БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ • BULGARIAN ACADEMY OF SCIENCES

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОЛОГИЯ • 42 • СОФИЯ • 2005 GEOCHEMISTRY, MINERALOGY AND PETROLOGY • 42 • SOFIA • 2005

Геохимия на стронция и други редки елементи в хидротермално променените скали от находище Петелово, Централно Средногорие

Атанас Хиков

Hikov, A. 2005. Geochemistry of strontium and other trace elements in hydrothermally altered rocks at Petelovo deposit, Central Srednogorie. *Geochem. Mineral. Petrol.*, **42**, 95-112.

Abstract. The Upper Cretaceous volcanic rocks from the Krassen-Petelovo volcano-intrusive structure are affected by intensive and multistage hydrothermal alterations. Propylitic, sericitic and advanced argillic alteration types are distinguished. Advanced argillic type is characterized by kaolinite-dickite, pyrophyllite, alunite and monoquartz rocks. The following aluminium sulphate and phosphate-sulphate minerals have been detected in advanced argillic zones: alunite, huangite, minamiite, svanbergite, woodhouseite, alunite-svanbergite-woodhouseite solid solution and jarosite.

The distribution of some trace elements in the zones of hydrothermal alteration have been studied. The geochemistry of Sr is of particular interest. It is extracted from the propylitic and sericitic rocks and concentrated in the zones of advanced argillic alteration. Sr content is steadily high in all zones with highest alunite content. The main form of Sr occurrence are the APS minerals svanbergite, woodhouseite and theirs solid solutions. Sr may also occur as admixtures in alunite and barite. It is suggested that this behavior of Sr is a characteristic feature of advanced argillic alteration of volcanic rocks.

Rb is extracted from the advanced argillic zones. In them Rb/Sr ratio is anomalously low, whereas in the sericitic zones it reaches the highest values. Rb/Sr ratio is a good indicator for geochemical prospecting. Ba has inert behaviour during advanced argillic alteration. There is barite mineralization in some places, which possibly accompanies ore mineralization. Advanced argillic alteration zone in the Petelovo deposit indicate epithermal environment, prospective for high-sulphidation type epithermal gold mineralization.

Key words: advanced argillic alteration, high-sulphidation epithermal deposits, trace element geochemistry, Sr, alunite, APS minerals

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia; E-mail: ahikov@geology.bas.bg

Въведение

Зоните с интензивна аргилизация (Meyer, Hemley, 1967) или вторични кварцити (Жариков, Омельяненко, 1978) са обект на засилен интерес и изучаване, поради връзката им с редица епитермални находища от кисело-сулфатен тип (Heald et al., 1987) или високосулфиден тип (White, Hedenquist, 1990). Изследват се различни аспекти от геохимията (включително изотопната геохимия), минералогията и петрологията на хидротермалните изменения в находищата, с оглед извеждане на критерии за търсене на рудни концентрации и разграничаване на рудни от безрудни епитермални системи с интензивна аргилизация. В Панагюрския руден район от Централното Средногорие са известни няколко такива зони с различна рудна перспективност. Зоната при връх Петелово е много добре развита, с оформена зоналност, с която асоциира бедно златно-порфирно находище (Tsonev et al., 2000).

Целта на настоящето изследване е да се изучи поведението на някои редки елементи при хидротермалните изменения на скалите и по-специално в процеса на интензивна аргилизация, като се обвържат геохимичните данни със зоналността. За определянето на минералния състав на изменените скали е използвана микроскопия в комбинация с рентгеноструктурен полуколичествен и диференциално-термичен анализ. Алуминиевите сулфатни и фосфатносулфатни минерали са изследвани на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 35 CF с рентгенов микроанализатор TN-2000, чрез EDS система, при ускоряващо напрежение 20 keV и ток на сондата 2x10⁻⁹ А, в Евротест-Контрол АД от Хр. Станчев. Химичният състав на изследваните образци е определен с помощта на рентгенофлуоресцентен (силикатен и за редки елементи) и атомно-абсорбционен анализ в Геологическия институт при БАН. Използвани са също химически (за фосфор) и пламъчнофотометрични (за К и Na) анализи.

Геоложки бележки

Непромишленото златнопорфирно находище Петелово (фиг. 1) е вместено в Петеловската антиклинала (Димитров, Костов, 1954; Карагюлева и др., 1974), която е с преобладаваща посока 90-100°, дължина около 27 km и ширина от 1 до 3 km. Ядрото на антиклиналата е изградено от къснокредни вулкански и вулканогенно-седиментни скали. На север те нормално прехождат в карбонатната и флишката задруги на сенона, а южното бедро е скъсано по Красенския възсед и възседнато от конгломератите на синклиналата Райна Княгиня, определени от Boyanov et al. (2003) като Мечитска свита, с възраст найгорен мастрихт – дан.

В района е обособен т. нар. Красен-Петеловски вулкано-интрузивен център (Popov, P., Popov, K., 2000). Tsonev et al. (2000) описват вулкано-интрузивна структура, в която участват андезитови ефузивни скали (лави, лавобрекчи и агломератови туфи), субвулкански дацити и субвулканско-хипоабисални гранодиоритови до кварцдиоритови порфирити (микродиоритов щок, Радонова, 1969). Последните се разкриват слабо на повърхността източно от връх Петелово и в тях е вместено непромишленото меднопорфирно находище Коминско Чукарче. На около 3 km западно в пределите на същия вулкано-интрузивен център е разположено вече изчерпаното епитермално медно-златно нахолише Красен.

Красен-Петеловският вулкано-интрузивен комплекс се приема като една от найранните прояви на къснокредния магматизъм в Панагюрския район (Ignatovski, Bayraktarov, 1996), образуван през първия стадий на формиране на вулкано-плутонични комплекси (Попов и др., 2003). Лилов и Чипчакова (1999) съобщават за K/Ar възраст от 91 Ма на трахиандезити южно от Панагюрище и 87 и 85 Ма за изменени скали от Петелово. Пейчева и др. (2005) определят възраст за магмените скали от Медет и Асарел в границите 90,4-89,7 Ма, а за Елаците и Челопеч - в границите 92,3-91,3 Ма. Като се отчете, че Красен-Петеловският вулкано-интрузивен комплекс е по-ранен от Асарел-Медетския и е приблизително едновременен с Елашко-Челопешкия (Попов и др., 2003), може да се предположи, че възрастта му е около 92-90 Ма.

Първи данни за хидротермалните промени на скалите в Петелово дава Георгиев (1952). Той говори за "Петеловска каолинизация", обхващаща площ около 2 km². Хидротермалните изменения са изучени от Радонова (1969). Отделени са следните променени скали, оформящи добре изразена латерална зоналност:



Фиг. 1. Геоложка карта на района Красен-Петелово, по Радонова (1969) с допълнения от автора Fig. 1. Geologic map of the Krassen-Petelovo region after Radonova (1969), modified by the author

монокварцови, алунит-кварцови, дикиткварцови, серицитови с разсеян диаспор, серицит-кварцови, пропилити и селадонитизирани вулкански скали. Изменените скали са отнесени към формациите на вторичните кварцити и пропилитите. Чипчакова и Стефанов (1974) добавят към тази схема и кварц-каолинит-пирофилитови изменени скали. Богданов (1987) отбелязва дорудна калиева метасоматоза в дълбочина, която не е предмет на настоящото изследване.

Георгиев (1952) съобщава, че първите проучвания за медни руди в района на Петелово през 1940-43 г. не са били насърчителни. Намерени са само импрегнации от пирит и медни сулфиди. През 80^{-те} години е установено наличие на злато във вторичните кварцити и са започнати лабораторни и полупромишлени опити за неговото добиване и извличане (Цветков и др., 1985; Фръгова и др., 1987), в последствие прекратени. Tsonev et al. (2000) предполагат, че в находище Петелово има белези на преход между меднопорфирна система в дълбочина и високосулфидна епитермална система в горната част.

Данни за изотопния състав на сяра, кислород и водород от алунит от находище Петелово съобщават Lerouge et al. (2003): $\delta^{18}O_{SO4}$ (+12,2‰), $\delta^{34}S$ (+21,9‰), δD (-41‰). Те показват, че алунита от Петелово има магматично-хидротермален произход.

Латерална метасоматична зоналност

Настоящите изследвания потвърждават в по-голямата си част схемата на Радонова (1969). Основното допълнение е добавянето на установените от Чипчакова и Стефанов (1974) пирофилитови изменени скали на мястото на серицитовите с разсеян диаспор. Без да се отделят като самостоятелна зона, се разглеждат и скали с многократно проявена интензивна аргилизация.

Пропилитизираните скали са широко разпространени около останалите поинтензивно променени скални разновидности. Изградени са от албит, епидот, хлорит, калцит, калиев фелдшпат, пирит и серицит в променливи съотношения. С увеличаването на степента на промяна се увеличава количеството на серицита, а намалява това на епидота.

Серицитизираните скали оформят прехода между пропилитизираните и интензивно аргилизираните скали. Наблюдават се добре в подножията на върховете Петелово и Борова могила, като ширината на зоната достига до няколкостотин метра. Освен основните минерали кварц, серицит и пирит, в състава им често участват албит, хлорит, понякога калиев фелдшпат, а при окисление – лимонит и ярозит (табл. 1). Близо до интензивно аргилизираните скали се срещат малки количества алунит, диаспор, пирофилит и каолинит.

Интензивно аргилизираните скали (вторични кварцити) се разкриват по върховете Петелово и Борова могила, както и по разположената на северозапад височина Кирзодовец. На отделните места са развити в различен обем и с различно фациално разнообразие. Най-мощна зона и с най-пълна фациална картина се наблюдава на връх Петелово, където се установяват всички типове интензивно аргилизирани скали, оформящи зоналността. Отделянето се прави по преобладаващия типоморфен

Таблица 1. Минерален състав на хидротермално променени скали от находише Петелово, данни от полуколичествен рентгеноструктурен анализ

Table. 1. Mineral composition of hydrothermally altered rocks from the Petelovo deposit, semiquantitative X-ray diffractometry

Samples	519	528	529	516	517	470	518	524	551	515	549	550	525	525	525
_														а	b
Rocks	3	3	3	4	4	5	5	5	5	6	6	6	7	7	7
Minerals, %															
Quartz	40	70	56	56	34	47	60	33	31	35	13	69	88	55	47
K-feldspar			12		5	3				4					
Albite	31														
Kaolinite					33	5			5	14		5		5	10
Dickite				22			+							2	5
Pyrophyllite					7	40	36	45	22		16			17	13
Illite/sericite	20	20	28	18	12					14		5			
Alunite		2		3	4		+		2	31	56	17	4	12	6
Diaspore		2							16		12				
Pyrite	+		2						22	+		2		+	
Goethite						4	+				2			5	18
Hematite		5											5		
Barite													3	+	+
Svanbergite						+									
Zunyite											+				
Calcite												+		+	
Jarosite	6				4			22							+

Скали: 3 – серицитизирани; 4 – каолинит-дикитови; 5 – пирофилитови; 6 – алунитови; 7 – с многократно проявена интензивна аргилизация; [+] – под границата за количествено определяне Rocks: 3 – sericitic; 4 – kaolinite-dickite; 5 – pyrophyllite; 6 – alunite; 7 – multistage advanced argillic alteration; [+] – below the quantity detection limit

98

минерал и е в известна степен условно, тъй като съществуват непрекъснати преходи и рядко може да се наблюдава чист случай на фациална разновидност (табл. 1). Отделени са следните интензивно аргилизирани скали: дикит-каолинитови, пирофилитови, алунитови, монокварцови, както и скали с многократно проявена интензивна аргилизация от различен тип.

Дикит-каолинитовите скали се срещат рядко в чист вид по върховете Петелово и Борова могила. Изградени са от дикит и каолинит (заедно и поотделно), кварц, пирит и с примеси от пирофилит, алунит, смесени фази сванбергит-вудхаузеит, диаспор, ярозит.

Пирофилитовите изменени скали са сравнително по-широко разпространени. Наблюдават се по южните склонове и частично по върховете Петелово и Борова могила. Изградени са предимно от кварц и пирофилит (до 45%), малки количества диаспор и пирит (или лимонит и ярозит). Често присъстват каолинит, дикит, серицит, алунит и смесени фази сванбергитвудхаузеит. В дълбочина пирофилитовите скали са добре развити, с обилна пиритизация (до 22%) и повишено количество диаспор.

Алунитовият тип интензивно аргилизирани скали се разкрива по билните части и в трите участъка. Водещ минерал е алунитът, чието количество варира от 20 до 50%, като на места достига до 80%. Наблюдава се в няколко минерални асоциации: алунит-каолинит-кварц (фиг. 2a), алунитпирофилит-диаспор-зуниит (фиг. 2b), и алунит-пирофилит-каолинит-дикит-диаспор -барит. Те отразяват различни етапи в развитието на епитермалната система, но нямат ясно изразени взаимоотношения на терена.

Постоянно в тези асоциации присъстват кварц, рутил, пирит или гьотит, и алуминиеви фосфатно-сулфатни (APS) минерали, предимно смесени фази сванбергит-вудхаузеит. Монокварцовите скали заемат само малка част от връх Петелово. Това са найсилно изменените скали в находището, краен резултат на киселинното излужване. Изградени са от кварц (80-90%), рутил и гьотит. Могат да присъстват ограничени количества алунит, пирофилит и дикит.

На връх Петелово са установени случаи на многократно проявена хидротермална активност, при което има налагане на различни хидротермални изменения едни върху други. Вече изменените скали са брекчирани, възможно по тектонски причини или под въздействие на хидротермални разтвори с голямо налягане. Следващите продукти се отлагат в пукнатини и циментират първичния материал. Наблюдават се и случаи на късчета не на място (фиг. 2с), което предполага хидротермално-взривен характер на новите импулси. Новите продукти могат да бъдат същите, например монокварцова скала е брекчирана и споена с кварц, който е само помикрозърнест от първичния (фиг. 2d). Много често се наблюдават прожилки с друга минера-лизация. Например върху първично изменена скала изградена от кварц + алунит + пирофилит, или монокварцова скала, се налагат прожилки с диаспор + дикит + гьотит и хематит. Железоокисните минерали често надхвърлят 10%, което предполага обилна първична пиритизация. Описваните многократни хидротермални прояви в повечето случаи се придружават от баритова минерализация. Количеството на барита достига до 3-4%. Баритът обикновенно се наблюдава като едри разядени агрегати сред изменените участъци. Той често включва дребни кристали от алунит, APS минерали (фиг. 3d) и кварц, което, вероятно е резултат от съвмесно образуване. На места обаче, баритът образува прожилки заедно с едър дикит и гьотит. Това го определя като покъсен от първичните хидротермални изменения, вероятно част от рудна минерализация. Тази рудна минерализация



Фиг. 2. Микроскопски снимки на изменени скали: (a) алунит (Al) с ядра от сванбергит-вудхаузеит (Sv-Wh) в асоциация с каолинит (Kl) и пирит (Py) в празнина. //N, 300 ×; (b) алунит (Al) в асоциация с диаспор (Di) и пирофилит (Pyr). \times N, 300 ×; (c) силифициран фрагмент споен от по-късен дребнозърнест кварц (Q). \times N, 300 ×; (d) дребнозърнест кварц (Q) споява по-едър ранен кварц и на свой ред се сече от прожилка с дикит (Dk). \times N, 150 ×

Fig. 2. Microphotographs of altered rocks: (a) alunite (Al) with svanbergite-woodhouseite (Sv-Wh) cores, associating with kaolinite (Kl) and pyrite (Py) in a cavity. //N, $300 \times$; (b) alunite (Al) in association with diaspore (Di) and pyrophyllite (Pyr). ×N, $300 \times$; (c) silica fragment in later fine-graned quartz (Q). ×N, $300 \times$; (d) coarse-graned quartz in later fine-graned quartz (Q) and more later dickite (Dk) veinlet. ×N, $150 \times$

може да бъде краен етап от развитието на епитермалната система, но би могла да е многократно проявена и редуваща се с прояви на интензивна аргилизация, отразяващи развитието на вулкано-интрузивната структура в района на Петелово.

Алуминиеви сулфатни и фосфатносулфатни минерали

В интензивно аргилизираните скали от Петелово е установено голямо разнообразие от алуминиеви сулфатни и фосфатносулфатни минерали. Това са минерали от алунитовата супергрупа (Jambor, 1999), обединяваща три минерални групи, съдържащи повече от 40 минерални вида. Обобщената формула на групата е DG₃(TO₄)₂(OH,H₂O)₆, където D са големи катиони (K, Na, Ag, NH₄, H₃O, Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, La, Ce, Nd) с координационно число поголямо или равно на 9. Позиция G се заема от катиони в октаедрична координация (Al, Fe, Cu, Zn), а позиция T се заема от S, P и As в тетраедрична координация. Като правило, появата на двувалентни катиони в позиция D се компенсира със смяната на един сулфатен с фосфатен анион, водещо до образуването на редица фосфатно-сулфатни (APS) минерали (Stoffregen, Alpers, 1987).



Фиг. 3. ВSE изображения на APS минерали от находище Петелово: (а) сванбергит (Sv – светло сиво, ляво) и алунит-сванбергит-вудхаузеитов твърд разтвор (Al-Sv-Wh – средно сиво, дясно) сред алунит (Al – тъмно сиво). Наоколо има множество алунитови микрокристали с ядра от APS; (b) APS минерал, вариращ по състав от вудхаузеит (сиво) до сванбергит-вудхаузеитов твърд разтвор (светло сиво) сред каолинит (Kl), пирофилит (Руг) и кварц (Q); (c) хюангитови кристали (Hu – тъмно сиво) с ядра от сванбергит-вудхаузеитов твърд разтвор (Sv-Wh – светло сиво); (d) зонални микрокристали от APS минерали сред барит (Ba – бяло)

Fig. 3. BSE images of APS minerals from Petelovo deposit: (a) svanbergite (Sv – light grey, left) and alunitesvanbergite-woodhouseite solid solution (Al-Sv-Wh – medium grey, right) in alunite (Al – dark grey). There are many alunite microcrystals with APS cores around; (b) APS mineral varying between woodhouseite (grey) and svanbergite-woodhoseite solid solution (light grey) between kaolinite (Kl), pyrophyllite (Pyr) and quartz (Q); (c) huangite crystal (Hu – dark grey) with cores of svanbergite-woodhouseite solid solution (Sv-Wh – light grey); (d) zonal APS microcrystals in barite (Ba – white)

Алунитът е най-разпространения минерал в зоните на интензивна аргилизация в Петелово, изграждащ самостоятелна алунит-кварцова зона. Има ясно изразен ромбоедричен хабитус. По състав е натроалунит, с преобладание на натрия над калия (табл. 2). Често съдържа примеси от калций, стронций, барий (заедно или поотделно) и фосфор. По-рядко се установяват фази с повишени съдържания на изброените елементи, които са смесени фази между алунита и сванбергит-вудхаузеит (табл. 2; фиг. 4).

APS минералите присъстват в малки количества, но постоянно, в интензивно аргилизираните скали от Петелово (Hikov, 2004c). В алунитовата зона е много характерно присъствието им като ядра сред

woodhous. (Jar) from	eite solid so the Petelovα	lution (Sv-V. o deposit	Vh), huang	ite-svanber	gite-wood	houseite s.s	: (Hu-Sv-1	Vh), alunite	e-svanberg	ite-woodho	useite s.s. (4l-Sv-Wh) a	ıd jarosite
Samples	550/11	525a/2	550/8	525a/5	550/10	550/21	517/18	525a/11	525a/8	517/19	550/5	550/22	470/9
4	Al	Al	Hu	Min	$\mathbf{S}\mathbf{v}$	Sv	Wh	Wh	Sv-Wh	Sv-Wh	Hu-Sv-Wh	Al-Sv-Wh	Jar
K_2O	4,38	2,80	0,15	1,85	0,07	0,21	I	0,33	1,54	0,39	0,69	2,16	9,23
Na_2O	3,98	5,63	I	3,42	0,54	I	I	0,92	1,58	1,38	1	1,97	0,80
CaO	I	ı	5,70	1,99	3,34	3,05	10,39	8,69	4,23	5,67	4,68	1,35	I
SrO	0,13	I	0,64	I	13,99	13,98	3,97	4,88	7,64	7,40	4,91	4,61	I
BaO	I	1,15	I	2,78	I	0,38	0,80	2,76	1,83	1,08	0,84	0,23	I
Al_2O_3	37,96	37,28	40,71	37,10	35,14	35,53	34,80	34,33	34,46	36,11	36,15	37,13	I
Fe_2O_3	ı	0,11	I	0,10	0,15	I	0,13	0,16	'	ı	0,29	I	47,60
SO_3	40,60	40,03	42,21	40,40	20,16	21,72	19,55	15,06	23,71	21,17	31,84	34,47	31,35
P_2O_5	0,29	ı	I	ı	14,16	13,39	16,40	20,99	12,53	14,29	7,32	4,87	I
Total	87,34	87,00	89,41	87,64	87,55	88,26	86,04	88,12	87,52	87,49	86,72	86,79	88,98
Based on	(S + P) =	2											
K	0,36	0,24	0,01	0,16	0,01	0,02	I	0,03	0,14	0,04	0,06	0,18	1,00
Na	0,50	0,73	I	0,44	0,08	I	I	0,12	0,22	0,19	I	0,25	0,13
Ca	ı		0,39	0,14	0,26	0,24	0,78	0,64	0,32	0,43	0,33	0,10	ı
Sr	0,01		0,02	·	0,60	0,58	0,16	0, 19	0,31	0,31	0,19	0,18	ı
Ba		0,03	ı	0,07	I	0,01	0,02	0,07	0,05	0,03	0,02	0,01	ı
Al	2,91	2,92	3,02	2,88	3,05	3,03	2,87	2,78	2,86	3,04	2,83	2,91	I
Fe		0,00	ı	0,01	0,01	ı	0,01	0,01	1	'	0,01		3,04
S	1,98	2,00	2,00	2,00	1,12	1,18	1,03	0,78	1,25	1,14	1,59	1,72	2,00
Р	0,02	ı	ı		0,88	0,82	0,97	1,22	0,75	0,86	0,41	0,28	ı

Таблица 2. Микросондови анализи (тегл.%) на алунит (Al), хюангит (Hu), минамиит (Min), сванбергит (Sv), вудхаузеит (Wh), сванбергит-вудхаузеитов твърд разтвор (Sv-Wh), хюангит-сванбергит-вудхаузеитов твърд разтвор (Hu-Sv-Wh), алунит-сванбергит-вудхаузеитов твърд разтвор (Al-Sv-Wh) и ярозит (Jar) от находище Петелово Таble 2. Electron microprobe analyses (wt.%) of alunite (Al), huangite (Hu), minamiite (Min), svanbergite (Sv), woodhouseite (Wh), svanbergite-



Фиг. 4. Състав на APS минерали и алунити от находище Петелово Fig. 4. Composition of APS minerals and alunites from the Petelovo deposit

алунитовите кристали (фиг. 3а), с едрина достигаща до 50 µm. Като самостоятелни, преобладаващо ксеноморфни кристали, с големина до 200 µm, APS минералите се срещат в зоните, които не съдържат алунит (фиг. 3b). Имат нееднороден строеж, дължащ се на различия в химичния състав (вариации главно на съдържанието на калций и стронций от една страна, и на сяра и фосфор, от друга). Рядко се наблюдава добре изразена зоналност. По химизъм APS минералите отговарят на сванбергит, вудхаузеит (без да има крайни членове) и смесени фази сванбергит-вудхаузеит (табл. 2; фиг. 4). Преобладават смесените фази, като често съотношението Ca:Sr е близко до

единица. Те съдържат и повишени количества калий и натрий, често и барий. Съотношението P:S < 1 за повечето състави.

В алунитовата зона на връх Петелово са установени и два редки минерала от алунитовата група – хюангит, калциев аналог на алунита и минамиит, богат на калций натроалунит (Hikov, 2004b). Хюангитът е установен в асоциация с кварц, каолинит и с ядра от смесени фази сванбергит-вудхаузеит (фиг. 3с). Кристалите му достигат до 50 µm, а ядрата от APS – до 30 µm. Образува се при локално насищане на хидротермалния флуид с калций, докато в съседство, където активността на натрия и калия е по-висока, се образува алунит.

Минерални фази с химичен състав, съответстващ на минерала минамиит са установени сред баритови агрегати в алунитовата зона от връх Петелово. Това са много дребни, често зонални, кристали с размери до 10 μ m (фиг. 3d). В състава им присъства повишено количество барий. Предполага се едновременно образуване с барита, или по-късно формиране, след частично разтваряне на барита, при повишена концентрация на Ca²⁺ във флуида.

Друг минерал от алунитовата супергрупа е ярозитът. Той е със супергенен произход и може да се наблюдава и извън зоните с интензивна аргилизация. Химизмът му (табл. 2) се отличава с рязко преобладаване на калия над натрия и отсъствие на примеси от фосфор, калций, стронций и барий.

Геохимия на редките елементи

При интензивните хидротермални изменения на скалите се осъществяват съществени промени в химичния им състав (табл. 3). Сегашното изследване потвърди изводите на Радонова (1969) за поведението на петрогенните компоненти при промяната на скалите в Петелово, а именно: относително инертно поведение на SiO_2 и Al_2O_3 и изнасяне на повечето компоненти при серицитизацията и особено при интензивната аргилизация. Калият се натрупва в серицитизираните скали, а заедно с натрия, и в алунитовия тип интензивно аргилизирани скали, но в по-малка степен (фиг. 5а).

Стронций

От изследваните редки елементи найхарактерно е разпределението на стронция (фиг. 5b). Съдържанието му намалява в пропилитизираните и в серицитизираните скали в сравнение с неизменените вулкански и субвулкански скали. Това е свързано с промяната на плагиоклаза, който е основния минерал носител на стронций. В интензивно аргилизираните скали концентрацията на елемента рязко нараства. Съдържанието му е постоянно над 1000 ррт, като в някои проби достига до 5000 ppm. Най-високи стойности се отбелязват в алунитовия тип интензивно аргилизирани скали. В монокварцовите скали стронцият намалява значително, без да се извлича напълно като повечето от останалите елементи.

Наблюдаваното разпределение на стронция в хидротермално изменените скали от Петелово е идентично с описаното за находище Асарел и рудопроявленията Песовец и Клисура (Хиков, 1992, 2001; Hikov, 2002), където елементът се извлича от скалите при пропилитизацията, умерената аргилизация и серицитизацията, и се натрупва в скалите при интензивната аргилизация. Геохимичните данни показват, че става въпрос за мобилизация и преразпределение на стронция по време на хидротермалните изменения. Обемът на зоните с извлечен стронций е минимум 10 пъти по-голям от обема на обогатените зони, тъй като само площта им е около 10 пъти по-голяма, а в дълбочина зоните с интензивна аргилизация изклиняват. По приблизителни оценки, зоните с интензивна аргилизация акумулират около 1/3 от освободеното от външните зони количество стронций.

Изследванията в Петелово дават отговор на въпроса за формата на присъствие на стронция в интензивно аргилизираните скали. Преобладаващата форма на присъствие е собствения минерал сванбергит, смесени фази сванбергит-вудхаузеит и вудхаузеит. Това са основните минерали носители на стронций в интензивно аргилизираните скали. Те присъстват както в алунитовите изменени скали, така и в тези. които не съдържат алунит. Съдържанието на стронций в сванбергитите от Петелово е от 12 до 14%, в смесените фази е от 5,5 до 9%, а във вудхаузеитите е от 2,7 до 5,2%. Образуването на алуминиеви фосфатно-сулфатните фази е обяснено от Stoffregen and Alpers (1987) като резултат от разрушаването апатита. Последният присъства във вулканските скали и се наблюдава в пропилитизираните и частично в серицитизираните скали. Апатитът отсъства от

Table 3. C	hemical co	mpositio	n of hydri	othermall	y altered	rocks froi	n the Pet	elpvo dep	osit							
Samples	510	531	472	519	528	516	517	470	518	551	515	549	550	525	527	549^{a}
Rocks	1	7	3	3	3	4	4	5	5	5	9	9	9	7	7	8
$SiO_2, \%$	52,58	51,11	67,01	66,48	67,26	67,04	76,56	77,71	85,00	47,58	64,91	23,30	73,74	88,51	79,84	81,67
TiO_2	0,99	0.85	0,83	1,19	0,78	0,98	0,79	0,79	0,80	0,85	0,36	1,69	0,43	0,56	0,84	0,42
Al_2O_3	17,18	17,50	18,31	17,70	13,48	20,85	8,66	12,92	7,95	21,90	15,90	35,28	9,97	2,01	4,18	0,79
Fe_2O_3	8,95	8,44	3,96	2,98	12,07	2,69	5,43	3,08	0,42	15,07	0,16	0,82	0,81	5,01	11,41	13,87
MnO	0,13	0,14		0,01	•	•	•		•	'	•	'	'	'	•	'
MgO	5,05	4,80	0,89	2,17	0,16	0,85	0,44	0,92	0,89	0,52	0,92	1,06	1,48	0,55	0,24	0,65
CaO	5,94	3,85	0,26	0,22	0,17	0,29	0,19	0,20	0,25	0,20	0,17	0,33	1,01	0,15	0,17	0,27
Na_2O	3,50	2,95	1,72	2,64	0,66	0,04	0,07	0,09	0,06	0,36	1,30	1,58	0,89	0,05	0,01	
K_2O	1,66	4,02	2,82	2,70	2,01	0,03	0,08	0,07	0,08	0,01	1,04	3,37	0,18	0,16	0,01	0,02
P_2O_5	0,25	0,29	0,01	0,13	0,13	0,12	0,29	0,25	0,26	•	0,17	0,53	0,35	0,01	0,16	0,22
LOI	3,79	4,79	4,14	3,65	2,62	6,47	6,94	3,52	4,30	13,40	16,53	30,25	10,81	2,47	2,66	1,66
Total	100,02	98,74	99,95	99,87	99,34	99,36	99,45	99,55	100,01	99,89	101,46	98,21	99,67	99,48	99,52	99,57
Zr, ppm	113	147	170	160	138	109	171	128	107	166	165	387	163	93	154	77
Y	27	18	20	11	18	1	6	9	-	5	6	ı	'	6	11	8
Sr	521	331	LL	166	291	1632	2086	2709	2190	1219	1118	4962	2283	378	828	47
Rb	50	66	82	108	17	4	ŝ	ŝ	5	·	9	'	'	7	5	З
Mn	638	1205	99	91	47	34	48	43	38	46	39	30	53	23	29	40
Cr	27	4	7	26	36	18	23	19	28	40	29	41	22	17	26	4
^	140	126	103	119	86	105	118	69	89	142	102	339	57	65	82	42
Ti	4195	5413	5466	8718	4475	5469	5866	5930	5217	4839	6129	9241	1917	3551	5787	1868
Ba	170	529	539	385	445	241	996	562	817	279	394	1449	159	29537	3587	87
Cu	143	14	47	24	47	9	14	42	25	759	5	13	11	59	202	128
Zn	150	98	22	15	4	7	63	5	7	62	4	4	15	ε	ε	27
Pb	6	13	49	29	173	13	7	47	5	73	18	41	60	24	9	16
Ņ	14	ŝ	$\overline{\vee}$	4	$\overline{\vee}$	-	2	$\overline{\vee}$	$\overline{\vee}$	$\overline{\vee}$						
Co	26	19	ς	1	$\overline{\vee}$	7	7	ŝ	$\overline{\vee}$	11	0	1	7	$\overline{\vee}$	$\overline{\vee}$	1
Ga	28	31	24	28	37	9	12	16	16	25	6	16	14	17	25	18
Li	5	9	7	ę	-	15	8	-	7	$\overline{\vee}$	-	$\overline{\vee}$	$\overline{\vee}$	$\overline{\vee}$	-	$\overline{\vee}$
Ag	0,2	0,5	0,8	0,4	2,3	0,6	0,3	0,8	0,5	0,5	0,1	0,8	0,5	6,3	0,3	1,9
Au	0,022	0,023	0,057	<0,001	0,230	<0,001	<0,001	0,201	<0,001		<0,001			0,631	0,137	
Rb/Sr	0,10	0,30	1,06	0,65	0,06	0,002	0,001	0,001	0,002	0,000	0,005	0,000	0,000	0,018	0,006	0,06
Скали: 1 -	слабо изм	енен дис	ритов по	рфирит; 2	иподп –	литизиран	и; 3 – се	рицитизи	рани; 4 –	- каолини	т-дикитов	и; 5 – ш	лигифоди	ови; 6 – а	алунитови	; 7 - c
MHOFOKPATE	ю проявена	интензи	зна аргили	13ация; 8 –	- моноквар	иови	-:L1 V					ſ	4	-	·	0
KOCKS: I -	weekly alle	nitioin bei	e porpnyrn	ie; 2 – prol	pynnc; 2 -	- sencinc;	4 – Kaoiii	nice-anckne	c, o – pyrc	pnyme;	o – alunite	1 – mui	ustage auv	/anceu arg	IIIIC AILEFAI	1011; 8 -
monoquartz																

Таблица 3. Химичен състав на хидротермално променени скали от находище Петелово Table 3. Chomical composition of hydrothormally alread vode from the Detalmic denset



Фиг. 5. Разпределение на елементите в хидротермално изменените скали по зони: 1 – неизменени скали; 2 – пропилитизирани; 3 – серицитизирани; 4-8 – интензивно аргилизирани: 4 – каолинитдикитови; 5 – пирофилитови; 6 – алунитови; 7 – скали с многократно проявена интензивна аргилизация; 8 – монокварцови скали

Fig. 5. Distribution of some elements in the zones of hydrothermal alteration: 1 – unaltered rocks; 2 – propylitic; 3 – sericitic; 4-8 – advanced argillic: 4 – kaolinite-dickite; 5 – pyrophyllite; 6 – alunite; 7 – multistage advanced argillic alteration; 8 – monoquartz

интензивно аргилизираните разновидности. Същевременно стронцият се извлича от външните по-слабо изменени зони и се натрупва във вътрешните зони на интензивна аргилизация. Там стронцият и фосфорът, заедно с малки количества калций, в условия на излишък на SO₄²⁻, образуват минералите сванбергит, вудхаузеит и смесени алуминиеви фосфатно-сулфатни фази. Разпределението на фосфора в изменените скали от Петелово донякъде наподобява това на стронция, без да е очертана ясно изразена тенденция на натрупване в интензивно аргилизираните скали. Найвисоките съдържания, също както и на стронция, са в алунитовите скали.

Друга форма на присъствие на елемента е като примес в алунита, където

количеството му е до 0,5%. По-рядко се отбелязват съдържания от 1 до 2%. Установени са случаи и на смесени фази между алунит и сванбергит-вудхаузеит, при които стронцият може да достигне до 5%. Участието на стронция като примес в алунита може да преобладава в случаите, когато количеството на алунита е много високо. В съседното рудопроявление Песовец са характерни участъци богати на алунит, съдържащ примеси на стронций, в които не са установени алуминиеви фосфатно-сулфатни фази.

Третата форма на присъствие на стронция в интензивно аргилизираните скали е най-рядко срещана и поражда дискусия доколко е свързана с интензивната аргилизация или с друг процес. Стронций се установява като примес в барита от връх Петелово. Количеството му в изследваните проби от барит е около 2,5%. Сред барита присъстват още алунит и алуминиеви фосфатно-сулфатни фази, а общото съдържание на стронций често е по-ниско от това в типичните интензивно аргилизирани скали. Макар че се предполага привнос на барий от дълбочина, няма достатъчно данни да се твърди същото и за стронция. Възможно е при образуването си баритът да акумулира част от стронция в изменените скали. За част от барита се допуска, че е продукт на интензивната аргилизация.

Рубидий

Разпределението на рубидия в изменените скали е обратно на това на стронция (фиг. 5b). Той се натрупва в пропилитизираните и серицитизираните скали, подобно на калия, с който имат сходно геохимично поведение в магматичните процеси. При интензивната аргилизация елементът се извлича, а съдържанията му обикновено са под чувствителността на аналитичните методи. Дори в алунитовия тип изменени скали, където се натрупва калий, рубидият отсъства. Това потвърждава констатацията за нарушаване на геохимичната връзка между двата елемента при интензивната аргилизация (Хиков, 2001). Отношението Rb/Sr демонстрира добре различното поведение на двата елемента (табл. 3). От 0,10 в свежите скали, то нараства до 0,30 в пропилитизираните и 0,47 в серицитизираните. В интензивно аргилизираните скали рязко намалява, като се колебае между 0,002 и 0,008 в отделните зони.

Барий

Разпределението на бария (фиг. 5с) показва относително слаба миграция по време на хидротермалните изменения на скалите в Петелово. Средните съдържания на елемента са постоянни в отделните зони, като намаляват само в най-силно променената монокварцова зона. Същевременно става промяна във формата на присъствие на елемента. В интрузивните и вулканските скали барият се среща като примес главно в калиевия фелдшпат и биотита (Иванов, Арнаудова, 1980; Караджов, Караджова, 1998). При интензивната аргилизация тези минерали се разтварят, а освободеният барий образува барит. Освен това барий се установява и като примес в алунита, хюангита и APS минералите. Количеството му обикновено е до 1%, но може да достигне и до 3% (табл. 2).

От друга страна, както беше отбелязано по-горе, на връх Петелово са установени участъци с многократно проявена хидротермална активност, съпроводена с баритова минерализация. Съдържанието на барий в тези участъци рязко нараства, достигайки до 3-4%. Най-правдоподобното обяснение на разпределението на бария е, че на фона на слабата му миграция при хидротермалните изменения на скалите, включително и при интензивната аргилизация, има привнос на барий от подълбочинен източник, което вероятно е в пряка връзка с рудния процес. В подкрепа на това предположение е и сходното разпределение на среброто (фиг. 5d), което има най-високи концентрации в зоните с баритова минерализация. Там се установяват и повишени съдържания на мед (фиг. 5с).

Разпределението на медта е сложно поради влиянието и налагането на различни по характер процеси – хидротермални изменения, медно (верояно бедно) орудяване и супергенни изменения на повърхността.

Други редки елементи

Характерно инертно поведение имат елементите титан, цирконий, ванадий, хром и галий. Слабо натрупване се отбелязва за циркония и ванадия в алунитовия тип изменени скали (фиг. 5e) и за титана в пирофилитовия тип.

Силно подвижни при разглежданите условия са редките елементи манган, итрий, цинк, никел и кобалт, които се изнасят от скалите при серицитизацията и особено при интензивната аргилизация (фиг. 5f).

Литият се натрупва слабо в дикиткаолинитовия тип изменени скали (фиг. 5d). Това явление е характерно и за други находища (Радонова, Караджова, 1974; Хиков, 2001; Hikov, 2002), където е и посилно изразено.

Повишени съдържания на злато са установени в проби от всички типове променени скали. Данните не са достатъчни да се направят категорични изводи за неговото разпределение и поведение. Може да се отбележи, обаче, че повишените съдържания са в проби от връх Петелово, докато на връх Борова могила злато не се установява. Най-високо е съдържанието му в проба с наложена баритова минерализация (0,631 ррт), а така също и в проби от скали наподобяващи желязна шапка (3,88 ррт).

Обсъждане

Установеното натрупване на стронций в зоните на интензивна аргилизация в Петелово и в други изследвани обекти от Средногорието и Родопите (Асарел, Песовец, Клисура, Спахиево), вероятно е широко разпространено явление (Hikov, 2004а). Редица преки и косвени факти потвърждават това предположение. Кашкай (1970) привежда много данни за съдържания на стронций в алунит от редица находища. Schwartz (1981) описва привнасяне на елемента в интензивно аргилизитовата зона на меднопорфирното находище La Granja (Перу). Arribas et al. (1995) отбелязват високи концентрации на стронций в интензивно аргилизитовата зона на епитермалното златно находище Rodalquilar (Испания), като го свързват с образуването на сванбергит. Данни за повишени съдържания на стронций се откриват и при други автори (McEwan, Rice, 1991; Pirajno, 1995; Terakado, Fujitani, 1998; Huston, Kamprad, 2000; Karakaya, Karakaya, 2001). В редица публикации се описват APS минерали, включително сванбергит и смесени фази сванбергит-вудхаузеит, в зоните на интензивна аргилизация, свързани с високосулфидни епитермални и меднопорфирни находища, както в България (Velinov et al., 1991; Кипоv, 1999; Кунов и др., 2000; Georgieva et al., 2002), така и по света (Stoffregen, Alpers, 1987; Muntean et al., 1990; Li et al., 1992; Hedenquist et al., 1994; Hedenquist et al., 1998; Dill, 2001; Watanabe, Hedenquist, 2001; Bajnoczi et al., 2003).

Получените данни и посочените факти от литературата дадоха основание да се предложи хипотезата, че "натрупването на стронций е характерен белег на процеса на интензивна аргилизация по вулкански скали" (Hikov, 2002). Високи съдържания на елемента следва да се очакват навсякъде, където е проявен този процес, защото именно той довежда до преразпределението и натрупването му. Това може да бъде допълнителен критерий за отделяне на площи, засегнати от интензивна аргилизация. От друга страна основните минерали носители на стронций в интензивно аргилизираните скали – сванбергит и сванбергит-вудхаузеитов твърд разтвор (т.нар. APS минерали), също се явяват характерен елемент от интензивната аргилизация и следва да се очакват навсякъде, където тя е проявена.

Отношението Rb/Sr често се използва за различни генетични интерпретации, включително и като търсещ признак. Arribas

et al. (1995) отбелязват подобно разпределение на Rb/Sr отношение в изменените скали от златното находище Rodalquilar (Испания). То има високи стойности в умерено аргилизираните и серицитизираните скали и аномално ниски в интензивно аргилизираните скали, включително и в силифицираните тела и в халцедоновите руди. Авторите считат, че отношението Rb/Sr има най-добър потенциал за търсене на рудни тела в това находище. От друга страна Olade and Fletcher (1975) и Armbrust et al. (1977) разглеждат въпроса за отношението Rb/Sr в зоните на изменение около меднопорфирни находища в Канада и Чили, където не е проявена интензивна аргилизация. Те установяват най-високи стойности в серицитизираните скали и предлагат те да се използват като критерий за търсене на нови рудни минерализации.

Изложеното дотук дава отнование да се предложи използването на отношението Rb/Sr като търсещ признак. Аномално ниските стойности на отношението са характерни за зони на интензивна аргилизация и перспективни за високосулфидни епитермални златни находища. Високите стойности на отношението са характерни за серицитизирани скали и могат да бъдат перспективни при търсенето на медно-порфирни или нискосулфидни епитермални находища на злато и полиметали. При използването на отношението Rb/Sr като геохимичен белег, трябва да се отчитат всички възможни геолого-петроложки, структурни и геофизични данни, с които се разполага.

Както вече беше отбелязано, на връх Петелово са установени случаи на многократно проявена хидротермална активност, включително и многократно проявена интезивна аргилизация. Много вероятно е, да е имало хидротермално-взривен характер на новите импулси, довели до раздробяване и брекчиране на вече образувани интензивно аргилизирани скали. Тези наложени хидротермални изменения са придружени от баритова минерализация. Една част от баритовата минерализация е образувана при интензивната аргилизация, но поголямата и част вероятно е свързана с рудна минерализация. До известна степен обстановката напомня описаната от Stoffregen (1987) в епитермалното високо-сулфидно златно находище Summitville (Колорадо) "приповърхностна асоциация от барит + гьотит + ярозит, наложена върху порьозните силицити, която е много богата на злато (1 унция/тон), но съдържа малка част от златото в находището". Aoki et al. (1993) установяват кисело пирофилит-серицитово изменение, с жилен и околожилен характер, асоцииращо с късни златни жили. Тези примери показват, че многократните и наложените хидротермални прояви могат да бъдат ценен източник на рудна минерализация и следва да се извършат целенасочени изследвания в тази посока.

Заключение

В района на златнопорфирното находище Петелово е проявена мощна хидротермална активност, довела до образуването на пропилитизирани, серицитизирани и интензивно аргилизирани скали. В зоните с интензивна аргилизация се среща голямо разнообразие от алуминиеви сулфатни и фосфатно-сулфатни минерали. Тези минерали са продукт на интензивната аргилизация и са главните носители на стронций, който се концентрира в тези зони. По своите геохимични, минераложки и петроложки особености, зоните на интензивна аргилизация определят една епитермална система от кисело-сулфатен тип, перспективна за образуване на високосулфиден тип епитермални златни минерализации.

Благодарности. Изследването е осъществено благодарение подкрепата на Национален фонд "Научни изследвания", проекти НЗ-809 и НЗ-1405.

Литература

- Богданов, Б. 1987. *Медните находища в* България. С., Техника, 388 с.
- 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., Б. Омельяненко. 1978. Классификация метасоматитов. В: Метасоматизм и рудообразование. М., Наука, 9-28.
- Иванов, И., Р. Арнаудова, 1980. Геохимия на бария, стронция и рубидия в южнобългарските гранитоиди. *Геохим., минерал. и nempoл.*, **13**, 3-18.
- 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.
- Караджов, М., И. Караджова. 1998. Коефициенти на разпределение минерал/основна маса за елементи-следи в Боровишките вулкански скали. *Геохим., минерал. и петрол.*, **33**, 91-98.
- Кашкай, М. 1970. Алуниты, их генезис и использование. М., Недра, 1, 400 с.
- Кунов, А., В. Стаматова, Р. Атанасова, В. Христова, Х. Станчев, 2000. Нови данни за околорудните изменения и рудните минерализации в рудопроявление Клисура, Софийско. Сп. Бълг. геол. д-во, **61**, 143-150.
- 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.
- Пейчева, И., А. фон Квадт, Б. Каменов, Р. Недялков, С. Стойков, Ж. Иванов, К. Кузманов. 2005. Магмени източници и прецизни датировки на медно-златни находища в Централното Средногорие. В: Юбилеен сборник 10 год. ЦЛКМ към БАН. С., Акад. изд. "Марин Дринов", 97-101.
- Попов, П., С. Страшимиров, К. Попов, Р. Петрунов, М. Каназирски, Д. Цонев. 2003. Главни особености в геологията и металогенията на Панагюрския руден район. *Год. МГУ*, **46**, 1, 155-161.
- Радонова, Т. 1969. Зональность пропилитов и вторичных кварцитов Красен-Петеловской зоны Панагюрского района. *Геол. рудн. местор.*, **11**, 2, 53-63.

- 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.
- Фръгова, В., К. Ангелков, Р. Богданова. 1987. Находище на златосъдържащи вторични кварцити – Петелово, Панагюрски руден район. Год. Комитет по геология, 27, 67-77.
- 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.
- Хиков, А. 2001. Метасоматична зоналност и геохимия на редки елементи в хидротермално променените къснокредни вулканити в района на вр. Песовец, Панагюрско. *Геохим., минерал. и петрол.*, **38**, 101-111.
- Цветков, К., Р. Кинтишева, С. Иванова, М. Стойкова, Н. Пеева. 1985. Минералотехнологична характеристика на златосъдържащи кварцити от находище Петелово. В: Лабораторни изследвания на минерални суровини. С., Техника, 107-111.
- Чипчакова, С., Д. Стефанов. 1974. Генетични типове аргилизити при вр. Голямо Петелово и медно-пиритното находище Елшица-запад в Панагюрския руден район. В: *Минерогенезис.* С., Изд. БАН, 437-455.
- Aoki, M., E. Comsti, F. Lazo, Y. Matsuhisa. 1993. Advanced argillic alteration and geochemistry of alunite in an evolving hydrothermal system at Baguio, northern Luzon, Philippines. *Resource Geology*, **43**, 155-164.
- Armbrust, G., J. Oarzun, J. Arias. 1977. Rubidium as a guide to ore in Chilean porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, 72, 1086-1100.
- Arribas, A., C. Cunningham, J. Rytuba, R. Rye, W. Kelly, M. Podwysocki, E. McKee, R. Tosdal. 1995. Geology, geochronology, fluid inclusion, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Econ. Geol.*, **90**, 795-822.
- Bajnoczi, B., G. Nagy, E. Seres-Hartai. 2003. Woodhouseite in the advanced argillic alteration zones of some high-sulphidation epithermal deposits from the Carpatho-Panonian region. In: D.G. Eliopoulos et al. (Eds.), *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Rotterdam, Millpress, 437-440.

- Boyanov, I., I. Zagorchev, A. Goranov. 2003. Palaeogene sediments (Mechit Formation) near Panagyurishte and Strelcha (Sredna Gora Mts.). *Geol. Balcanica*, 33, 3-4, 15-22.
- Dill, H. 2001. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: A review. *Earth-Science Reviews*, **53**, 35-93.
- Georgieva, S., N. Velinova, R. Petrunov, R. Moritz, I. Chambefort. 2002. Aluminium phosphatesulphate minerals in the Chelopech Cu-Au deposit: Spatial development, chemistry and genetic significance. *Geochem. Mineral. Petrol.*, 39, 39-51.
- 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.
- Hedenquist, G., Y. Matsuhisa, E. Izawa, N. White, W. Giggenbach, M. Aoki. 1994. Geology, geochemistry, and origin of high sulphidation Cu-Au mineralization in the Nansatsu District, Japan. *Econ. Geol.*, **89**, 1-30.
- Hedenquist, G., A. Arribas, T. Reynolds. 1998. Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ. Geol.*, 93, 373-404.
- Hikov, A. 2002. Geochemistry of hydrothermally altered rocks in Klisoura occurrence, Sofia district. *Geol. Balcanica*, **32**, 2-4, 89-92.
- Hikov, A. 2004a. Geochemistry of strontium during advanced argillic alteration associated with some epithermal and porphyry copper deposits in Bulgaria. In: A. Chatzipetros, S. Pavlides, (Eds.), Proc. 5th Intern. Symp. of Eastern Mediterra-nean Geology. 14-20 April 2004, Thessaloniki, Greece, **3**, 1402-1405.
- Hikov, A. 2004b. Huangite and minamite from Petelovo deposit, Central Srednogorie. C. R. Acad. bulg. Sci., 57, 11, 59-64.
- Hikov, A. 2004c. Aluminium phosphate-sulphate minerals in advanced argillic alteration zones in Petelovo and Pesovets deposits, Central Srednogorie. C. R. Acad. bulg. Sci., 57, 12, 61-68.
- Huston, D., J. Kamprad. 2000. The Western Tharsis deposit. A 'high sulphidation' Cu-Au deposit in the Mt Lyell field, of possible Ordovician age. *AGSO Research Newsletter*, **32**, 5, 2-6.
- Ignatovski, P., I. Bayraktarov. 1996. Panagyurishte ore district. In: *Plate Tectonic Aspects of the Alpine Metallogeny in Carpatho-Balkan Region*. Proc. Ann. Meeting, Sofia UNESCO-IGCP Project 356, 1, 155-157.

- Jambor, J. 1999. Nomenclature of the alunite supergroup. *Canad. Mineral.*, 37, 1323-1341.
- Karakaya, N., M. Karakaya. 2001. Mineralogic and geochemical properties of hydrothermal alteration tipes of Saplica (Sebinkarahisar, Giresun) volcanites. *Geol. Bull. of Turkey*, 44, 2, 75-89.
- Kunov, A. 1999. Convergence of minerals with alunite-type structure (phosphates, phosphates-sulphates and sulphates), some cases from Bulgaria. *Geol. Balcanica*, **29**, 3-4, 71-79.
- Lerouge, C., L. Bailly, C. Flehoc, R. Petrunov, A. Kunov, S. Georgieva, I. Velinov, A. Hikov. 2003. Preliminary results of a mineralogical and stable isotope study of alunite in Bulgaria – Constraints on the origin. In: D.G. Eliopoulos et al. (Eds.), *Mineral Exploration and Sustainable Development*. Rotterdam, Millpress, 437-440.
- Li, G., D. Peacor, E. Essene, D. Brosnahan, R. Beane. 1992. Walthierite, Ba_{0,5}□_{0,5}Al₃(SO₄)₂ (OH)₆, and huangite, Ca_{0,5}□_{0,5}Al₃(SO₄)₂(OH)₆, two new minerals of the alunite group from the Coquimbo region, Chile. *Amer. Mineral.*, 77, 1275-1284.
- McEwan, C., C. Rice. 1991. Trace-element geochemistry and alteration facies associated with epithermal gold-silver mineralization in an evolving volcanic centre, Rosita Hills, Colorado, USA. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth Sci.)*, **100**, B19-B27.
- Meyer, C., J.J. Hemley. 1967. Wall rock alteration. In: H.L. Barnes (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York, Holt, Rinehart and Winston, 166-235.
- Muntean, J., S. Kesler, N. Russell, J. Polanco. 1990. Evolution of the Monte Negro acid sulfate Au-Ag deposit, Pueblo Viejo, Dominican Republic: Important factors in grade development. *Econ. Geol.*, 85, 1738-1758.
- Olade, M., W. Fletcher. 1975. Primary dispersion of rubidium and strontium around porphyry copper deposits, Highland Valley, British Columbia. *Econ. Geol.*, **70**, 15-21.
- Pirajno, F. 1995. Volcanic-hosted epithermal systems in northwest Turkey. South African Jour. Geology, 98, 1, 13-24.
- 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. 1987. Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado. *Econ. Geol.*, 82, 1575-1591.
- 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.
- Terakado, Y., T. Fujitani. 1998. Behavior of the rare earth elements and other trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 1903-1917.
- Tsonev, D., K. Popov, M. Kanazirski. 2000. Krasen-Petelovo ore field. 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, 26-31.

- 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.
- Watanabe, Y., J. Hedenquist. 2001. Mineralogic and stable isotope zonation at the surface over the El Salvador porphyry copper deposit, Chile. *Econ. Geol.*, 96, 1775-1797.
- 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 30. 06. 2005 г. Accepted June 30, 2005