БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ • BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОЛОГИЯ • 38 • СОФИЯ • 2001 GEOCHEMISTRY, MINERALOGY AND PETROLOGY • 38 • SOFIA • 2001

Метасоматична зоналност и геохимия на редки елементи в хидротермално променените къснокредни вулканити в района на вр. Песовец, Панагюрско

Атанас Хиков

Hikov, A. 2001. Metasomatic zonality and trace element geochemistry in hydrothermally altered Late Cretaceous volcanics at Pesovets Hill, Panagyurishte area. – *Geochem. Mineral. Petrol.*, **38**, 101-111.

Abstract. The Late Cretaceous volcanic rocks in the area of the Pesovets Hill are affected by intensive hydrothermal alteration. The following types of alteration are distinguished: propylitic, propylite-argillic and advanced argillic (acid-sulphate – alunite and acid-chlorine – kaolinite and pyrophyllite). The newly established pyrophyllite type occurs only in depth. Its mineral composition includes pyrophyllite, kaolinite, diaspore, zunyite and pyrite. Zunyite and topaz develop only in the kaolinite and pyrophyllite zones which suggests higher F^- activity. The altered rocks are referred to the quartz-alunite facies of the secondary quartzite formation.

The behaviour of some trace elements in the zones of hydrothermal alteration was also studied. Zr, Cr, V, Ga and Ti behave as inert components. A large group of elements (Rb, Y, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Ag) are very mobile being extracted from the rocks. Pb concentrates in the alunite zone and Li – in the kaolinite zone. Barium is partially redistributed which leads to sporadic formation of baryte in the kaolinite zone. The behavior of strontium is of particular interest. It is extracted from the outer zones and concentrates in the internal zones of advanced argillic alteration in amounts up to 4000 ppm. This mobilization and redistribution of Sr is explained by dissolution of apatite from the volcanic rocks and formation of aluminum phosphate-sulphate minerals during the hydrothermal process. It is suggested that such behavior of strontium is characteristic of the advanced argillic alteration.

Key words: advanced argillic alteration, acid-sulphate type alteration, secondary quartzite formation, trace element geochemistry

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

Ключови думи: интензивна аргилизация, кисело-сулфатен тип изменение, формация вторични кварцити, геохимия на редки елементи

Adpec: Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София

Въведение

Хидротермално променените скали оформят масива на връх Песовец, на около 2 км северозападно от с. Попинци, Панагюрско (фиг. 1). В структурно отношение масивът попада в ядрото на Песовецката антиклинала (Димитров, Костов, 1954; Карагюлева и др., 1974), изградена от горнокредни вулканити и техните пирокластични продукти. Песовецкият вулкан се отнася към четвъртия етап на вулканската активност в Централното Средногорие (Ророv, Р., Ророv, К., 2000), като материалите му лежат върху Красен-Петеловската, Свободненската и Елшишката структури. Ignatovski & Bayraktarov (1996) го определят като един от най-младите вулканити



Фиг. 1. Геоложка карта на района C3 от с. Попинци, по Радонова (1966) с допълнения от автора Fig. 1. Geologic map of the Popintsi village area after Radonova (1966), modified by the author

в района. Лилов и Чипчакова (1999) определят възрастта на вулканитите северно от с. Попинци на 75 Ма.

Вулканските скали и техните пирокластични продукти (главно вулкански брекчи и по-рядко туфи) са описвани досега предимно като андезити. Югоизточно от зоната се разкриват няколко тела от трахити (Радонова, 1966) до трахиандезити (Игнатовски, 1973), незасегнати от интензивни хидротермални процеси. Установени са и дайки с разнообразен състав.

Хидротермално променените скали са обект на практически интерес от 1936 г. Георгиев (1952) говори за "Песовецка рудоносна зона" и описва каолинизация, сред която се показват "рудоносни силицизации" и рудна минерализация от халкопирит, ковелин и пирит. Радонова (1966) описва детайлно зоната и отделя следните типове променени скали: алунитокварцов, топаз-кварцов до монокварцов, кварц-серицитов, които прехождат чрез слабо изразена пропилитна зона в селадонитизирани вулкански скали. Изменените скали са отнесени към формацията на вторичните кварцити и пропилитите.

Основната цел на изследването е да се изучи поведението на редките елементи в процеса на интензивна аргилизация, водещ до образуването на вторични кварцити, като се обвържат геохимичните данни със зоните и фациесите на метасоматичните колонки, което да послужи като база за по-нататъшни изводи. Хидротермалната зона Песовец е един от обектите, избран, поради добрата си геоложка изученост. В процеса на работата са получени и някои нови данни за състава на изменените скали, което позволи да се актуализират данните за метасоматичната зоналност в находището на основата на приетите генетични класификации.

За определяне на минералния състав на изменените скали е използвана микро-

скопия в комбинация с рентгено-структурен полуколичествен и диференциално-термичен анализ. За определяне типовете хидротермални изменения и равновесни минерални асоциации на скалите в зоните е приложен физикохимичния анализ на минералните парагенези. Формационната принадлежност на метасоматитите е характеризирана с провеждане на формационнофациален анализ на основата на теорията на метасоматичната зоналност (Коржинский, 1955, 1969; Жариков, 1968). Химичният състав на изследваните образци е определен с помощта на рентгено-флуоресцентен (силикатен и за редки елементи) и атомноабсорбционен анализ. Използвани са също химически (за Р2О5) и пламъчнофотометричен анализ (за К₂О и Na₂O).

Изследваните образци се съхраняват в геоколекциите на Геологическия институт на БАН (MR. MER. 1. 2001. 5. 1-13).

Използвани са следните съкращения на минерали: Ab – албит; Alu – алунит; Ca – карбонат; Chl – хлорит; Di – диаспор; Il – илит; Kfs – калиев фелдшпат; Kln – каолинит; Prl – пирофилит; Ру – пирит; Q – кварц; Sm – смектит; Тор – топаз.

Латерална метасоматична зоналност

Настоящите изследвания потвърждават и допълват схемата на метасоматичната зоналност на Радонова (1966). Отнасянето на част от изменените скали към формацията вторични кварцити е напълно приемливо и с оглед по-новите схващания класификация на метасоматитите 3a (Жариков, Омельяненко, 1978). Като тип околорудно изменение на скалите се наблюдават пропилитизация, пропилитовоаргилизитов тип и интензивна аргилизация (Meyer, Hemley, 1967), с доминиращи промени от кисело-сулфатен тип (Heald et al., 1987), съответстващи на високосерния тип промени в епитермални находища (White, Hedenquist, 1990).

Пропилитизираните скали образуват тесен пръстен около останалите хидротермално променени скали, както и малко тяло в централните по-дълбоки части (фиг. 1). Те се характеризират с образуване на албит, хлорит, карбонат, епидот и пирит в различни съотношения и различна степен на заместване на първичните скалообразуващи минерали. Най-силно са променени мафитите в хлорит и карбонат. Албитът само частично замества плагиоклазите. Наблюдавано е развитие на албит по калиев фелдшпат.

Отделените от Радонова (1966) кварцсерицитови скали са слабо представени в хидротермалната зона Песовец. В изследваните образци от кварц-серицитовата зона е установено участие, освен на кварц, илит, албит и пирит, още и на калиев фелдшпат. Наличието на смектит (до 30%) дава основание за отчитане на умерена аргилизация. парагенеза Тази минерална определя пропилитово-аргилизирани скали. Присъствието на ярозит се дължи на супергенни процеси. Не може да бъде изключено слабо проявление на кварц-серицитови скали, като преход към по-долу описаните интензивно аргилизирани разновидности, но липсват достатъчно данни за самостоятелното им отделяне.

Описаните от Радонова (1966; Радонова, Караджова, 1968) топаз-кварцови скали почти винаги съдържат каолинит, поради което по-правилно е да се означават като топаз-каолинит-кварцови скали. Съдържанието на каолинит обикновено се колебае в границите от 10 до 30%, което, наред с кварца, го определя като главен минерал в този тип изменени скали. Отбелязани са случаи на развитие на каолинит по тектонски сдробени зони, включително и сред алунитовите кварцити, като количеството му може да достигне до 76%. Освен кварц, каолинит и топаз, в тези скали присъстват малко алунит и рутил, понякога илит, дикит, пирит, гьотит и ярозит. Често се установява и барит, който е в асоциация с кварц, каолинит и пирит, но количеството му не превишава 0,5%. В някои проби се наблюдават алумо-фосфатно-сулфатни минерали.

Кварц-алунитовите скали (алунитови

кварцити) изграждат по-голямата част от вр. Песовец (фиг. 1). В състава им постоянно присъстват рутил и пирит или гьотит. Като непостоянни примеси могат да се отбележат илит, дикит, каолинит, анхидрит. Количеството на алунита обикновенно е 20-30%, като рядко достига до 80%. По състав е натроалунит, като натрият преобладава над калия (Радонова, 1966; Велинов и др., 2000¹). На самия връх Песовец се установява развитие на алунитови кварцити по туфи. Те са изключително микрозърнести, здрави, но с характерно напукване, довеждащо до образуването на ромбовидни плочки, които се използват като облицовъчен материал.

Особен интерес представлява новоустановеният тип изменени скали. изградени от кварц, пирофилит, каолинит, диаспор, зуниит и пирит. Съставът на обр. 465 е следният: кварц (53%), пирофилит (16%), каолинит (15%), диаспор (6%) и пирит (9%). Този тип изменени скали е слабо проявен в по-долните нива на масива, в непосредствена близост до пропилитизираните скали, но се предполага неговото по-широко развитие в дълбочина. Наблюдаваните под микроскоп взаимоотношения показват кварц-пирофилитова (+ пирит) скала, сред коята в прожилки и гнезда се развива спорадично минерализация от каолинит ± пирофилит + пирит ± зуниит и по-добре проявената минерализация от каолинит + диаспор + пирит ± зуниит. Каолинит-диаспор-пирофилитовите скали не образуват самостоятелна зона в добре изразената латерална зоналност в Песовец. Те се явяват елемент на вертикалната зоналност, за която обаче, липсват достатъчно данни.

Геохимия на редките елементи

При интензивните хидротермални измене-

ния на скалите се осъществяват значителни промени в химичния им състав (табл. 1). Силицият, алуминият и желязото са инертни компоненти. Най-информативно за същността на измененията е поведението на MgO, CaO, Na₂O и K₂O (фиг. 2a). На фона на общото им постепенно извличане от скалите при напредването на хидротермалните промени, те показват известни различия помежду си, отразяващи минералния състав на отделните зони. MgO и СаО се изнасят от силно променените скали (зони 3-6). Na₂O и K₂O показват сходно поведение, с единствената разлика - повисоко съдържание на К₂О в пропилитовоаргилизираните скали. И двата компонента се извличат слабо при пропилитизацията и почти напълно отсъстват в скалите от топазкаолинит-кварцовата и каолинит-диаспорпирофилитовата зони. Съдържанията им нарастват в алунит-кварцовата зона, където заедно изграждат основния минерал на зоната – алунита.

От изследваните редки елементи, найголям интерес предизвиква разпределението на стронция (фиг. 2b). Съдържанието му (460 ррт в неизменените скали) намалява в пропилитизираните (221 ррт) и особено в пропилитово-аргилизираните скали (109 ррт), което е свързано с разрушаването на основния минерал носител на стронций плагиоклаза. В интензивно аргилизираните скали съдържанието му рязко нараства до 2412 ppm (зона 4), 1137 ppm (зона 5) и 1530 ррт (зона 6). То е постоянно над 1000 ррт, в отделни проби достига до 4000 ppm. В тях се установява повишено съдържание и на фосфор. Получените данни са аналогични с тези за находище Асарел (Хиков, 1992), където също е проявен процес на интензивна аргилизация на скалите. В Песовец, обаче, засега не са доказани собствени стронциеви минерали (сванбергит и др.), макар че са наблюдавани алумо-фосфатно-сулфатни минерали в

¹ Велинов, И., Кунов, А., Велинова, Н. 2000. Минералогия, зоналност и моделиране на интензивната аргилизация (вторични кварцити) в България. Договор с НФНИ НЗ-619/96.

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	334) 7 4 4 63,77 63,77 0,80 0,80 17,39 17,39 8,21 8,21 8,21 0,38 0,13 0,13 0,39 0,13 0,39 0,13 0,39 0,36 8,118 8,18 99,48 63	(536) 8 4 4 80,15 80,15 80,15 0,92 1220 1,220 1,220 0,92 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 0,02 148 148	(463) 4 74,94 0,79 8,30 975 n.d. 0,34	9(465) 5 60.07	10(462) 6	11(535)	12(535a)	10(2)01
1 1A 2 3 4 $ $ 58,98 54,30 57,48 66,93 73,27 0 0,66 0,74 0,68 0,70 0,58 0,70 0,58 15,91 16,73 15,49 14,33 13,91 6,76 8,38 7,66 4,67 4,38 13,91 6,76 8,38 7,66 4,67 4,33 13,91 6,76 8,38 7,66 4,67 4,38 13,91 6,75 0,08 0,08 0,08 0,08 0,08 0,08 0,014 0,23 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 0,17 0,08 0,17 0,17 0,12 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,92 0,17 2,92 0,17 2,92 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91 2,91	4 63,77 0,80 0,80 17,39 8,21 8,21 0,55 0,38 0,13 0,07 0,07 0,07 0,39 8,18 8,18 8,18 8,18	4 80,15 0,92 0,92 1.03 1.03 1.03 0,92 0,02 0,02 0,02 0,29 0,29 148	4 74,94 0,79 8,30 975 n.d. 0,34	5 60.07	9	,	/	(/ 50)51
58,98 54,30 57,48 66,93 73,27 6 0,66 0,74 0,68 0,70 0,58 0,58 0,70 0,58 6,76 8,38 7,66 4,67 4,33 13,91 6,73 15,49 14,33 13,91 6,76 8,38 7,66 4,67 4,58 0,08 0,08 0,08 0,08 0,08 0,08 0,08 0,08 0,01 0,43 0,23 2,23 2,93 2,50 2,23 2,94 0,17 0,12 10,17 0,17 0,12 10,17 0,12 10,17 0,12 10,17 0,12 <	63,77 0,80 17,39 8,21 8,21 0,55 0,38 0,13 0,07 0,07 0,13 0,13 0,13 0,13 0,13 0,13 0,13 0,13	80,15 0,92 0,92 1.03 1.03 0,23 0,23 0,02 0,23 0,02 0,23 0,23 0,	74,94 0,79 8,30 975 n.d. 0,34	20 03	~	0	9	9
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,80 17,39 8,21 8,21 0,55 0,38 0,13 0,13 0,13 0,13 0,39 8,18 8,18 8,18 8,18 8,18	0,92 1220 1.03 1.03 0,90 0,23 0,23 0,23 0,23 0,23 0,23 0,23 148	0,79 8,30 975 0,34	12,20	62, 17		69,65	
	17,39 8,21 8,21 0,55 0,38 0,13 0,13 0,07 0,39 8,18 8,18 8,18 8,18 8,18 63	1220 1.03 1.03 0,90 0,04 0,02 0,02 0,02 0,23 0,23 0,22 0,22 148	8,30 975 n.d. 0,34	0,72	0,48		0,83	
	8,21 n.d. 0,55 0,13 0,13 0,07 0,03 8,18 8,18 8,18 8,18	1.03 n.d. 0,90 0,23 0,04 0,02 0,02 0,29 0,21 148	975 n.d. 0,34	14,53	15,06		11,24	
	n.d. 0,55 0,38 0,13 0,07 0,03 8,18 8,18 8,18 63 63	n.d. 0,90 0,23 0,02 0,02 0,29 9,21 148	n.d. 0,34	6,08	0,01		3,38	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,55 0,38 0,13 0,13 0,07 0,39 8,18 8,18 8,18 99,48 63	$\begin{array}{c} 0,90\\ 0,23\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,29\\ 3,72\\ 9,21\\ 148\\ 148\end{array}$	0,34	n.d.	n.d.		n.d.	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 0,38\\ 0,13\\ 0,13\\ 0,07\\ 0,39\\ 8,18\\ 8,18\\ 99,48\\ 63\\ 6\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,23\\ 0,04\\ 0,02\\ 0,29\\ 3,72\\ 9,21\\ 148\\ 148\\ 148\end{array}$		n.d.	0,58		0,60	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,07\\ 0,39\\ 8,18\\ 99,48\\ 63\\ 6\end{array}$	0,04 0,02 0,29 99,21 148	0,15	0,25	0,21		0,20	
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0,07 0,39 8,18 99,48 63 2	0,02 0,29 3,72 99,21 148	0,09	0,09	1,50	1,20	1,11	1,70
0,24 0,17 0,17 0,05 0,17 2,11 2,42 3,66 6,25 6,63 9,84 99,46 100,67 99,29 (100,23 99,84 99,46 100,67 99,29 (127 95 26 2,4 47 32 19 437 484 221 109 1957 97 8 229 67 11 834 1248 987 60 40 n.d. 25 40 18 27	0,39 8,18 99,48 63	0,29 3,72 99,21 148	0,12	0,34	2,12	1,03	0,79	1,89
2,11 2,42 3,66 6,25 6,63 6,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 7,73 <th7,73< th=""> 7,73 7,73 <th7< td=""><td>8,18 99,48 63</td><td>3,72 99,21 148</td><td>0,13</td><td>0,19</td><td>0,15</td><td>0,12</td><td>0,13</td><td>0,38</td></th7<></th7,73<>	8,18 99,48 63	3,72 99,21 148	0,13	0,19	0,15	0,12	0,13	0,38
100,23 99,84 99,46 100,67 99,29 9 98 88 130 139 127 26 24 47 32 19 437 484 221 109 1957 97 8 29 67 11 834 1248 987 60 40 n.d. 25 40 18 27	99,48 63	99,21 148	5,30	7,42	16,82		11,91	
98 88 130 139 127 26 24 47 32 19 437 484 221 109 1957 97 8 29 67 11 834 1248 987 60 40 n.d. 25 40 18 27	63 3	148	99,78	9939	98,95		99,71	
26 24 47 32 19 437 484 221 109 1957 97 8 29 67 11 834 1248 987 60 40 n.d. 25 40 18 27	ç	10	152	121	130	89	149	222
437 484 221 109 1957 97 8 29 67 11 834 1248 987 60 40 n.d. 25 40 18 27	n	IU	n.d.	114	n.d.	7	ŝ	6
97 8 29 67 11 834 1248 987 60 40 n.d. 25 40 18 27	4132	1648	1910	1137	1032	1046	1211	2831
834 1248 987 60 40 n.d. 25 40 18 27	1	4	n.d.	8	26	4	5	8
n.d. 25 40 18 27	54	36	27	46	4	42	49	65
	63	20	6L	30	5	30	31	45
165 86 230 111 62	470	87	264	181	156	98	65	313
3904 3131 4850 3204 4393	6279	5118	8302	5698	2392	3118	4106	14272
673 260 454 416 932	183	176	1284	150	361	465	361	1496
45 141 117 53 41	123	19	22	22	8	16	13	6
82 90 78 3 25	5	n.d.	4	6	ŝ	19	4	n.d.
26 17 13 26 37	51	24	25	5	14	106	35	170
5 9 7 n.d. 1	-	n.d.	7	ς	7	n.d.	n.d.	n.d.
17 23 21 4 5	4	7	ŝ	12	7	7	7	4
28 26 22 25	36	26	6	11	5	25	12	33
8 5 9 3 15	26	14	40	9	0	ŝ	ŝ	9
0,3 $4,8$ $<0,1$ $0,1$ $0,6$	0,8	0,9	0,2	0,2	0,6	0,1	0,6	0,4
<0,001 <0,001 <0,001 <0,001 <0,001 0,056 <1	<0,001	0,019		0,006	<0,001	<0,001	<0,001	0,051
461 1037 1365 681 127	700	50		425	815	2575	1580	2362
0,222 0,017 0,131 0,615 0,006 0	0.0002	0,002	0.000	0.007	0.025	0.004	0.004	0.003



Фиг. 2. Разпределение на елементите в хидротермално изменените скали по зони: 1 – изходни скали; 2 – пропилитизерани скали; 3 – пропилитово-аргилизирани скали; 4 – топаз-каолинит-кварцови скали; 5 – каолинит-диаспор-пирофилитови скали и 6 – кварц-алунитови скали. За зони 4 и 6 средно по 4 анализа

Fig. 2. Distribution of the elements in the zones of hydrothermal alteration: 1 - initial rocks; 2 - propylitic; 3 - propylite-argillic; 4 - topaz-kaolinite-quartz; 5 - kaolinite-diaspore-pyrophyllite; 6 - quartz-alunite. For zone 4 and 6 average from 4 analyses

зоната с топаз-каолинит-кварцови скали. Може да се предположи, че в кварцалунитовите скали стронцият се включва в структурата на алунита, където замества алкалиите, а фосфорът замества сярата, но без да се достига до образуването на нова минерална фаза. Наличието на зонални алунитови кристали подкрепят това предположение.

Поведението на рубидия обикновено е силно зависимо от това на калия. При наблюдаваните метасоматични процеси, геохимичната връзка между двата елемента се нарушава (фиг. 2a, 2b). Това личи добре от отношението К/Rb (табл. 1). За запазване на връзката между тях можем да говорим при пропилитово-аргилизираните скали (където те се натрупват) и във вторичните кварцити несъдържащи алунит (където те тотално се извличат). При пропилитизираните скали и особено при алунитовите кварцити, наблюдаваме извличане на рубидия спрямо калия, който се натрупва в тези скали. Данните потвърждават изводите за поведението на рубидия във вторичните кварцити от Централното Средногорие (Радонова, Караджова, 1974).

Отношението Rb/Sr (табл. 1) е много показателно за коренно различното поведение на двата елемента. От 0,22 при свежите латити, намалява на 0,13 в пропилитизираните, увеличава се до 0,61 в пропилитовоаргилизираните скали и рязко намалява до 0,004 в кварц-алунитовите скали и до 0,002 в топаз-каолинит-кварцовите скали.

Поведението на бария може да бъде определено като относително инертно, но в интензивно аргилизираните скали той се

преразпределя (табл. 1, фиг. 2с). Съдържанието му на места намалява, в други се запазва, а при наличие на баритова минерализация нараства до 1500 ррт. Вероятно баритовата минерализация е свързана с вътрешно преразпределение на бария в масива.

Голяма група елементи (Zr, Cr, V, Ga, Ti) показват инертно поведение по време на разглежданите метасоматични процеси, независимо от вариациите на съдържанията им в отделните проби. Титанът е характерен инертен компонент при киселинното извличане на скалите, като слабо изразената склонност към натрупване в интензивно аргилизираните скали в Песовец се дължи на относителното му набогатяване, поради извличане на някои петрогенни компоненти (фиг. 2с).

Друга група елементи (Y, Mn, Zn, Ni, Co) са силно подвижни и се извличат от скалите, особено от най-силно променените разновидности (фиг. 2d), където съдържанията им често са под чувствителността на аналитичните методи.

В някои проби от алунитови кварцити се установява натрупване на олово (100-170 ppm), на фона на относителната му инертност в останалите проби (фиг. 2d). Този факт може да се обясни с преразпределението му при интензивната аргилизация и с по-слабата му подвижност в супергенни условия.

Съдържанието на литий се запазва в пропилитизираните скали, намалява в останалите типове променени скали, а в топазкаолинит-кварцовите скали (зона 4) нараства около 3 пъти (фиг. 2d). Това се дължи вероятно на влизането на йоните на лития в кристалната структура на каолинита. Подобна зависимост, но за дикитови кварцити, установяват Радонова и Караджова (1972, 1974).

За медта и среброто е характерно намаляване съдържанията в най-интензивно променените скали, макар че се наблюдават вариации, които може би се дължат на покъсни наложени процеси. Интересно е да се отбележи, че съдържанията на двата елемента в свежите скали са повишени, което особено силно важи за неразкриваща се на повърхността по-късна от хидротермалните промени дайка от андезитобазалти, където медта е 141 ppm, а среброто – 4,8 ppm. Този факт може да се тълкува като специализация на магмата по отношение на двата елемента. Подобен извод за горнокредните скали от Централното Средногорие прави и Kuikin (2000).

Съдържание на злато бе установено в 4 проби от всички видове интензивно аргилизирани скали. Концентрацията му в две от тях достига 0,05 ppm. Може да се предполагат повишени съдържания на злато в дълбочина.

Обсъждане

В хидротермалната зона Песовец се отделят следните типове променени скали: пропилитов, пропилитово-аргилизитов и интензивно аргилизитов - кисело-хлориден (каолинитов и пирофилитов) (Kanazirski, 2000) и киселосулфатен (алунитов). Пирофилитовият тип се установява за първи път в находището. Образуването на пирофилит говори за повисокотемпературни флуиди (>300°C), вследствие по-голямата дълбочина и близост до източника. С намаляване на температурата на възходящите разтвори, пирофилитът става нестабилен и по реакциите Prl + Di = Kln при 300°C и Prl = Q + Kln при 273°С (Каназирски, 1994) (300-270°С по Гаврикова, 1968), преминава в устойчивия при тези условия по-нискотемпературен каолинит. Наблюдаваните прожилки с каолинит и диаспор свидетелстват за едно по-бързо отлагане, поради понижената температура и на масива. При охлаждането намалява и киселинността на разтвора, като последните отложени минерали са високоалуминиеви (Коржинский, 1955).

Не се отбелязват някакви съществени различия в химичния състав на топазкаолинит-кварцовите и каолинит-диаспорпирофилитовите скали. Различието между тях би могло да се търси в температурата,

различното положение спрямо източника на разтворите и кинетиката на процеса на минералоотлагане.

Макар да се допуска известно развитие на супергенни процеси с образуването на алунит, каолинит, ярозит, хематит, гьотит, може да се счита, че те не са повлияли съществено на химизма на изменените скали. Единствено в зоната с пропилитовоаргилизирани скали има една по-богата минерална асоциация, но поради запазването на калиевия фелдшпат, албита и серицита, се приема, че супергенезата не е повлияла съществено на химизма на тази зона.

На фиг. 3 е представена интегрална метасоматична колонка на латералната зоналност на хидротермалните изменения. Зони 3 и 4 са вътрешни зони на колонката, резултат на интензивна аргилизация на скалите. Пропилитизираните (зона 1) и пропилитово-аргилизираните (зона 1) и пропилитово-аргилизираните скали (зона 2) могат да се разглеждат като външна и междинна зони на колонката, както са отнесени и в находище Асарел (Каназирски и др., 2000), а не като отделна пропилитова формация.

Наблюдаваната метасоматична зоналност в Песовец е резултат на пропилитизация и на интензивна аргилизация на скалите (Meyer, Hemley, 1967). От формационно-фациална гледна точка се наблюдава развитие на формацията вторични кварцити (Жариков, Омельяненко, 1978).

Ha базата на изследване на минералните равновесия в системата К₂О – Al₂O₃ – SiO₂ – H₂O – SO₃ (Каназирски, 1994, 1996) в зависимост от активностите на напълно подвижните компоненти K^+ , SO_4^{2-} , H⁺ и H₂O (T), могат да се изкажат предположения за физикохимичните условия на минералообразуване на скалите в Песовец. Ясно са отделени полетата на стабилност, отразяващи наблюдаваните биминерални кварц-алунитова, кварц-пирофилитова и кварц-каолинитова парагенези. Образуването на кварц-алунитовата парагенеза се характеризира с висока активност на калиевите катиони и сулфатните аниони, а

при по-ниска тяхна активност стабилни са кварц-пирофилитовата и кварц-каолинитовата парагенези. Последните, от своя страна, се различават температурно, като над 300°С се образуват скали с пирофилит (при сегашната степен на изученост слабо представени в масива), а под 273°С се образуват скали с каолинит. Метасоматитите от изследваните зони в колонката на латералната зоналност се отнасят към кварц-алунитовия фациес на формацията вторични кварцити.

В топаз-каолинит-кварцовите и каолинит-диаспор-пирофилитовите метасоматити се съдържат топаз и зуниит. Това предполага повишена активност на F⁻ в разтвора при кисело-хлоридния интензивно аргилизитов тип изменение на скалите.

Разглежданата зоналност на метасоматичните изменения във вулканския масив Песовец е резултат на поствулканска хидротермална дейност на средно- до нискотемпературни разтвори близко до повърхността, вероятно със значително участие на метеорни води в окислителна обстановка, което е предопределило техния кисело-сулфатен характер. Супергенните процеси също са играли съществена роля, като не е изключено, част от алунитът и каолинитът да имат супергенен произход.

Въпросът за разпределението и поведението на редките елементи при интензивната аргилизация на скалите (образуване на вторични кварцити) е сравнително слабо изследван. Радонова и Караджова (1972, 1974) разглеждат разпределението на Li, Rb и Cs в няколко находища от Родопите и Средногорието. Те установяват, че редките алкалии се извличат от зоните с най-силна хидротермална промяна. Набогатяването на литий в дикитовите кварцити, се обяснява с включването му в кристалната структура на дикита. Chipchakova et al (1981) отбелязват концентриране на литий в кварцкаолинитовата зона в находище Челопеч. Борискин (1967) установява натрупване на галий в алунитови кварцити, което не се наблюдава в случая.

Schwartz (1981) разглежда поведението

Тип		Пропилитов	Пропилитово-	Интензивно	аргилизитов
изменение			аргилизитов	каолинитов	алунитов
№ зона		1.	2.	3.	4.
	%	Ру	Ру	Ру	Ру
Количество		Q			
на	80		Q		
минералите					
		Kfs	Kfs		
	60				
			Ab		
	40	Ab			
			11		
				Q	Q
	20				
		Chl			
				Kln	
	0	Са	Sm	Тор	Alu
		-Ca	-Ab	-Kln	
Промяна на		-Chl	-Kfs	-Тор	
границите			-Sm	+Alu	
между зоните			-11		
			+Kln		
			+Top		

Фиг. 3. Интегрална метасоматична колонка на латералната зоналност на хидротермалните изменения в Песовец

Fig. 3. Integral metasomatic column of lateral zonation of hydrothermal alteration at Pesovets

на алкалните и алкалоземни метали в окислителната зона на меднопорфирното находище La Granja (Перу), където са проявени пропилитизация, серицитовоаргилизитов и интензивно аргилизитов тип изменение (с участие на андалузит, диаспор и пирофилит). Той отбелязва, че в найсилно променените централни части има силно намаляване на съдържанията на Na и Са и отчасти на К, Rb и Ba, докато в серицитово-аргилизитовата зона те са на нивото на свежите скали. Стронцият показва различно поведение – ниски съдържания в серицитово-аргилизитовата зона и повишени в интензивно аргилизитовата, като се предполага миграция на елемента между двете зони.

Хиков (1992) разглежда разпределението на стронция в хидротермално променените скали в находище Асарел. Поведението на елемента е същото както в Песовец, а именно – съдържанията му в находище Асарел намаляват в пропилитизираните, серицитизираните и серицитовоаргилизираните скали и рязко нарастват в интензивно аргилизираните. В зоната на интензивна аргилизация стронцият образува собствени минерали – сванбергит и вудхаузеит (Velinov et al., 1991), а повишените му съдържания се дължат на преразпределението му по време на хидротермалния процес.

Макар геохимичните данни за стронций в интензивно аргилизираните скали да са доста редки, на много места в литературата е отбелязано присъствие на сванбергит и други алумо-фосфат-сулфатни минерали. Stoffregen and Alpers (1987) обясняват образуването на сванбергита и вудхаузеита в тези скали като резултат на

разтварянето на апатита в сернокиселата среда и фиксирането на PO_4^{3-} и Ca^{2+} заедно с Sr^{2+} от разтворите в посочените минерали, които са устойчиви при тези условия и равновесни с алунит, каолинит, пирофилит и диаспор. Освен това, тези минерали са от една структурна група с алунита и между тях се образуват твърди разтвори. Известни са много данни за съдържание на стронций в алунит от редица находища (Кашкай, 1970).

От направения преглед, включително и от данните за геохимията на стронция в Песовец, може да се предположи, че описаното разпределение и поведение на стронция е много по-широко проявено при интензивната аргилизация на скалите, отколкото се е предполагало досега и същевременно се явява характерен белег на този тип хидротермално-метасоматично изменение.

Заключение

Получените нови данни за зоналността и геохимията на хидротермално променените скали в Песовец дават основание да се направят следните изводи:

1. Установени са по-високотемпературни пирофилитсъдържащи скали в долните нива на масива.

2. Хидротермално променените скали от добре изразената латерална метасоматична зоналност се отнасят към кварц-алунитовия фациес на формацията вторични кварцити.

3. Установено е неколкократно повишаване съдържанието на стронций в интензивно аргилизираните скали, което се приема за характерен белег на процеса на интензивна аргилизация.

4. Установени са повишени съдържания на мед и сребро в неизменена по-късна от интензивните хидротермални промени дайка и на злато в някои образци от изменената зона, което следва да се има предвид при металогенния анализ.

Благодарности. Изследването е осъществено благодарение подкрепата на Национален фонд "Научни изследвания", проект НЗ-809.

Литература

- Борискин, В. П. 1967. Распределение галлия в алунитовых кварцитах Аксакаты. – Докл. АН Узб. СССР, **3**, 35-37.
- Гаврикова, С. 1968. Диаграмма химических потенциалов серной кислоты и воды для вторичных кварцитов северо-западного Прибалхашья. – Геол. рудн. местор., 10, 3, 98-104.
- Георгиев, К. 1952. Панагюрска рудоносна област. *Минно дело*, **7**, 403-412.
- Димитров, Ц., И. Костов. 1954. Върху генезиса на мангановорудните месторождения в Средногорието. – Год. СУ, Биол.-геол.-геогр. фак., **48**, 2, Геология, 23-60.
- Жариков, В. 1968. Парагенезис минералов, фации и формации. – Зап. Всес. минер. общ., 97, 4, 510-514.
- Жариков, В., Б. Омельяненко. 1978. Классификация метасоматитов. – В: Метасоматизм и рудообразование. М., Наука, 9-28.
- Игнатовски, П. 1973. Структура на трахиандезитовите тела западно от с. Попинци, Пазарджишки окръг. – Изв. Геол. инст., сер. рудни и нерудни пол. изкопаеми, **21**, 29-39.
- Каназирски, М. 1994. Минерални равновесия в системата K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-SO₃, моделиращи интензивната аргилизация на скалите. Формационна подялба на формацията вторични кварцити. – Геохим., минерал. и петрол., **29**, 73-96.
- Каназирски, М. 1996. Физикохимична петрология на формацията вторични кварцити и интензивната аргилизация на скалите. Хидротермални изменения в епитермалното златно-алунитово находище Родалкилар (ЮИ Испания). – Автореферат докт. дисерт., ГИ БАН, 79 с.
- Каназирски, М., М. Горова, И. Кералт. 2000. Метасоматични формации в горните части на меднопорфирното находище Асарел, Централно Средногорие. – *Геохим., минерал. и петрол.*, **37**, 65-76.
- Карагюлева, Ю., В. Костадинов, Ц. Цанков, П. Гочев. 1974. Строеж на Панагюрската ивица източно от р. Тополница. Изв. Геол. инст., сер. геотектоника, **23**, 231-301.
- Кашкай, М. 1970. Алуниты, их генезис и использование, М., Недра, **1**, 400 с.
- Коржинский, Д. С. 1955. Очерк метасоматических процессов. – В: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд. АН СССР, 335-456.

Коржинский, Д. С. 1969. Теория метасоматической зональности. М., Наука, 110 с.

- Лилов, П., С. Чипчакова. 1999. К-Аг датиране на горнокредни магматити и хидротермални метасоматити в Панагюрския вулканоинтрузивен район, Централно Средногорие. – *Геохим., минерал. и петрол.*, **36**, 77-91.
- Радонова, Т. 1966. Зоналност на хидротермалните метаморфити и мястото на алунитовите кварцити в тях при с. Попинци, Панагюрско. – Изе. Геол. инст., 15, 129-143.
- Радонова, Т., Б. Караджова. 1968. О рыхлых агрегатах топаза из вторичных кварцитов Среднегорья. Зап. Всес. минер. общ., **97**, 3, 339-351.
- Радонова, Т., Б. Караджова. 1972. О распределении лития, рубидия и цезия в пропилитах и вторичных кварцитах Спахиевского рудного поля, Болгария. – В: *I Межд. геохим. конгр.*, Москва, Доклады **3**, 1, 344-354.
- Радонова, Т., Б. Караджова. 1974. Распределение щелочных элементов в метасоматически измененных вулканитах, вмещающих медноколчеданные месторождения Центрального Среднегорья. – В: Проблемы рудообразования. IV Симп. IAGOD, Варна, 1974, 1, 172-179.
- Хиков, А. 1992. Разпределение на стронция в хидротермално променените скали от меднопорфирното находище Асарел. Научна сесия "Постижения и задачи на българската минералогия и петрография", Сб. резюмета, 64-65.
- Chipchakova, S., B. Karadzova, A. Andreev, D. Stefanov. 1981. Rare alkalis in wall rock metasomatites of massive copper-pyrite deposits in Central Srednogorie, Bulgaria. – *Geol. Balcanica*, **11**, 2, 89-102.
- Heald, P., N. K. Foley, D. O. Hayba 1987. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: Acid-sulfate and adulariasericite types. – *Econ. Geol.*, 82, 1-26.
- Ignatovski, P., I. Bayraktarov. 1996. Panagyurishte ore district. – In: *Plate Tectonic Aspects of the*

Alpine Metallogeny in Carpatho-Balkan Region. Proc. Ann. Meeting, Sofia 1996 UNESCO-IGCP Project 356, **1**, 155-157.

- Kanazirski, M. 2000. Thermodynamic basis for distinguishing the acid-sulphate and adulariasericite alteration types of rock in epithermal deposits. – In: ABCD–GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria, Book of Abstracts, 34.
- Kuikin, S. 2000. Relation between the element contents in the rocks and the ore deposits from the Central Srednogorie. Geological Conference, Book of Abstracts, Sofia, 183-184.
- Meyer, C., J. J. Hemley. 1967. Wall rock alteration. – In: Barnes, H. L. (ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York, Holt, Rinehart and Winston, 166-235.
- Popov, P., K. Popov. 2000. General geologic and metallogenic features of the Panagyurishte ore region. – In: *ABCD–GEODE 2000 Workshop*, Borovets, Bulgaria, Guide to Excursion A and C – Geology and metallogeny of the Panagyuriste ore region (Srednogorie zone, Bulgaria), Sofia, 1-7.
- Schwartz, M. 1981. The geochemistry of the leached capping of the La Granja porphyry copper deposit, Peru. – J. Geochem. Explor., 15, 93-113.
- Stoffregen, R., C. Alpers. 1987. Svanbergite and woodhouseite in hydrothermal ore diposits: Implications for apatite destruction during advanced argillic alteration. – *Canad. Mineral.*, 25, 201-212.
- Velinov, I., M. Gorova, H. Neykov. 1991. Svanbergite and woodhouseite from the Asarel porphyry copper deposit (Bulgaria). – C. R. Acad. bulg. Sci., 44, 2, 45-48.
- White, N. C., J. W. Hedenquist. 1990. Epithermal environments and styles of mineralization: Variations and their causes, and guidelines for exploration. – J. Geochem. Explor., 36, 455-474.

Приета на 16. 11. 2001 г. Accepted November 16, 2001