

ЕЛЕМЕНТИ-ПРИМЕСИ В ПИРИТ ОТ ОЛОВНО-ЦИНКОВИ НАХОДИЩА В БЪЛГАРИЯ И
ВЪЗДЕЙСТВИЕТО ИМ ВЪРХУ ОКОЛНАТА СРЕДА - Виктория Вангелова, Медиха Кехайова,
Диан Вангелов

Доц. д-р vpatrik@gea.uni-sofia.bg

Магистър medi.kehayova@gmail.com

СУ „Св. Климент Охридски“ - София
Доц. д-р dedo@gea.uni-sofia.bg

TRACE ELEMENTS IN PYRITE FROM LEAD-ZINC DEPOSITS IN BULGARIA AND THEIR ENVIRONMENTAL IMPACT

Associate Professor Ph.D. Victoria Vangelova
SU “St. Kliment Ohridski” - Sofia
vpatrik@gea.uni-sofia.bg

Master Mediha Kehayova
SU “St. Kliment Ohridski” - Sofia
medi.kehayova@gmail.com

Associate Professor Ph.D. Dian Vangelov
СУ „Св. Климент Охридски“ - София
dedo@gea.uni-sofia.bg

Abstract

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA ICP-MS) has been used to determine 33 trace elements in pyrite from Pb-Zn deposits in Bulgaria: epithermal (Ruen, Spahievo and Laky) and strata-bound (Sedmochislenitsi). Pyrite is selected as the object of this study because it is an important gold-concentrator, but also incorporates As, Sb, Pb, Hg, Tl and other elements that can be a serious environmental pollutant. The main objective of this research is to re-evaluate the trace metal potential of active and abandoned pyrite-bearing ore dumps and mine tailings with regard to invisible gold and a potential environmental hazard due to high content of toxic elements. The results obtained may use to prevent the risk of contamination in the adjacent areas.

Keywords: Pb-Zn deposits, Pyrite, Trace elements, LA-ICP-MS, Environmental impact

Въведение

Пиритът е един от най-разпространените, но и неизползвани минерали в различни генетични типове находища. Често той е носител и/или концентратор на „невидимо злато“ (включено в структурата му или с размер на частиците под 250 nm), както и на редица други елементи-примеси като Cu, Ag, Co, Ni, Mn, Sb, As, Se и Tl, повечето от които са и

вредни. И т.к. не се счита за „полезен“ компонент, обикновено е преобладаващият сулфид в отвалите на минните изработки и хвостохранилищата, където се натрупва с години без да има някаква информация за това дали те биха могли да се превърнат в техногенно находище или в потенциален замърсител на района. Затова актуалността на настоящето изследване се изразява не само в обновяване на базата-данни за съдържанието на елементите-примеси в пирит от различни генетични типове оловно-цинкови находища в България и сравнителната им характеристика, но и в опита да се оцени балансът между икономическата изгода и екологичния риск: т.е. дали някои елементи-примеси могат да се извличат от пирита или пиритовият концентрат трябва да се третира, за да се избегне евентуално замърсяване.

За целта на изследването са подбрани образци (вкл. музейни от вече закрити рудници) от характерните за България типове Pb-Zn орудявания: епитермални (Руенско, Лъкинско и Спахиевско рудни полета) и страта-баунд (Седмочисленици), от които са направени над 20 аншлифа (главно от Руен и Седмочисленици). От Спахиевско и Лъкинско рудни полета са използвани аншлифи съответно от дисертацията и предишните изследвания на доц. д-р Виктория Вангелова. Основен метод на изследване е лазерна аблация с маспектрометрия в индуктивно свързана плазма (LA-ICP-MS), който позволява определянето на 33 елемента-примеси в пирит. В ГИ на БАН са направени 85 LA-ICP-MS (31 от Спахиево, 26 от Руен и 28 от Седмочисленици), а в МГУ „Св. Иван Рилски“ – 80 рентгеноспектрални микроанализа на анализирания пирити за вътрешен стандарт при изчисляване на резултатите от LA-ICP-MS. Използвани са и 92 LA-ICP-MS анализа от находищата Говедарника, Джурково, Четрока, Кенан дере, Балкан авхала, Пилево и Белица в Лъкинско рудно поле от предходните изследвания на първия автор. При интерпретацията на получените резултати особено внимание се отделя върху формата на свързване на елементите-примеси в пирита, т.е. дали са изоморфно включени в структурата му или се дължат на микропримеси от други минерални фази, което е важно не само за избора на технология за тяхното извличане и/или третиране, но и показва дали съдържанията им ще бъдат сравнително постоянни или са напълно случайни.

Дискусия

Най-характерните елементи-примеси в пирити от всички изследвани оловно-цинкови находища в България са **манган (Mn)**, **титан (Ti)** и **хром (Cr)**. Средните им съдържания варират в сравнително малък интервал: от 58 ppm в Седмочисленици до 108 ppm в Лъки за Mn, от 29 ppm в Руен до 36 ppm в Спахиево за Ti и от 43 ppm в Седмочисленици до 52 ppm в Спахиево за Cr с преобладаващо ниски коефициенти на вариация $V=5-62\%$ (с изключение на мангана в Лъки с $V=345\%$) (**табл. 1**). Тези невисоки и постоянни стойности, почти пълното съвпадение на средно аритметичните им и медианите (без Mn в Лъки), както и полегатите спектри (**фиг. 1 – А, Б, Г**; **фиг. 2 – Г**) насочват към изоморфното им включване в структурата на Fe сулфид. Същевременно ясните им пикове в някои от спектрите (**фиг. 2 – В, Г**) са индикация за наличие на микровключения от техни собствени минерални фази. Присъщи за пиритите са също така **кобалт (Co)** и **никел (Ni)**. Коефициентите им на вариация са високи във всички находища, а средните концентрации се променят от 11 ppm в Спахиево до 159 ppm в Лъки за Co и от 17 ppm в Руен до 234 ppm в Седмочисленици за Ni. Формата им на свързване е както изоморфна чрез директно заместване на Fe (предвид отрицателната корелация между тях в повечето от находищата и равния ход на някои от спектрите в Седмочисленици и Спахиево: **фиг. 1 – А, Г**), така и като микровключения от собствени и/или Co-Ni минерални

фази (доказателство за което са повсеместните положителни корелации Co-Ni и преобладаващите назъбени спектри на Co и Ni с почти еднакъв ход: **фиг. 2 – В**). Не се изключва и зонално или секториално разпределение на двата елемента в резултат от флукутации в химичния състав на хидротермалния разтвор като се имат предвид ондулиращите им спектри в Руен и Седмочисленици (**фиг. 1 – Б; фиг. 2 – А, Г**).

Арсен (As) е характерен елемент-примес за пирити както от епитермалния тип находища (особено Руен и Лъки), така и страта-баунд с представител Седмочисленици. Средните му стойности варират от 10 ppm в Сахаиево до 20711 ppm в Седмочисленици с коефициент на вариация от 59% в Седмочисленици до 270% в Лъки (**табл. 1**). Обикновено се смята, че той се включва предимно изоморфно в структурата на Fe сулфиди. Доказателство за това са сравнително равните му спектри в повечето от анализите (**фиг. 1 – А, Б, Г; фиг. 2 – Б**), както и силно положителните корелации със златото (в Лъки и Руен съответно с коефициент на корелация $R=0,83$ и $0,71$), което предполага хетеровалентно заместване по схема $As^{3+} + Au^+ \rightarrow 2Fe^{2+}$ или двойно заместване на Au за Fe и As за S до $(Au_x^{3+}, Fe_{1-x}^{2+})[(AsS^3]_x, [S_2^2]_{1-x})$ (Simon et al., 1999). Същевременно е възможно арсенът да

Таблица 1

Статистически показатели на съдържанията на елементите-примеси в пирит от изследваните оловно-цинкови находища и рудни полета в

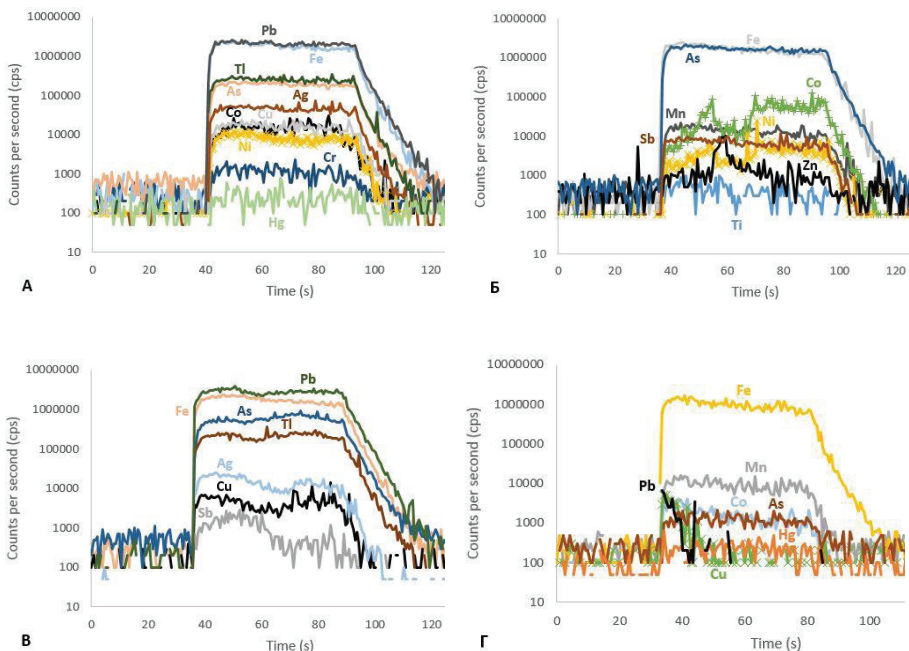
България (в ppm)*

С	N	W%	Mn		Ti	Cr	As	Co	Ni	Ag	Cu	Pb	Zn	Te	Se	Sb	Cd	In	Hg	Bi	Tl	Au	
			31	31																			
пахаи	min	55,34	19,80	38,29	100	100	58	3,09	0,27	1,57	1,93	0,15	4,55	1,77	6,69	0,30	0,79	0,03	0,24	0,07	0,35	bdl	
	max	71,60	53,62	62,68	32,17	61,95	129	0,49	19,28	7,44	7,29	11,39	12,75	0,52	0,79	0,04	1,27	0,07	0,61	0,61	0,35		
	X	64,33	35,50	51,90	10,01	10,92	45,77	0,22	6,16	1,75	6,05	6,09	9,73	0,39	9,73	0,37	0,03	0,03	0,61	0,61	0,35		
	Med	63,92	32,15	51,19	6,45	3,80	6,79	0,14	4,08	0,28	6,32	6,27	9,77	0,37	9,77	0,29	0,03	0,03	0,61	0,61	0,35		
	V%	5	26	11	79	159	158	73	106	142	20	51	28	29	28	29	29	29	7	50	20	31	
	о	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	84	84	92	92	92	92	92	92	31
Лъкчи	min	100	100	98	92	87	87	87	42	23	34	87	11	20	7	23	8	8	0,69	0,09	0,09	13	
	max	45,37	12,97	28,33	2,47	0,27	1,28	0,18	1,32	0,21	6,36	0,21	6,36	1,42	5,04	0,26	1,17	0,03	0,69	0,09	0,09	0,04	
	X	36,08	105,7	81,37	11432	2277	170,3	27,98	445,8	791,45	725,1	94,63	82,61	25,72	3,84	0,62	3,84	0,62	0,69	34,98	0,09	0,09	17,57
	Med	108,4	31,09	45,89	753,04	158,9	28,03	3,91	23,80	30,15	252,7	18,61	34,52	3,74	2,17	0,27	2,17	0,11	0,11	1,92	0,09	0,09	2,86
	V%	56,59	23,18	46,5	36,96	15,58	9,33	0,69	6,98	2,70	53,31	7,17	16,74	1,05	1,71	0,11	1,05	1,71	0,11	0,19	0,09	0,09	0,50
	о	345	62	23	270	210	157	164	333	355	125	145	99	174	51	98	174	51	98	333	333	26	198
Пучеи	min	100	100	100	96	96	96	96	69	31	35	89	46	12	8	54	bdl	12	69	8	bdl	42	
	max	53,57	22,17	42,13	29,21	0,25	1,24	0,17	1,94	0,22	2,80	0,85	4,71	0,26	0,85	4,71	0,26	0,06	0,23	0,05	0,05	0,26	
	X	103,5	37,22	52,85	13104	416,7	65,89	12,70	534,1	219,29	318,3	1,21	9,68	17,41	0,21	0,70	0,67	0,21	0,70	0,67	0,67	3,16	
	Med	61,03	28,99	47,78	1630,5	91,09	16,45	3,46	11,54	29,20	71,72	1,03	7,19	3,32	0,13	0,46	0,36	0,13	0,46	0,36	0,36	1,25	
	V%	59,40	28,00	47,27	705,43	55,09	9,56	0,93	11,21	6,05	3,75	7,19	1,00	1,00	0,13	0,46	0,36	0,13	0,46	0,36	0,36	0,52	
	о	15	13	6	165	134	107	128	244	202	176	18	49	177	18	49	177	177	56	28	122	28	93
Сед-мо-ле-ни-ци	min	100	100	100	100	100	96	96	89	100	86	100	100	bdl	bdl	86	46	32	23	11	100	28	
	max	52,05	24,26	36,17	374	0,37	1,86	0,43	1,65	1,82	4,97	1,82	4,97	bdl	bdl	0,55	0,77	0,02	0,18	0,04	16,54	bdl	
	X	68,79	50,70	54,69	37418	1140	1519	405,6	733,2	15336	94,35	15336	94,35	172	1228	0,04	0,81	0,06	0,81	0,06	844	bdl	
	Med	58,06	32,40	43,13	20711	115,5	234,2	82,22	137,5	6860	20,95	6860	20,95	27,1	3,01	0,03	0,39	0,03	0,39	0,03	250,3	bdl	
	V%	57,13	31,74	42,91	23053	10,80	40,86	35,10	73,70	6527	16,31	6527	16,31	12,5	1,22	0,03	0,32	0,32	0,32	0,04	208,7	bdl	
	о	8	18	9	59	207	154	115	132	45	83	45	83	83	156	125	125	125	16	49	20	90	

* N – брой анализи; W% - честота на срещане в %; min и max – минимална и максимална стойности; X – средно аритметично съдържание; Med

– медиана (най-често срещаната стойност); V% - коефициент на вариация в %; bdl (below detection limit) – под границата на откриваемост на

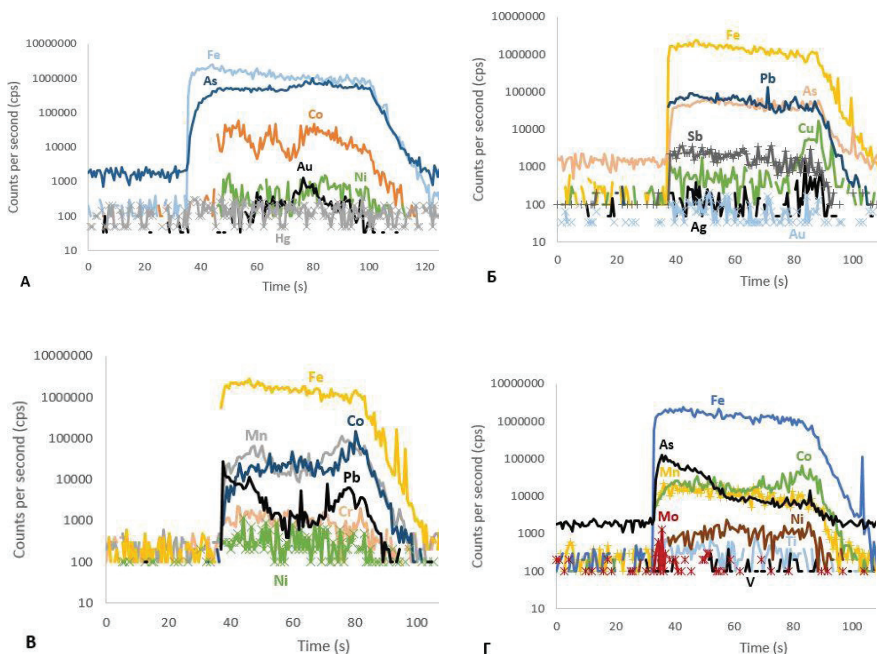
LA-ICP-MS



Фиг. 1. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни спектри на избрани елементи в пирит от Седмочисленици (**А, Б, В**) и СКМИ (**Г**)

замества сярата и във вид на субмикроскопични ламели от арсенипирит или марказит (Chouinard, Paquette and Williams-Jones, 2005). Влизайки в структурата на пирита като $[\text{AsS}]^{3-}$, As^{3+} предизвиква дисбаланс с Fe^{2+} и деформации в кристалната решетка, което вероятно благоприятства включването и на други тривалентни катиони като Au^{3+} , Sb^{3+} и др. (Cook & Chryssoulis, 1990) и/или Pb^{2+} (Račevski et al., 2012). Не се изключва и адсорция и/или сътаяване, особено в Седмочисленици, където коломорфните структури и текстури са широко разпространени; както и зонално или секториално разпределение в резултат от флуктуациите в състава на рудообразователния разтвор. Освен това големите разлики между средно аритметичното и медианата в Лъки и Руен, както и положителните корелации на As с Cu, Ag, Te, Sb насочват и към наличие на микровключения от тенантит-тетраедрити (доста разпространени в повечето от находищата) или други As-съдържащи минерални фази. **Антимон (Sb)** се среща в пирити от всички находища, но е най-характерен за Седмочисленици, където достига и най-високи средни съдържания (27 ppm). Въпреки ниските и сравнително постоянните му стойности в повечето от находищата (особено от епитермален тип), по-новите изследвания (напр. Abraitis, Patrick and Vaughan, 2004) показват, че присъствието му се дължи предимно на микровключения от собствени минерални фази и/или Sb- и Ag-съдържащ галенит,

доказателство за което в случая е сходният ход на неравните спектри на Ag, Sb, Pb, Cu и As (фиг. 1 – В). Същевременно в Седмочисленици преобладаващо равните спектри на Sb (фиг. 1 – Б) предполагат предимно изоморфното му включване и/или в резултат на адсорбция и сътуване в прекристализираните колуморфни агрегати.



Фиг. 2. Представителни LA-ICP-MS дълбочинни спектри на избрани елементи в пирит от Руен

Злато (Au) е установено само в пирити от Руен и Лъки съответно в 42% и 13% от анализите и ниски средни съдържания (1,3-2,9 ppm) (табл. 1). Присъствието му се дължи главно на наличието на микровключения от самородно злато или Au-съдържащи минерални фази, индикация за което са назъбените му спектри в Руен (фиг. 2 – А). **Сребро (Ag)** е типично за пирити от всички находища, но с твърде различна честота на срещане: от 100% в Седмочисленици до 16% в Спахиево. Средните му стойности са в интервал от 0,2 ppm в Спахиево до 82 ppm в Седмочисленици с коефициент на вариация от 73% в Спахиево до 164% в Лъки. Положителните корелации на Ag с Te, Bi, Pb и Au в Лъки; Ag-Cu с $R=0,97$ в Седмочисленици, както и еднаквият ход на назъбените им спектри (фиг. 1 – В) предполагат, че то присъства основно под формата на микровключения от халкопирит, електрум, Ag телуриди и/или Ag-съдържащ галенит, който носи също Bi според общата им схема на изоморфизъм: $Ag^+ + Bi^{3+} \rightarrow 2Pb^{2+}$ (George et al., 2015). Единствено в Седмочисленици, където спектрите му са предимно равни

(**фиг. 1 – А**), то влиза главно изоморфно в структурата на пирита и/или в резултат от адсорция и сътаяване в коломорфните агрегати.

Мед (Cu) е присъща за пирити от всички типове находища, но също с различаваща се честота на срещане – от 19% в Спахиево до 86% в Седмочисленици, като средното ѝ съдържание се променя от 6 ppm в Спахиево до 138 ppm в Седмочисленици (**табл. 1**). Коефициентът на вариация е висок във всички пирити (над 100%), което предполага, че преобладаващата част от нея е под форма на микровключения от собствени фази, главно сребросъдържащ халкопирит и/или тенантит-тетраедрит. Доказателство за това е и сходството на някои от спектри на Ag, Cu, As и Sb (**фиг. 1 – В**), както и ясните пикове на медта в повечето случаи (**фиг. 1 – Г; фиг. 2 – Б**). Същевременно по-новите изследвания показват, че съдържанието на структурно свързаната в пирита мед може да достигне 8% (Раџевски et al., 2008, 2012), което в случая се потвърждава от равните ѝ спектри в Седмочисленици (**фиг. 1 – А**). Освен това положителната корелация Cu-Au в Руен (с $R=0,54$) насочва и към съвместното им включване в структурата на пирита по схема $Au^{3+} + Cu^{+} \rightarrow 2Fe^{2+}$ (Chouinard, Paquette and Williams-Jones, 2005), за което спомага и деформацията на клетката при синхронното заместване на сярата от селен и арсен.

Оловото (Pb) е често срещан елемент-примес в пиритите, като средното му съдържание е в интервал от 2 ppm в Спахиево до 6860 ppm в Седмочисленици, а коефициентът на вариация – от 45% в Седмочисленици до 355% в Лъки (**табл. 1**). То влиза предимно под форма на микровключения от Ag-Sb-Bi-съдържащ галенит, както се вижда от силно назъбените му спектри (**фиг. 1 – Г; фиг. 2 – В**), но за нито един тип находища не може да се изключи и възможността за ограничено изоморфно заместване на Fe от Pb, т.к. според Раџевски et al. (2008, 2012) съдържанието на структурно свързано олово в пирита може да достигне до 7%, както и адсорция и/или сътаяване в Седмочисленици предвид преобладаващо равните му спектри (**фиг. 1 – А**). **Бисмут (Bi)** е сравнително рядък в пирити от Pb-Zn находища в България, като средното му съдържание (X) е доста ниско, а коефициентът на вариация (V%) изключително променлив: от $X=0,05$ ppm с $V=20\%$ в Седмочисленици до $X=2$ ppm с $V=333\%$ в Лъки. Присъствието му най-вероятно се дължи на наличието на Bi-съдържащ галенит, към което насочва положителната му корелация с Pb в Лъки (с $R=0,97$).

Цинк (Zn) е установен във всички пирити, но с доста различна честота на срещане: от 11-19% в Лъки и Спахиево до 100% в Седмочисленици. Средните му стойности са в интервал от 6 ppm в Спахиево до 253 ppm в Лъки (**табл. 1**). Коефициентът на вариация е доста променлив: от 20% в Спахиево до 176% в Руен. Наличието на цинк в пиритите може да се обясни със сфалеритови включения предвид преобладаващо назъбените му спектри (**фиг. 1 – Б**). Възможно е, обаче, част от него да влиза и изоморфно предвид неголямата разлика в йонните радиуси на Fe и Zn (още повече, че желязото е най-характерният елемент-примес в сфалерита). **Кадмий (Cd)** не е типичен елемент-примес за пиритите: единствено в Седмочисленици е установен в 46% от анализите с много ниски средни съдържания (3 ppm) и сравнително висок коефициент на вариация ($V=125\%$). Вероятно присъствието му е свързано главно с микровключения от сфалерит (предвид ниските съдържания и положителната корелация с цинка в Лъки и Седмочисленици съответно с $R=1$ и $0,59$), въпреки че не може да се изключи напълно и адсорция и/или сътаяване, особено в прекристализираните коломорфни пирити от Седмочисленици.

Селен (Se) и телур (Te) не са особено типични за изследваните пирити, като средните им стойности достигат съответно до 35 и 19 ppm в Лъки (**табл. 1**). Тези сравнително ниски и постоянни концентрации показват, че включването им е предимно изоморфно чрез заместване на сярата поради сходството в йонните им радиуси (особено за селена). Същевременно по-високият коефициент на вариация на телура ($V=145\%$) и положителната му корелация със Ag ($r=0,96$) в Лъки предполагат, че част от него може да е и под формата на сребърни телуриди.

Живак (Hg) е установен в пирити от всички находища, но с доста различна честота на срещане: от единични анализи в Лъки до 69% в Руен (**табл. 1**). Средните му съдържания и коефициентите на вариация като правило са ниски (0,4-0,6 ppm при $V=30-50\%$). Тези сравнително постоянни и невисоки стойности предполагат, че част от него е включена изоморфно в структурата на Fe пирит. В същото време преобладаващо назъбените му и ондулиращи спектри (**фиг. 1 – А, Г; фиг. 2 – А**) са индикация за наличие на негови собствени минерали, още повече че в Седмочисленици се срещат *цинабарит* HgS, *Ag амалга* и *балканит* $Cu_9Ag_5HgS_8$ (Минчева-Стефанова, 1988). **Талий (Tl)** не е типичен елемент-примес за пирити от повечето находища: в Руен е под границата на откриваемост, а в Спахиево и Лъки е определен в единични анализи. Същевременно той е повсеместен в Седмочисленици, където средните му съдържания са 250 ppm, а коефициентът на вариация $V=90\%$. Положителната корелация Tl-Pb в Седмочисленици ($r=0,66$) и сходният ход на някои от спектрите им (**фиг. 1 – В**) предполага наличие на Tl-носен галенит като Tl^+ изоморфно замества Pb^{2+} в комбинация с Bi^{3+} или Sb^{3+} (George et al., 2015) или твърд разтвор $Tl_{0,5}As_{3+}^{0,5}S$ предвид равния ход на спектрите в Седмочисленици (**фиг. 1 – А**).

Ванадий (V) е установен в пирити от всички находища с изключение на Спахиево, но е с ниска честота на срещане (от единични анализи в Руен до 7-11% в останалите). Обикновено съдържанията му са ниски и доста постоянни в интервал от 0,2-0,3 ppm в Руен и Седмочисленици до 16 ppm в Лъки с коефициент на вариация 125%, което би насочило към предимно изоморфно включване в структурата на пирита. Същевременно дори и при невисоки стойности назъбените му спектри в Руен (**фиг. 2 – Г**) индикират наличие на микровключения от V-съдържащи минерални фази.

Калай (Sn) се среща в единични анализи в пирити от изследваните Pb-Zn находища. Въпреки ниските и слабо променливи съдържания (от 0,3-0,4 ppm в Седмочисленици, Руен и Спахиево до 1,4 ppm в Лъки) присъствието му вероятно се дължи на микровключения от собствени минерални фази. Същото се отнася и за **индия (In)**, който е установен във всички пирити, но още с по-ниски стойности: от 0,02 ppm в Седмочисленици до 0,6 ppm в Лъки.

В единични анализи са определени също литофилни елементи (като Ta, Y, Se, W, Re, Nb, Pd, La и др.), които не са присъщи за хидротермалния процес и се дължат на микропримеси от техни собствени минерални фази. Същото се отнася и за **молибдена (Mo)**, което се вижда от ясният му пик в спектъра от Руен (**фиг. 2 – Г**).

По този начин „най-чистите“ пирити (вкл. по отношение на токсични тежки метали) са от Pb-Zn орудявания в Спахиевско рудно поле и до голяма степен от Руен (с изключение на арсена), а с най-много вредни елементи-примеси (вкл. като концентрация и честота на срещане) – от Седмочисленици, където някои от тях достигат и най-високите стойности (особено As и Pb) вероятно в резултат от адсорция и/или съутаяване в прекристализиралите коломорфни разновидности. За пирити от епитермалните Pb-Zn находища в Лъкинско рудно поле е характерен широк спектър от еле-

менти-примеси с вариращи съдържания, но средните им стойности като цяло не са много високи и не превишават 0,0п%. При сравнение на двете действащи находища (Джурково и Говедарника) прави впечатление, че само в пиритите от първото са установени Au, Sb, Se, Pd и W, докато във второто – V и Ga. Освен това за Джурково са присъщи доста по-високи съдържания на As и Pb, в по-малка степен Ni и Cu, докато за Говедарника – само на Mn и донякъде на Ti, Te и Zn. Като цяло вариациите в съдържанието на повечето елементи са свързани с наличие на микровключения от други минерални фази, което най-често е на случаен принцип и зависи от физико-химичните параметри на рудообразователния процес. По отношение на „**невидимото злато**“ най-перспективни за преработка са пиритите от Руен, докато за Седмочисленици и Pb-Zn орудявания от Спахиевското рудно поле златото, както невидимото, така и видимото, не е присъщо.

Заклучение

Пиритът – най-разпространеният сулфид в земната кора, е в основата на процесите, обуславящи генерирането на киселите води и е източник на редица елементи (вкл. тежки метали и металоиди), които влизат изоморфно в структурата му или под форма на микро-включения от други минерални фази. В **находище Седмочисленици** те са силно обогатени на As и Pb, като са носители и на други вредни елементи-примеси (като Ti, Co, Ni и др.). По времето на активна добивна дейност те са депонирани в хвостохранилището на оловно-цинковата фабрика „Мир“, с което е свързан и един от най-сериозните инциденти в съвременната история на рудодобива. Става дума за скъсване на дигата на хвостохранилището през 1966 г., когато загиват над 500 човека (много от тях от погълнатите отровни химикали), ранени са над 2000, 156 къщи са разрушени (вкл. зоологическата градина във Враца), като умират и много домашни животни и добитък. Предполага се, че причините за тази катастрофа са срич на канала за отклоняването на реката (построен на върха на хвостохранилището) от проливни дъждове, вероятно в комбинация с проникване на вода от вътрешността на депото за отпадъци. Според оценките на специалистите бившето хвостохранилище продължава да създава проблеми и досега, т.к. при проливни дъждове водата го отмива (вкл. съдържащите се в него токсични метали и металоиди), влива се в реката и тя побелява. И ако отново се случи някакъв инцидент, трагедията може да се повтори...

В находищата от **Лъкинското рудно поле** не са установени твърде високи средни стойности нито на полезните, нито на вредните компоненти в пирита, поради което той не може да се счита за потенциален източник на сериозни замърсявания в района. Това се потвърждава и от по-ранните изследвания на утайката от хвостохранилището в Лъки (Вангелова & Нейкова, 2013), според които то едва ли ще се превърне някога в „техногенно“ находище поради липсата или твърде ниските стойности на злато, сребро и други по-редки ценни елементи, нито има голяма вероятност да се превърне в потенциално опасен замърсител в региона поради твърде ниската концентрация на вредни тежки метали. Основен проблем и рисков фактор за замърсяване в района на град Лъки е разнасянето на сухата утайка от вятъра и следователно възможност за концентрация на тежките метали в почвения слой и растителността на големи площи. Друг съществен рисков фактор е геоложкият строеж на района и най-вече широкото разпространение на мраморите, върху които е изграден и комплексът на хвостохранилището. Те, от една страна, неутрализират киселата среда и няма изти-

чане на кисели води, но от друга са причина за непрекъснати пробиви на вода, които водят и до пренасяне на депонирания материал в река Лъкинска. Въпреки ниското съдържание на токсични тежки метали в утайката, при спорадични водни пробиви те попадат в реките и се акумулират в долното им течение, с което могат да предизвикат известни екологични проблеми в бъдеще.

В **Спахиевско рудно поле** повишени съдържания на редица елементи-примеси в пирит (особено As и Pb) са характерни главно за златоносните зони на находище Чала, които се експлоатират и понастоящем. Според резултатите от предишните изследвания на доц. д-р Виктория Вангелова (Патрикова, 2000), както и по-нови наблюдения, отвалите от проучвателните дейности и последвалия добив на различни участъци от находищата СКМИ и Чала от десетилетия са източник на замърсяване в района, т.к. формално се считат за рекултивирани, но в действителност задачите по залесяване са само „загатнати“. И до сега липсва ефективна система за пречистване на рудничните води преди вливането им в реката от експлоатираните хоризонти, което в комбинация с продължаващите окислителни процеси в отвалите обуславят повишения киселинен фон на околната среда.

В **находище Руен** след проведената рекултивация на терените през 90-те г. на 20 век няма данни за замърсяване в района, което е в съответствие и с получените ниски средни стойности на елементите-примеси в пиритите. Според наблюденията на местния геолог и краевед Благой Анастасов „реките пак текат чисти и бистри, а на мястото на обекта край р. Черна няма нищо – всичко е ликвидирано. Основната конструкция на започнатата и недовършена фабрика е изградена като рибарник и развъдник за пъстърва. Наблизо до нея има и машини за сепарация на материала от табаните.“

Изследванията са финансирани по договор №80-10-2/2019 г. „Невидимо злато в пирит от златни и оловно-цинкови находища в България“ към Фонд научни изследвания на СУ и проект BG05M2OP001-1.002-0019/2018-2023 г.: „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика“ (Clean&Circle) за изграждане и развитие на Център за компетентност, финансиран по Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж“, съфинансирана от Европейския съюз чрез Европейските структурни и инвестиционни фондове.

ЛИТЕРАТУРА

ВАНГЕЛОВА, В. & НЕЙКОВА, Е. (2013) Минералого-геохимичен състав на утайката в хвостохранилището на Лъки (Централни Родопи): влияние върху околната среда. *Год. СУ, ГГФ*. 103 (1). стр. 89-112.

МИНЧЕВА-СТЕФАНОВА, Й. (1988) Полиметални находища, привързани към седиментни скали в Западна Стара планина. В: *Оловно-цинковите находища в България*. София, Техника. стр. 175-192.

ПАТРИКОВА (ВАНГЕЛОВА), В. (2000) Минералого-геохимични и генетични особености на орудявания в Спахиевското рудно поле, Източни Родопи. *Дисертация за получаване на образователната и научна степен ДОКТОР. СУ*, с. 186 стр.

ABRAITIS, P. K., PATTRICK, R. A. D. and VAUGHAN, D. J. (2004) Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*. 74. p. 41-59.

- CHOUINARD, A., PAQUETTE, J. and WILLIAMS-JONES, A. E. (2005) Crystallographic controls on trace-element incorporation in auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina. *Canadian Mineralogist*. 43. p. 951-963.
- COOK, N. J. & CHRYSOULIS, S. (1990) Concentration of "invisible gold" in the common sulfides. *Canadian Mineralogist*. 28. p. 1-16.
- GEORGE, L. et.al. (2015) Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*. 100 (2). p. 548-569.
- PAČEVSKI, A. et.al. (2008) Copper-bearing pyrite from the Čoka Marin polymetallic deposit, Serbia: mineral inclusions or true solid-solution? *Canadian Mineralogist*. 46. p. 249-261.
- PAČEVSKI, A. et.al. (2012) Texture and composition of Pb-bearing pyrite from the Čoka Marin polymetallic deposit, Serbia, controlled by nanoscale inclusions. *Canadian Mineralogist*. 50 (1). p. 1-20.
- SIMON, G. et.al. (1999) Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *American Mineralogist*. 84. p. 1071-1079.