата на дисертационния труд; доц. д-р Б. Банушев за консултациите свързани с микроскопските изследвания в проходяща светлина на препаратите от образците, както и за определянето на скалообразуващите минерали по данни от химическите анализи; доц. д-р Р. Паздеров за съдействието при извършване на теренната работа и локализирането на проявленията на образците и привързването им с GSP координати и обработката им в графичен вид; доц. д-р Ц. Станимирова за консултациите свързани с интерпретацията на резултатите от праховата рентгенова дифракция; д-р Г. Лютов за провеждането на анализите посредством сканираща електронна микроскопия; проф. Й. Готце за консултациите и извършване на анализите посредством катодолуменесценция и микроскопските изследвания в проходяща светлина и А. Обст (завеждащ лабораторията по SEM за провеждането на анализи посредством сканираща електронна микроскопия по време на специализацията проведена в Институт по минералогия към Техническия университет, Минна академия в гр. Фрайберг, Германия.

За предоставянето на достъп до образци от ясписи от музейни колекции се изказват благодарности на техните директори и уредници. Авторът благодари и на инж. Д. Димов за изготвянето на микроскопски препарати в шлихова лаборатория към МГУ „Св. Иван Рислки” и ст. н.с. Н. Николов за консултациите свързани с локализирането на проявленията на ясписи, както и за предоставянето на образци от личната му колекция.

1. Въведение

Ясписите са сред едни от най-интересните природни образувания по отношение на техния генезис – начина на тяхното образуване. Интерес представлява и тяхната декоративност и възможност за обработка в ювелирното дело. Те имат важно културно значение в историята на човешката цивилизация.

В настоящата работа под названието яспис се обозначават минерални агрегати изградени от разновидностите на SiO_2 (микрозърнест кварц и халцедон, понякога и опал) и примесни минерални фази, които отговарят за тяхното оцветяване. Това са предимно хематит, гьотит и минерали от селадонитовата група, които им придават съответно червен, жълт или зелен цвят. Известни са и други минерални фази, които разширяват спектъра на тяхното оцветяване. Ясписите могат да съдържат допълнително и други SiO_2 фази, като опал, тридимит, кристобалит и могоанит.

2. Геология на района на Източните Родопи.

2.1. Геоложка изученост на Източните Родопи

За района съществуват множество изследвания, статии, монографии, трудове обхващащи различни проблеми – регионално геоложки, структурни, петроложки, минераложки, геохимични и други.

За Източните Родопи също така има публикувани геоложки карти с придружаващи обяснителни записки в два мащаба – 1:100000 и 1:50000.

Основният обем от геоложки дейности са извършени през втората половина на XX.

2.2. Геоложки строеж

По отношение на Източнородопска област, разпространението на ясписи е локализирано в Източнородопско палеогенско понижение, като се свързва с различни олигоценски хоризонти. В състава на тези хоризонти участват андезит-базалти, андезити, дацити, трахити, риолити и техните пирокластити.

2.3. Минераложки изследвания и полезни изкопаеми

Районът от Източните Родопи е богат на находища на полезни изкопаеми, като по-значителните от тях са полиметалните Pb-Zn находища в Спахиевско, Маджаровско и Звездел-Пчелоядско рудно поле, златно находище “Ада тепе”

(“Хан Крум”), хромитови находища в ултрабазити, находища на зеолитити, бентонити и перлити.

Към нерудните минерални находища, тук са разпространени проявления на разнообразни ахати и ясписи.

3. Материал и методи

Материал

За целта на дисертационния труд бяха извършени полеви и лабораторни изследвания. От събрани при теренна работа образци, както и такива предоставени от лични и музейни колекции са изучени над 500 броя проби. За микроскопски изследвания са подбрани 30 образца, за прахова рентгенова дифракция са използвани 91 прахови проби от образци от ясписи и ясписоподобни образувания. Сканираща електронна микроскопия се извърши на 15 образца, от които бяха подготвени открити дюншлифи, като същият брой проби бе използван за изследвания посредством катодолуминесценция. На двадесет и девет образца бяха проведени OES ICP анализи. Данни от Мьосбауерова спектроскопия се получиха за 9 образца, а от електронен парамагнитен резонанс – за 10 образца.

Теренни методи

По време на полевата работа са извършени теренни изследвания на 50 на брой алувиално-делувиалени, разсипни и коренни проявления на ясписи, част от които са известни по литературни, музейни и други данни. Някои от тях се установиха за първи път, като две проявления са от вторичен техногенен или археологически произход – Звездел (материал от рудника) и Върхари (материал от археологически разкопки).

Лабораторни методи

В рамките на работата са използвани редица лабораторни методи (аналитични, рентгенофазови и спектроскопски) за определянето на минералния състав на ясписите и ясписоподобните скали, както и за определянето на вместиците ги скали от коренните разкрития. Методите биват: микроскопски изследвания; прахова рентгенова дифракция; химични силикатни анализи; сканираща електронна микроскопия; мьосбауерова спектроскопия; електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) и катодолуминесценция.

4. Ясписи и ясписоподобни образувания

4.1. Изученост на ясписите в България

За първи път в Българската литературата терминът яспис се споменава от Георги Златарски (1882). Други автори, в чиито работи се споменават ясписи са Бончев, Брънкин, Бояджиев, Атанасов, Йорданов, Пожаревски; Илиев; Тодорова, Василева, Костов.

4.2. Номенклатура на SiO_2

В групата на природните фази на силициевия диоксид се включват кристални полиморфни разновидности, като α -кварц, могоанит, β -кварц, тридимит, кристобалит, коесит, стишовит. Съществуват и аморфни минерални видове и образувания, като опал с разновидности, както и природни стъкла – обсидиан, тектит фулгурит.

Кварц SiO_2 – Нискотемпературната полиморфна модификация на кварца (α -кварц), кристализира в тригонално-трапезоедричния клас на тригонална сингония. Освен нискотемпературна модификация съществува и високотемпературна, като тя кристализира в хексагонално-трапезоедричния клас на хексагонална сингония. Рентгенографски кварцът $\alpha\text{-SiO}_2$, както и микрокристалинната му влакнеста разновидност халцедон се охарактеризират с базални пикове на дифрактограмите при d , Å (I/I_0) = 3.342 (100), 4.257 (22), 1.8179 (14).

Халцедон и кварцин – Халцедонът представлява плътна скритокристална разновидност на кварца. Микроскопски притежава влакнеста и радиално-влакнеста структура. Всяко влакно се състои от микрокристалини кварц с кристалографска ос c перпендикулярна на удължението на влакното, докато кварцина се характеризира с ориентация на микроиндивидите по зоната на оста c . По-често срещани структурни разновидности са: микрозърнест халцедон (CH_M), паралелновлакнест (CH-N_{LF}), като към него се отнасят и халцедоновите сферолити, параболичновлакнест (CH-W_{LF}).

Могоанит SiO_2 – Кристализира в моноклинна сингония. Минералът е типичен за нискотемпературните SiO_2 образувания в различни генетични обстановки.

Освен в североизточна България, у нас минералът е установен и в кварц-съдържащите агрегати в Източните Родопи.

Тридимит SiO_2 – Тридимитът попада в триклинната сингония, педиален клас на симетрия (1), пространствена група $P1$. Характеризиращите го пикове върху

дифрактограмата за тази фаза на SiO_2 се намират при d , Å (I/I_0) = 4.107 (100), 4.328 (9), 3.818 (5).

Кристобалит SiO_2 – Кристобалитът се отнася към тетрагоналната сингония, трапезоедричен клас (422), пространствена група $P4_12_12$. Характеристичните му рентгенографски пикове са при d , Å (I/I_0) = 4.05 (100), 2.485 (20), 2.841 (13).

Опалът ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) е минерална фаза съдържаща вода, която може да бъде аморфна или с микрокристални пакети от кристобалит и/или тридимит: опал-А, опал-С, опал-СТ и опал-Т. За разлика от аморфния опал, останалите разновидности се характеризират с пикове, които са ясно различни на дифрактограмите. Тези, в които присъства кристобалит и тридимит едновременно се обозначават най-общо като опал-СТ, като респективно само кристобалит съдържащите се означават като опал-С, а тридимит съдържащите – опал-Т.

4.3. Ясписи и ясписоподобни образувания в Източните Родопи

В Източните Родопи проявленията на ясписи и ясписоподобни образувания се оказват свързани със задругите на среднокисел вулканизъм: първи (38-35,7 млн. години; срв. Иран тепе); втори (34-32,5 или 32,7-32,2 млн. години); трети (32,3 или 32,0- 31,2 млн. години; срв. Звездел).

Петдесетте проявления на ясписи (коренни и яалувиално делувиялни) са групирани в 5 региона на Източните Родопи (табл. 1).

Таблица 1. Коренни и алувиално-делувиални проявление на ястиси и сродни образувания в Източните Родопи със съответните им съкращения

Източна и северна част на Източните Родопи	Централна и южна част на Източните Родопи			
Долината на р. Рибен дол и р. Банска	Долината на р. Арда	Долината на р. Върбица	Долината на р .Буйюкдере	Долината на р. Крумовица
Буково (Bu)	Мост (Mt)	Гледка-Глухар (Gl)	Момина сълза (Ms)	Поточница (Po)
		Червенка (Cv)		
		Поляна (Pl)		
		Груево (Gr)		
Сусам (Sm)	Широко поле-Звезделина-Жинзифово -Висока поляна (Sh)	Сушево (Su)		Морянци (Mo)
Татарево (Ta)	Вишеград (Vi)	Момчилград (Mc)	Бойник (Bo)	Джанка (Dj)
	Лисиците (Li)	Прогрес (Pr)	Дериндере (Dd)	Байрактарци (Ba)
	Каратепе (Kt)	Чуково (Ch)	Щурец (St)	Горна кула (Gk)
	Бял кладенец (Bk)	Пиявец (Pi)	Девинци (De)	Карамфил (Kr)
		Юнаци (Yu)	Нановица (Na) Нановица (Nn)	Пазарци (Pa)
	Маджари (Md)	Каменец (Ka)	Неофит Бозвелиево (Ne)	Звездел (Zv)
	Пчелари (Pc)	Птичар (Pt)	Татул (Tt)	
	Студен кладенец (Sk)	Върбица (Vb)	Кос (Ko)	
	Арката (Ar)	Великденче (Vk)		
		Подкова (Pk)		
	Долно черковище (Dc)			
	Маджарово (Mv)			
	Бряговец (Br)			
	Бориславци (Bs)			
	Костово-Кочаш-Сеноклас (Ks)			

4.3.1. Долините на р. Рибен дол и р. Банска

По долината на р. Рибен дол и р. Банска са описани проявленията: Буково, Сусам и Татарево, като от тях единствено проявление Буково е от коренен тип. Проявление Сусам е от делувиален тип, докато Татарево от алувиално-делувиален тип.

4.3.2. Долината на р. Арда

По долината на р. Арда са описани следните проявления: Мост, Широко поле-Жинзифово, Вишеград, Лисиците, Каратепе, Бял кладенец, Маджари, Пчелари, Студен кладенец, Арката, Долно Черковище, Маджарово, Бряговец и Бориславци. Коренните проявления в района са Вишеград, Лисиците и Бориславци. Останалите са от алувиално-делувиален тип.

4.3.3. Долината на р. Върбица

Коренните проявления по долината на р. Върбица са Червенка, Момчилград, Юнаци и Каменец. Проявленията Гледка, Груево, Поляна, Сушево, Чуково, Прогрес, Пиявец, Птичар, Върбица, Великденче и Подкова са от алувиално делувиален тип.

4.3.4. Долината на р. Бюйюкдере

По долината на р. Бюйюкдере коренните проявления на ясписи са Момина сълза, Бойник, Щурец, Нановица и Неофит Бозвелиево, а от алувиално делувиален тип са проявления Дериндере, Девинци, Татул, и Кос.

4.3.5. Долината на р. Крумовица

По долината на р. Крумовица са описани следните проявления: Поточница, Морянци, Джанка, Байрактарци, Горна кула, Карамфил, Пазарци и Звездел. Коренни проявления са Джанка, Байрактарци, Карамфил и Пазарци, останалите са от алувиално-делувиален тип.

5. Характеристика на ясписите и ясписоподобните агрегати

5.1. Минерален състав на ясписите

5.1.1. Текстурни и цветови особености

При ясписите оцветяването се дължи основно на пигментиращо вещество, което може да бъде в много малки количества. Най-често срещаните в района оцветявания, а именно червено, жълто и зелено или комбинация от тези цветове, се дължи доминантно на пигменти от хематит Fe_2O_3 , гьотит $\alpha\text{-FeOOH}$ и селадонитови фази $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. На цвят ясписите са едноцветни, двуцветни и пейзажни (пъстроцветни) ясписи, при които има комбинация от повече от два цвята. Разнообразното оцветяване на ясписите ги прави отличен материал за декоративни изработки, както и за ювелирни изделия. При ясписите се наблюдава голямо текстурно разнообразие, като често срещаните текстури са: ивичеста, флуидална, струевидна, петниста, лещовидна, инкрустационна, брекчевидна, концентрично-зонална и прожилкова.



Фиг. 35. Ивичеста текстура – обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 7967,8; разм. 14/9.5/6.5 cm



Фиг. 36. Ивичеста текстура обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 7967,8; разм. 14/9.5/6.5 cm



Фиг. 37. Флуидална текстура обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 20426; разм. 18.5/14.5/14 cm



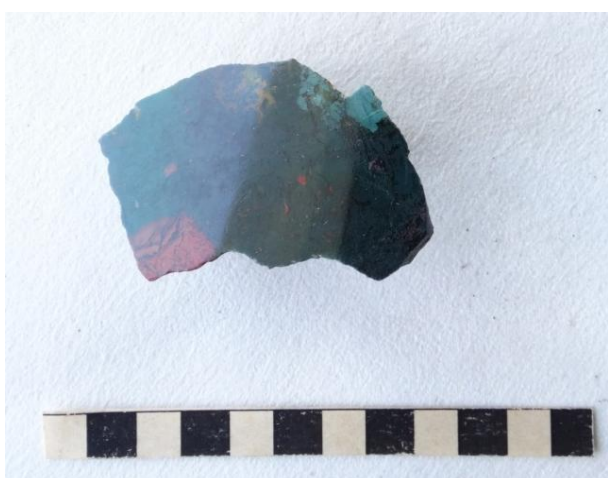
Фиг. 38. Флуидална текстура обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 20426; разм. 18.5/14.5/14 cm



Фиг. 39. Брекчевидна текстура обр. от Музей по минералогия, петрографич и полезни изкопаеми към СУ "Св. Климент Охридски", инв. № M5780; разм 14/13/7 cm



Фиг. 40. Брекчевидна текстура обр. от Музей по минералогия, петрографич и полезни изкопаеми към СУ "Св. Климент Охридски", инв. № M7303; разм. 15/10/4 cm



Фиг. 41. Петниста текстура обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 22487; разм. 7/3/3 cm



Фиг. 42. Петниста текстура обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 22487; разм. 7/3/3 cm



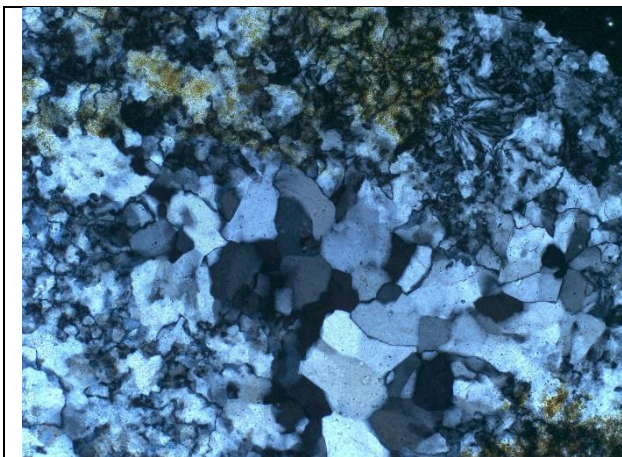
Фиг. 43. Концентрично-зонална текстура обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 6087; разм. 10/5/1 cm



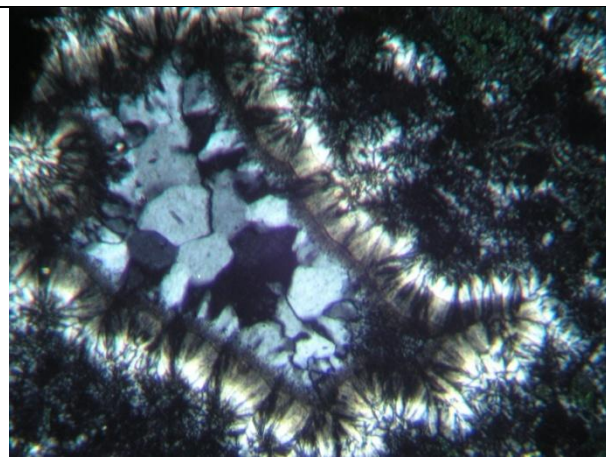
Фиг. 44. Прожилкова текстура обр. от Национален музей „Земята и хората“, инв. № 7967,7; разм. 9.5/9.5/5 cm

5.1.2. Микроскопски изследвания в проходяща светлина

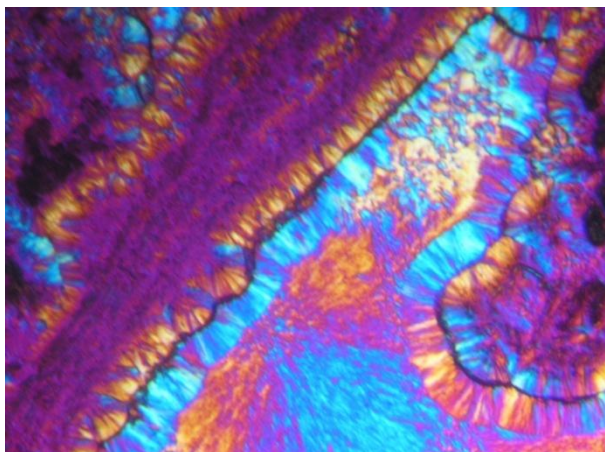
Представени са по-характерни минерали от образци от ясписи, ясписоподобни образувания и вместващи скали от проявленията по съответните долини на реките. Отбелязани са и различни зависимости между минералите от препаратите наблюдавани микроскопски в проходяща светлина.



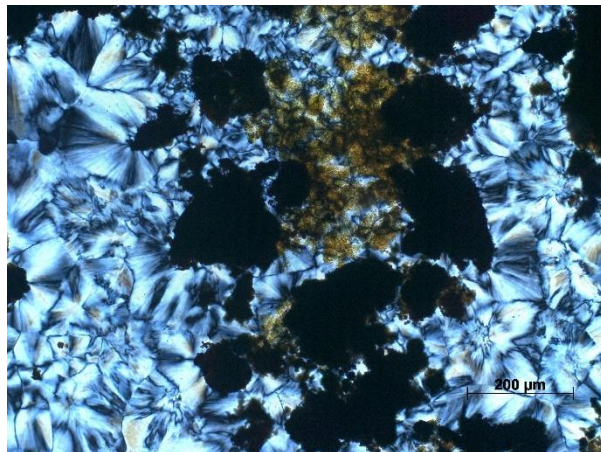
Фиг. 48. Кварцови зърна и пигмент с гьотитов състав в яспис, Nx, проявление Буково(Vi)



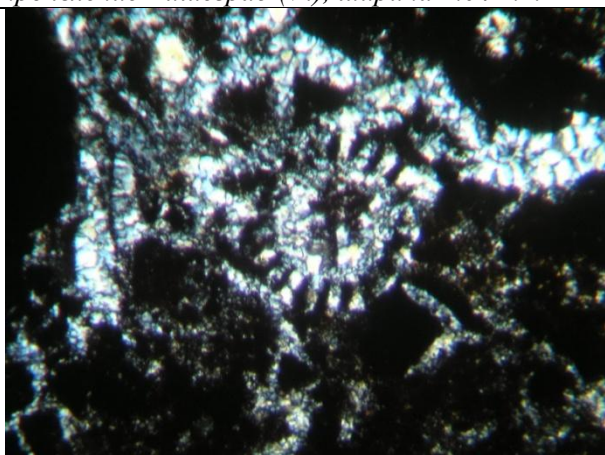
Фиг. 50. Микроахат с кварцово ядро и инкрустация от CH-WL, Nx, проявление Вишеград (Vi), ширина 1.04 mm



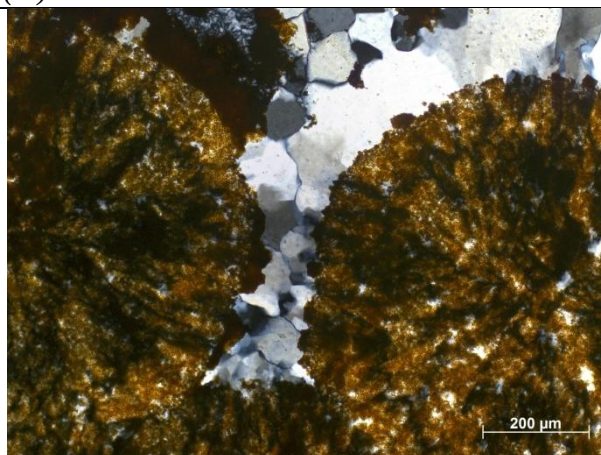
Фиг. 53. Халцедон (жълта ивица) и кварцин (синя ивица), микроахат; компенсатор, проявление Вишеград (Vi), ширина 1.04 mm



Фиг. 56. Параболично-влакнест халцедон, хематит и гьотит; Np; проявление Лисиците (Li)



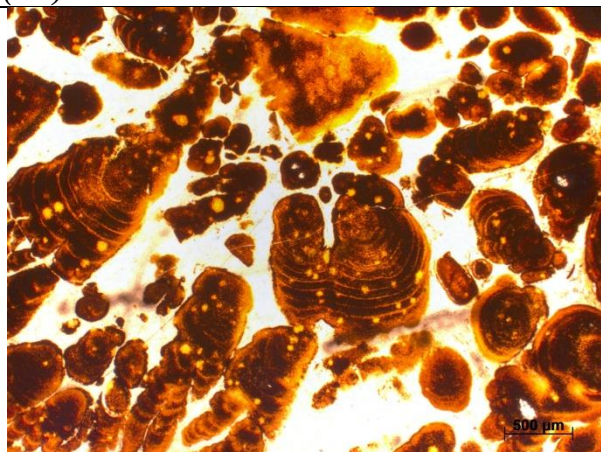
Фиг. 60. Халцедон и радиално ориентиран хематит, Np, ширина 1.04 mm, проявление Бориславци (Bs)



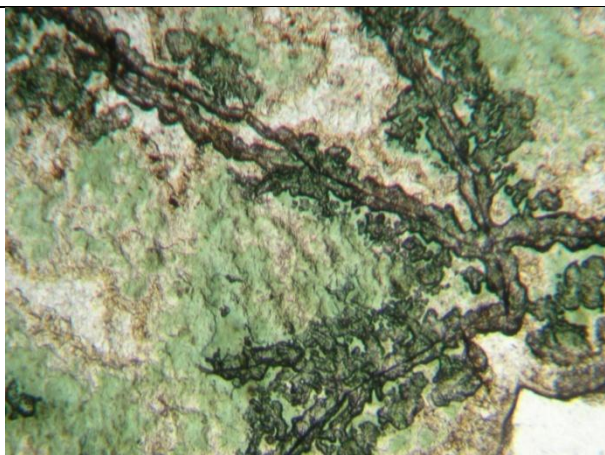
Фиг. 62. Пигмент по халцедонов сферолити под формата на глобули, Np, проявление Маджари (Md)



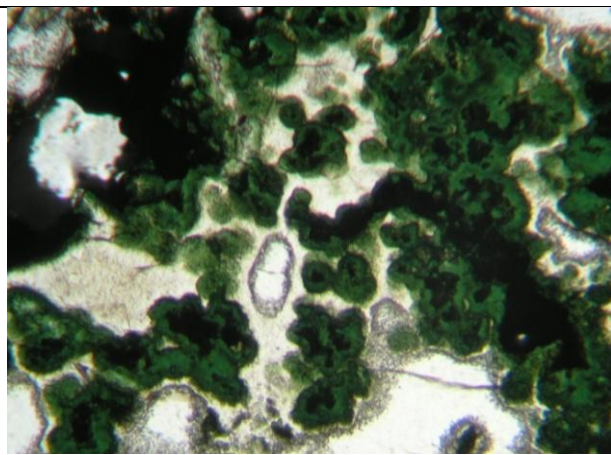
Фиг. 91a. Селадонитов пигмент, NII, проявление Каменеъ (Ka)



Фиг. 104. Пигмент с гьотитов състав под формата на коломорфни образувания, NII, проявление Чуково (Ch7)



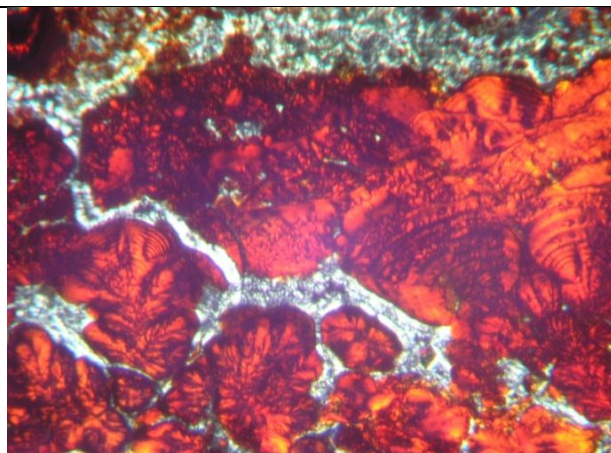
Фиг. 112. Дендритовидна пигментация от минерал от селадонитовата група, NII, проявление Момина сълза (Ms2), ширина 1.04 mm,



Фиг. 123. Различни видове пигментация от минерали от селадонитовата група, NII, ширина 1.04 mm, проявление Щурец (St)



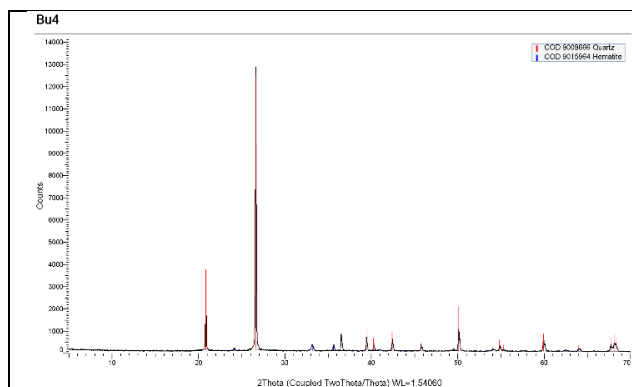
Фиг. 134. Скалообразуващи минерали (Pl, Atp, Bt) и основна маса във вместващата скала, Nx, проявление Неофит Бозвелиево (Ne3)



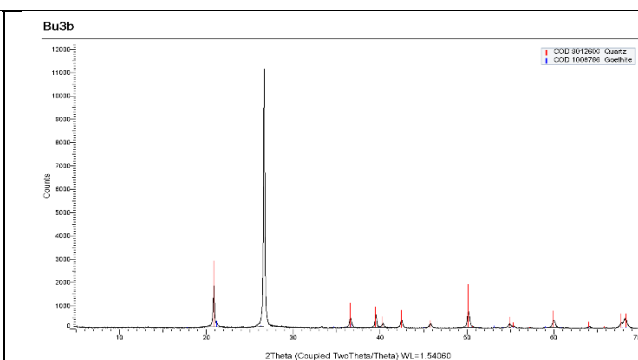
Фиг. 157. СН_М инкрустиращ пигментиращото вещество, Nx, проявление Поточница (Po1), ширина 1.04 mm

5.1.3. Прахова рентгенова дифракция

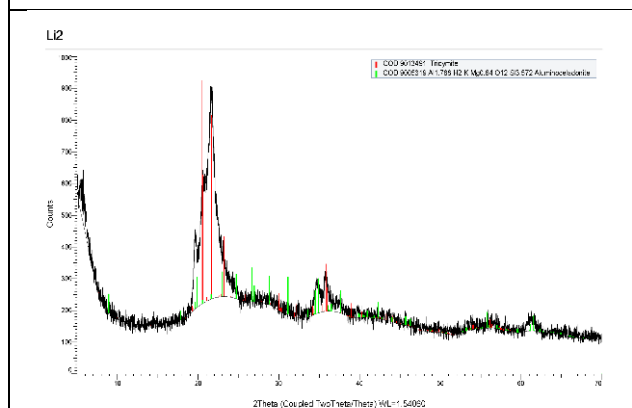
За прахова рентгенова дифракция бяха подготвени прахови проби от различно оцветени ясписи, ясписоподобни образувания, както и от други представляващи интерес образци свързани с ясписовите проявления образци, като кори и придружаващи ясписите минерали.



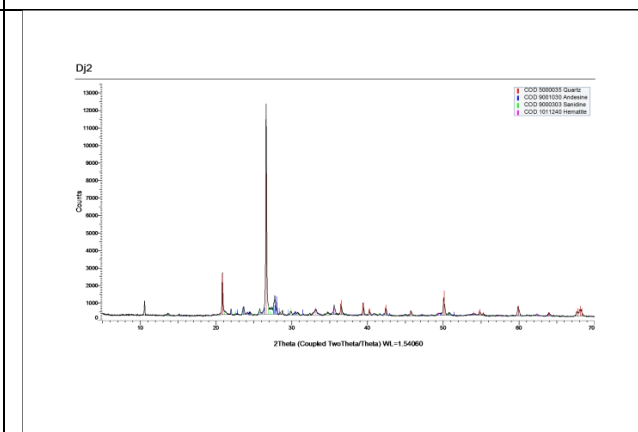
Фиг. 170. Дифрактограма на червен яспис, проявление Буково(Bu4)



Фиг. 171. Дифрактограма на жълтокафяв яспис, проявление Буково (Bu3b)



Фиг. 173. Дифрактограма на зелен яспис, проявление Лисиците (Li2)



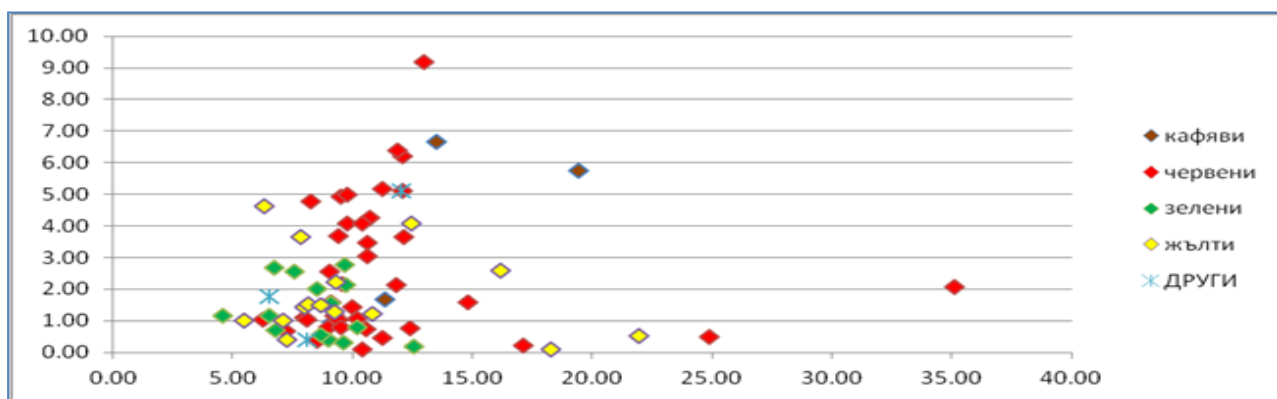
Фиг. 189. Дифрактограма на тъмночервен яспис от проявление Джанка (Dj2)

Определяне на кварц (микрозърнест кварц и халцедон) в изследваните проби от ясписи и ясписоподобни скали. За определянето на доминиращия тип кварц (микрозърнест кварц и халцедон) в съответните проби, удачен метод се явява предложения от Яковлева (1978) и Барсанов (1979). Той се основава на сравнение на интензитетите на пиковете при точно определени междуплоскостни разстояния. Авторите изтъкват, че дифрактограмите на кварцина, халцедона и кварца са със сравнително еднакви интензитети и разположение на характеристичните пикове. За това се налага да се изработи система за реазграничаването на тези кристални фази на SiO_2 . Това става възможно, като се обърне внимание на закономерността в съотношението на интензитетите на отраженията съответстващи на кристалографски индекси (110), (201) и (111), което дава възможност да се разграничи с голяма надеждност микрозърнестия кварц от халцедона. За разлика от кварца, интензитетът на отраженията на халцедона при (110), почти винаги са по-слаби от интензитета при (102). За микрозърнестият кварц картината е точно обратната – интензитетът на отражението при (102) е по-силен от този при (110).

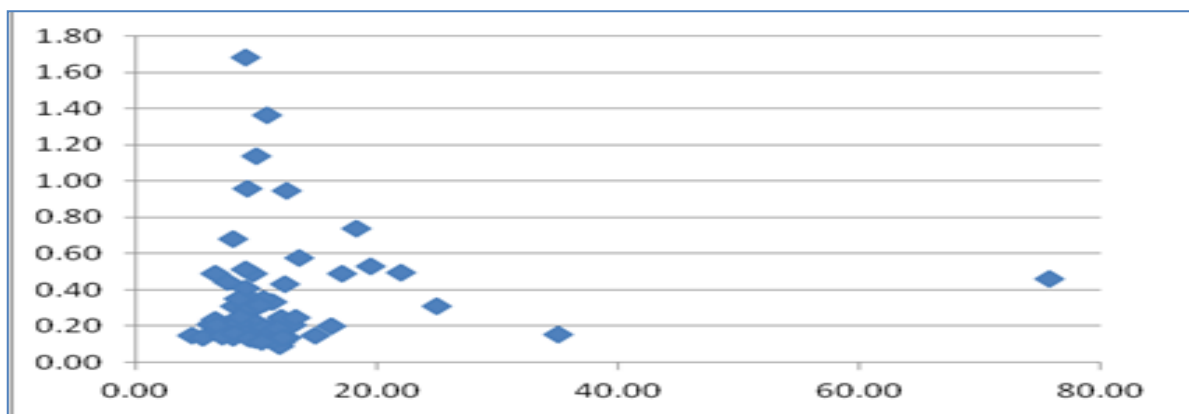
Определяне на степента на кристалинност по рентгенографски данни.

Определянето на степента на кристалинност за даден образец от яспис или ясписово образувание, е решаващо за разбирането на различни генетични въпроси, както и за изясняване на проблема със схващането за понятието за яспис, като цяло. За решаването на проблема, Плюснина (1983) предлага достъпен метод с използването на рентгенографски данни от съответните проби от ясписи и сродни скали, като цитира Мурата и Норман. Обръща се особено внимание на рефлексите на кварца в областта $2\theta = 66-69^\circ$. Плюснина извършва редица изследвания върху кварц и халцедон в интервала $2\theta = 66-69^\circ$ и $2\theta = 34-44^\circ$, като обръща внимание на индекса на кристалинност, който се изразява с формулата $C_1 = 10.a/b$. В представената формула а представлява абсолютната стойност на рефлекса при (212). C_1 представлява съотношението между а и b умножено по 10, като b е стойността на рефлека отчетена над фона. Необходимо е да се отбележи, че за различните дифрактометри коефициента на кристалинност варира, спрямо геометрията на апарата и другите основни негови параметри, както и от условията на провеждане на експериментите. Интерпретацията на резултатите от праховите проби за ясписи е представена на диаграмата за отношението между коефициентите C_1 и K_1 . (фиг. 194). Коефициентът K_1 представлява съотношението между стойностите на рефлексите при (110) и (102).

За опаловите разновидности може да се въведе относително разделение на няколко вида опал-съдържащи ясписи разделени по процентното съдържание на аморфната фаза в препаратите. Определя се коефициентът C_2 представляващ отношението между аморфна към кристална фаза. Наблюдава тенденция, според която изучените проби могат да се разделят в три групи: при стойности в интервала 0.01-0.42 те могат да се определят като ясписи; за стойности са в интервала 0.43-0.49 могат да се обозначат, като яспис-опали; за стойности между 0.50 и 1.00 – опали (фиг. 195).



Фиг. 194. Зависимост между коефициентите на кристалинност C_1 и K_1 при различни цветове ясписи



Фиг. 195. Зависимост между коефициентите на кристалинност C_2 и K_1

5.2. Кварц и други разновидности на SiO_2

При изцяло кварц-съдържащите проби се наблюдава най-високото съдържание на кристална фаза, определена по метода предложен от Плюснина (1983). За пробите изградени предимно от кварц и коефициента на кристалинност C_1 , също варира в доста тесни граници. С изключение на една проба показваща силно различаващи се и завишени стойности, за останалите коефициента е в интервала 9.76-12.38, като преобладават тези със стойности около 10.

При ясписите изградени изцяло от халцедон, съдържанието на кристална фаза също е сравнително високо, по-ниско от това при образците изградени изцяло от кварц и варира в по-тесни интервали. Коефициента на кристалинност в тези проби се отличава с доста по-ниски стойности от пробите, които са изградени преимуществено от кварц. Най-ниската стойност е 0.79, а най-високата – 5. Преобладават пробите с коефициент на кристалинност C_1 със стойности около единица. Вариацията на тези проби е почти с единица по-голяма от тази при изцяло кварц-съдържащите проби. Впечатление прави, че обикновено пробите изградени изцяло или преимуществено от халцедон са по-често свързани със съдържание на различни разновидности на опала, за разлика от тези, в които основната SiO_2 фаза е кварц.

Жълтите ясписи са 18, като 3 от тях са изградени напълно от кварц, 8 напълно от халцедон и 7 проби изградени от комбинирани кварц, халцедон и/или опал. От последните 3 са пробите съдържащи опал-Т и една съдържаща опал-СТ. От изследваните образци няма проба, която да е изградена само от разновидности на опала без да е в комбинация с кварц или халцедон.

За трите на брой проби изградени изцяло от кварц, коефициентът на кристалинност C_1 също е с по-ниски стойности от този при червено оцветените проби изградени от кварц. Най-ниската стойност е 2.60, а най-високата 4.28.

Пробите изградени изцяло от халцедон при жълтите разновидности показват сходни стойности за съдържание на кристална фаза с тези при червенооцветените. Коефициента на кристалинност C_1 за тези проби варира от 0.41 до 4.64, като преобладават пробите със стойности между 1 и 1.5.

Пробите оцветени в различните нюанси на червено и жълто, най-общо са обозначени като кафяви и са седем на брой – три изцяло изградено от кварц, една изцяло изградена от халцедон, две от комбинация между халцедон и опал-Т, една от опал-Т и една изцяло от аморфен опал.

От зелено оцветените образци няма такива, които са изградени изцяло от кварц. Шест са изцяло изградени от халцедон, а петнадесет – от различни комбинации между кварца, халцедона и/или опала. От последните 8 броя са изградени изцяло от опал-Т, три са комбинация между опал-Т и халцедон, а четири са опал-СТ, в комбинация с кварц или халцедон.

Пробите изградени изцяло от халцедон показват изключително вариращо съдържание на кристална фаза. Коефициентът на кристалинност C_1 също варира в сравнително широки граници, като най-ниската стойност за него е 0.41, а най-високата – 1.17. По този показател зелените ясписи се подреждат на последно място по степен на кристалинност.

Забелязва се известна зависимост при сравнение на пробите от ясписи, съдържащи кварц и/или халцедон по процентно съдържание на кристална фаза спрямо проби вместиращите скали, в които са поместени. При пробите, съдържащи кварц в минералния състав, се забелязва известно нарастване на съдържанието на кристална фаза намиращи се в скали с андезитов, андезитобазалтов или латитов състав. Проби от ясписи с ниско съдържание на кристална фаза обикновено са свързани със средни по състав туфи, туфити и туфобрекчи. Подобна зависимост се наблюдава и в пробите доминиращо съдържащи халцедон. При проби, изградени изцяло от кварц или изцяло от халцедон, също се наблюдава такава зависимост, но поради ограниченото им количество тя е по-слабо изразена. За пробите, съдържащи различни разновидности опал, не се наблюдават подобни зависимости.

По процентно съдържание на кристалната фаза се наблюдава зависимост при сравняването и с пигментиращото вещество за ясписите. Оцветените в червено

ясписи обикновено са привързани към скали със средни по състав скали – предимно туфи, туфити и туфобрекчи. При пробите пигментирани в жълто от гьотит обикновено вместиращите скали са или андезити, андезитобазалти или латитите, но в нередки случаи също могат да са средно кисели туфи, туфити и туфобрекчи. За образците оцветени в зелено се забелязва, че вместиращите скали са предимно андезити, андезитобазалти, базалти и латити, като това важи за почти всички зелени ясписи.

5.3. Опал

За разлика от останалите разновидности на кварца, опалът е аморфен. Терминът „аморфен“ при опала се счита за остарял и се предлага да отпадне, като бива заместен от синонима му „некристален“. Преходът от макрокристалните разновидности на силициевия диоксид към микрокристалните и некристални разновидности бива съпроводен с увеличаване на структурната неподреденост, на примесни и електронно-дупчести дефекти, на двойници, дислокации и включения.

Наблюдава се и присъствие на „пакети“ от различни минерални фази в, например тридимит и кристобалит в опал. Отделят се три основни групи по отношение на отношението на групата на микрокристалните и некристалните разновидности: α -кварц и могоанит; опали с примесени „пакети“ от тридимит и/или кристобалит; рентгеноаморфни фази с високо съдържание на вода (опал-А) и с ниско съдържание на вода.

Опал-А. Според съвременните изследвания опал-А или още „аморфен опал“ не се съдържа в ахатите, а само в съвременните SiO_2 синтери, където бързо се трансформира в опал-СТ). В света са познати само единични случаи на опал-А съдържащи ахати, въпреки разпространеното мнение, че неговото съдържание в ахатите може да достигне до 10%.

Опал-СТ и опал-С. Опал-СТ (опал кристобалит-тридимит) се отбелязва като т.нар. леписфери, сфероидални агрегати, представени от фини взаимосвързани пакети на кристобалит и тридимит, понякога свързани и с аморфен опал. За района на Източните Родопи са изследвани някои опалови силицити, които са с опал-СТ състав.

Опал-Т. В изследваните проби разновидностите на опала са различно разпределени сред образците от ясписи, но въпреки това е възможно да се наблюдават различно изразени зависимости. Забелязва се, че опалът е свързан

най-вече със зелено оцветените разновидности на яспис, независимо, че тези образци са с най-малко количество спрямо другите два цвята. Жълто пигментираните ясписи изглежда са най-бедни на тези SiO_2 фази.

При пробите изготвени от зелени опал-съдържащи ясписи се забелязва, че във всички препарати се регистрира тридимит под формата на опал-Т. Това е най-разпространената разновидност на опала в тези образци.

5.4. Желязо-съдържащи минерали: хематит, гьотит и селадонитови фази

В изследваните проби от яспис и ясписоподобни образувания, главните желязосъдържащи минерални фази се явяват пигментиращо вещество и са неотменна част от минералния състав на образците. В най-общия случай те са три на брой, придаващи различно оцветяване. Присъствието на хематит пигментира ясписа в червено, на гьотит в жълтите тонове, а наличието на минерали от селадонитовата група – в зелено. В някои случаи се наблюдава присъствие на повече от един пигмент в пробата за прахова рентгенова дифракция.

Хематитът $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$, най-ясно разграничим в червено оцветените проби от ясписи, е микрокристалинен и се явява под формата най-разнообразни индивиди и агрегати. В изследваните образци хематитът се явява като разширени пикове, което се дължи най-вероятно на малкото му количество и размери сред основната силикатна маса. Ниският интензитет на пиковите е вследствие на силно изразените пикове на съответната съставна SiO_2 фаза.

Гьотитът $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$ е минералната фаза пигментираща ясписите в различни нюанси на жълтия цвят. Както при хематита, той също е с изключително малки размери, а количеството му в пробите е сравнително малко спрямо основата SiO_2 фаза изграждаща образаца. Пиковите и при този минерал са със слаб интензитет и са силно уширени. Причината за това е същата, която важи и за хематита.

С названието селадонит в официалния регистър на минералните видове на Международната минералогическа асоциация фигурират вече 6 отделни минерални вида: алуминоселадонит $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, селадонит $\text{KMgFe}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, хромселадонит $\text{KMgCr}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, фероалуиноселадонит $\text{KFe}^{2+}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, фероселадонит $\text{KFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и манганиселадонит $\text{KMgMn}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Глауконитът $\text{K}_{0.8}(\text{R}^{3+},\text{R}^{2+})_2, \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ се използва като серийно название с илита за

слоисти силикатни минерали от супергрупата на слюдите. Те са диоктаедрични междуслойно-дефицитни слюди.

За пробите от Неофит Бозвелиево (Ne1) селадонитовите фази са: селадонит, алуминоселадонит, фероселадонит и фероалуминоселадонит. За пробата от проявление Пазарци (Pa1) са алуминоселадонит и фероселадонит, а за пробата от Каменец (Ka1) това са селадонит и фероселадонит. Във вместващата ясписа скала от Неофит Бозвелиево (rNe3) се установяват също алуминоселадонит и фероалуминоселадонит, т.е. в този случай при ясписите може да се предположи запазване на фазите, но с привнос на Mg и при недостиг на алкални елементи.

Морфологията на минералите от селадонитовата група също е сравнително разнообразна. Те са основно под формата на малки глобули или коломорни образувания или дендритовиден селадонит.

5.5. Други минерали

Чрез прахова рентгенова дифракция в част от образците се регистрираха други примесни минерали. Такива са: галенит, мнетит, калцит и сидерит от проявление Звездел; пирит от проявление Пазарци; пиролузит от проявление Бориславци; романешит от проявление Татул; предполагаем тефроит от проявление Щурец и минерали от зоолитовата група в проявленията Сушево, Бойник; Щурец и Карамфил.

5.6. Минерален състав на ясписоподобните образувания

В ясписоподобните образувания освен основната изграждаща образците SiO₂ фаза и пигментиращото вещество, бяха определени и други по-рядко срещани минерали. Към тях се отнасят някои скалообразуващи минерали – различни фелдшпати (плагиоклази или калиеви), като албит, олигоклаз, андезин, санидин, анортотлаз, както и слюдести минерали. Освен тях определени рентгенографски бяха и някои рудни минерали като галенит, пирит, титаноманетит, пиролузит, романешит и тефроит. В редки случаи се отбелязват и карбонатни минерали като калцит и сидерит. В някои образци, предимно пигментирани в зелено има глинести минерали – главно илит, както и минерали от зоолитовата група – хейландит, клиноптилолит и ломонтит. Само в

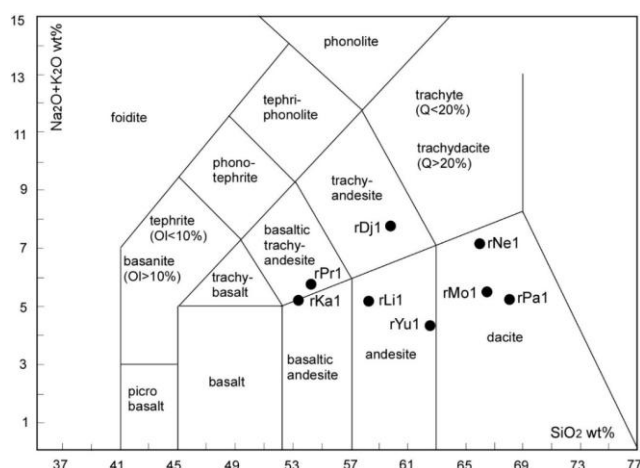
отделни зелени проби се наблюдават предполагаеми минерали от хлоритовата група.

6. Геохимични особености на вместващите скали

Извършените химични анализи на представителни образци от вместващите скали показват, че те се отнасят към средните субалкални, средните с нормална алкалност и киселите вулканити. На алкално-силициевата класификационна диаграма скалите от района на селата Каменец и Прогрес (образци rKa1 и rPr1) попадат в полето на базалтовите трахиандезити, които според съотношението $\text{Na}_2\text{O}-2.0 \leq \text{K}_2\text{O}$ са шошонити, вулканитите от район Джанка (обр. rDj1) са трахиандезити (латити). Вулканитите от район Лисиците и Юнаци (образци rLi1 и rYu1) попадат в полето на андезитите, а тези от Морянци, Неофит Бозвелиево и Пазарци (образци rMo1, rNe1 и rPa1) са дацити (табл. 3, фиг. 201).

Таблица 3. Химичен състав (wt %) на вместващи скали; $K/Na = K_2O/Na_2O$

Образец	rKa1	rPr1	rLi1	rYu1	rDj1	rMo1	rNe1	rPa1	rZv1	rBo1
Оксиди	Базалтов трахиандезит (шошонит)		Андезити		Трахиандезит (латит)	Дацити			Туфи	
SiO ₂	52.60	53.22	57.23	62.29	58.82	65.91	66.04	66.83	57.52	68.02
TiO ₂	1.03	1.07	0.82	0.77	0.78	0.52	0.78	0.82	0.99	0.54
Al ₂ O ₃	17.77	17.39	16.38	15.04	18.28	14.92	16.37	15.14	17.15	13.20
Fe ₂ O ₃	10.65	11.25	6.94	6.69	6.16	4.66	3.88	4.08	5.18	3.96
MnO	0.15	0.19	0.09	0.07	0.14	0.08	0.05	0.04	0.08	0.01
MgO	2.87	1.87	4.37	2.46	1.84	1.78	1.20	0.99	2.16	1.10
CaO	7.76	6.79	7.12	5.45	4.48	5.01	4.20	4.63	5.22	4.26
Na ₂ O	2.68	2.45	2.56	1.83	3.34	2.18	3.39	2.56	2.48	1.33
K ₂ O	2.30	3.30	2.43	2.40	4.26	3.24	3.76	2.72	2.88	1.20
P ₂ O ₅	0.31	0.68	0.31	0.28	0.14	0.12	0.17	0.21	0.29	0.20
SO ₃	0.17	0.19	0.19	0.15	0.05	0.05	0.05	0.05	0.17	0.16
ЗПИ	1.76	2.09	1.82	2.08	1.64	1.25	1.04	1.84	6.25	5.63
Total	100.05	100.49	100.26	99.51	99.93	99.72	100.93	99.91	100.37	99.61
K/Na	0.86	1.35	0.95	1.31	1.28	1.49	1.11	1.06	1.16	0.90



Фиг. 201. Алкално-силициева класификационна диаграма по с разположение на фигуративните точки на вместващи скали

Проведени бяха и EDS анализи с помощта на електронен микроскоп за получаване на спектри за характерни минерали от вместващите скали. Такива са плагиоклазите, калиевите фелдшпати, амфиболите, пироксените и апатит.

След преизчисление на съдържанието на албит/анортит се установява, че плагиоклазите отговарят на битовнит (An от 81,72% до 84,45%) лабрадор (An от 51,95% до 60,85%), андезина (An от 31,07% до 50,00%) и олигоклаз (An от 26,99% до 28,66%). В киселите по състав вулканити (дацити) са установени зонални плагиоклази с лабрадор (An 53,33%) в централните части и андезин (An 39,49%).

За калиевите фелдшпати се установи от получените резултати, че се доближават най-много до състава на санидина.

За амфиболите се установи, че са от дацити и отговарят на феричермакит. В един от изследваните амфиболи се наблюдава зоналност, като в централните части отговаря на феричермакит, докато в периферните – на ферихорнбленда. В амфиболите от трахиандезитите също се наблюдава зоналност в изследвания амфибол, като в периферната си част отговаря на грунерит, докато в централната на феричермакит.

За пироксените се установи, че според класификацията на Morimoto са клиноенстатити и авгити, като последните са разположени в близост до полето на диопсида.

Минерал от апатитовата група беше определен за две от скалните проби, като присъствието на тази минерална фаза в скалите беше потвърдена и с катодолуминесцентния метод.

7. Геохимични особености на ясписи

От резултатите от проведените химични изследвания се установи, че най-големите вариации са при Fe и други примесни елементи за ясписите. Прави впечатление, че сумата за SiO_2 нараства за пробите, които не съдържат опал и неговите разновидности. Друга ясно различима зависимост се отбелязва при сравнение на цветовете разновидности на ясписите. Разликата между зелените и оцветените в жълто или червено е в съдържанието на оксидите за Al, K и Mg. Това завишаване на стойностите за зелено оцветените разновидности, най-вероятно се дължи на пигментиращата фаза със селадонитов състав. Загубите при нагряване и влагата за тези проби също са завишени.

Проведени бяха и EDS анализи с помощта на електронен микроскоп за получаване на спектри за характерни минерали от ясписи, ясписободобни образувания. За кварцът и халцедона се установи, че не могат да бъдат разграничени с помощта на метода. Получиха се данни за пигментиращите фази – хематит, гьотит и минерали от селадонитовата група. За последните, при сравнение с теоретичния състав на минералите от групата, се установиха селадонит, фероселадонит, фероалумоселадонит и алумоселадонит.

8. Мьосбауерова спектроскопия

Изследвани са девет броя проби от яспис с различен цвят (два с червен, един жълт до жълтокафав и шест със зелен цвят). Образците са от коренни проявления и артефакти, последните от райони с висока концентрация. Такива са образците около Момчилград (Чуково – aCh; Юнаци – Yu1; Момчилград – Mc1; Върхари – aVu), около с. Нановица (aNa), с. Карамфил (Kr1), с. Щурец (St1), Крумовградско.

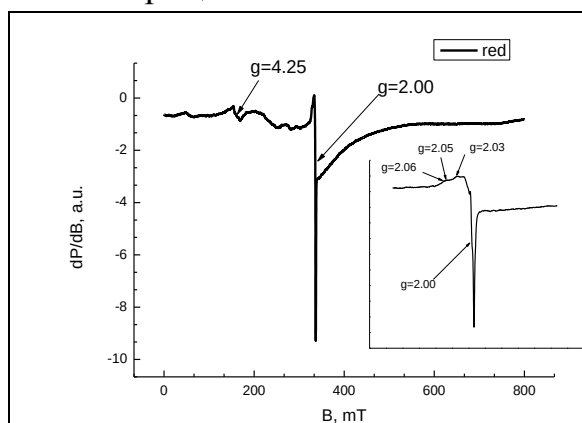
От данните от Мьосбауерова спектроскопия и ЕПР спектрите на ясписи стана възможно да се установи вида и ролята на желязото в SiO_2 матрица или в пигментиращите минерални фази – хематит, гьотит и минералите от селадонитовата група. В зелените ясписи се установяват дублети от Fe^{2+} и Fe^{3+} ; в жълтите и червените се установяват и секстети от Fe^{3+} (табл. 14).

Таблица 14. Стойности на определените Мьосбауерови параметри

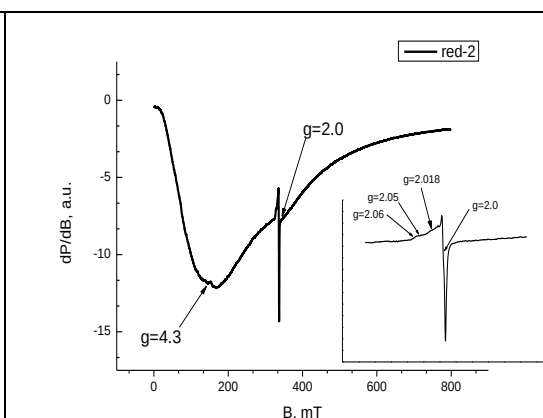
Образец, цвят	Компоненти	δ , mm/s	Δ , mm/s	B, T	Γ , mm/ s	Γ_{exp} , mm/s	G, %
aCh2 червен	Sx1 – Fe ³⁺ , хематит	0.38	-0.22	51.6	-	0.31	69
	Sx2 – Fe ³⁺ , гьотит	0.37	-0.11	36.6	-	0.92	26
	Db1 – Fe ³⁺	0.38	0.65	-	-	0.64	5
aVu3 жълт	Sx1 – Fe ³⁺ , гьотит	0.37	-0.25	36.7	-	0.55	36
	Sx2 – Fe ³⁺ , гьотит	0.39	-0.25	31.6	1.1	0.47	64
aNa8 зелен	Sx1 – Fe ³⁺ , хематит	0.37	-0.18	51.6	-	0.40	19
	Sx2 – Fe ³⁺ , гьотит	0.39	-0.10	36.5	-	0.80	14
	Db1 – Fe ³⁺ , селадонит	0.35	0.40	-	-	0.39	47
	Db2 – Fe ²⁺ , селадонит	1.03	2.22	-	-	0.82	20

9. Електронен парамагнитен резонанс

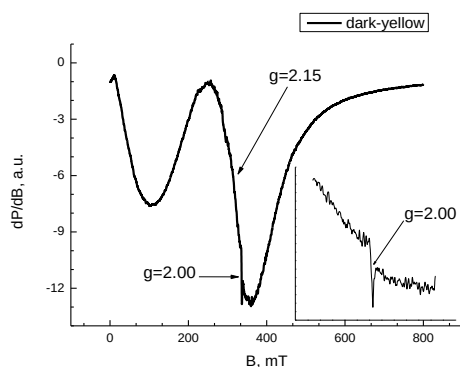
В спектрите на електронен парамагнитен резонанс на ясписите се различават следните основни видове сигнали (фиг. 213-217): сигнал с голяма ширина и интензитет при $g \sim 10$; сигнал при $g = 4.3$, дължащ се структурно Fe³⁺; широк сигнал ~ 1000 G при $g \sim 2.3$ -2.1, дължащ се на примесно Fe; сигнал при $g \sim 2.1$ -2.0; сигнал при $g = 2$, дължащ се на сумарното присъствие на дупчести центрове в SiO₂ матрица



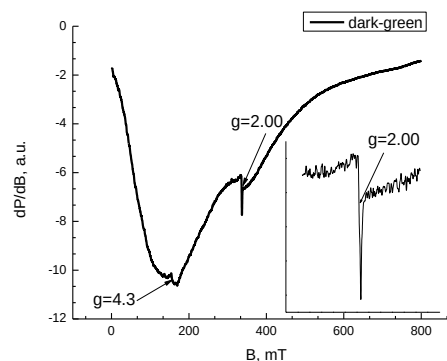
Фиг. 213. ЕПР спектър на зелен яспис (aVu1); втори по-малък спектър – детайл в областта на $g=2$



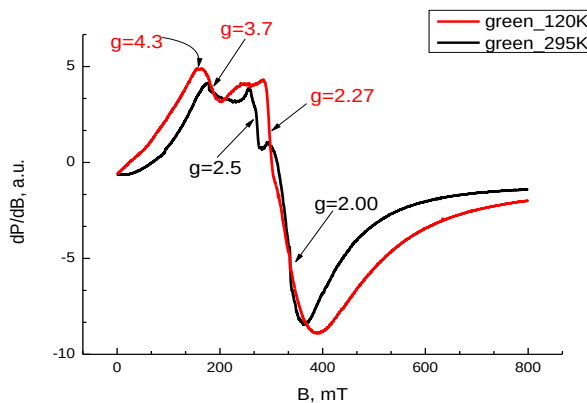
Фиг. 214. ЕПР спектър на червен яспис (aCh2); втори по-малък спектър – детайл в областта на $g=2$



Фиг. 215. ЕПР спектър на жълт яспис (aVu3); втори по-малък спектър – детайл в областта на $g=2$



Фиг. 216. ЕПР спектър на тъмнозелен яспис (aNa8); втори по-малък спектър – детайл в областта на $g=2$



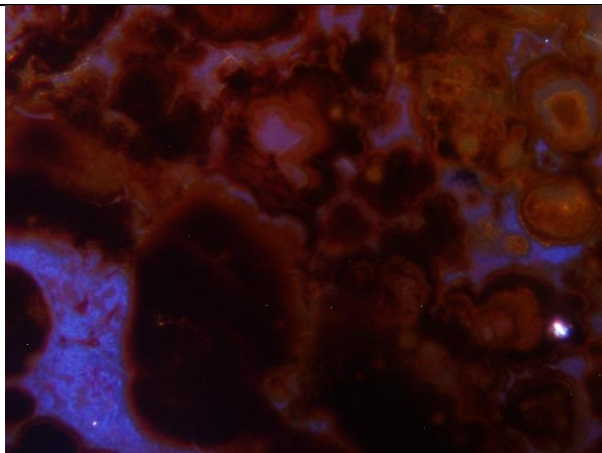
Фиг. 217. ЕПР спектър на зелен яспис (aVu4); горна линия – при температура 120 K

Установи се разпределението и интензивността на ЕПР сигналите в съответните спектри, свързани с определени примесни и електронно-дупчести центрове (железни центрове в широк диапазон и електронно-дупчести центрове в диапазона на $g=2$).

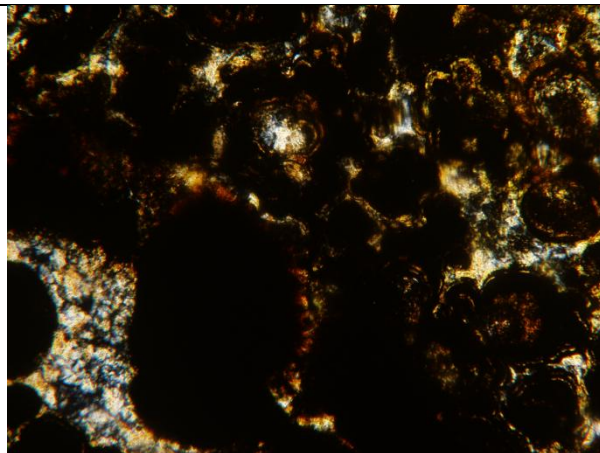
10. Катоделуминесценция

Особен интерес при използването на метода представлява вида луминесцентно лъчение на халцедона и другите фази на SiO_2 в препаратите, показващи този ефект. За скалите и техните скалообразуващи минерали също се придоби полезна информация, както и за основната маса на скалите, като бяха снети и спектри от тези образци, представляващи интерес за работата

В препаратите изготвени от жълти и червени ясписи, повечето агрегати показваха характерната за кварца и другите SiO₂ фази, синьовиолетова луминесценция в интервала ~500 nm (фиг. 220,221).

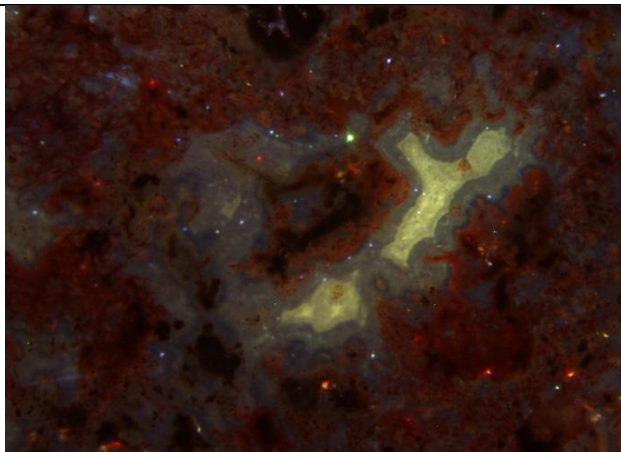


Фиг. 220. Халцедон с ефекти в синьовиолетовата област, проявление Чуково (Ch), CL, ширина 2.4 mm

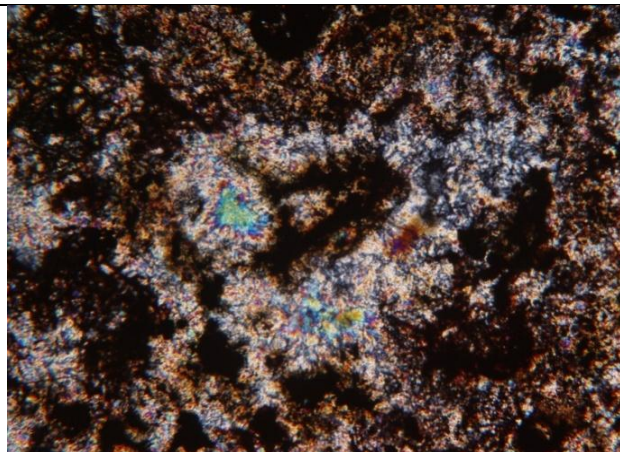


Фиг. 221. Халцедон и пигментиращо вещество гьотитов състав, проявление Чуково (Ch), Nx, ширина 2.4 mm

В препарата изготвен от жълт яспис от проявление Пиявец беше наблюдавана и не толкова често срещаната за SiO₂ фазите луминесценция характеризираща се с жълти тонове около 580 nm (фиг. 224, 225).



Фиг. 224. Халцедон (микроахат) с ефекти в жълтозелената област и пигментиращо, проявление Пиявец (Pi), CL, ширина 2.4 mm



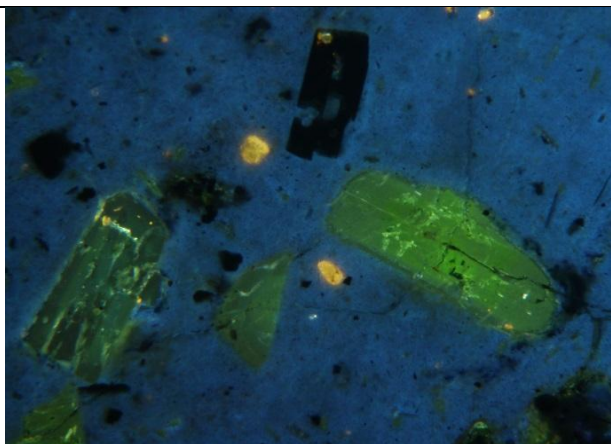
Фиг. 225. Халцедон (микроахат) и пигментиращо, проявление Пиявец (Pi), Nx, ширина 2.4 mm

За някои от пробите е характерно, че сигналът е изключително слаб, а в някои случаи напълно липсва. Предполага се, че причината за това е високото съдържание на желязо в пробите.

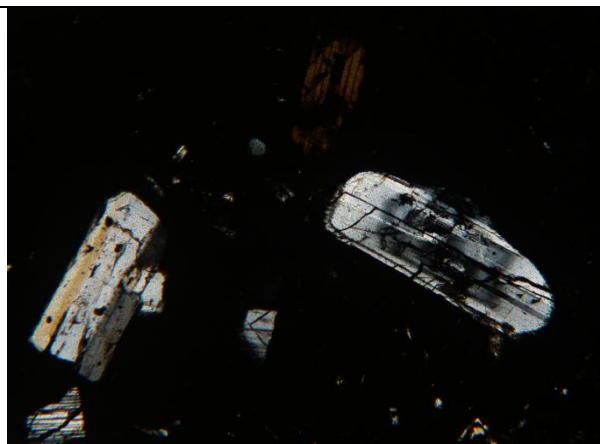
Регистрираният в повечето препарати ефект в синьовиолетовата област (~500 nm) за халцедон се дължи на структурни дефекти свързани с примесни алкални

катиони. Тези ефекти са характерни при червените и жълтите ясписи (~580 nm), като се дължат на висок дефицит на кислород и локална структурна неупорядоченост в SiO_2 както и концентрация на E_1' центрове, типични за кварцови фази, вметени в кисели вулкански скали.

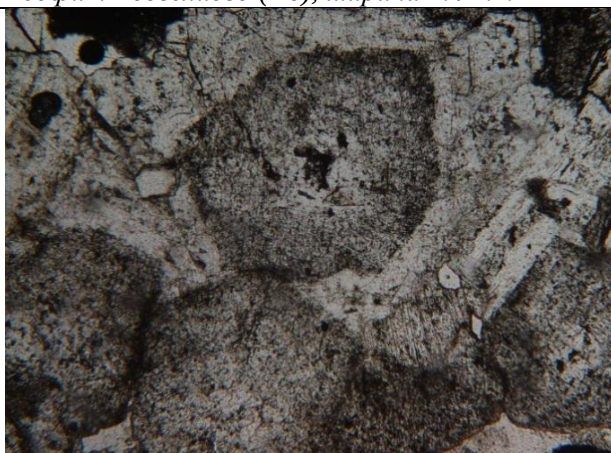
Опробваните скали от контактните зони с ясписите показваха почти идентичен минерален състав между себе си. По-голямата част от тях са изградени от плагиоклази, амфиболи, слюди, както и акцесорен апатит и циркон (фиг. 236, 237) и карбонатни минерали (фиг. 240, 241).



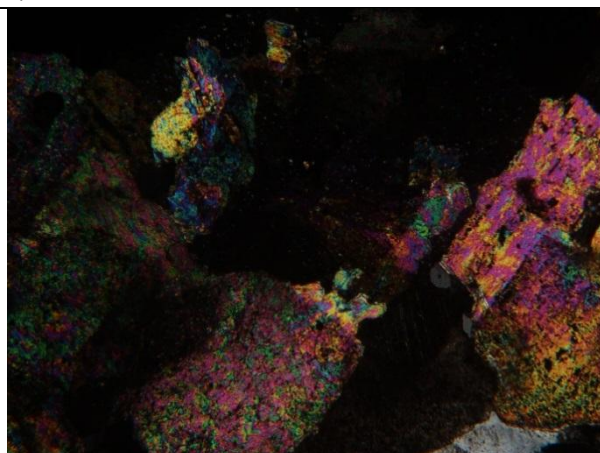
Фиг. 236. Плагиоклази (зелено), апатит (жълто) и основна маса (синьо), CL, проявление Неофит Бозвелиево (Ne), ширина 2.4 mm



Фиг. 237. Плагиоклази, апатит и основна маса, проявление Неофит Бозвелиево (Ne), Np, ширина 2.4 mm



Фиг. 240. Карбонатни минерали (Mn-калцит), Np, проявление Звездел (Zv), ширина 2.4 mm



Фиг. 241. Карбонатни минерали (Mn-калцит), Np, проявление Звездел (Zv), ширина 2.4 mm

11. Класификация и генезис на ясписите и ясписоподобните образувания

11.1. Преглед на съществуващите систематики

В геоложката литература са представени класификации, базирани на декоративно-приложен, на формационен и на геолого-промишлен принцип. В

редица случаи се посочват и смесени класификации.

Два типа класификации на ясписи са представени от Ферсман (1920; 1962) — генетична класификация с включени към нея пет основни групи и практическа класификация по външни текстурни и цветови признаци с разпределени в нея шест основни групи. По-подробна текстурна класификация е разработена от Игунов (1960). Основни генетични типове находища на яспис представят Барсанов и Яковлева (1978).

11.2. Предложение за класификация на минералого-структурен принцип

От извършените изследвания и сравнителни проучвания се предлага нова комплексна класификационна схема на ясписи и сродни образувания на три йерархични нива в зависимост от техния фазов (минерален; разновидности) и структурен състав (табл. 20). Предлаганата класификация се базира на първичната рентгенодифракционна диагностика на главните и второстепенните минерални фази в състава на ясписите (ниво 1). На второ ниво от класификацията следва допълнително проучване на количествени съотношения в рамките на съответното геоложко тяло или образец и накрая по отношение на вида и количественото съотношение на кварцовите модификации (ниво 3). Допълнително може да следва систематика по цветови признак и съответна еднородност или нееднородност на оцветяването.

Таблица 20. Класификационна схема на ясписите и сродните образувания на три йерархични нива: 1 – структурно-минералогично (доминиращ кварц; генезис); 2 – структурно-фазово (съдържание на кварц в ясписова матрица); 3 – кристалоструктурно (съдържание на микрокварц)

Ниво 1	яспис (доминиращ кварц)	ясписоид (доминиращ кварц; друг генезис)	ясписоподобна скала (доминиращ фелдшпат)
↓			
Ниво 2	яспис (100-75%) — яспис-ахат (75-50%) - ахат-яспис (<50%)		
	яспис (100-75%) — яспис-опал (75-50%) - опал-яспис (<50%)		
↓			
Ниво 3	микрокварц (100-75%) - микрокварц-халцедон (75-50%) - халцедон-микрокварц (50-25%) - халцедон (25-0%)		

11.3. Генетични бележки

Проявленията и находищата на ясписи и в двете области на тяхното най-широко разпространение у нас се свързват с основния и среднокисел вулканизъм. В петрографски аспект и съобразно геоложката картировка, проучените ясписови проявления в Източните Родопи са оказват свързани със задругите на среднокисел вулканизъм: първи (38-35,7 млн. години; срв. Иран тепе); втори (34-32,5 или 32,7-32,2 млн. години); трети (32,3 или 32,0- 31,2 млн. години; срв. Звездел) (Костов и др., 2016а, с изменения и допълнения, табл. 21). По-рядко, с такъв тип вулканизъм са свързани и някои от разкритията на ахати и халцедони (яспис-ахати).

Таблица 21 Привързаност на ясписовите проявления в Източните Родопи към определени вулканогенни задруги

Проявление на ясписи	Възраст
Чуково (Ch); Прогрес (Pr); Каменец (Ka); Пиявец (Pi); Юнаци (Yu); Звездел (Zv); Нановица (Na,Nn).	Задруга на третия среднокисел вулканизъм
Вишеград (Vi); Лисиците (Li); Каратепе (Kt); Пчелари (Pc); Маджарово (Mv); Бориславци (Bs); Кочаш (Ks); Бойник (Bo); Щурец (St); Неофит Бозвелиево (Ne); Пазарци (Pa).	Задруга на втория среднокисел вулканизъм
Буково (Bu); Червенка (Cv); Морянци ? (Mo);Джанка (Dj);Горна Кула (Gk) ?.	Задруга на първия среднокисел вулканизъм

12. Приложни аспекти

Археоминералогия

Земите на Балканите и в частност съвременните български територии в праисторически времена са били място за добив, обработка и обмен на редица минерални или скални суровини и свързани с тях изделия. Сред тях особено внимание заслужава разнообразието от едноцветни и разноцветни ясписови артефакти. Освен известните находки от археологически разкопки при халколитните селища Седларе и Върхари, ясписови артефакти бяха намерени и при теренни обхождания в различни райони на Източните Родопи в района на селата Орлово, Лисиците, Пчеларе, Чуково, Девинци, Нановица, Неофит

Бозвелиево и Горна кула. Регионът е бил и е източник също така на разновидността хелиотроп, позната в античната епоха като “тракийски камък”.

От публикуваните данни и направените нови изследвания може да се направи извод, че Източните Родопи, предимно през халколитната епоха, са били важен източник и място за обработка на декоративни кварц-съдържащи разновидности.

Гемология

Ясписите са високоценени като гемологична суровина. Причината за това са техните много високи декоративни качества. Те се характеризират от голямото текстурно разнообразие, както и на различното им оцветяване. Комбинацията от тези качества прави тази суровина изключително атрактивна за обработка и изготвяне на най-различни изделия. Друг фактор определящ високите им декоративни свойства се явява високата им степен на полируемост и лесната и обработка.

С особено висока гемоложка стойност са хелиотропът, пейзажните ясписи и мъховите ясписи.

Заключение

За целите на настоящата работа са извършени различен вид изследвания, както теренни, така и лабораторни, свързани с изясняване на разпространението, състава и генетичните особености на ясписи и ясписоподобни образувания в Източните Родопи:

- Установени са и са описани общо 50 проявления на ясписи и ясписоподобни образувания. Отбелязани са нови седемнадесет коренни проявления на ясписи: Буково, Вишеград, Червенка, Лисиците, Бориславци, Момчилград, Юнаци, Каменец, Бойник, Момина сълза, Щурец, Нановица, Неофит Бозвелиево, Джанка, Байрактарци, Карамфил и Пазарци. Опробвани и изследвани са образци от още тридесет и три проявления от разсипен (алувиално-делувиален тип). При теренните работи са документирани взаимоотношенията между коренните проявления на ясписите и вместилищата ги скали.

- При макроскопския преглед на образци от ясписи от коренни и алувиално-делувиални проявления, както и на такива предоставени от музейни колекции, стана възможно да се изготви текстурна систематика за ясписите. Установени бяха най-разпространените текстури за ясписите определящи се от пигментиращите ги фази – хематит, гьотит и минералите от селадонитовата

група и тяхните взаимоотношения. Други фактори влияещи върху текстурата на ясписите са свързани с обстановката и условията, при които са се образували.

- Изяснен е минералният състав на ясписите, ясписоподобните образувания, както и на вместиращите ги скали чрез следните лабораторни методи: микроскопски изследвания, прахова рентгенова дифракция, химични силикатни анализи, сканираща електронна микроскопия, мьосбауерова спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) и катодолуминесценция.

Чрез микроскопските изследвания в проходяща светлина бе определен типа на съставлящият ясписите кварц – микрозърнест кварц, халцедон, кварцин или комбинация от тях, както и структурните разновидности на халцедона. Изяснен е вида на доминиращите пигментиращи минерални фази – хематит, гьотит и минерали от селадонитовата група. За изброените пигментиращи минерални фази е определена морфологията. Определени са и скалообразуващите минерали за вместиращите ясписите скали – предимно плагиоклази, пироксени, амфиболи, биотит, калцит и рудни минерали.

От проведената прахова рентгенова дифракция на ясписи се установи степента на кристалинност и се изведе зависимост между коефициентите на кристалинност C_1 и K_1 , и C_2 и K_1 . Определи се преобладаващата SiO_2 -фаза в изследваните образци от ясписи. Това стана възможно, като се взе предвид закономерността в съотношението на интензитетите на отраженията при (111), (102), (110). Разграничи се микрозърнест кварц от халцедон. За опаловите разновидности в ясписите се установи зависимост между оцветяване и присъствие на разновидността опал-Т. Отбелязва се преимуществено присъствие на опал-Т спрямо останалите разновидности на опала в зелено оцветените ясписи. От получените данни от праховата рентгенова дифракция се въведе относително разделение на няколко типа опал-съдържащи ясписи разделени по процентното съдържание на аморфната фаза в препарата. Разделят се три групи: при стойности в интервала изчислен за коефициента за степен на кристалинност C_2 получен от отношението на аморфна фаза към кристална фаза в праховите проби. При стойности в интервала 0.01-0.42 се обозначават като ясписи; за стойности в интервала 0.43-0.49 – яспис-опали; а за стойности между 0.50 и 1.00 – опали.

В изследваните проби се установиха минерали като галенит, магнетит, калцит и сидерит. Още се установиха пирит, пиролизит, романешит и предполагаем тефроит. Минерали от зеолитовата група също бяха установени.

Посредством силикатни анализи за ясписите се установи, че най-големите вариации в резултатите са при Fe и дугите елементи примеси в ясписите. Отбеляза се, че сумата за SiO_2 нараства за пробите, които не съдържат опал и неговите разновидности. Установи се, че завишаването на съдържанията на

Al_2O_3 , K_2O и MgO в зелените ясписи, спрямо жълтите и червените образци, най-вероятно се дължи на пигментиращата фаза със селадонитов състав. По отношение на изследваните елементи-примеси в ясписи се установява, че медта е с високи стойности за зелените образци от района на Момчилград. В тях се отчита минимално съдържание на олово. Стойностите на медта намаляват в образците от жълт яспис, а най-малки са при тези с червен цвят. Цинкът е с леко завишени стойности при пробите яспис от проявление Каменец.

Чрез химически анализи на образци от вместиращите скали се изясни, че преобладаващата част от образци от вместираща скала отговарят на дацити, както и на базалтови трахиандезити и андезити или туфи. Единствено в проявление Джанка скалите отговарят на трахиандезити. Освен това се получи и информация за вида на скалообразуващите минерали във вместиращите скали.

От проведените изследвания посредством сканираща електронна микроскопия се получи информация относно химизма на кварца (микрозърнест кварц, халцедон), както и за състава на доминиращите пигментиращи ясписите минерални фази – хематит, гьотит и минералите от селадонитовата група. Информация се доби и относно скалообразуващите минерали за вместиращите скали – плагиоклази, калиеви фелдшпати, пироксени, амфиболи и апатит.

От данните от Мьосбауерова спектроскопия и ЕПР спектрите на ясписи стана възможно да се установи вида и ролята на желязото в SiO_2 матрица или в пигментиращите минерални фази – хематит, гьотит и минералите от селадонитовата група (в зелените ясписи се установяват дублети от Fe^{2+} и Fe^{3+} ; в жълтите и червените се установяват и секстети от Fe^{3+}). Установи се разпределението и интензивността на ЕПР сигналите в съответните спектри, свързани с определени примесни и електронно-дупчести центрове (железни центрове в широк диапазон и електронно-дупчести центрове в диапазона на $g=2$). Те може да се използват при корелация или разграничаване на геоложки и археоложки проби. Също така може да бъдат използвани и при търсенето на източника на суровина или на локални геохимични аномалии.

•Посредством катодолуминисценция се получи информация предимно за примесни центрове в кварца (микрозърнест кварц, халцедон). В повечето препарати се регистрира халцедон с ефекти в синьовиолетовата област (~ 500 nm), които се дължат на структурни дефекти свързани с примесни алкални катиони. Тези ефекти са характерни при червените и жълтите ясписи от проявления Кос, Чуково и Бойник. Установиха се също халцедони, при които ефектът е в жълтозелената област (~ 580 nm), които се дължат на висок дефицит на кислород и локална структурна неподреденост в SiO_2 както и концентрация на E_1' центрове, типични за кварцови фази, вместиени в кисели вулкански скали какъвто е случая за проба от проявление Пиявец. С метода стана възможно да

се определят също скалообразуващи минерали, като плагиоклази и апатит от проявление Неофит Бозвелиево и карбонатни минерали (манганокалцит) от проявление Звездел.

- Установи се зависимост при сравнение на пробите от ясписи, съдържащи кварц и/или халцедон по процентно съдържание на кристална фаза спрямо проби от вместващите скали, в които са поместени. За кварц съдържащите проби се забелязва известно нарастване на съдържанието на кристална фаза за намиращи се в скали с андезитов, андезитобазалтов или латитов състав проби. При тези с ниско съдържание на кристална фаза пробите обикновено са свързани със средни по състав туфи, туфити и туфобрекчи. Подобна зависимост се наблюдава и в пробите доминиращо съдържащи халцедон.

Зависимост се установи и спрямо пигментиращото вещество за ясписите и вместващите ги скали. Оцветените в червено ясписи обикновено са привързани към скали със средни по състав скали – предимно туфи, туфити и туфобрекчи. При пробите пигментирани в жълто обикновено вместващите скали са или андезити, андезитобазалти или латитите, но в нередки случаи също могат да са средно кисели туфи, туфити и туфобрекчи. За образците оцветени в зелено се забелязва, че вместващите скали са предимно андезити, андезитобазалти, базалти и латити, като това важи за почти всички зелени ясписи.

- Относно генезиса и геоложката позиция се отбелязва, че в петрографски аспект проучените ясписови проявления в Източните Родопи са оказват свързани със задругите на среднокисел вулканизъм: първи; втори и трети. Порядко, с такъв тип вулканизъм са свързани и някои от разкритията на ахати и халцедони (яспис-ахати).

- Установиха се праисторически артефакти от яспис на територията на проучвания район при проявленията Пчелари, Кочаш, Върхари, Сушево, Седларе, Чуково, Орлица, Девинци, Нановица, Горна кула и Луличка. Хелиотроп е намерен в проявление Нановица.

- Направена е геоложка оценка на ясписите от района, като се установи, че те притежават високи декоративни качества, основно дъжащи се на разнообразните текстурни разновидности на ясписите и възможността за добра полировка.

- Установиха се коренни проявления на ясписи, които са перспективни за добив. Двете най-перспективни проявления на ясписи представляващи интерес за тяхния добив са коренните проявления Бойник (Bo) и Нановица (Nn).

- Изготви се нова комплексна класификационна схема на ясписите и сродните образувания на три йерархични нива: 1 – структурно-минералогично (съотношения на главна съставка от кварц или фелдшпати); 2 – структурно-фазово (съотношения яспис-ахат и яспис-опал); 3 – кристалоструктурно (съотношения микрозърнест кварц и халцедон) В първото йерархично ниво на класификацията се отнасят ясписи, ясписоиди и ясписоподобна скала. Във второто йерархично ниво се отделят ясписи, яспис-ахати и ахат ясписи. В случаите когато вместо кварц в матрицата се отбелязва опал, се отделят ясписи, яспис-опали, опал-ясписи. В третото кристалоструктурно ниво се отделят микрокварц, микрокварц-халцедон, халцедон-микрокварц и халцедон.