

**Химический состав рудных флюидов, отложивших
высокотемпературный кварц Pb-Zn месторождения Крушев дол,
Маданский район, Болгария**

*Коцева Б.Г.¹, Пиперов Н.Б.¹, Бонев И.К.², Дриснер Т.³, Гийон М.³, Хайнрих К.³, Плотинская
О.Ю.⁴*

*¹Институт общей и неорганической химии, БАН, 1113 София, Болгария,
bkotzeva@svr.igic.bas.bg; ²Геологический институт, БАН, 1113 София, Болгария
³ETH, Цюрих, Швейцария; ⁴ИГЕМ РАН, Москва*

**Chemical composition of ore fluids depositing high-temperature quartz in the
Kroushev Dol Pb-Zn deposit, Madan district, Bulgaria**

*Kotseva B.G.¹, Piperov N.B.¹, Bonev I.K.², Driesner T.³, Guillong M.³, Heinrich C.³, Plotinskaya
O.⁴*

*¹Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria,
bkotzeva@svr.igic.bas.bg; ²Geological Institute, BAS, 1113 Sofia, Bulgaria;
³ETH, Zürich, Switzerland, ⁴IGEM RAS, Moscow*

Summary. Kroushev Dol is one of the important Pb-Zn ore deposits in the Madan ore district. The main subvertical ore vein, 1 to 3 m wide, is embedded in gneissic rocks and shows clear vertical zonation. The rich galena-sphalerite ores, formed in the upper levels (1100-650 m) under boiling conditions, are followed in dept (600-450 m) by a zone of barren quartz. Metasomatic marble hosted ore beds occur deeply (450-400 m). A long-prismatic crystal of barren quartz from the intermediate ore-free zone was studied in several cross and longitudinal plane polished sections. Total salinity of 4.0÷9.1 wt % NaCl eqv. was established by microcryometry. Homogenization temperatures range 350÷312°C (mode 340°C). The concentrations of 30 elements were determined by LA-ICP-MS in single fluid inclusions in several cross and longitudinal plane polished sections from the quartz crystal studied. The mol ratios are in the ranges: K/Na 0.053÷0.22; Ca/Na 0.016÷0.065; Mg/Na 0.002÷0.009 and Mn/Na 0.001÷0.010. Mn is a typomorphic element in the fluids, closely related to the pre-ore pyroxene skarns. Boron was also found (170 ppm). The ore elements concentrations are (mean values, ppm): Pb 29, Zn 70, Cu 16, As 34. Bi (5 ppm) and Sb (23 ppm) found systematically also in the galena crystals of the deposit were also detected. Some fluctuations and evolution of the chemical composition as well as some other features of fluid inclusions in radial and longitudinal positions in the crystal were established.

Введение. Рудные месторождения Маданского рудного района, приурочены к метаморфизованным породам Родопского кристаллического массива, которые представлены гнейсами и гранитогнейсами, амфиболитами, слюдяными сланцами, мраморами и пегматитами. Рудные жилы представляют собой крутопадающими до субвертикальных минерализованные разломы, мощностью 1-3 м и протяженностью до 1-2 км. Пластообразные, грибовидные, столбообразные и неправильные скарново-рудные тела развиваются при пересечении жил с прослоями мраморов. Минерализация имеет третичный возраст – от 30.0 до 30.6 мил. лет. Все рудные месторождения района образовались в рамках единой крупной гидротермальной системы при интенсивном взаимодействии флюидов с вмещающими гнейсами и ранними скарнами и при ведущем контроле разломной сети. Основными механизмами минералообразования являлись кристаллизация в открытом пространстве, часто в условиях кипения, и метасоматическое замещение. Комбинации этих механизмов нашли отражение в чрезвычайном разнообразии рудных текстур. Процесс минералообразования включает три главных стадии: (1) образование предрудных экоскарнов; (2) главная рудная стадия (кварц-пиритовая, кварц-галенит-сфалеритовая и кварц-пирит-арсенипиритовая подстадии) связана с интенсивными ретроградными изменениями скарнов (образование марганцевых пироксеноидов, гидросиликатов и карбонатов); и (3) пострудная кварц-

карбонатная стадия с халцедоном, баритом, и редкими сульфидами и сульфосолями. Наиболее интенсивное рудообразование в рудных жилах и метасоматических залежах происходило при повышенных температурах (350-330-300°C), невысоком давлении (~100 бар), из низкосолёных и слабокислых до нейтральных (pH ~ 6.5) Cl-Na-K флюидов (Piperov et al., 1977; Бонев, Пиперов, 1977; Bonev et al., 1993; Kolkovski et al., 1996; Kostova et al., 2004). Поздняя минерализация отлагалась при более низких температурах (~260-200°C).

На месторождении Крушев Дол в распределении гидротермальной минерализации установлена четкая вертикальная зональность: На верхних горизонтах (+1100– +650 м) развиты наиболее богатые руды (Pb+Zn > 7-10%). В интервале +600...+450 м жила почти полностью сложена безрудным кварцем. Ниже горизонта +450 м рудная жила пересекает горизонт мраморов, в котором образовалась скарново-рудная залежь. Карбонатная минерализация пострудной стадии развита в открытых пустотах гидротермального карста.

Предметом исследования является безрудный кварц из главной жилы месторождения с горизонта +600м. На этом участке минерализованная зона представлена полупрозрачными длинно-призматическими (7-12 см) параллельно-шестоватыми кварцевыми агрегатами (рис. 1а). Рост этого кварца начинался в раннюю, кварц-пиритовую подстадию основной рудной стадии. Было проведено систематическое изучение флюидных включений в тонких пластинках поперечного и продольного среза (рис. 1-б) типичного кристалла из шестоватого агрегата. Более 100 отдельных флюидных включений просмотрены под микроскопом и приблизительно половина из них были отобраны для дальнейшего изучения. Они являются представителями 17 различных групп, псевдотворичными, реже первичными включениями, размером от 10 до 100 мкм.

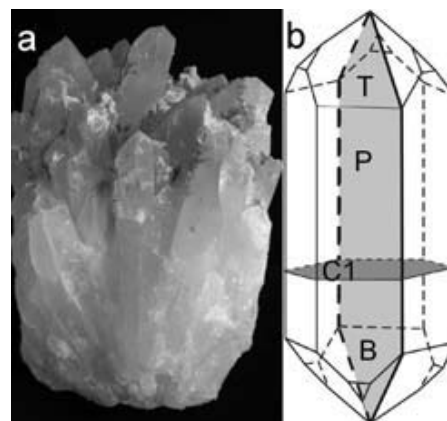
Рис. 1. (а) Фотография изученного агрегата кварца; высота 12 см. (б) Схема исследованных срезов кристалла: продольный (В – нижний, Р – средний, Т – верхний) и поперечные (С1 и С2).

Fig. 1. (a) Photography of the studied quartz aggregate; height 12 cm. (b) A scheme of the studied quartz sections: longitudinal (low, middle and upper parts: В – base, Р – body, Т – tip) and cross (C1, C2).

Микротермометрия. Микротермометрические исследования были выполнены на микроскопах Olympus BX60 и Nikon Eclipse E 600POL со столиком “Linkam” и программным обеспечением LINKSYS 32 и на микроскопе “Amplival” (Carl Zeiss – Jena).

LA-ICP-MS. Использовалась система Perkin Elmer – SCIEX состоящая из микрокамеры с ультрафиолетовым (193 nm) Ar-F лазером и квадрупольного анализатора Elan 6100. Силикатное стекло NIST 610 использовано как стандартный референтный материал (SRM) по 60 элементов. Обработка масс-спектральных данных проводилась по программам LAMTRACE 1.52 и Excel 97. В первой серии измерений были зарегистрированы сигналы 30 элементов (табл.1 и 2. Данных для Si, Li, Al, Te и Se не показаны в этих таблицах) из 20 включений в пластинках Т, Р, В и С2 (рис. 1-б). Позже (в пластинке С1) прослеживались только 11 информативных элементов – Na, Li, K, Mg, Ca, Mn, Cu, Zn, Pb, Cs (и Si) (табл. 2). Сопоставление результатов масс-спектрометрии с данными криометрии позволило оценить концентрации элементов (мг/л) в водной фазе включений (табл. 1 и 2).

Результаты. В таблицах 1, 2 и 3 приведены концентрации или мольные отношения определяемых элементов. Сумма Na и K составляет более 95 % катионного состава солей (рис. 2-а). Концентрации Cs, Rb, Sr и Ba значительно более низки, но мало меняются. Аналитические сигналы Mg и Ca сильно зависят от наличия мелких твердых фаз – дочерних минералов или минералов-узников. Особый интерес представляют содержания основных рудообразующих металлов Zn, Pb и Cu (рис. 2). Присутствие этих элементов во включениях безрудного кварца указывает, на то, что в этой зоне жилы условия для кристаллизации сульфидов были неподходящими. Интересно, что в другом подобном месторождении того же района – Южна Петровица (Kostova et al., 2004) включения в кварце из оруденелых зон содержат более низкие концентрации этих элементов, что можно связать с их извлечением из



раствора при отложении сульфидов. Интересно повышенное содержание Bi и Sb во флюиде включений. Как было установлено именно для месторождения Крушев Дол (Bonev, 2007) эти элементы концентрируются в галените достигая до 4000 г/т. При этом обычно кубическая морфология PbS меняется на октаэдрическую, с двойникованием по (111).

Отмечается постоянное присутствие во флюидах Mn, который является типоморфным элементом месторождений Маданского района. Mn важный компонент пироксеновых скарнов и продуктов их ретроградного изменения (Bonev, 2007; Vassileva, Bonev, 2003) сопровождающие рудоотложения. Интересно также и постоянное наличие бора в растворах. Хотя минералы бора пока здесь не установлены, они нередко встречаются в подобных месторождениях, например, в Дальнегорском рудном районе (Moroshkin, Frishman, 2001).

Пластинка	В	Р	Т	С2
К-во ан-в	3	7	2	7
T _{гом} , °C	330	341	313	331
C, wt. %	5.7	4.8	4.8	5.6
V	213	160	170	150
Cu	11	14	< 94	21
Zn	39	23	< 100	110
Pb	17	23	10	41
Bi	7	3	5	4
Sb	17	24	< 10	27
As	41	34	< 62	28
Ba	< 6	3.6	< 22	21
Sc	19	< 11	< 25	< 19
Fe	< 330	< 460	< 700	< 900
Co	< 6	< 4	< 12	< 9
Ni	< 120	< 190	< 225	< 240
Ge	< 27	< 39	< 48	< 96
Ag	< 4	< 4	< 9	< 10
Cd	29	< 19	< 49	< 59
Sn	< 25	< 40	< 67	< 52
Au	< 4	< 5	< 10	< 7

Группа (пластинка C1)	К-во анализов	NaCl eqv. wt. %	T _h , °C	Cu	Zn	Pb
1	6	6.0	335	0.3	28	14
2	4	8.8	336	10	78	49
3	7	8.5	338	26	108	63
4	6	8.1	336	<15	70	50
5	5	9.1	338	11	88	57
6	5	8.7	335	21	84	26
7	6	4.5	327	<160	<190	<19

Таблицы 1 и 2. Концентрация определяемых элементов (мг/л) в водной фазе включений.

Выводы. 1) Средние значения мольных отношений K/Na, Ca/Na, Mg/Na и Mn/Na, получены LA-ICP-MS-анализом по индивидуальным включениям, хорошо совпадают с этими отношениями при анализе того материала методом водных вытяжек с AAS определением. 2) Изменения характеристик флюидных включений (температура гомогенизации, общее содержание солей, концентрация отдельных элементов) в объеме кристалла указывает на ход эволюции гидротермального раствора – понижение

температуры и убывание общей соленности (в конце минералообразования). На этом фоне отмечается повышенное содержание рудных элементов.

Табл. 3. Мольные отношения главных элементов в анализированных растворах флюидных включений, в сравнении с усредненных результатов AAS анализа водных вытяжек того же материала (Kotzeva et al., 2004); *- результаты от 1 или 2 включения.

Группа включений	К-во анализов	K/Na x10 ⁻¹	Ca/Na x10 ⁻²	Mg/Na x10 ⁻³	Mn/Na x10 ⁻³	Cs/Na x10 ⁻⁴	Rb/Na x10 ⁻³	Sr/Na x10 ⁻⁴
Т	2	0.82*				8.1*	0.71*	2.6*
Р	7	1.4 ± 0.4	5.4 ± 1.6	0.37*	3.9 ± 1.3	7.1 ± 1.9	1.0 ± 0.4	2.6 ± 0.7
В	3	1.4 ± 0.8		1.4*	3 ÷ 7	7.4 ± 1.2	1.1 ± 0.9	2.1*
С2	7	1.2 ± 0.6		4.0 ± 0.6	0.6 ÷ 10	5 ± 3	0.9 ± 0.3	3.1 ± 1.9
С1-1	6	0.28 ± 0.09	4.5 ± 1.2	0.1 ÷ 1	3.9 ± 1.7	6.7 ± 1.6		
С1-2	4	2.2 ± 1.6	7 ± 6	0.17*	9 ± 7	8 ± 4		
С1-3	7	0.8 ± 0.4	8 ± 2	0.2 ÷ 0.6	9 ± 2	8.0 ± 1.2		
С1-4	6	0.9 ± 0.5	4.6 ± 1.9		14 ± 7	5.9 ± 1.3		
С1-5	5	0.9 ± 0.5	7 ± 2		9 ± 2	7.6 ± 1.4		
С1-6	5	0.44 ± 0.09	5 ± 3	0.66*	3 ± 2	5 ± 2		
С1-7	6	1.4 ± 0.6			3.2*	7.0 ± 1.3		
размах	58	0.3 ÷ 1.0	5 ÷ 8	0.1 ÷ 4.0	0.6 ÷ 14	5 ÷ 8	0.7 ÷ 1.1	2 ÷ 3
анализ водных вытяжек	63	0.7 ÷ 0.9	16 ÷ 23	4 ÷ 6	1.3 ÷ 1.4			

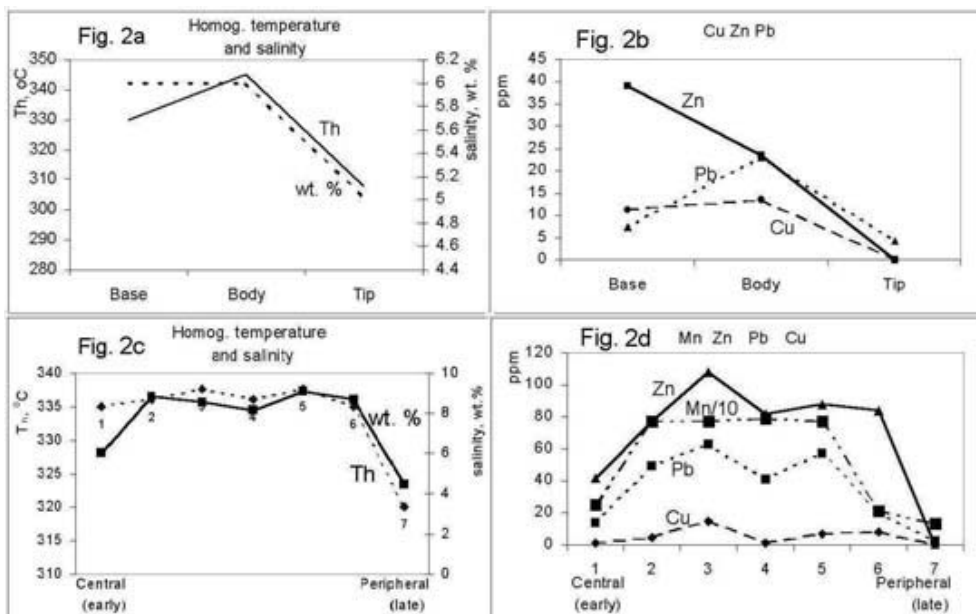


Рис. 2. (а, б). Продольное изменение характеристик флюидных включений в разных частях кристалла. (с, d). Поперечное изменение в пластинке С1. Цифрами 1-7 обозначены группы включений из табл. 2, от центра пластинки (1) к периферии (7).

Fig. 2. (a, b). Longitudinal changes of inclusion characteristics in the quartz crystal: results from the B (base), P (body) and T (tip) parts; (c, d). Radial distribution in the cross section C1. The fluid inclusion groups in Table 2 are numbered (1-7) from the centre to the periphery.

Литература.

- Bonev, I.K. Crystal habit of Ag-, Sb- and Bi-bearing galena from the Pb-Zn ore deposits in the Rhodope Mountains. // *Geochem. Mineral. and Petrol.* 2007. 45. P.1-18.
- Бонев, И.К., Пиперов, Н.Б. Отложение руд, кипение и вертикальный интервал свинцово-цинкового оруденения в Маданском рудном районе. // *Geol. Balcanica.* 1977. V. 7. С.27-42.
- Bonev, I.K. et al. Stable isotope evidence for the genesis of the Madan vein and replacement lead-zinc deposits, Central Rhodopes, Bulgaria. In: Fenoll Hach-Ali, Torres-Ruiz, Gervilla (Eds.). // *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits.* 1993. P.37-40.
- Kolkovski, B., S. Dobrev, P. Petrov, D. Manev. Geology, mineralogy and genesis of Madan ore field. In: *Plate Tectonic Aspects of the Alpine Metallogeny in the Carpatho-Balkan Region.* // *Proc. Ann. Meeting 1996, IGCP Project 356.* 2. P.157-173.
- Kostova, B. et al. LA-ICP-MS study of fluid inclusions in quartz from the Yuzhna Petrovitsa deposit, Madan ore field, Bulgaria. // *Schweiz. Mineralog. Petrograph. Mitteil.* 2004. 84. P.25-36.
- Kotzeva, B.G., et al. Determination of fluid inclusion electrolytes by Atomic Absorption Spectroscopy of water leachates of crushed or decrepitated quartz samples from Madan, Bulgaria. // *Microchimica Acta.* 2004. 147. (4). P.231-236.
- Moroshkin V.V., Frishman, N.I. Dalnegorsk: Notes on mineralogy // *Mineralogical Almanac.* 2001. V. 4. 128p.
- Piperov, N.B., Penchev, N.P., Bonev, I.K. Primary fluid inclusions in galena crystals. II. Chemical composition of the liquid and gas phase. // *Mineral. Deposita* 1977. 12. 3. P.215-231.
- Vassileva, R.D., I.K. Bonev. Retrograde alterations of manganese skarns in the Madan Pb-Zn deposits, South Bulgaria. // *Mineral Exploration and Sustainable Development 2003, Proc. 7th Biennial SGA Meeting, Athens, Greece.* Millpress, Rotterdam. 1. P. 403-406.