

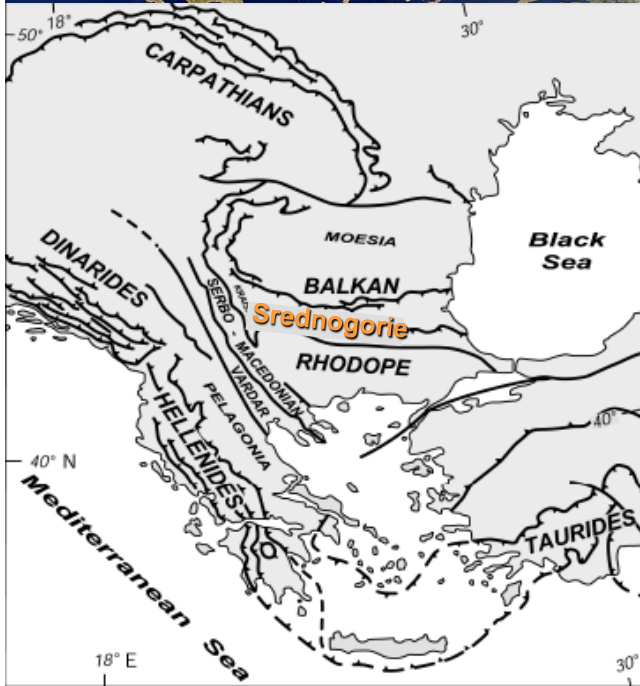


# Прецизна геохронология и геохимия при изледване на рудни находища – иновативни методи и приложения

**Ирена Пейчева**  
Геологически институт  
Българска академия на науките



Медно-порфирно находище Медет



## Въведение

България – централно положение на Балканския полуостров

Част от Алпийския тектоно-магматичен пояс – в неговата Средиземноморска част.

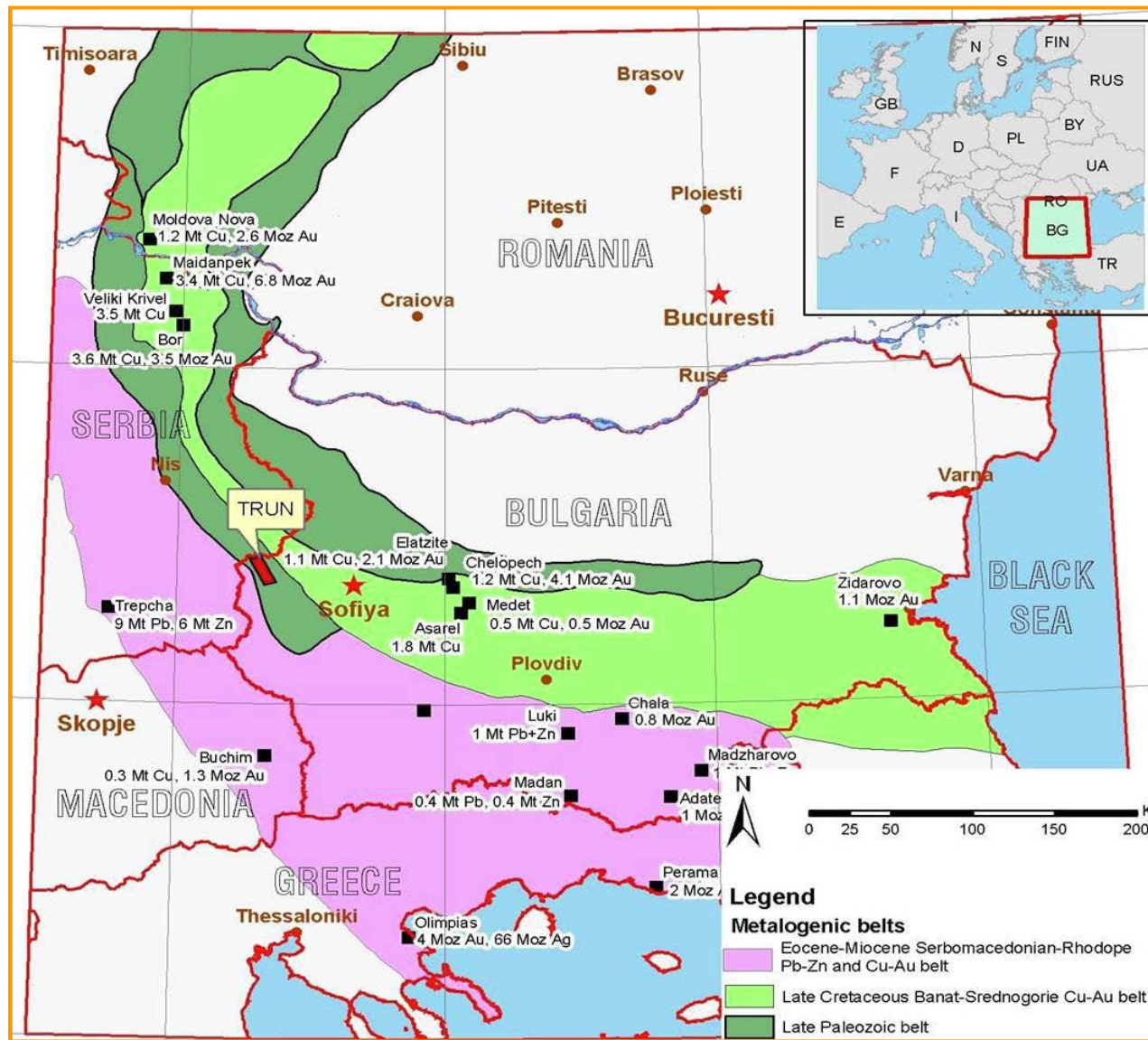
Варненския некропол: най-старото злато в Европа – ~4500 BC.

Във времето на траки и римляни - важен източник на благородни метали



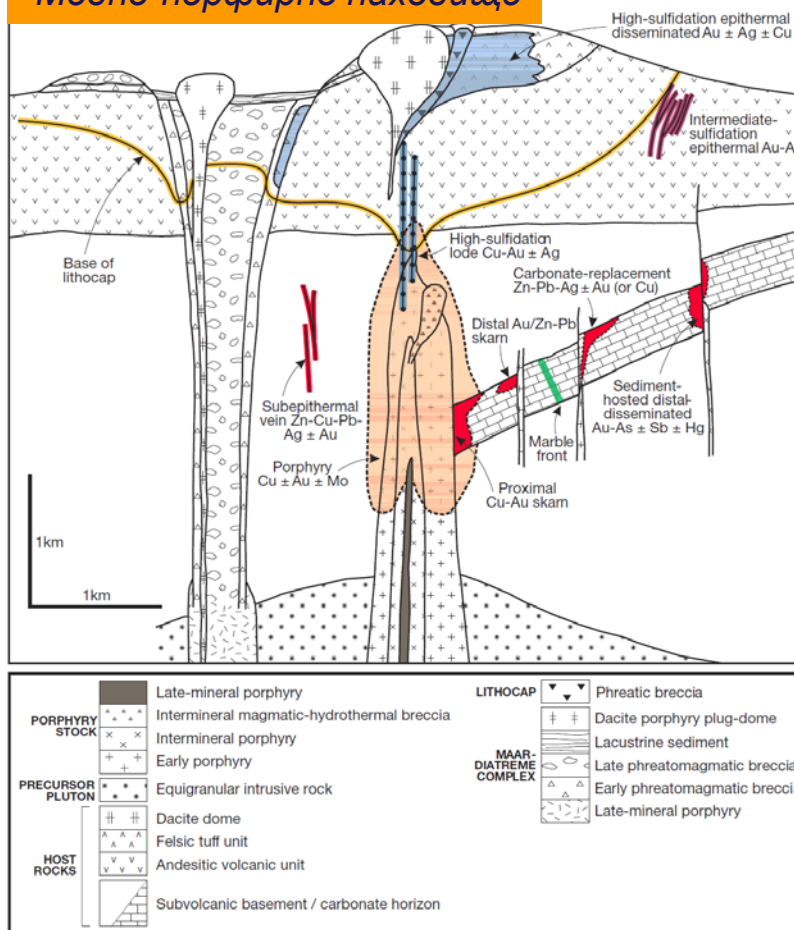
Панагюрско златно съкровище (тракийско)

# Регионално положение



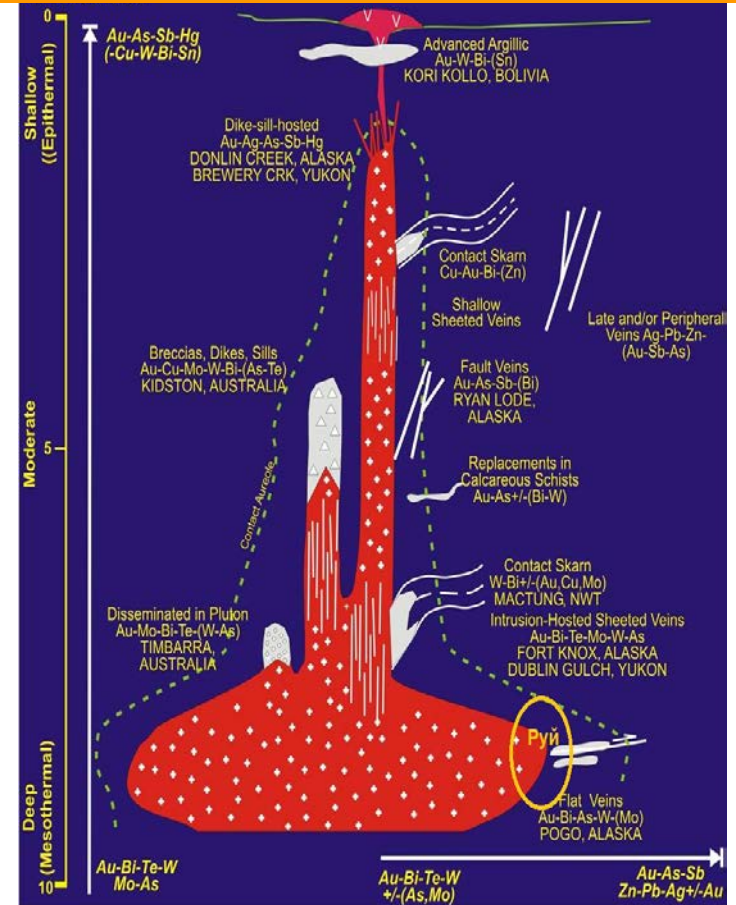
# Рудни находища – моделно-базирани класификации

## Медно-порфирно находище



По Sillitoe, 2010

## RIRGS – редуционна свързана с плутони златоносна с-ма

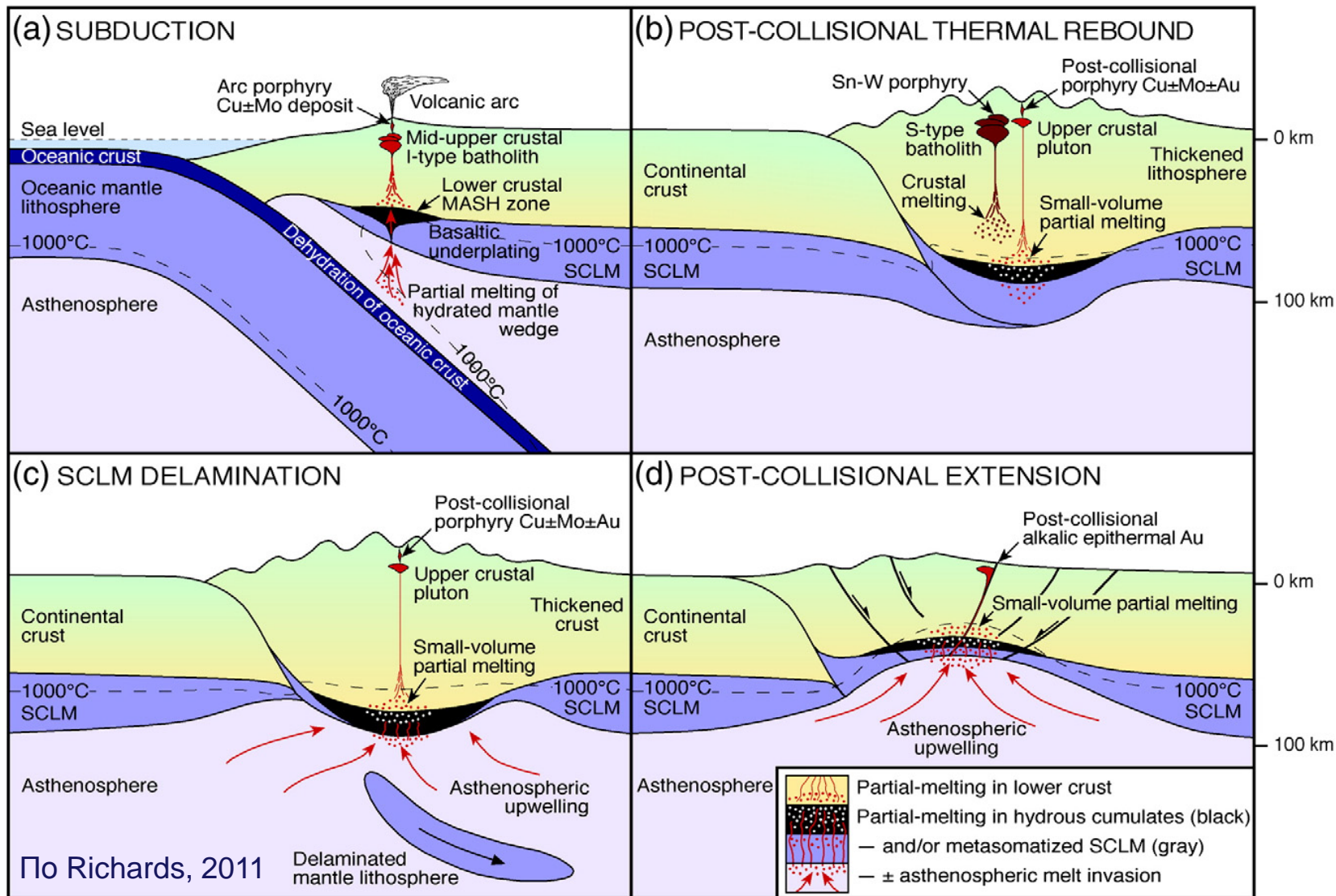


По Baker, 2008

Класификациите на находищата – по дълбочина и температура на образуване, структурен стил, възраст, вместиращи скали, географско положение, състав... През последните години се налагат класификациите, базирани на генетичен модел.

# Рудни находища – моделно-базирани класификации

Геохронология и геохимия на рудни находища –  
Методики и приложения



Медно-порфирните находища: директна връзка с магматизма



Публична лекция пред БТПП, февруари 2014



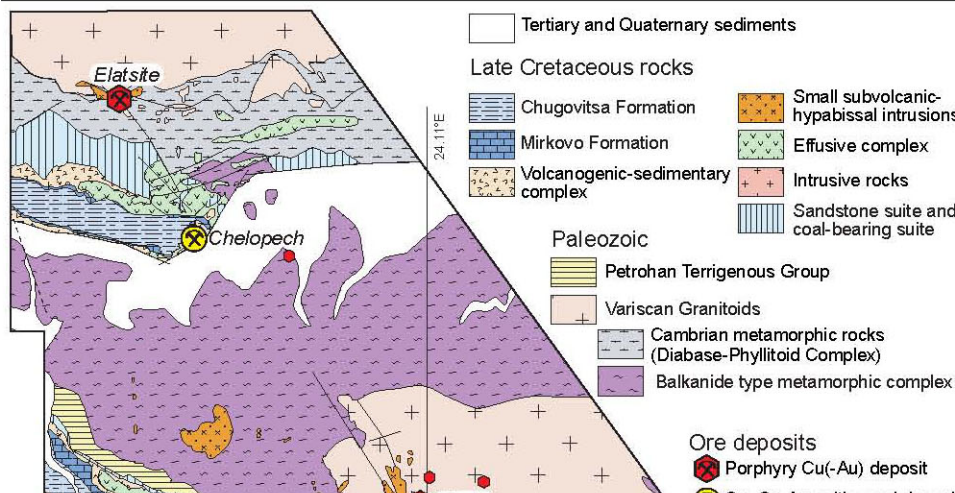
# Зони на субдукция ⇒ Cu-Mo-Au находища

## Тектонско положение и магматизъм



Най-големите Cu-Mo-Au рудни находища в Карпато-Балканския ороген са свързани с дълъг ~1500 km пояс на Горнокреден магматизъм, който започва в Румъния, преминава през И Сърбия и България, като продължава ЮИ от Черно море в Турция, Кавказ, с вероятно продължение в Иран и Хималаите, известен като “Тетиски Евроазиатски металогенен пояс” (Jankovic, 1977)

⇒ Апусени-Банат-Тимок-Средногорски (АВТС) пояс (Popov et al., 2000; Von Quadt et al., 2005) или Банатитов ММВ (Berza et al., 1997)



**Централно Средногорие/  
Панагюрски коридор:**

⇒ Високометаморфни скали (главно гнайси, гнайсо-шисти и амфиболити); Pz и по-стари протолити и 330-340 Ma метаморфизъм (Carrigan et al., 2006)

## Магматизъм

- ⇒ Геохимични особености (индикативни съдържания и отношения на елементи)
- ⇒ Геохронология



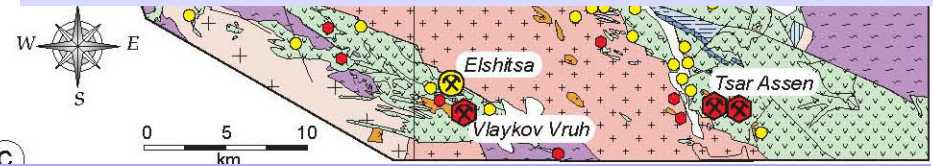
⇒ пресечени и покрити от

## Тектонско положение



вулкани, туфи)

## Оценка на потенциална рудоносност




епитермални находища и проявления, свързани с Горнокредния магматизъм

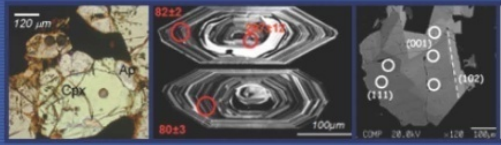
From Kouzmanov et al., 2009 (modified after Popov et al., 2000)

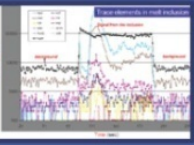
# ⇒ Геохимични особености

Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Laboratory - Equipment



Bulgarian Academy of Sciences  
Geological Institute  
Laser Ablation  
Inductively Coupled Plasma  
Mass Spectrometry Lab





---

Home

Goals

Equipment

Services


Events

Contacts

**Equipment**


The equipment consists of PerkinElmer ELAN DRC-e ICP-MS and state of the art New Wave UP193FX laser ablation system.

**ICP-MS PerkinElmer ELAN DRC-e**  
Dynamic Reaction Cell Technology coupled with Dynamic Bandpass Tuning and Axial Field Technology provides the latest innovation in ICP-MS.



**Laser Ablation System New Wave UP193FX**  
Short pulse width (<4ns), small footprint excimer laser system, operating at 193 nm with low penetration rate and enhanced crater morphology in all materials with minimal fractionation. Switching between apertures is as fast as 0.5 s during an active scan. Specialized sample chamber (Super Cell) is available.

НФНИ, Инфраструктурен проект  
Договор № ДОО2-76/2008 г.  
ГИ-БАН, ГГФ-СУ, НАИМ-БАН, ИМК-БАН



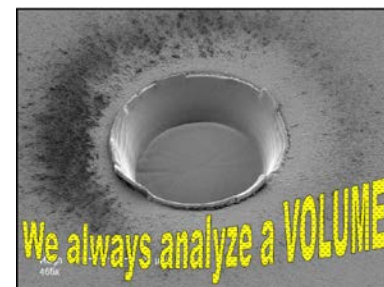
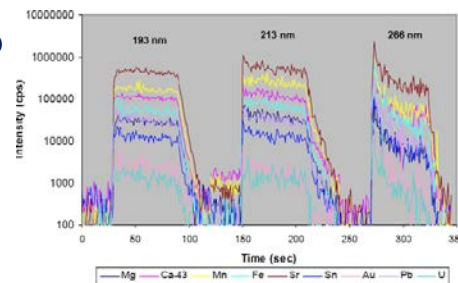
Нови методи на изследване:

- Подобрена апаратура
- Стандартно измерване на елементи-следи (до ppt)
- Използване на техните съдържания и индикативни отношения за генетични интерпретации
- средни съдържания и разпределения на елементи

☺ - Анализи на контролиран обем от пробата. Диаметър на кратера от 2 до 150 микрона.

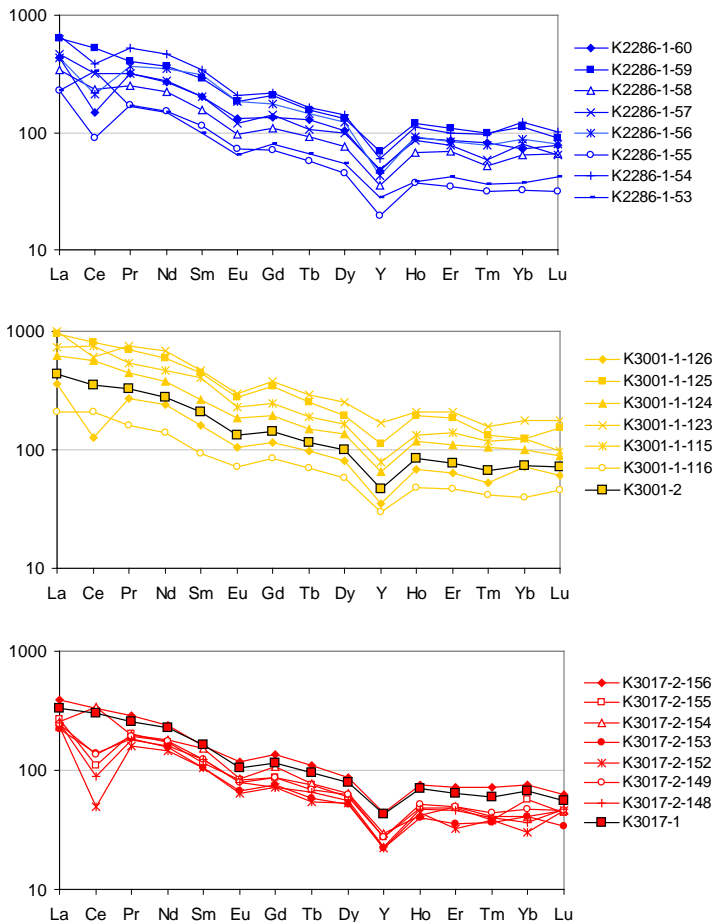
☺ - Всякакви твърди материали: от скъпоценни камъни до отпадъци, въглища, почви, археологически обекти

☺ - Бърза безкиселинна пробоподготовка, анализ 1-3', последваща обработка от около 30 min за 20 анализи





## ⇒ Геохимични особености



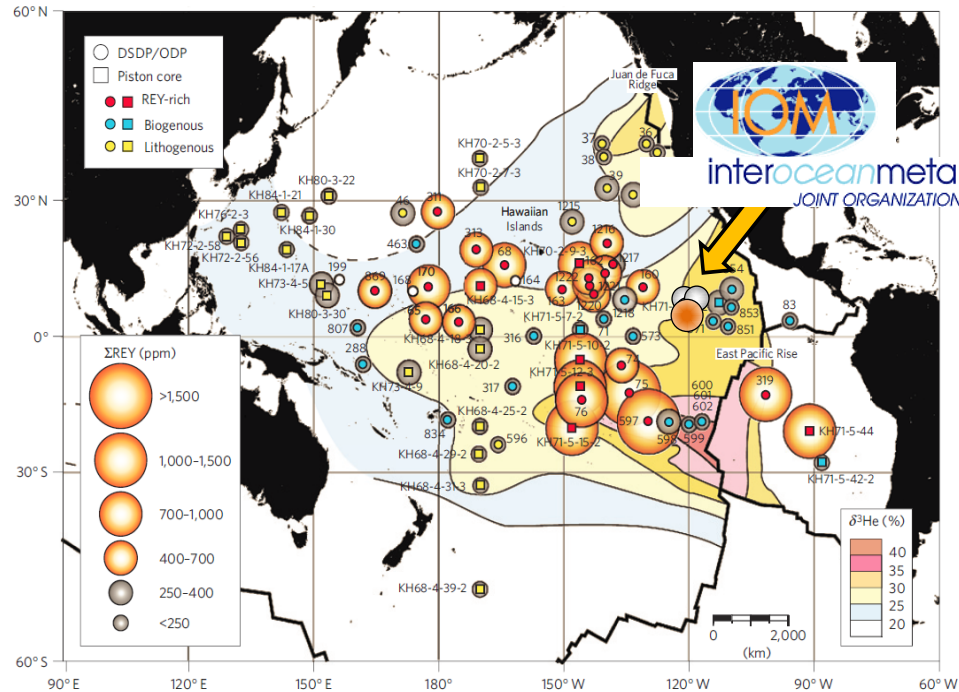
Хондрит-нормализирани разпределения на редкоземни елементи и итрий (REY) в конкреции от проучвателната площ на ИОМ (Dimitrova et al., in press).

## Нови методи на изследване

### ⇒ НОВИ ВЪЗМОЖНОСТИ

България, като член на InterOceanmetal Joint Organization (ИОМ) е сред 15-те държави в света с лицензионна площ в зоната Clarion–Clipperton Zone (CCZ), северната част на Тихия океан.

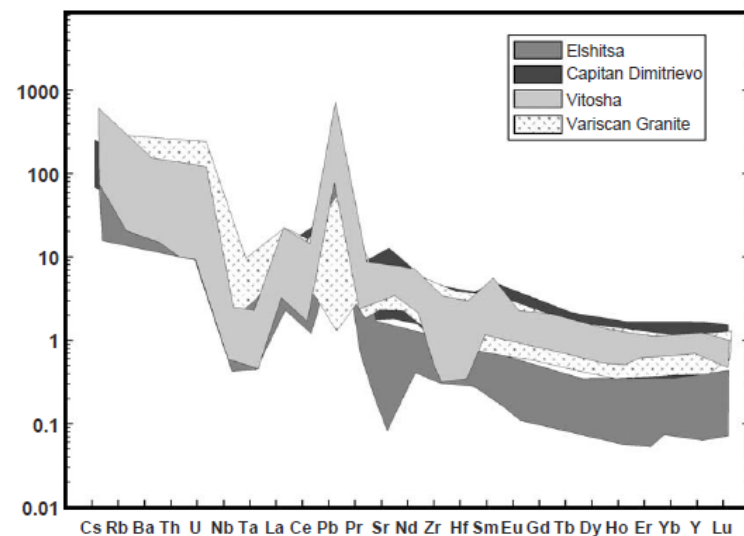
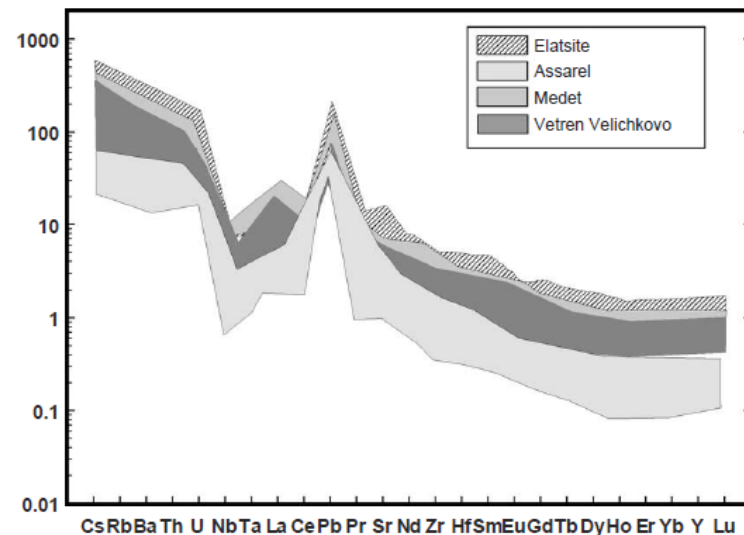
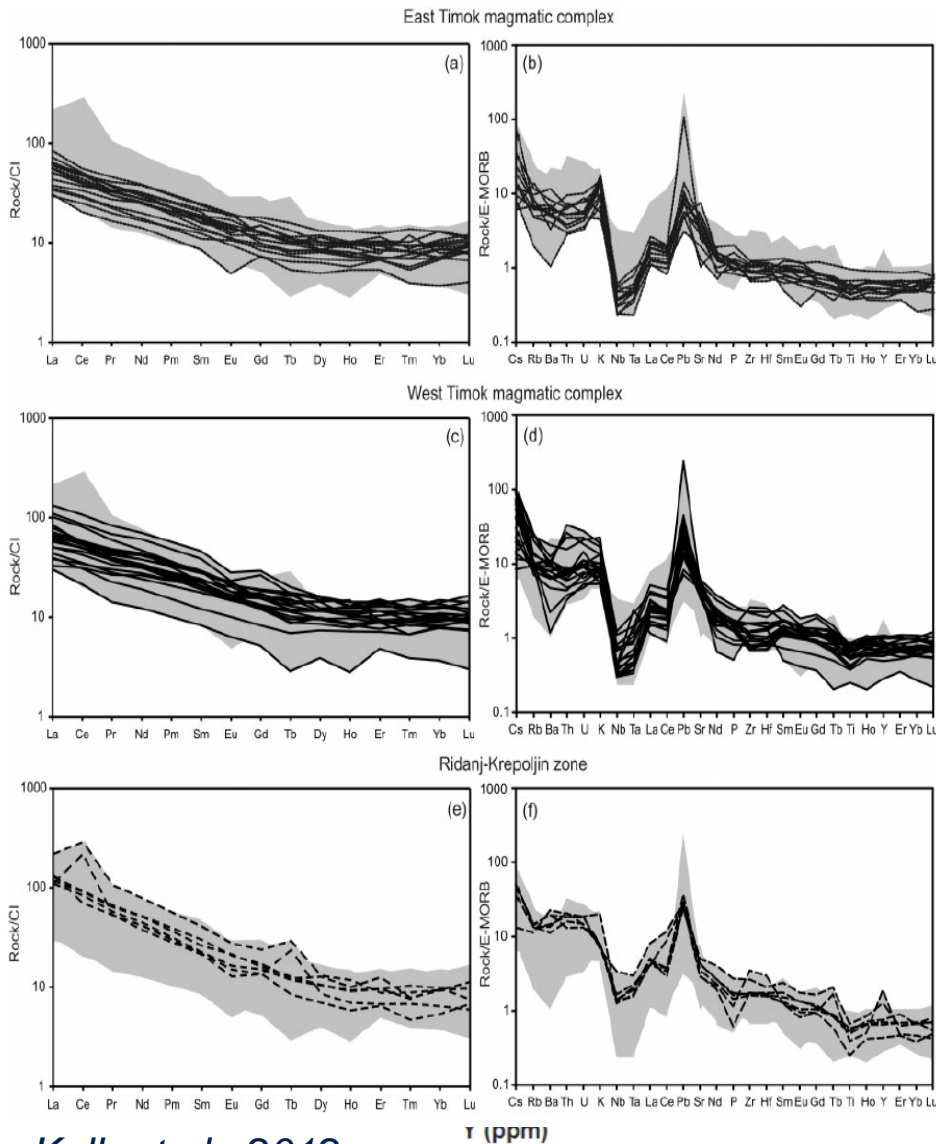
В Fe-Mn конкреции: високи съдържания на някои преходни елементи - Cu, Co, Ni, Zn, както и на критичните за Европа редкоземни елементи и итрий (REY).



По Kato et al., 2011

# Магматизъм

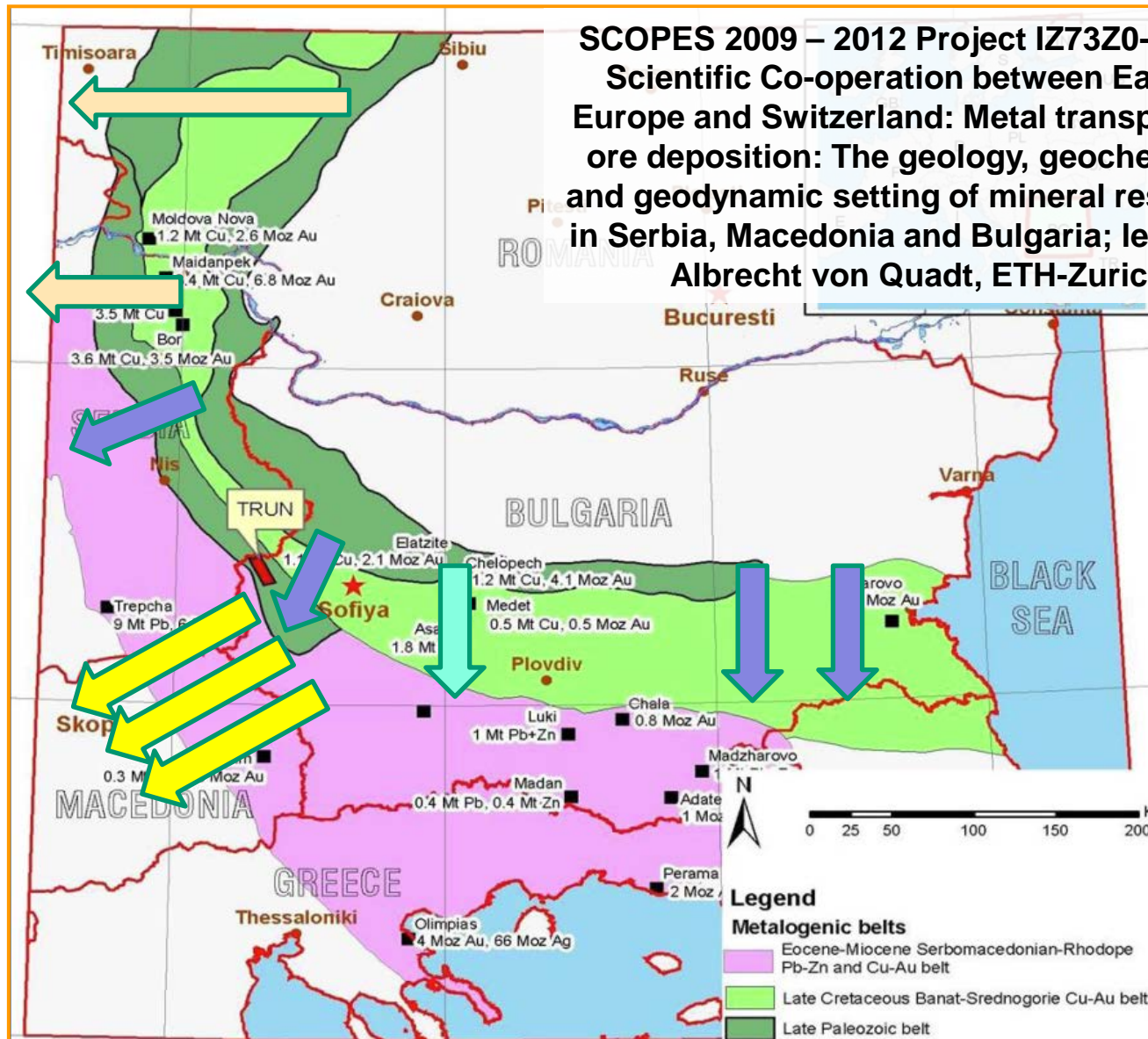
## ⇒ Геохимични особености



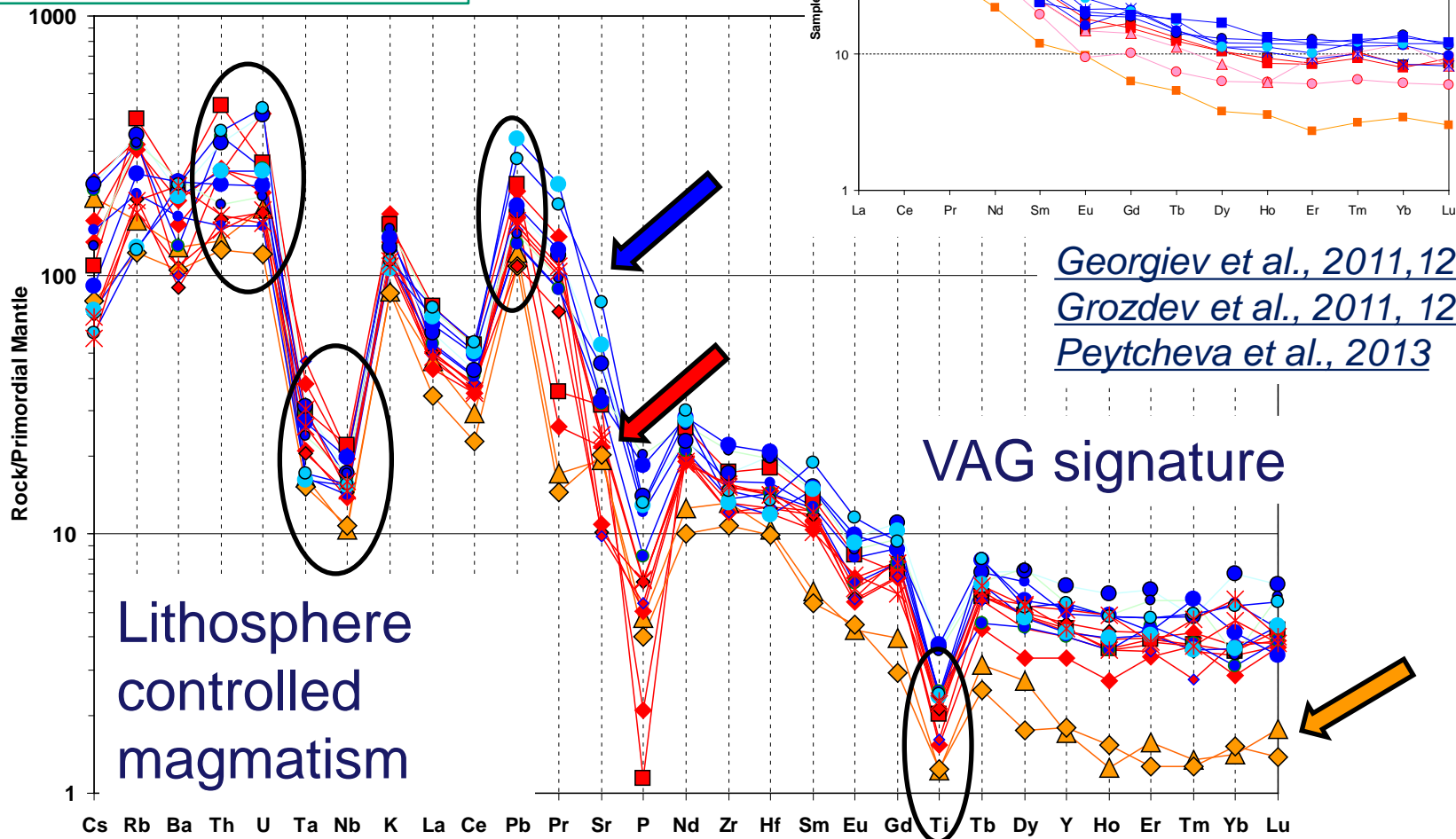
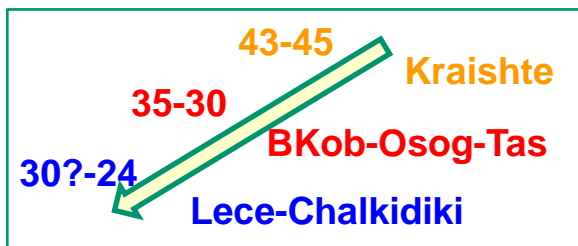
Kolb et al., 2012

Von Quadt et al., 2005

SCOPES 2009 – 2012 Project IZ73Z0-128089  
Scientific Co-operation between Eastern  
Europe and Switzerland: Metal transport and  
ore deposition: The geology, geochemistry  
and geodynamic setting of mineral resources  
in Serbia, Macedonia and Bulgaria; led by Dr.  
Albrecht von Quadt, ETH-Zurich



# Магматизъм: геохимични особености



# Магматизъм: адакитоподобни геохимични характеристики

Икономически значими порфирни и епитермални Cu или Cu-Au-Mo рудни находища обикновено асоциират със скали, показващи „адакитови“ характеристики (e.g. Oyarzun et al., 2001; Rohrlach&Loucks, 2005; Richards & Kerrich, 2007; Chiaradia, 2009; Chiaradia et al., 2009).

## Адакити - какво са те?

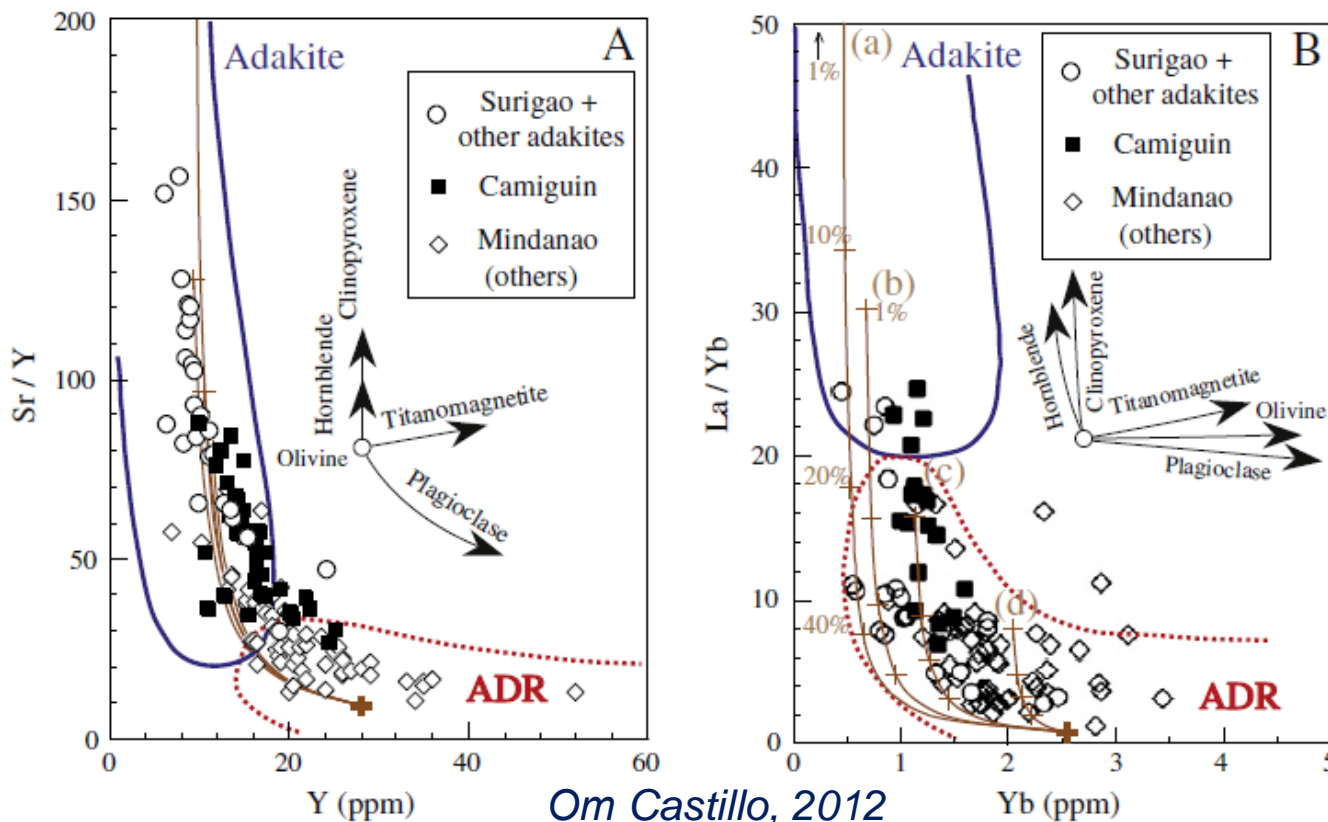
Терминът „адакит“ (от името на о-в Адак, Алеутски острови) е използван от Defant and Drummond (1990) за островно-дъгови магми със среден състав ( $\geq 56$  wt %  $\text{SiO}_2$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3 > 15$  wt %,  $\text{MgO} \leq 3$  wt %, с високи съдържания на Sr ( $\geq 400$  ppm) и ниски на Y ( $\leq 18$  ppm) и Yb ( $\leq 1.9$  ppm), с нерадиоогенен Sr изотопен състав ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7045$ ).

- ⇒ Топене на субдуциращата се океанска кора в условията на еклогитов фазиес (а не на мантийния клин), (Rapp and Watson, 1995).
- ⇒ Стабилен гранат ⇒ HREE като Yb (и Y) са съвместими и остават в скалата, за разлика от LREE (като La), водещи до високи La/Yb отношения ( $\geq 20$ ).
- ⇒ Плагиоклазът (в който изоморфно се включва Sr) не присъства в източника (еклогитов), ⇒ частичните топилки не са обеднени на Sr, което води до високи Sr/Y отношения ( $\geq 20$ ).
- ⇒ Високите Cr и Ni концентрации се свързват с взаимодействие с перидотити при издигането на топилките през астеносферата (Sen and Dunn, 1994; Martin, 1999).
- ⇒ Нерадиоогенните ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.7045$ ) показват, че континенталната кора не е участвала при оформянето на адакитовите х-ки.

## Richards (2011):

„High Sr/Y arc magmas and porphyry Cu  $\pm$  Mo  $\pm$  Au deposits: just add water»

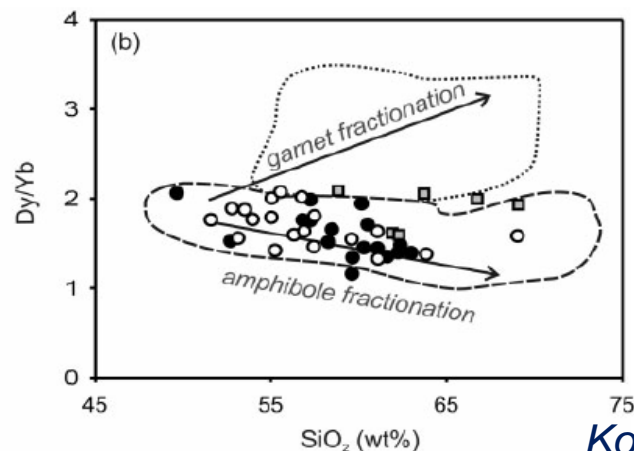
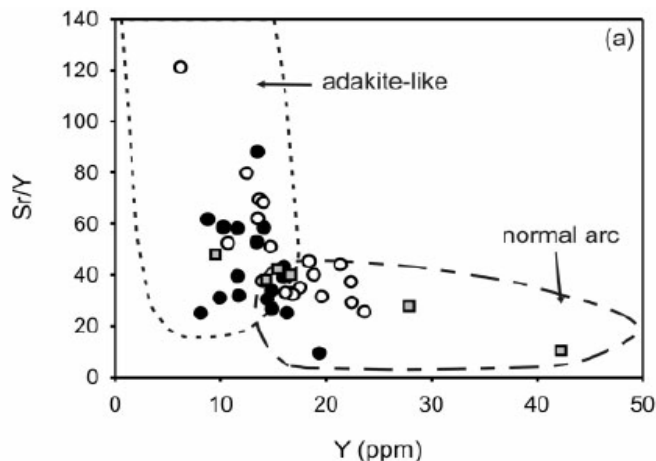
# Магматизъм: адакитоподобни геохимични характеристики



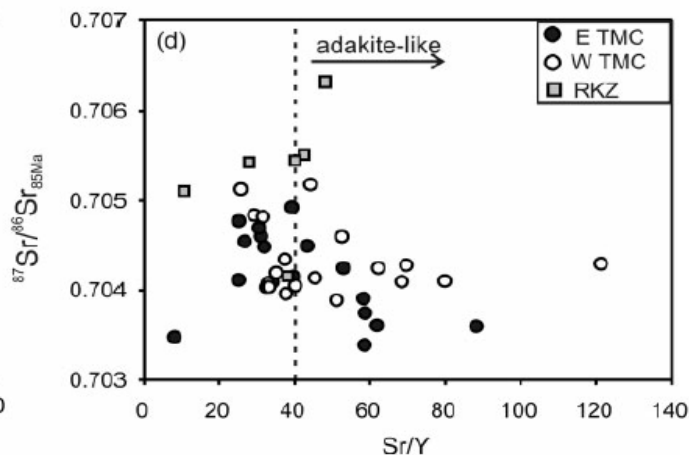
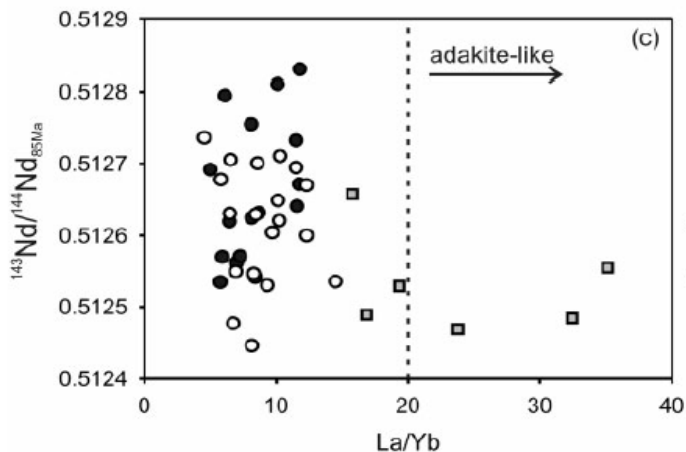
Други обстановки на формиране също водят до проява на „адакитоподобни“ х-ки: водонаситени, оксидирани магми ще фракционират до андезити и дацити с адакитоподобни характеристики (Tierpolo and Tribuzio, 2008; Chiaradia, 2009; Richards, 2011).  
⇒ Фракциониране на гранат, амфибол, титанит, циркон; потискане Pl кристализация  
⇒ “континентални адакити” – частично топене на удебелена при континентална колизия кора

# Магматизъм: адакитоподобни геохимични характеристики

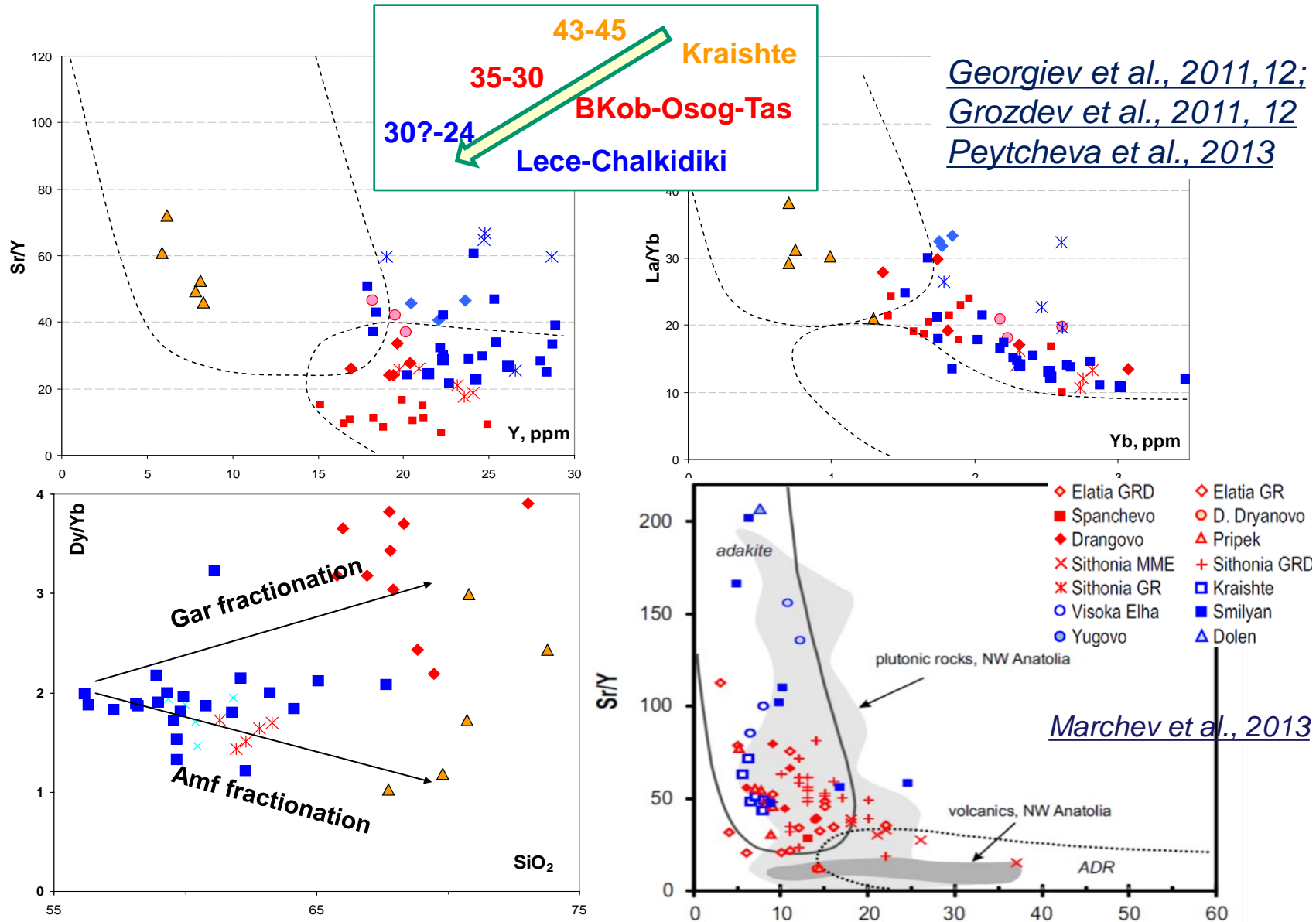
АБТСП-Тимок - ЕС-AFC моделиране на Sr-La-Nd-Yb концентрации и Sr-Nd изотопни данни: Скалите с адакитоподобни х-ки: резултат от долнокорово фракциониране на амфибол при високо Р от магма, генерирана при топене на метасоматизирания мантиен клин/литосфера, последвано от издигане и фракциониране на предимно Р1 + асимилация в горната кора.



*Kolb et al., 2012*



# Магматизъм: адакитоподобни геохимични характеристики





# Магматизъм

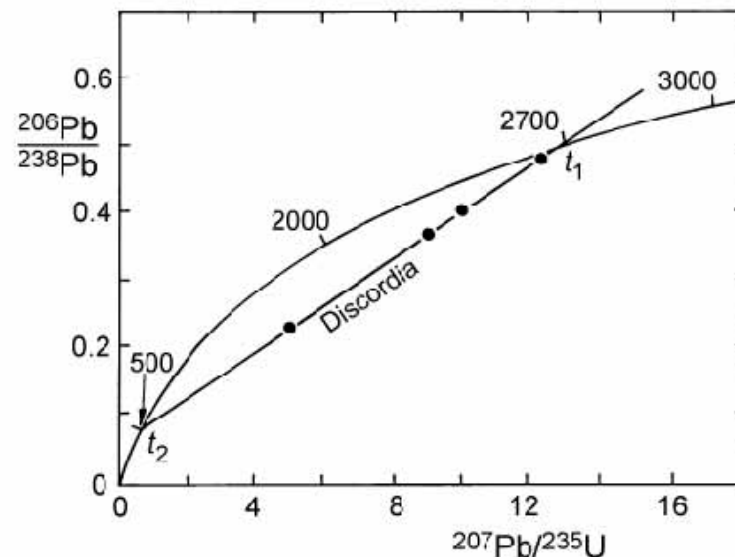
## ⇒ Геохронология

Много акцесорни минерали могат да бъдат използвани за **U/Th-Pb датирание** - уранинит, торит, монацит, ксенотим, титанит, ортит, но най-широко се използва **циркона** поради:

- ✓ широко разпространение – в магмени, метаморфни и седиментни скали;
- ✓ устойчивост към механично и химично въздействие;
- ✓ относително високи съдържания на U и Th, заместващи изоморфно Zr и позволяващи висока точност на измерванията;
- ✓ отсъствие на геохимично сродство с Pb, което обезпечава радиогенната природа на измереното Pb;
- ✓ добра минераложка и геохимична изученост на минерала.

**Конкордия** – кривата (поради различните  $\lambda$ ) на съвпадащите значения на възрастта.

Интерпретацията на дискордантните възрасти: графичен модел за серия когететични минерали на Аренс и Уедърил (1956). В координати  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  -  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ : съответните точки лежат на права линия (**дискордия**), пресичаща конкордията в две точки. **Горната пресечница** съответства на времето на образуване на скалата, а **долната** – на времето на епизодично изменение (напр. метаморфизъм)



# Магматизъм

## ⇒ U/Th-Pb Геохронология

Лазарна аблация с  
масспектрометрия в индуктивно  
свързана плазма

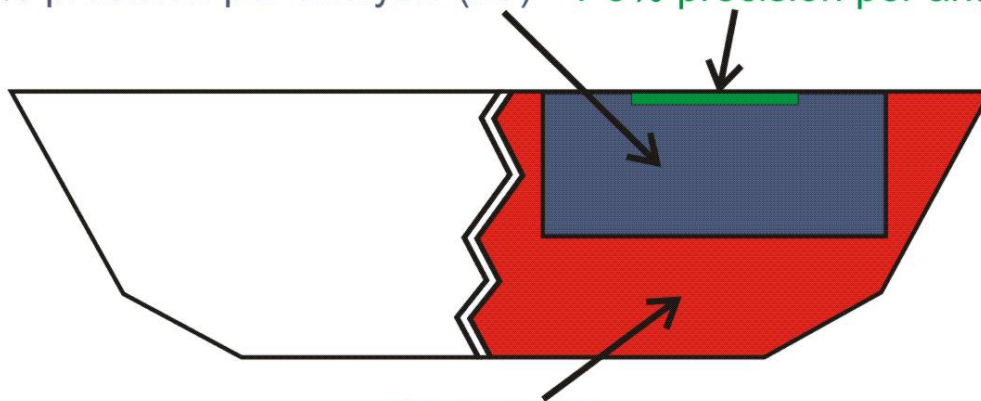
Масспектрометрия на вторични йони  
(чувствителна йонна микросонда с  
голямо разделяне по маса)

### LA-ICPMS

10-60  $\mu\text{m}$  spot size  
5-20  $\mu\text{m}$  depth  
1-4 minutes per analysis  
1-8% precision per analysis ( $2\sigma$ )

### SIMS

10-20  $\mu\text{m}$  spot size  
<2  $\mu\text{m}$  depth  
10-30 minutes per analysis  
1-5% precision per analysis ( $2\sigma$ )

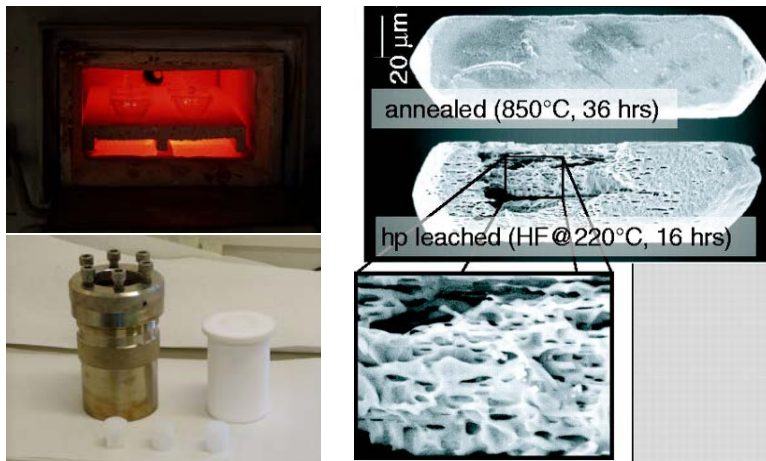


25  $\mu\text{m}$

**ID-TIMS** масспектрометрия с термална йонизация  
fragments as small as  $\sim 50 \mu\text{m}$   
3 hours per analysis  
0.1-0.3% precision per analysis ( $2\sigma$ )

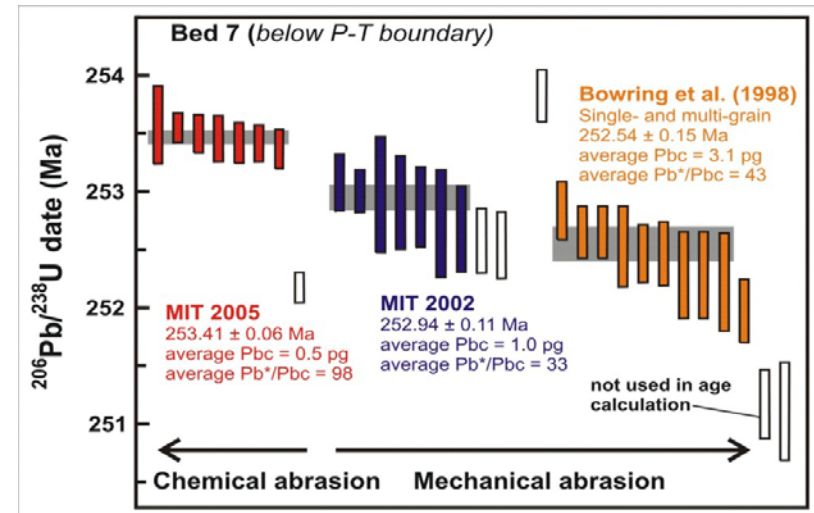
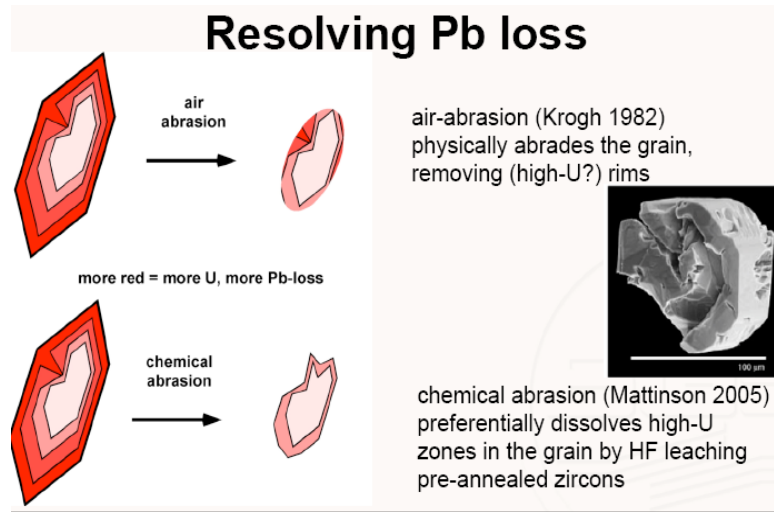
# Конвенционален ID-TIMS метод

## Подобряване на точността



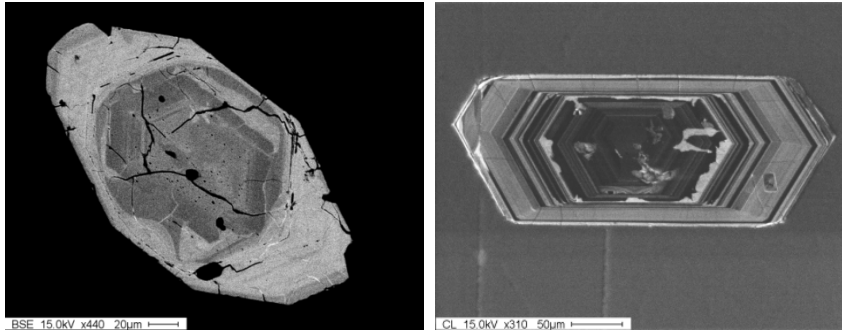
### Използването на:

- ✓ двоен Pb и двоен U трасер
  - ✓ по-малки грешки в  $\lambda$
  - ✓ междулабораторно калибриране на трасера (EARTHTIME project)
  - ✓ Подобрена химична подготовка (химична абразия+малък бленк)
- ⇒ понижаване на грешките до <0.1%

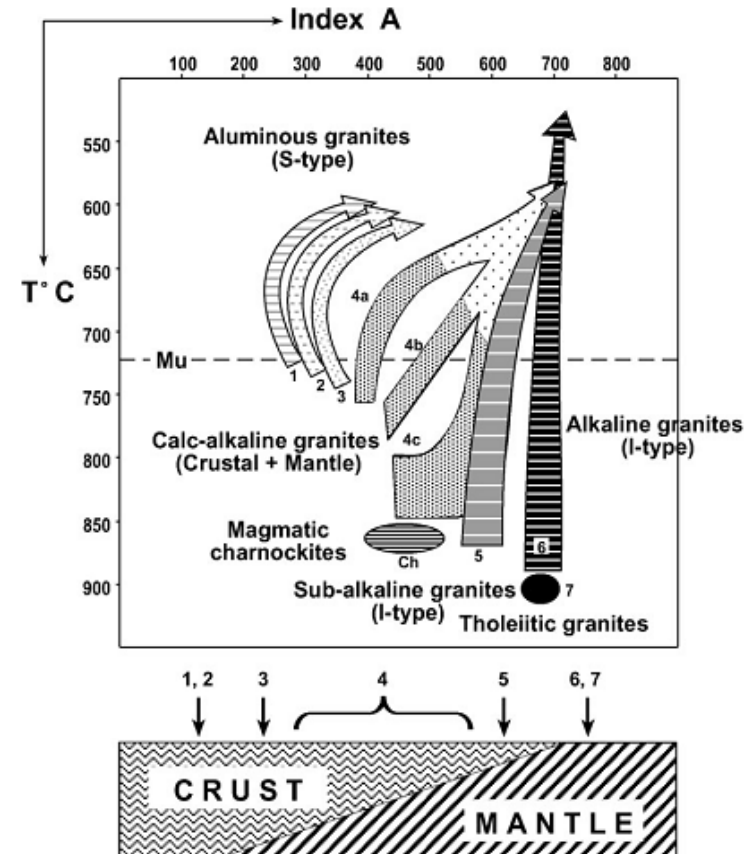
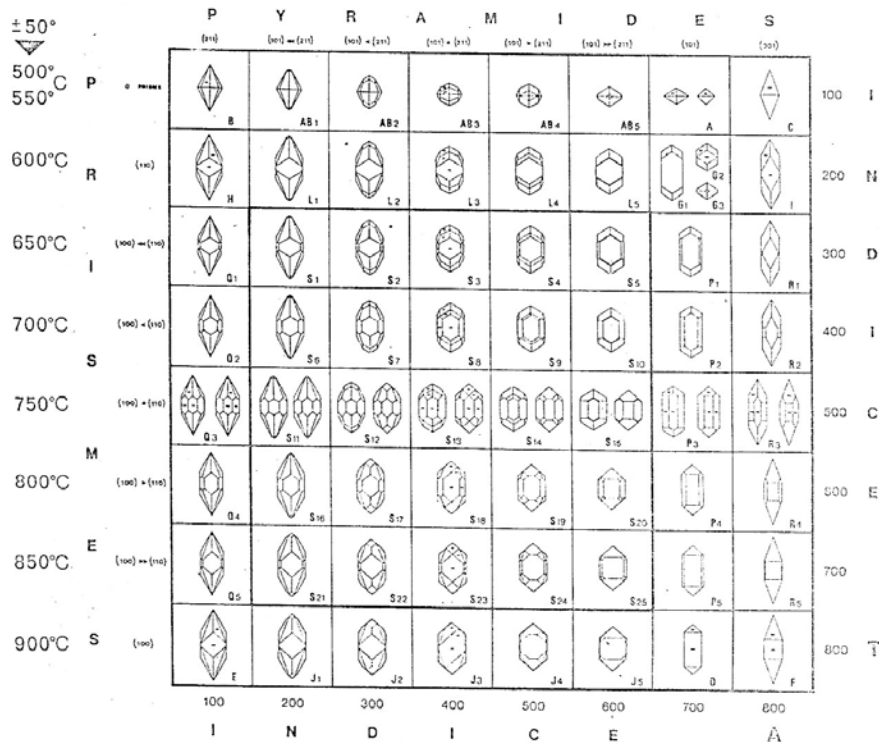


Courtesy of Blair Schoene

# Цирконът – малък, но важен!

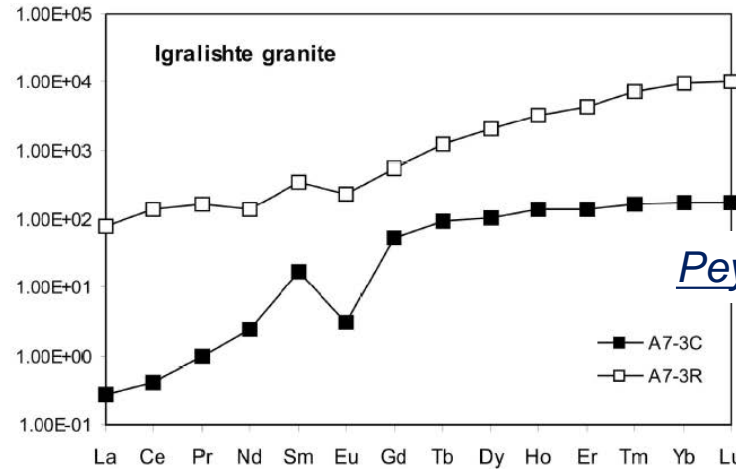
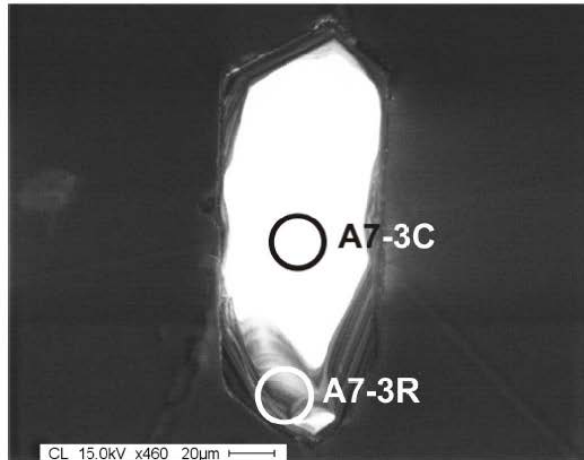
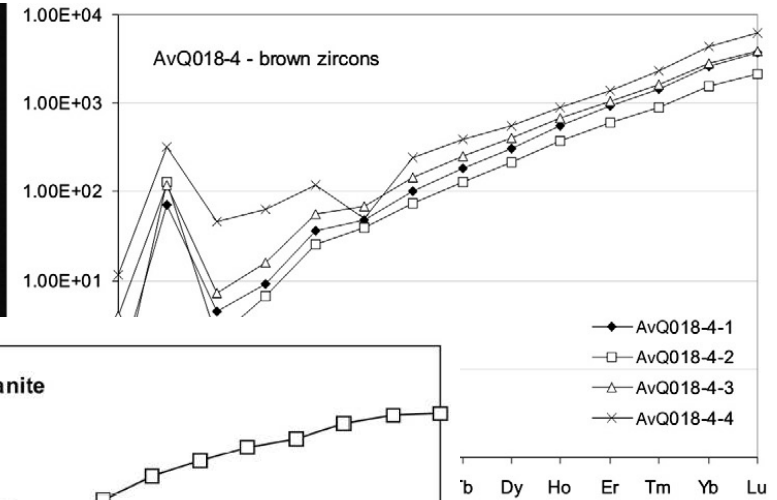
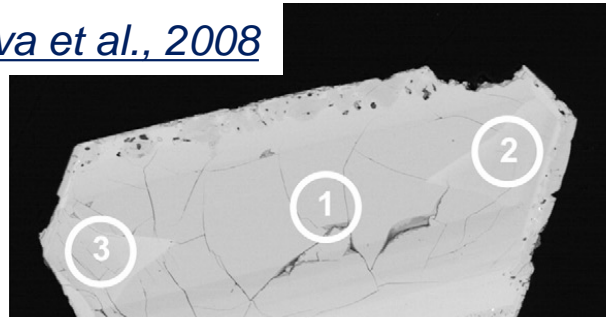


Изучени са генетичното значение на морфологията, елементите-следи и Hf-изотопен състав – показателни за състава, T и източника на магмата.



# Цирконът – малък, но важен!

*Peytcheva et al., 2008*



*Peytcheva et al., 2009*

Цирконите могат да бъдат показателни за условията на кристализация на магмата. Геотермометър, базиращ се на цирконовата температура на насищане (Watson & Harrison, 1983):

$$T_{Zr} = 12900 / (2.95 + 0.85 * M + \ln(496000 / Zr_{melt})),$$

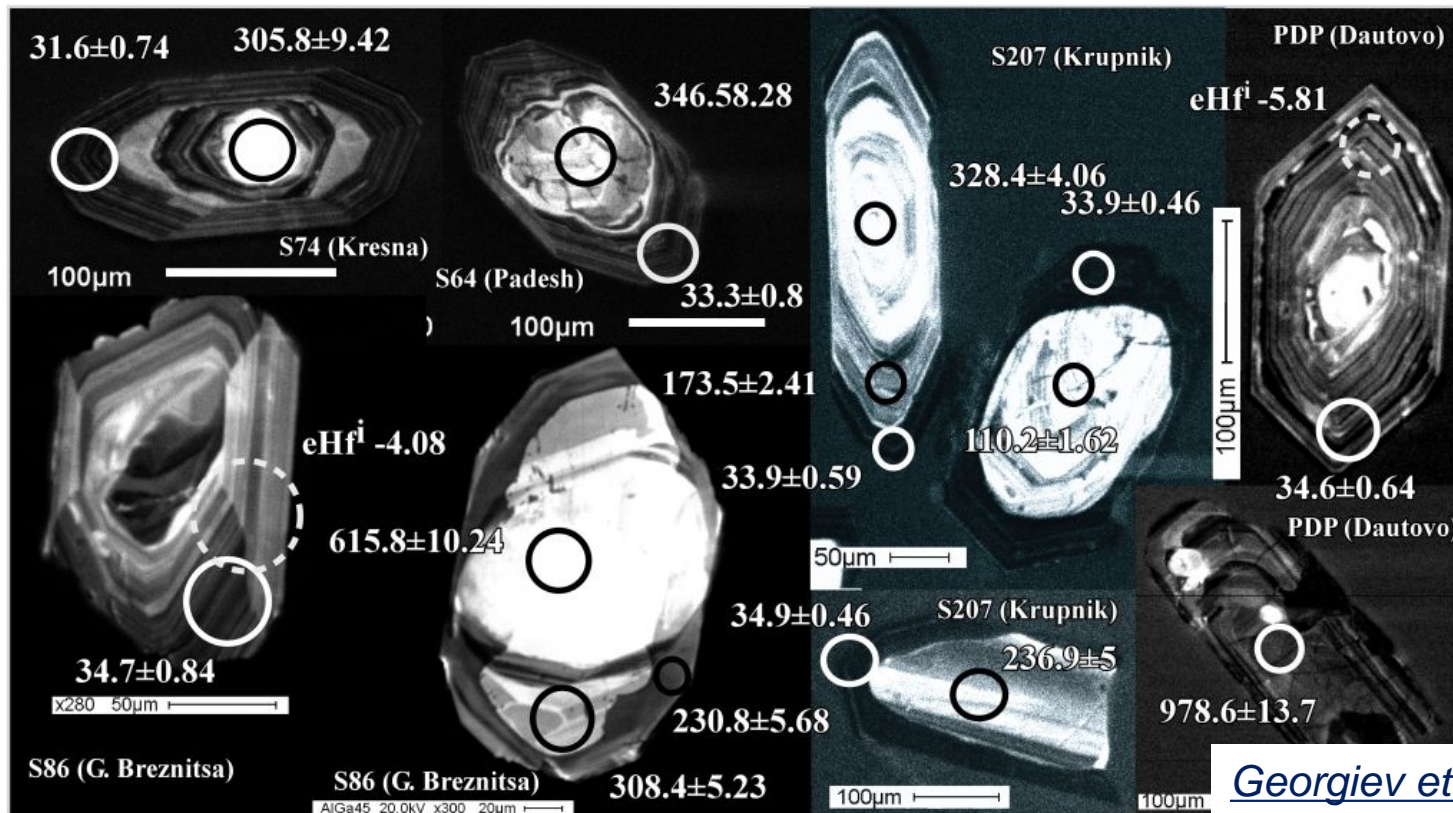
където  $M = ((Na+K+2Ca)/(Al*Si))$ ;  $T_{Zr}$  е цирконовата температура на насищане (в Келвин);  $Zr_{melt}$  е съдържанието на цирконий в топилката (ppm).

Watson et al. (2006):

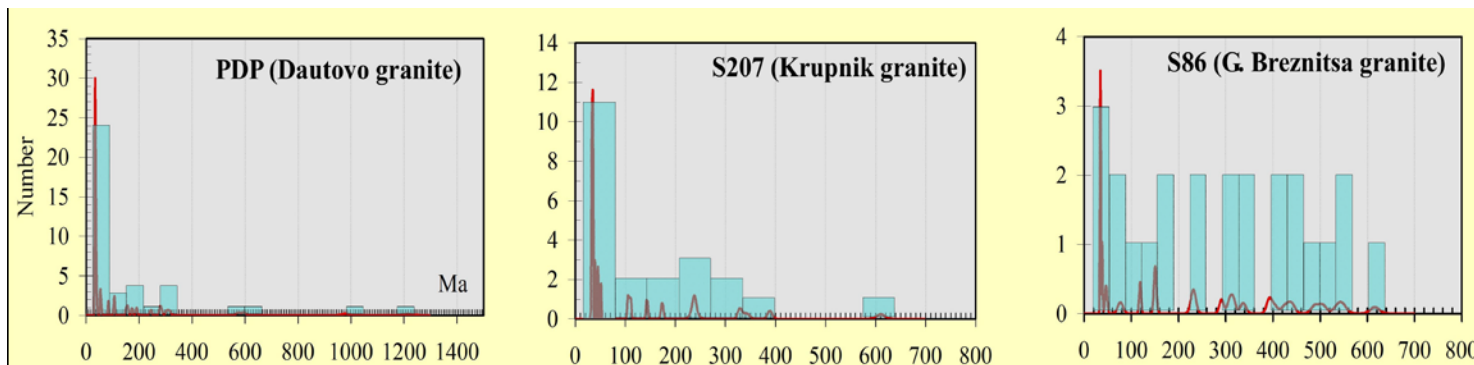
$$T_{Zr} = (5080 \pm 30) / [(6.01 \pm 0.03) - \log(Ti_{Zr})].$$

# Цирконът – малък, но важен!

Геохронология и геохимия на рудни находища –  
Методики и приложения



*Georgiev et al., 2011*



# Цирконът – малък, но важен!

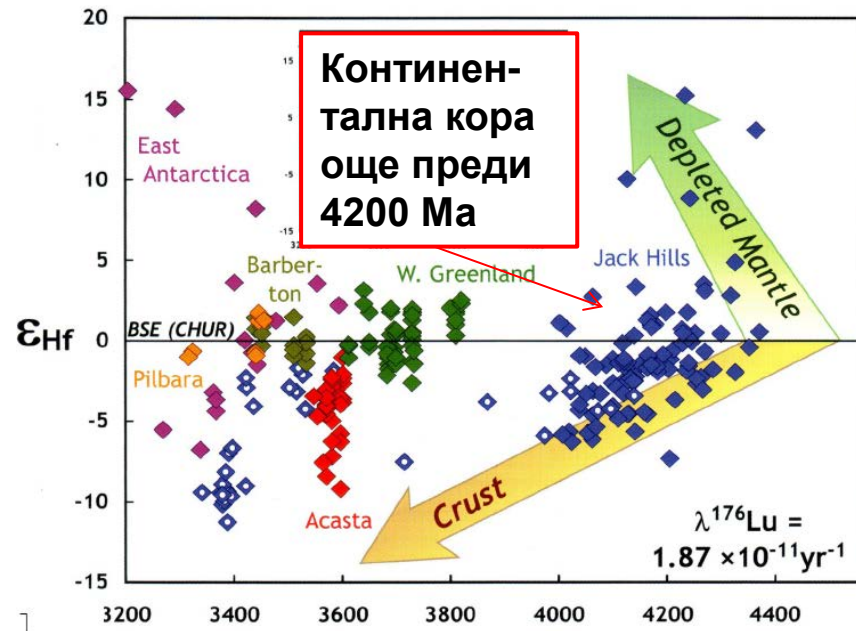
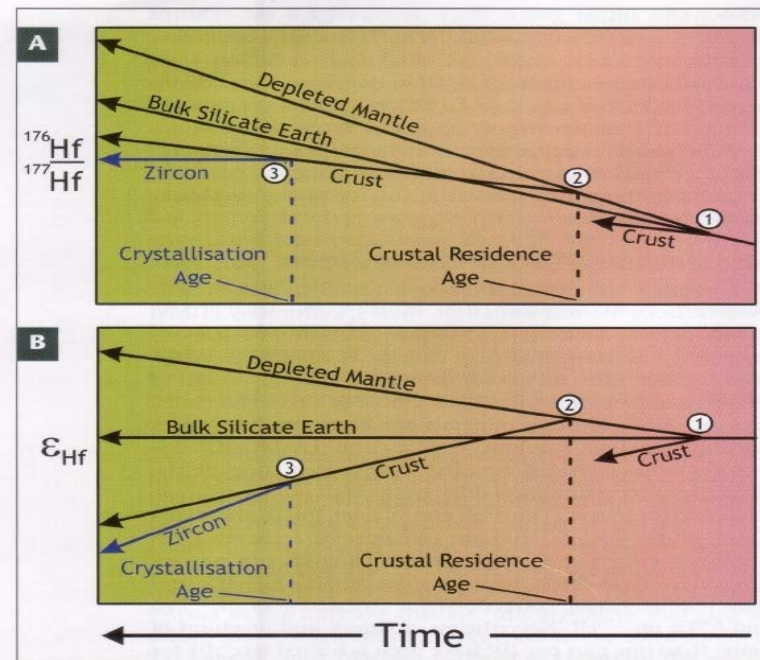
## Моделни хафниеви датировки

Моделът на изотопна еволюция на хафния CHUR/DM може да се използва за моделна оценка на **времето на отделяне на скалата от хондритовия резервоар** (т.е. на времето когато  $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$  в скалата е било равно на това в CHUR /DM :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ 1 + \frac{\left( \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_R^m - I_{CHUR}^0}{\left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_R^m - \left( \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{CHUR}^0} \right]$$

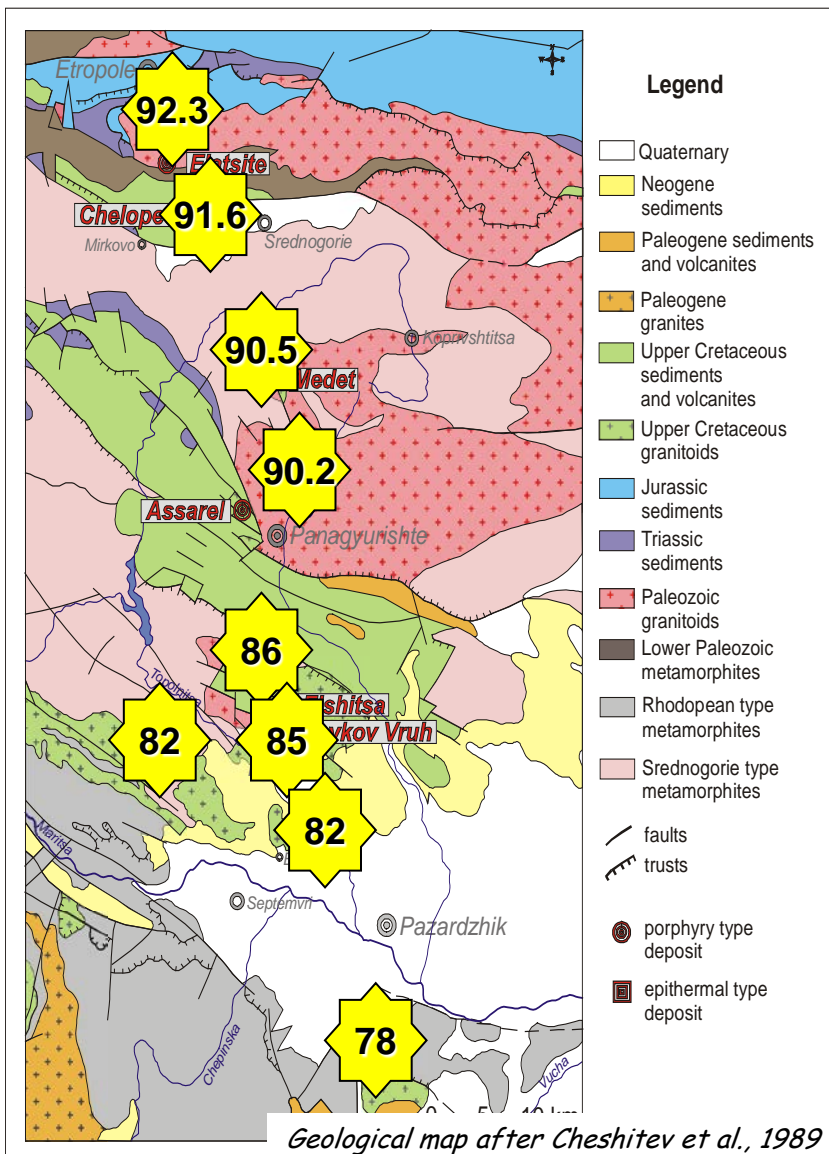
⇒ **моделните датировки** могат да се разглеждат като оценка на **времето на пребиваване на скалата в литосферата.**

където: «*m*» - измерени значения в скалата R;  
«0» - CHUR в настоящия момент



# Магматизъм

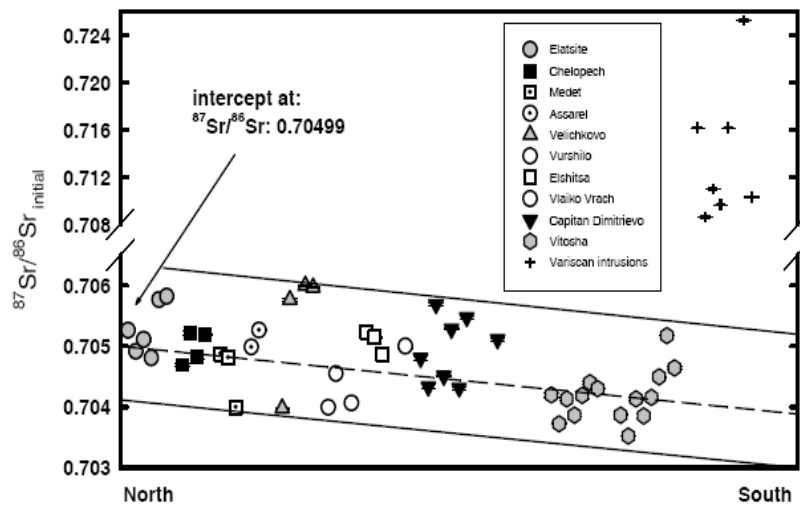
⇒ Геохронология; изотопна геохимия



Подмладяване на магматизма от ~92 Ma на север (Елаците) до ~78 Ma на юг (Capitan Dimitriev) (Von Quadt et al., 2005)

С-Ю геохимичен тренд на намаляващо участие на континенталната кора в мантийно-генерираните магми.

Отдръпване на субдуциращата се плоча при коса С-вергентна субдукция



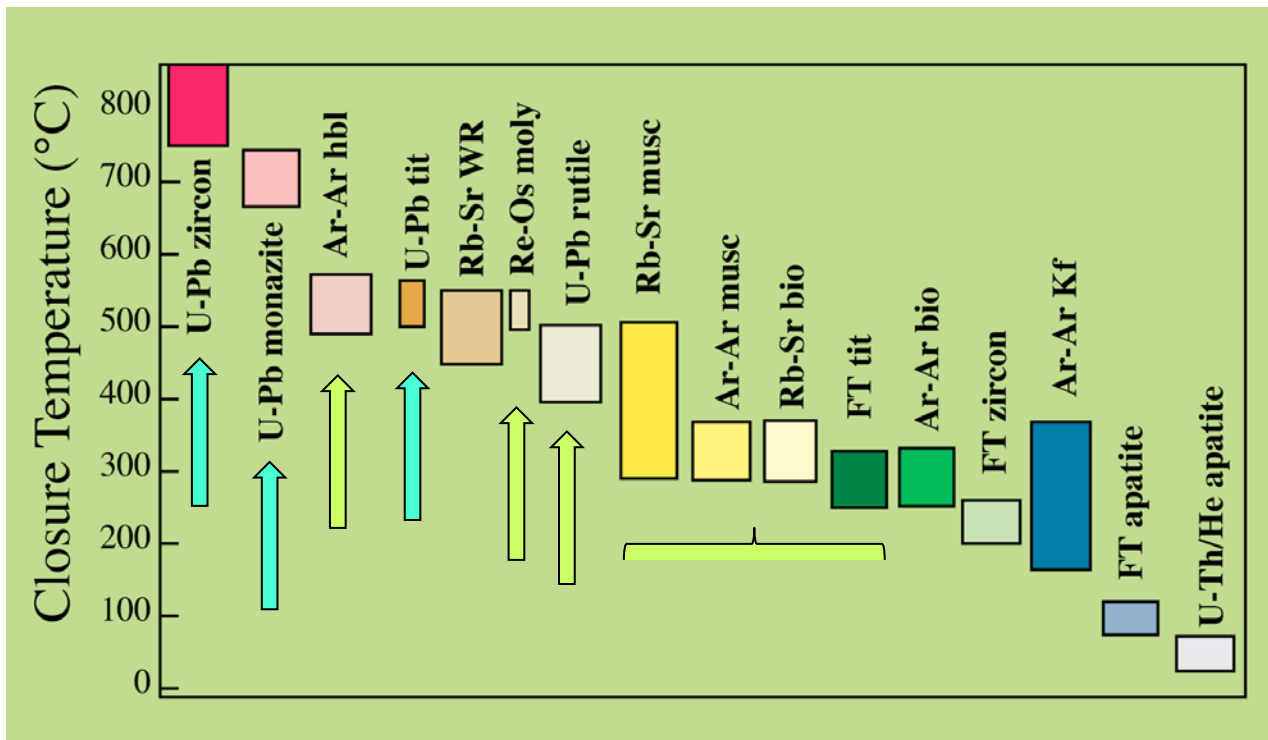


# Датиране на находища

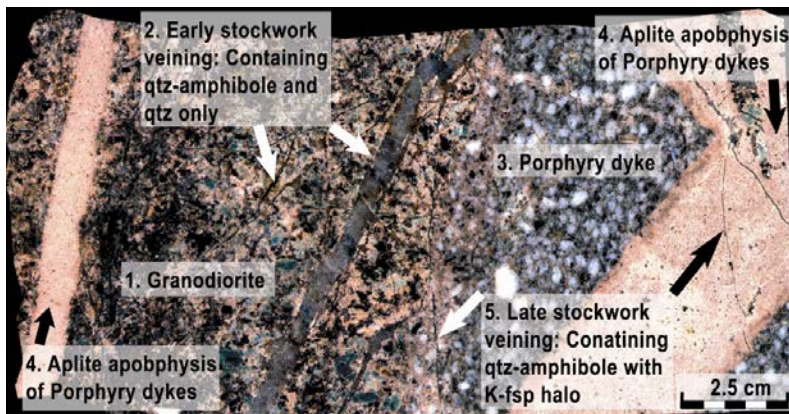
## Подход

да се датират  
директно рудни минерали  
или хидротермални  
променителни продукти

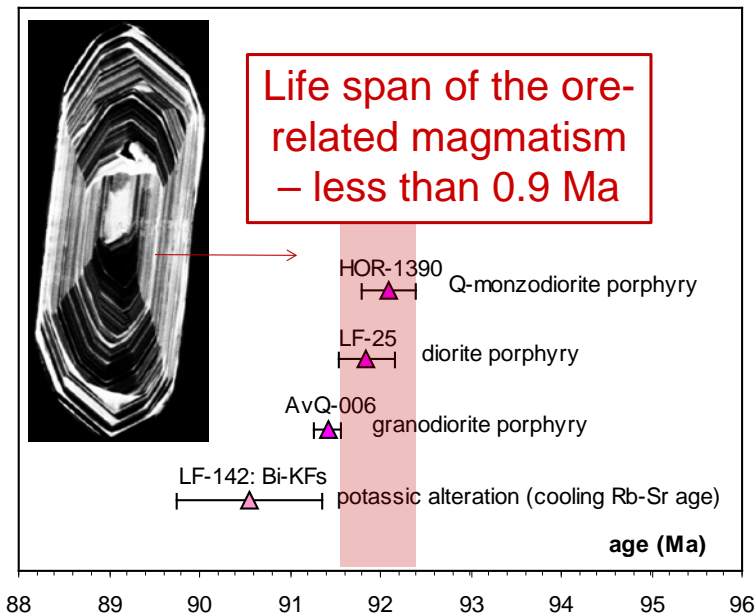
да се датират  
магматични събития, които  
маркират началото и края  
на рудообразуването



# Датиране на находища



*Von Quadt et al., 2002; Peytcheva et al., 2008*

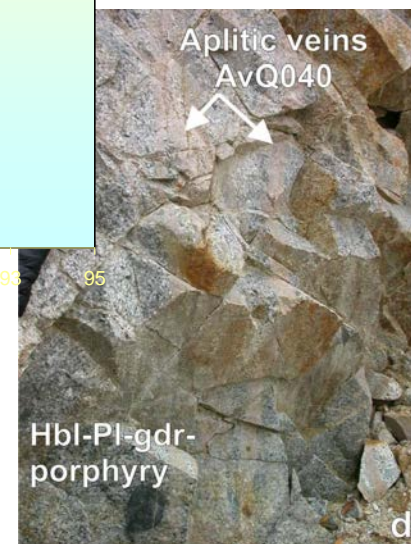
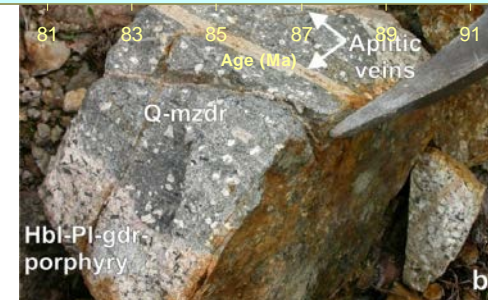
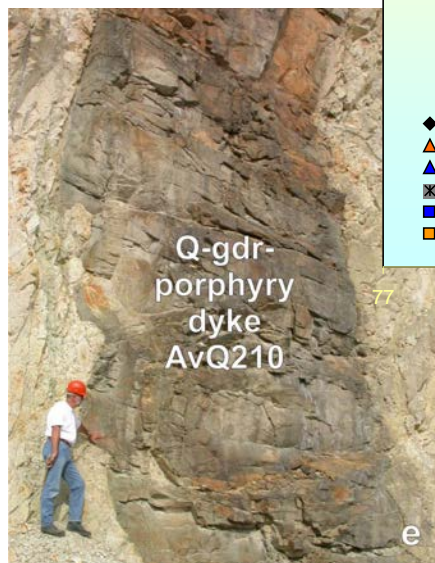
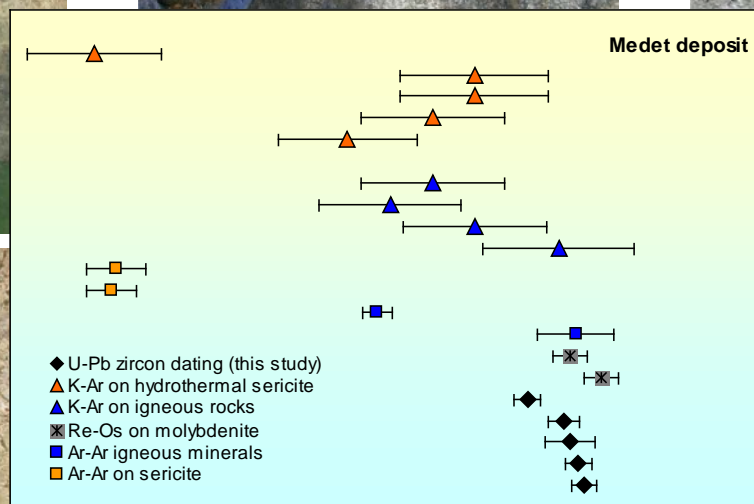
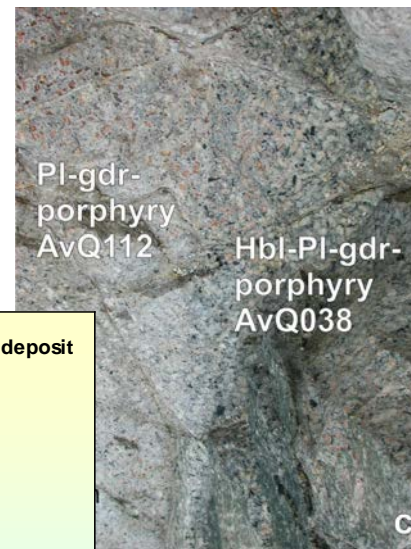


За датиране на свързани с магмите находища (напр. медно-порфирни) можем да датираме възрастта на отделните магмени пулсове, които ограничават минерализацията. В Елаците за минерализацията е определена възраст между  $92.1 \pm 0.3$  Ma и  $91.84 \pm 0.3$  Ma

# Датиране на находища

## Продължителност на магмено-хидротермална активност

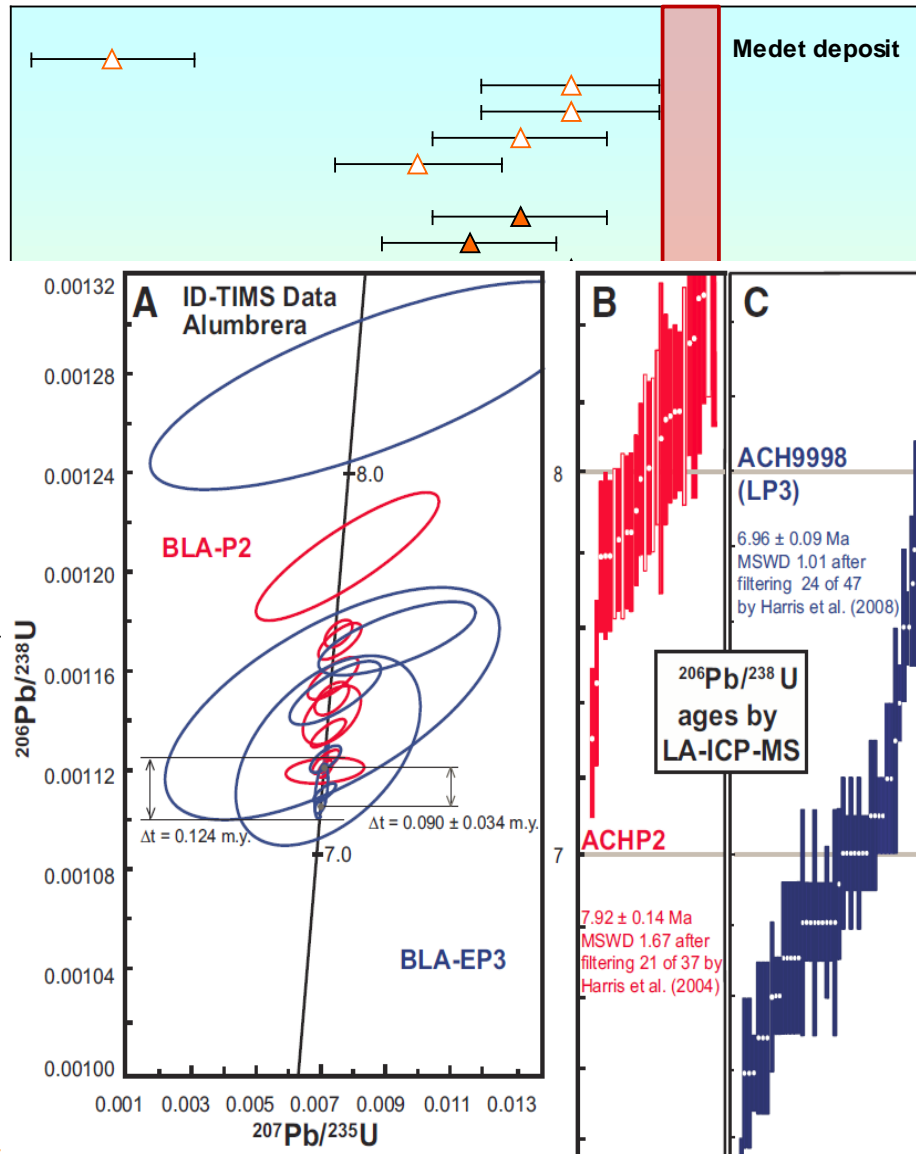
Геохронология и геохимия на рудни находища –  
Методики и приложения



*Peytcheva et al., 2009*

# Датиране на находища

## Продължителност на магмено-хидротермална активност



### Времева скала на рудообразователните процеси :

- ⇒ Внедряване и минерализация, свързани с индивидуален порфирен щок – 0.01 to 0.20 Ma.
- ⇒ Многократни интрузии (подгряване и конвекция на хидротермални флуиди) – икономически значим магматизъм <1 Ma.

*Von Quadt et al., 2011*



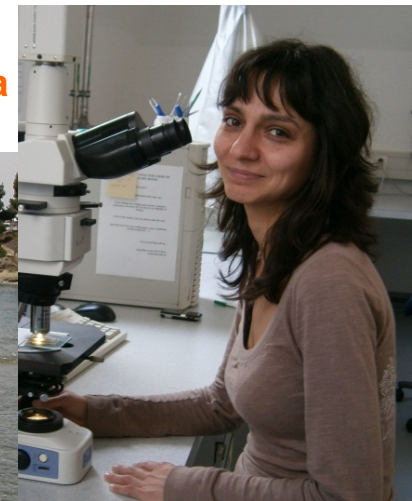
**Prof. Irena  
Peytcheva**



**Dr. Rositsa Vassileva**



**Prof. Peter Marchev**



**Dr. Elitsa  
Stefanova**



**Dr. Albrecht  
von Quadt**



**Рудник "Елаците"**



**Stoyan Georgiev  
Valentin Grozdev**