



Геохимични и Nd-Sr изотопни характеристики на флуорита от находище Чипровци-изток

Б. Зидарова¹, И. Пейчева¹, А. фон Квадт², Н. Зидаров¹

¹Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София, e-mail: bzidarova@clmc.bas.bg

²Институт по изотопна геология и минерални ресурси, ЕТН-Цюрих; e-mail: quadt@erdw.ethz.ch

Чипровци-изток е най-голямото българско промишлено флуоритово находище. То е разположено в Западния Балкан, в ЮИ част на Чипровската рудна зона - в участъка Лукина падина. В северозападна посока Чипровската рудна зона включва оловно-сребърното находище Чипровци, магнетитовото находище Мартиново и шеелит-молибденовото скарново рудопроявление Мартиново. Задълбочените изследвания на тези находища са отразени в множество публикации от 1925 г. насам, докато данните за флуоритовото находище до 1984 г. са твърде оскъдни (Атанасов, Павлов, 1983).

Проведената през 1986 г. едромасщабна (1:50) топо-минераложка картировка на подземните изработки, разсичащи флуоритсъдържащите тела в участък Лукина падина (по методика, описана от Зидаров и др., 1987), позволи да се добие представа както за геоложкия строеж на находището, така и за характера на флуоритовата минерализация и морфогенетичните типове флуоритова суровина (Зидаров, Зидарова, 1996). Познаването на последните, както и на факторите, определящи тяхното пространствено разпределение, са предпоставка за пълноценно усвояване на находището, за прогнозирането на нови промишлени тела и насочване на бъдещите работи към ефективна система на добив и преработка, приложени вече за други находища (Зидаров и др., 1987; 1992).

В настоящата работа са представени нови данни за разпределението на редкоземните елементи във флуоритите от находище Чипровци-изток, както и Nd-Sr изотопни изследвания на флуоритовата суровина и вместващите скали. Резултатите са използвани за прецизиране на предложения генетичен модел за формиране на находището (Zidarova, Zidarov, 2000) и за оценка на влиянието на вместващите скали върху изотопните и геохимичните характеристики на флуорита.

Геоложка позиция

В Чипровската рудна зона са локализирани редица пространствено засебени или наложени една върху друга полигенни и полихронни минерализации. Те са генетично свързани с карбонатния хоризонт от основата на седиментно-вулканогенна формация, включваща пелитови скали и кератофири, метаморфозирани в зеленошистен фациес, мрамори (калцитови и сидеритови), калкошисти, хлоритови и хлорит-серицитови шисти с кварц, албит и епидот. Описаният разрез се отнася към Здравченишката свита от Берковската група с вероятна камбрийска възраст (Хайдутков, 1991). Мраморният хоризонт от тази свита се проследява на около 15 km като затъва стръмно на Ю-ЮЗ, оформяйки тектонски обособени блокове. Най-важен за рудоотлагането е т.нар. Чипровски разлом, схващан от Обретенов (1988) като надлъжно междуформационно нарушение, а от Хайдутков (1991) и от Зидаров, Зидарова (1996 - фиг. 1) като Чипровски навлак, съвпадащ с челото на Пилатовската люспа.

Флуоритовата минерализация се разкрива в източната част на Чипровската рудна зона в интервал от 3 km. Локализирана е предимно в мраморни пластини в долнището на Чипровския навлак. В изследвания участък долнището на навлака съвпада с локалното гравитационно стъпало (Хайдутков, Йосифов, 1990). То вероятно е свързано с активизиране на навлака при внедряването на Св. Николския гранитов плутон (255 ± 17 Ma, Dragov *et al.*, 1984; 313.8 ± 3.5 Ma, Carrigan *et al.*, 2003). В участък Лукина падина с подземни изработки са пресечени 2 разчленени мраморни пластини – Северна (основната маса от флуорит, съсредоточена в находището) и Южна (с неизяснено промишлено значение на флуорита). В пределите на Северната пластина от мрамори е развит

хидротермален карст в частите, подложени на силна тектонска обработка. След обрушването на силно напуканите мрамори каверните са запълнени с т.нар. колапс-брекчи, част от които са послужили като вместваща среда на хидротермалната минерализация.

Характеристика на минерализацията

Флуоритът в находището е локализиран като самостоятелни тела. По текстурни особености, едрина на зърната в агрегатите, цвят и последователност на отлагане са отделени 4 основни минераложки разновидности, формиращи в 3 последователни импулса на хидротермална дейност: *разновидност флуорит I* (бледозелен до бял, дребнозърнест, масивен или с ивичеста текстура); *разновидност флуорит II* (бледозелен, едрозърнест – основното количество флуорит в находището); *разновидност флуорит III* (бледосин до безцветен, едрозърнест); *разновидност флуорит IV* (виолетов, едрозърнест - в гнезда и прожилки сред зеленошистните скали на Берковската група). Пространственото разпространение на флуорита от тези минераложки разновидности в находището е подробно описано и илюстрирано от Зидаров, Зидарова (1996). Флуоритовата минерализация се съпровожда от кварц, калцит, малко феродоломит и барит (под 1%) и спорадично от пирит и галенит.

Пространственото разпределение на минералните агрегати и изграждащите ги разновидности флуорит и техните текстурни и структурни особености определят два основни механизма на образуване (Зидаров, Зидарова, 1996): секреторен – посредством отлагане от разтвори в свободни пространства, и метасоматичен - чрез заместване на карбонатни скали (Zidarov, Zidarova, 1994). Първият се осъществява в хидротермален карст, с образуването на зони на запълнение с брекчовиден характер от типа на т.нар. колапс-брекчи (Sangster, 1988) (*разновидности флуорит I и II*), в тектонски пукнатини и брекчи, в зеленошистните скали и дребнозърнестите мрамори (*разновидност флуорит IV*) или всред агрегатите на метасоматичната минерализация (*разновидности флуорит III*). Метасоматичните тела (*разновидности флуорит I и II*) се развиват както в колапс-брекчите, така и в обема на мраморния пласт във висящото крило на Чипровския навлак. Те имат ясно изразен зонален характер (Zidarov, Zidarova, 1994).

Отделени са природни морфогенетични типове флуоритова суровина с оглед обособяване на еднородни по състав и строеж картируеми минерални тела. Установени са закономерностите в пространственото им разположение, което е необходимо условие за прогнозиране и търсене на нови такива, както и за оценка на промишлената им ценност и бъдещото им приложение.

Пространственото разпределение и конфигурацията на разновидностите флуорит са функция от механизма им на образуване. Той се влияе от кооперативното действие на три фактора: литоложният състав на средата;

тектонската активност на Чипровския навлак и напречните на него тектонски нарушения; съставът и физико-химичните параметри на постъпващите хидротермални разтвори (Зидаров, Зидарова, 1996).

Развитие на структурообразователните и минералообразователните процеси

Геоложките процеси в находището са протекли в три етапа:

- *Дофлуоритов етап*, който включва: дорудните тектонски движения в основата на Чипровския навлак с образуване на тектонски брекчи в мраморите, напречни на зоната на тектонските разломявания; образуването на сребърно-оловни руди в отделни блокове на Северната мраморна пластина между напречните тектонски нарушения (Dimitrov, 1964; Атанасов, Павлов, 1983; Dragov, Neykov, 1991); окварцяването на брекчираните мрамори;

- *Флуоритообразователен етап* - започва с тектонски движения в плоскостта на Чипровския навлак и по напречните разломи, по които протичат първите стерилни хидротермални разтвори, подготвящи средата за хидротермалната дейност и отлагането на ранната метасоматична флуоритова минерализация - *разновидност флуорит I – бледозелен, дребнозърнест*, с частично окварцяване на мраморните брекчи. Следва нов етап на тектонска активизация и отлагане на основното количество флуорит в находището (*разновидност флуорит II – зелен, едрозърнест*). Продукт на този минералообразователен импулс е и жилната флуоритова минерализация (*разновидност флуорит IV - виолетов, едрозърнест*), която е локализирана в Южната пластина от мрамори в силно тектонски обработени и напукани хлоритови шисти. Последващата нова тектонска активизация е съпроводена с отлагане на флуорит (*разновидност флуорит III - синкав до безцветен, едрозърнест*) по образуваните пукнатини и водно бистър гребеновиден кварц. Вероятно с този минералообразователен импулс е свързана и появата на малки количества късен барит като жилки, пресичащи по-ранния метасоматичен флуорит, и спорадичното появяване на пирит и галенит върху тази разновидност флуорит.

- *Постфлуоритов етап* - обхваща последователност от тектонски събития, с по-ранните от които е свързано отлагането на пирит-цинабаритовата минерализация с марказит, сребърно-живачен тетраедрит и живак-съдържащ сфалерит.

В находище Чипровци-изток са проявени и напречни разломи, които са активни и днес. Те причиняват размествания на вече минерализираните блокове.

Състав на флуорита

Химичният състав на всяка от отделените разновидности флуорит е изследван върху мономинерални проби (фракция 0.1 - 10 mm). Резултатите от фазовия

Таблица 1. Съдържание на редкоземните елементи в различните разновидности флуорит от находище Чипровци-изток

Разновидност	Местоположение – хоризонт	Цвят	Съдържание, ppm					Eu/Eu*	
			Ce	Sm	Eu	Tb	Yb		Lu
I Метасоматичен	495 Северна зона	Бледо-зелен	37.79	5.65	2.27	5.35	6.63	0.42	0.68
			30.24	5.98	2.56	5.52	6.35	0.15	0.78
			38.16	4.82	2.71	3.89	4.77	0.24	1.03
			33.29	5.17	2.07	4.11	4.85	0.32	0.71
			23.80	2.62	1.46	1.67	2.52	0.24	1.70
			32.14	2.51	2.43	1.76	3.11	0.40	1.45
II Метасоматичен	495 Северна зона	Бледо-зелен	55.12	3.64	1.95	1.96	2.98	0.15	1.13
			46.33	3.91	2.38	2.46	3.82	0.47	1.21
			76.36	5.24	4.06	3.27	4.46	0.16	1.51
			25.09	2.51	1.56	1.87	2.61	0.13	1.13
			42.03	4.79	1.65	2.91	3.88	0.52	0.68
			26.38	4.34	3.10	4.54	6.33	0.36	1.18
II Жилен	495 - Диабазови скали		28.51	3.39	2.50	3.14	4.84	0.48	1.25
			-	0.78	-	1.15	-	0.09	-
III Секреционен	495 Северна зона	Бледо-син	-	0.92	0.77	1.04	0.78	0.06	1.36
			-	0.55	-	1.33	0.84	0.11	-
			-	0.32	-	0.38	-	0.03	-
		Безцветен	-	1.20	0.44	2.32	2.03	0.12	0.49
			-	0.25	-	0.27	-	0.05	-
			35.28	3.44	2.24	2.45	3.71	0.27	1.25
IV Жилен	495 - Диабазови скали	Бледо-виолет.	36.96	4.29	2.39	3.30	4.52	0.41	1.02
			-	2.30	-	3.88	2.82	0.17	-
	550 Южна зона	Тъмно-виолет.	-	2.64	2.76	4.65	3.82	0.19	1.49
			-	2.64	2.76	4.65	3.82	0.19	1.49

анализ дават представа за степента на срастване на флуорита с останалите минерали. Неговото количество варира както следва: *разновидност флуорит I* – 87.70-98.70% CaF₂; *разновидност флуорит II* – 94.84-97.92% CaF₂; *разновидност флуорит III* – 95.33-98.01% CaF₂; *разновидност флуорит IV* – 88.89-95.63% CaF₂. Съдържанието на SiO₂ варира от 1 до 4%, а на CaCO₃ – от 0.3 до 2%. Сумарното количество на неструктурните примеси от Mg, Al, Fe, Mn, Sr, Ba, Pb, Cu, Sb, Ti и Be е под 0.5%. Структурните примеси Ce, Sm, Eu, Tb, Yb и Lu (определени с помощта на неутронноактивационен анализ) варират в отделените от нас разновидности, както се вижда от табл. 1. Тези данни са показателни за възможностите за обогатяване на суровината и получаването на т.нар. *киселинен сорт* флуорит (Зидаров, Зидарова, 1996).

Изотопна геохимия и възраст на флуоритовото находище Чипровци-изток

Образуването на флуоритовото находище Чипровци-изток обикновено се свързва с внедряването на Св. Николския плутон (Атанасов, Павлов, 1983), чиято възраст бе определена от Carrigan *et al.* (2003) на 313.8 ± 3.5 Ма. Теренните взаимоотношения на флуоритовите тела и привързаността им към тектонски преработени и брекчиранни зони насочват към възможно формиране във връзка с по-млада, вероятно Алпийска тектоника. За решаването на проблема с възрастта и обстановката на образуване на находището бяха проведени изотопно-геохимични и геохронологични изследвания на различните разновидности флуорит, както и на проби от

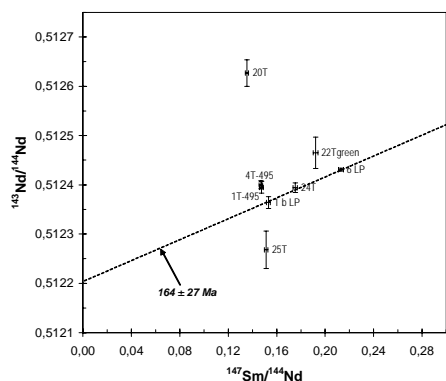
вместващите скали, за да се оцени тяхното влияние върху хидротермалните разтвори.

Датирането на флуоритовите находища е труден проблем. Причината е, че флуоритът не съдържа радиогенни елементи в количества, позволяващи да се натрупат достатъчно дъщерни изотопи, за да се изчисли надеждно възрастта. Публикуваните в геоложката литература успешни примери са свързани с находища, в които поне част от флуоритите са съдържали по-високи съдържания на радиоактивни изотопи (Sm-Nd датиране на флуорит от Уйл Джейн и Саут Крофти, ЮЗ Англия - Chesley *et al.*, 1991) или включения от други минерали (U-Th/Pb метод при флуорити с включения от уранови минерали в находище Ла Азул, Мексико - Pi *et al.*, 2004).

В настоящата работа са представени предварителни резултати от Rb-Sr и Sm-Nd анализи на осем флуоритови проби (виолетов, зелен, сив и млечен) от различните разновидности. Анализирани са и две допълнителни проби от вместващите мрамори и диабази – възможни източници на изследваните изотопи за флуоритите. На диаграма ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd към ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd (фиг. 1) измерените проби не определят изохрона. Стойностите на неодимовите отношения на съответните точки са основно в интервала 0.51235-0.51245 (εNd от -3.4 до -5.3) и свидетелстват за образуване на флуорита от коров или смесен (корово-мантиен, но с преобладаване на коровия компонент) източник. Съдържанието на Sm във всички анализирани проби е ниско (под 3.5 ppm), следователно Sm¹⁴⁷/Nd¹⁴⁴ отношение варира в много тесен интервал от 0.14 до 0.22. Това прави невъзможно използването на данните за геохронологични цели, въпреки че първите

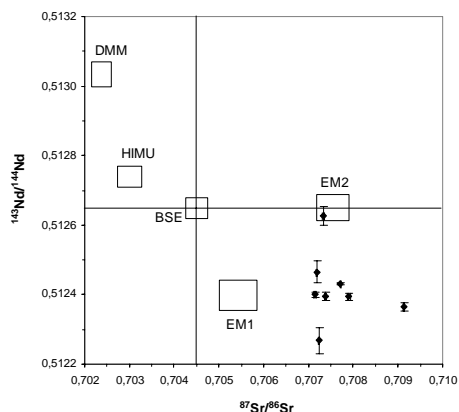
четири измерени проби (с по-високите съдържания на Sm) определиха ерохрона с възраст 164 ± 27 Ma.

Изследваните флуоритови проби са изключително бедни на рубидий ($Rb < 2$ ppm) и съответно отношението $^{87}Rb/^{86}Sr$ е по-ниско от 0,12. Затова Rb-Sr изотопна система също не може да се използва за възрастови определения. Изключение правят само две проби, като техните особености се свързват с късни наложени процеси. Две флуоритови проби от хоризонт 495 (1Т и 4Т) определят линия, чийто наклон съответства на възраст около 290 Ma. Ако погледнем неолитовите характеристики на същите точки (фиг. 1), виждаме, че те се припокриват. Това ни кара да се откажем и от използването на стронциевите данни за геохронологички цели.



Фиг. 1. Положение на флуоритите от находище Чипровци-изток върху диаграмата $^{147}Sm/^{144}Nd$ към $^{143}Nd/^{144}Nd$.

На фиг. 2 е показано положението на изследваните проби върху диаграмата $^{87}Sr/^{86}Sr$ към $^{143}Nd/^{144}Nd$. Съответните точки се разполагат между полетата на обогатена мантия EM1 и EM2. Това предполага образуване от смесен, но корово доминиран източник за флуорита от Чипровското находище. Вместващите скали – мрамори и зеленошистни скали на Берковската група,



Фиг. 2. Характеристики на флуоритите от находище Чипровци-изток, определящи образуването им от смесен корово-мантиен източник. Полетата на DMM (depleted mantle magma) – обеднена мантийна мантия, HIMU – мантийна магма с висока стойност на m ($^{238}U/^{204}Pb$ отношение), BSE (bulk silicate earth) – средна силикатна Земя, EM (enriched mantle) – обогатена мантия 1 и 2, са по Faure (2003).

показват сходни изотопни характеристики, затова е логично да се приеме, че калцият за образуването на флуорита идва от тях (предимно от мраморите). Флуорът, както предполагат и други автори (Коплус, 1988), постъпва най-вероятно при дегазацията на горната мантия. Бъдещите изотопни изследвания на Св. Николския плутон ще позволят да се оцени и неговото влияние като източник за флуидите, от които се формира флуоритовата суровина.

Литература

- Атанасов, В., И. Павлов, 1983. Бележки върху минералогията и парагенетичната зоналност на минералните находища в Чипровския руден район. - *Год. ВМГИ*, 28, 2, 159-178.
- Зидаров, Н., Б. Зидарова. 1996. Флуоритовата минерализация в Чипровската рудна зона – особености, развитие и морфогенетични типове. - *Сп. БГД*, 57, 3, 1-14.
- Зидаров, Н., Б. Зидарова, А. Секиранов, И. Климов. 1987. Топоминераложко изследване на флуоритовата минерализация от рудник „Славянка”, Благоевградско. - *Рудообраз. проц. и мин. нах.*, 26, 20-32.
- Зидаров, Н., Ж. Дамянов, Б. Зидарова. 1992. Типизация и разпространение на окислените сидеритни руди от находище Кремиковци. - *Сп. БГД*, 53, 3, 19-32.
- Коплус, А. В. 1988. Модель формирования оруденения эпитептермального флуоритового формационно-генетического типа. – В: *Рудообразование и генетические модели эндогенных рудных формации*. - Наука, Новосибирск, СО, 323-334.
- Обретонов, Н. 1988. Чипровското рудно поле – находище Чипровци. - В: Димитров, Р. (ред.) *Оловно-цинковите находища в България*. - Техника, С., 193-206.
- Хайдутков, И. 1991. *Произход и еволюция на докамбрийския Балкано-Карпатски офиолитов сегмент*. - БАН, С., 180 с.
- Хайдутков, И., Д. Йосифов. 1990. Геофизични данни за строежа на Старопланинските офиолити. - *Геотект., тектонофиз. и геодинам.*, 21, 14-25.
- Carrigan, C. W., S. Mukasa, I. Haydoutov, K. Kolcheva. 2003. Ion microprobe U-Pb zircon ages of pre-Alpine rocks in the Balkan, Sredna gora and the Rhodope terranes of Bulgaria: Constraints on Neoproterozoic and Variscan tectonic evolution. - *Journ. Czech geol. Soc.*, 48, 1-2, 32-33.
- Chesley, J. T., A. N. Halliday, R. C. Scrivener. 1991. Samarium-neodymium direct dating of fluorite mineralization. - *Science*, 252, 949-951.
- Dimitrov, C. 1964. Die Erzzone von Ciprovci in Westbalkan. - *Ber. Geol. Gesel.*, 9, 195-216.
- Dragov, P., H. Neykov. 1991. Carbonate petrology of Ciprovci ore zone. - *Geologica Balc.*, 21, 1, 69-98.
- Dragov, P., V. Arnaudov, B. Amov. 1984. Relationships between ore mineralizations and Paleozoic granites of Western Bulgaria as evidenced by lead isotopic data. – In: *Proc. VI IAGOD Symposium* - E. Schweizerbart'sche Verl. Stuttgart, 297-303.
- Faure, G. 2003. *Origin of igneous rocks. The isotopic evidence*. - Springer, 496 pp.
- Pi, T., J. Sole, Y. Taran. 2004. Identification of several mineralizing events with combined (U-Th)/He dating and lanthanide geochemistry at La Azul fluorite deposit (Mexico). - In: *Abstracts 14th Goldschmidt Conference*, Copenhagen, Denmark, June 5-11, A299, 3.6.51, CD version.
- Sangster, D. F. 1988. Breccia-hosted lead-zinc deposits in carbonate rocks. - In: James, N. P., P. W. Choquette (eds.), *Paleokarst*. - Springer-Verlag, New York Inc., 102-116.
- Zidarov, N., B. Zidarova. 1994. Mineralogical zonality of metasomatic fluorite bodies in Ciprovci deposit. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 47, 7, 51-53.
- Zidarova, B., N. Zidarov. 2000. Main elements of the geogenetic model of Fluorite formation: III. The Chiprovci deposit. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 53, 9, 63-66.