



## Geochemical features of advanced argillic alteration zones from Spahievo ore field, Eastern Rhodopes

### Геохимични особености на зоните на интензивна аргилизация в Спахиевското рудно поле, Източни Родопи

*Atanas Hikov*  
*Атанас Хиков*

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

**Key words:** geochemistry, trace elements, alunite, APS minerals, advanced argillic alteration, Eastern Rhodopes.

#### Геоложка обстановка и метасоматична зоналност

Спахиевското рудно поле се разполага в СИ периферия на Боровишкия вулкански район (Иванов, 1960; Narkovska et al., 1989), част от Източнородопската палеогенска вулканска област. В геоложкия строеж участват продуктите на I и II среднокисел вулканизъм (лавови тела и лавокластични скали с латитов, латитоандезитов и шошонитов състав), II кисел вулканизъм (риолити, туфи и перлити), Сърнишката монцонитова интрузия и дайки с разнообразен състав (Иванов, 1960; Кунов, 1991).

Отделени са следните типове променени скали (Радонова, 1973; Кунов, 1991): пропилитизирани, аргилизирани и серицитизирани скали и вторични кварцити (интензивни аргилзити) – серицит-диаспор-пирофилитови, каолинит-дикитови, алунитови, диаспорови и монокварцови. В участъците Сърница–Спахиево и Брястово зоналността е пълна, а в Буково, Сусам, Светлина и Габрово – частична.

Пропилитизираните скали са развити на големи площи и оформят външни зони, а аргилизираните и по-широко представените серицитизирани скали – преходни зони към интензивно аргилизираните скали. Серицит-диаспор-пирофилитовите скали са редки и са установени в дълбочина. Каолинит-дикитови скали се наблюдават като тесни преходни зони към алунитовите кварцити. Съставът им е кварц, дикит, каолинит, рутил и пирит. Алунитовите скали са широко разпространени във всички участъци. Изградени са от алунит (до 70%) и кварц, по-рядко каолинит, дикит, диаспор, рутил, пирит, а в участъците Сусам и Светлина и опал. Диаспоровите кварцити (кварц и диаспор ± дикит, рутил, алунит) оформят няколко самостоя-

телни зони. Монокварцити се срещат в централните части на участъците.

#### Геохимия

Потвърждават се изводите на Кунов (1994) за поведението на петрогенните компоненти. SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> са относително инертни. MgO и CaO се привнасят в пропилитизираните и се изнасят от интензивно аргилизираните скали. Na<sub>2</sub>O постепенно се извлича, но има слаб привнос в алунитовата зона. K<sub>2</sub>O се натрупва в серицитизираните и в алунитовите скали, но отсъства от другите вторични кварцити.

Съдържанието на Sr в пропилитизираните и аргилизираните скали се променя слабо, докато в серицитизираните то намалява. В интензивно аргилизираните скали количеството на Sr рязко нараства, като най-високи стойности има в каолинит-дикитовия и в алунитовия тип. Потвърждават се изводите на Радонова и Караджова (1972) за извличане на Rb от интензивно аргилизираните скали. В пропилитизираните и аргилизираните скали отношението Rb/Sr е близко до това в непроменените скали – 0,44, в серицитизираните нараства до 1,52, а в интензивно аргилизираните рязко намалява до 0,01–0,02. Разпределението на Zr, V, Ba и Ti е относително постоянно в отделните зони, т.е. те имат инертно поведение. Mn, Cr, Ni и Co се запазват в пропилитизираните скали, но се извличат напълно от другите изменени скали. За Li е характерен привнос в дикит-каолинитовите скали.

Разпределението на Cu, Zn и Pb отразява налагане на различни процеси – извличане на елементите при интензивната аргилизация и привнос на Pb и Zn в серицитизираните скали, в които е локализирано сулфидното орудяване (Радонова, 1973). Данни за Au от алунитови скали показват посто-

ялни стойности от 0,05 ppm, като са възможни и високи концентрации в подходящи участъци.

Разпределението на REE в алунивите скали показва силно обедняване на тежки REE и по-слабо на средни REE. Леките REE са относително инертни (понякога има слаб привнос), което се дължи на включването им в алунит и APS минерали. Тази тенденция се съгласува напълно с поведението на REE в зоните на интензивна аргилизация в Средногорието (Хиков, 2013).

Алуният и APS минералите контролират концентрацията на редица химични елементи в зоните на интензивна аргилизация (Хиков, 2013). По състав алуният е калиев, което отразява състава на изходните латити (Радонова, 1973). Новите данни показват, че в алуните K е от 0,68 до 0,92 *apfu*, като K/Na е от 3,7 до 18,4. Примесите в позиция D са: Ca до 0,17 *apfu*, Sr до 0,08 *apfu*, Ba до 0,05 *apfu*, леките REE (Ce, La, Nd) до 0,01–0,02 *apfu*, като общо примесите на 2- и 3-валентни катиони достигат 0,20 *apfu*, а P – до 0,16 *apfu*. Срещат се и F (до 0,98%) и Cl (до 0,06%).

Получените резултати за APS минерали показват големи вариации в състава им. Някои от тях са твърди разтвори между алунит и APS минерали, в които преобладава K, следван от Ca, Ba или Sr, а P е ~0,5 *apfu*. Други фази са със смесени APS състави, в които обикновено преобладава Ca, следван от Sr или Ba, а в една проба преобладава Sr (Sr>K>Ca>Ba>Na). Два състава отговарят на минерала вудхаузеит (Ca >50% в позиция D). В някои проби има значително съдържание на Sr (до 0,32 *apfu*, съответно до 7,15% SrO) и Ba (до 0,25 *apfu*, съответно до 8,25% BaO), поради което не се изключва съществуване на стронциеви и/или бариеви крайни членове.

Резултатите от 2 проби от алуниви скали от Буково и Сърница за стабилни изотопи на S, O и H са:  $\delta^{34}\text{S}$  (17‰ и 17,7‰);  $\delta^{18}\text{O}$  (11,8‰ и 10,4‰);  $\delta\text{D}$  (-38‰ и -24‰). Стойностите на  $\delta^{34}\text{S}$  определят алуните като магмено-хидротермални. Изотопите на O и H показват съществено разреждане на магмените флуиди с грунтови води (60–70%). При вероятна температура на образуване на алунита от 200 °C е изчисленото отношение  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4 \leq 1$  за хидротермалния флуид (Lerouge et al., 2006).

### Обсъждане и заключение

Разпределението на редките елементи в зоните на интензивна аргилизация в Спахиевското рудно

поле показва редица общи черти с променените зони от Средногорието (Хиков, 2013): а) концентриране на Sr в интензивно аргилизираните скали с образуване на APS минерали, а част от Sr се включва в състава на алунита; б) повишена мобилност и извличането на Rb, Mn, Ni, Co, тежки REE и др.; в) относително инертно поведение на Ti, Zr, V, Ba и леки REE.

Могат да се отбележат и някои различия, които се дължат на различния състав на изходните скали. Свежите вулкански скали от Боровишкия район се отличават с по-високи концентрации на  $\text{K}_2\text{O}$ , а също така на  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Rb, Ba и REE в сравнение с вулканитите от Средногорието. В различна степен тези по-високи концентрации се унаследяват и в изменените скали, което води до по-високи съдържания на алунит и серицит, калиев характер на алунита, разнообразие на фосфатни минерали, баритова минерализация и др. Това показва значението на първичния състав на скалите за геохимията на хидротермално-метасоматичните изменения.

### Литература

- Иванов, Р. 1960. Магматизмът в Източнородопското палеогенско понижение. Част I – геология. – *Тр. геол. Бълг., сер. геохим. и пол. изкоп.*, 1, 311–388.
- Кунов, А. 1991. Вторични кварцити от североизточната периферия на Боровишкия вулкански район. I. Геологопетрографска характеристика на хидротермално изменените зони. – *Геохим., минерал., петрол.*, 28, 46–72.
- Кунов, А. 1994. Вторични кварцити от североизточната периферия на Боровишкия вулкански район. II. Минералогия и зоналност. – *Геохим., минерал., петрол.*, 29, 17–36.
- Радонова, Т. 1973. Хидротермални изменения на скалите от Спахиевското рудно поле. – *Изв. Геол. инст., сер. геохим., минерал., петрогр.*, 22, 141–161.
- Радонова, Т., Б. Караджова. 1972. О распределении лития, рубидия и цезия в пропилитах и вторичных кварцитах Спахиевского рудного поля, Болгария. – В: *Доклады I Международ. Геохим. Конгр., т. III, кн. 1, Метаморфизм и метасоматоз*. Июль 1971, Москва, 344–354.
- Хиков, А. 2013. *Геохимия на зоните на интензивна аргилизация в находища от Средногорието и Родопите*. Автореферат дисерт. д-р. С., Геологически и-т при БАН, 62 с.
- Harkovska, A., Y. Yanev, P. Marchev. 1989. General features of the Paleogene orogenic magmatism in Bulgaria. – *Geologica Balc.*, 19, 1, 37–72.
- Lerouge, C., C. Flehoc, A. Kunov, A. Hikov, S. Georgieva, J.L. Lescuyer, R. Petrunov, N. Velinova. 2006. Constraints of stable isotopes on the origin of alunite from advanced-argillic alteration systems in Bulgaria. – *J. Geochem. Expl.*, 90, 166–182.