

## Минерални равновесия в системата $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-SO_3$ , моделиращи интензивната аргилизация на скалите. Фациална подялба на формацията вторични кварцити

*Милко Каназирски*

K a n a z i r s k i, M. 1994. Mineral equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - SO_3$  modelling the advanced argillization of rocks. Facies subdivision of the secondary quartzite formation. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, **29**, 73—96.

A physicochemical analysis of mineral parageneses, characteristic of the inner zones of advanced argillization, sericitization, greisenization and quartz-potash feldspathization, is made under the following conditions: mineral phases — alunite (Alu), andalusite (And), corundum (Cor), diaspore (Di), kaolinite (dickite) (Kl), potash feldspar (adularia) (Ksp), muscovite (Mu), pyrophyllite (Prl), quartz (Q), sericite (Ser); extensive parameters —  $m_{SiO_2}$  and  $m_{Al_2O_3}$ ; intensive parameters T, p; activities of  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $K^+$ . A phase equilibria diagram of the system is constructed in coordinates T vs.  $\lg a_{SO_4^{2-}}/a_{OH^-}^2$

With the increasing acidity of environment Ksp, characteristic of the potash metasomatism (quartz-feldspar metasomatites), decomposes and produces the mineral parageneses Q+Ser or Q+Mu — reaction 20, specific products of the sericitization (formation of quartz-sericite metasomatites) and greisenization (greisen formation), or the process leads to the formation of the Q+And paragenesis of advanced argillization of rocks (secondary quartzite formation) stable at higher temperatures.

The muscovite (sericite)-bearing parageneses are not stable at higher acidities and are replaced by the mineral parageneses of the advanced argillization alteration products — reactions, 2, 4, 12 and 15: Kl, Prl, Prl+And, Q+And.

The increasing activity of the sulphate anion ( $a_{SO_4^{2-}}$ ) produces alunite-bearing mineral parageneses which, in the medium- and low-temperature range, are characteristic of the acid-sulphate (kaolinite-alunite, high sulfidation) type of alteration in the epithermal deposits of gold, silver, copper, lead, zinc, etc, in igneous rocks,

The advanced rock argillization in the American classification based on the types of wallrock alteration corresponds to the formation of secondary quartzites in the classification of the Russian physicochemical petrological school. The present study proposes a scheme unifying these two generally accepted genetic classifications of metasomatites.

The prognostic paragenetic diagram of the mineral equilibria in the system studied permits to follow up the changes of the dimineral parageneses defining the facies in the inner zones of hydrothermally altered rocks belonging to the secondary quartzite formation. The graphical representation of the equilibrium relationships in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-SO_3$  is a basis for an exhaustive facies subdivision of this formation as a function

of temperature, of the activities of perfect mobile components, and of the acidity variations in the environment producing the facies of conjugated metasomatites.

The exceptional facies variety of metasomatites in the secondary quartzite formation is due to the large number of intensive parameters which determine the deposition of the facies-specific mineral parageneses in the secondary quartzite formation.

*Key words:* acid leaching, advanced argillization, acid-sulphate type of alteration, secondary quartzite formation, facies of the secondary quartzite formation

*Address:* Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia.

„Само строгите и определени физикохимични модели могат да бъдат теоретична и методична основа на познанието на метасоматичните процеси“  
(Жариков, 1969)

Изследването на минералните равновесия в системата  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-SO_3$  (Капазирски, Иванов, 1992a) е от важно значение за изучаването на физикохимичните условия на минералообразуването при киселинната метасоматоза на скалите. То третира въпроса и за кисело-сулфатния тип на изменения, един от двата основни типа на околорудните изменения на магмените скали в епитермалните находища на злато, сребро, мед, олово, цинк и др. и по-специално за високосерния тип златорудни находища (Науба et al., 1985; Хейлд et al., 1987; Уайт, Хеденквист, 1990; Рутуба et al., 1990; Хемлеу, Хънт, 1992).

Предлаганото изследване е основа за генетични интерпретации при някои главни типове околорудни изменения на скалите: интензивна аргилизация, серицитизация, калиева метасоматоза и окварцяване, грайзенизация (Меуег, Хемлеу, 1967), които съответствуват на формациите вторични кварцити, кварц-серицитови метасоматити, кварц-фелдшпатови метасоматити и грайзени (Жариков, Омелъяненко, 1978; Жариков, 1982).

Целта на настоящата работа е да се намерят обединяващи тезиси на тези генетични класификации на околорудните метасоматити по процеси и формации, с основен акцент върху интензивната аргилизация (формация вторични кварцити) и отношението ѝ със сродни процеси (формации), както и да се обогатят данните за минералните равновесия в изучаваната система. Резултатите от изследването са основа за рационалното планиране на експерименталните изследвания и термодинамичните разчети за определяне на стойностите на интензивните фактори на равновесието — температура, киселинност — основност, активност на напълно подвижните компоненти (Коржински, 1957) при преходите между отделните метасоматични формации.

Изследването на равновесните минерални асоциации — минералните парагенези (Коржински, 1955, 1957; Жариков, 1968, 1982; Жариков, Омелъяненко, 1978), е в основата и на фациалния анализ и на генетичната класификация по формации на околорудните метасоматити.

Дискутирайки въпроса за минералните асоциации и типовете околорудни изменения, Меуег, Хемлеу (1967) отбелязват, че с най-големи предимства се отличава класификацията на хидротермалните околорудни изменения, в основата на която са положени група минерали, образуващи се едновременно в условия, близки до термодинамичното равновесие. Авторите изтъкват като напълно възможно допускането, че наблюдаваните минерални

фази в хидротермално изменените скали отразяват процеса на приспособяване на скалите към новите условия, водещ към установяването на устойчиво равновесие. При отделянето на типовете хидротермални околорудни изменения — интензивна аргилизация, калиева метасоматоза, окварцяване и др., се имат предвид равновесните минерални асоциации. Изтъквайки сложността на проблема, авторите обръщат внимание на необходимостта от точното диагностиране на различните равновесни асоциации, като основа за класификацията и отделянето на основните типове хидротермални околорудни изменения. Ето защо изследването на минералните равновесия в системата  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-SO_3$  като един от методите на прецизно определяне на равновесните минерални асоциации е принос в изучаването на основните типове околорудни изменения — интензивната аргилизация, серицитизацията, окварцяването и калиевата метасоматоза и грайзенизацията, моделирани с тази система.

Съкращения и формули на минералите:

Adu — адулар,  $KAlSi_3O_8$ ; Alu — алуниит,  $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ ; And — андалузит,  $Al_2SiO_5$ ; Cor — корунд,  $Al_2O_3$ ; Di — диаспор,  $AlO(OH)$ ; Kl — каолинит (дикит),  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ; Ksp — калиев фелдшпат,  $KAlSi_3O_8$ ; Mu — мусковит,  $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ ; Prl — пиррофилит,  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ ; Q — кварц,  $SiO_2$ ; Ser — серицит, „серицитът“ включва илит и илит-сметитов смесенослоист минерал (Haub a et al., 1985),  $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ ; Il — илит, To — топаз.

Предшестващи изследвания на системата:

Основен принос в досегашните изследвания на системата  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-SO_3$  представлява диаграмата на Г а в р и к о в а (1968) на химичните потенциали на  $H_2SO_4$  и  $H_2O$  за формацията вторични кварцити. Анализът на минералните парагенези е проведен с минералите: Q, Ser, Alu, Prl, And, Di, Cor и Kl. Доколкото  $K_2O$  (заедно с  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ) е приет за виртуален инертен компонент, анализът не се отнася за най-вътрешните биминерални зони в метасоматичната колонка — зоните на най-интензивното изменение с характерни парагенези за различните формации (К о р ж и н с к и й, 1955, Ж а р и к о в, 1982). Окисната форма на изразяване на напълно подвижните компоненти не отразява особеностите на разтвора, който се намира в равновесие с твърдите фази, което затруднява експерименталната проверка на диаграмите.

При изучаването на физикохимичните условия, контролиращи образуването на зоналността при интензивната аргилизация, И в а н о в (1974) използва йонната форма на напълно подвижните компоненти ( $K^+$  и  $SO_4^{2-}$ ) и провежда изследвания на количествена основа с йонните равновесия в системата. Включени са седем минерала: Q, Ser, Prl, Kl, And, Alu и Ksp. Извън обсега на изследването са останали минералите Di и Cor.

Прогнозна топологична диаграма на състоянието на системата

В проведеното изследване се имат предвид и най-богатите на  $Al_2O_3$  минерали Cor и Di, неравновесни с Q. Те са характерни за високоалуминиевите парагенези, важни индикатори на температурните условия на минералообразуването (H e m l e y et al., 1980). При изучаването на системата са включени още Prl, Kl, Ser, Alu, And, както и Q и Ksp, Q като характерен за интензивната аргилизация, серицитизацията, калиевата метасоматоза и окварцяването и грайзенизацията, а Ksp като парагенетичен с Q във вътрешните зони на кварц-фердшпатовите метасоматити (Ж а р и к о в, 1982).

Във вътрешните зони на интензивната аргилизация, серцитизацията, грайзенизацията и кварц-фелдшпатовата метасоматоза виртуални екстензивни параметри са масите на инертните компоненти  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , а активностите на напълно подвижните компоненти, заедно с температурата и налягането, са виртуални интензивни параметри. Вариантността на общата диаграма на мултисистемата е равна на:  $-5(n=k_i+2-r=2+2-9=-5)$ , където  $n$  са степените на свобода,  $k_i$  — броят на инертните компоненти, а  $r$  е числото на фазите. Съгласно разчетите на Коржик и Кий (1957) за мултисистема с  $n=-5$  диаграмата включва 126 нонвариантни точки, 84 моновариантни линии и 36 дивариантни полета. За графичното построяване на диаграмата е необходимо да се изберат от общото число на нонвариантните точки  $1-n=1-(-5)=6$  стабилни точки, а останалите точки се получават по чисто геометрични методи. За избора на стабилните нонвариантни точки са използвани диаграмите на фазовите равновесия, моделиращи парагетичните съотношения на вторичните кварцити и другите киселинни метасоматити (Жариков и др., 1972; Velinov et al., 1990).

Стабилните моновариантни реакции в изследваната система са дадени в табл. 1.

Доколкото активността на водата се корелира с температурата, последната е приета за една от координатите на диаграмата на фазовите равновесия в изследваната система (фиг. 1). Това позволява да се отчете влиянието на температурата при смените на минералните парагенези при процесите на метасоматозата, водещи до получаването на различни температурни фации (Жариков, Омельяненко, 1978) в рамките на една метасоматична формация.

За втора координата е предпочетено съотношението на активностите на анионите  $SO_4^{2-}$  и  $OH^-$ , участващи в реакциите. Това съотношение дава

Таблица 1

Моновариантни равновесия в системата  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-SO_3$

№ на реакцията	Уравнения на реакциите в йонна форма
1.	$3Di + K^+ + 2SO_4^{2-} + 3H_2O = Alu + 3OH^-$
2.	$2Ser + 5H_2O = 3Kl + 2K^+ + 2OH^-$
3.	$Pr1 + H_2O = K1 + 2Q$
4.	$2Ser + 6Q + 2H_2O = 3Pr1 + 2K^+ + 2OH^-$
5.	$3K1 + 2K^+ + 6H^+ + 4SO_4^{2-} = 2Alu + 6Q + 3H_2O$
6.	$3Pr1 + 2K^+ + 6H^+ + 4SO_4^{2-} = 2Alu + 6Q$
7.	$6K1 + 2K^+ + 4SO_4^{2-} = 3Pr1 + 2Alu + 6OH^-$
8.	$Pr1 + 2Di + 2H_2O = 2K1$
9.	$3Pr1 + 6Di + 4K^+ + 4OH^- = 4Mu + 4H_2O$
10.	$Pr1 + 6Di = And + H_2O$
11.	$3And + K^+ + OH^- + H_2O = Mu + 3Di$
12.	$2Mu = Pr1 + 2And + 2K^+ + 2OH^-$
13.	$4And + 2K^+ + 4SO_4^{2-} + 10H_2O = Pr1 + 2Alu + 6OH^-$
14.	$And + 3Q + H_2O = Pr1$
15.	$3And + 3Q + K^+ + 2OH^- + H_2O = 2Mu$
16.	$Cor + H_2O = 2Di$
17.	$3Cor + 2K^+ + 4SO_4^{2-} + 9H_2O = 2Alu + 6OH^-$
18.	$6And + 2K^+ + 2OH^- + H_2O = 2Mu + 3Cor$
19.	$2Ksp + H_2O = And + 5Q + 2K^+ + 2OH^-$
20.	$3Ksp + 2H_2O = Mu + 6Q + 2K^+ + 2OH^-$
21.	$3Ksp + 6And + 6H_2O + 2K^+ = 5Mu + 2H^+$
22.	$2Ksp + 5Cor + 2H^+ = 6And + 2K^+ + H_2O$
23.	$Ksp + Cor + H_2O = Mu$

възможност да се проследи значението на сулфатните аниони за получаването на алунитсъдържащите минерални парагенези и на киселинността на средата, изразена чрез хидроксилните аниони, при смяната на минералните парагенези. Доколкото водородните йони и хидроксилните аниони във водния разтвор са свързани със съотношението  $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_w$  ( $a$  — активност

на йона,  $K_w$  — йонно произведение на водата), то  $lg \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{OH^-}^2}$  се корелира с отрицателния логаритъм на съотношението на калиевите и водородните катиони  $\left(-lg \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}\right)$ . Така непряко се отчита и влиянието на калиевите ка-

тиони за получаването на различни минерални парагенези. Прякото влияние на химичния потенциал на  $K_2O$  за образуването на минерални парагенези с калийсъдържащите минерали Ser и Pl са изследвани от Velinov et al. (1990): Q—Ser—Alu—Di—Pr1 и Velinov, Kanazirski (1990): Q—Pl—Alu—Kl—Pr1.

За моновариантните равновесия в системата  $K_2O—Al_2O_3—SiO_2—H_2O—SO_3$  (табл. 1) са характерни три вида реакции: а) хидратация и дехидратация (№ 3, 8, 10, 14, 16, 23); б) йонни реакции на обемно разлагане без участие на вода (№ 6, 7, 12); реакции с разлагане на минерали и вода и с обмен на анионите  $K^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$  и  $SO_4^{2-}$  между минералите и разтвора (№ 1, 2, 4, 5, 9, 11, 13, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22).

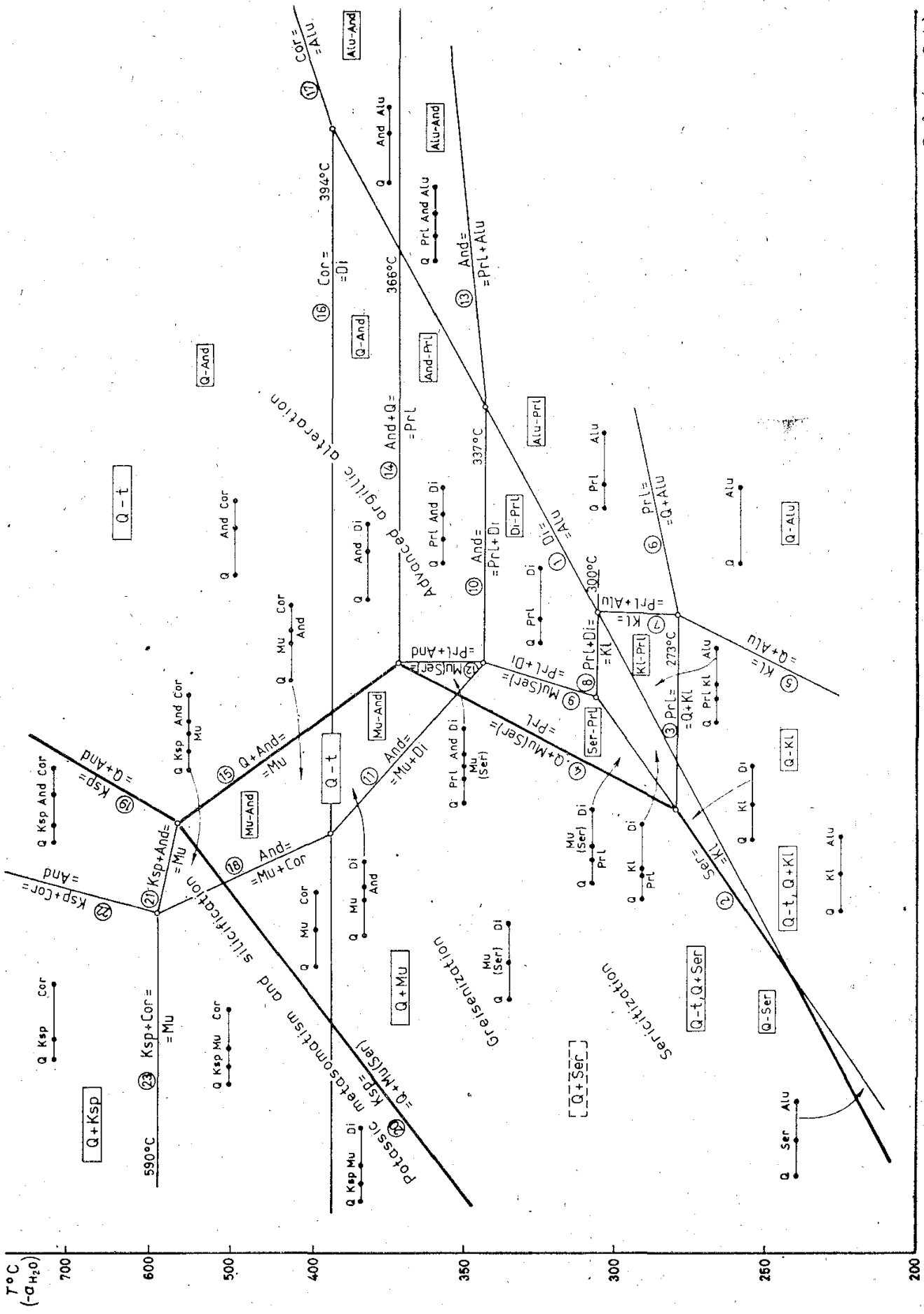
Прогнозната топологична диаграма на състоянието на системата (фиг. 1), построена по данни на природните парагенези и на експерименталните изследвания, представлява качествена схема за изучаването на минералните равновесия и физикохимичните условия на минералообразуване при киселинната метасоматоза. Тя позволява да се проследи значението на активностите на напълно подвижните компоненти  $SO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$ ,  $K^+$  за получаването на биминералните парагенези на вътрешните зони, характерни за фациесите на формацията вторични кварцити и за останалите три формации: грайзени, кварц-фелдшпатови метасоматити и кварц-серицитови метасоматити.

С повишаването на киселинността на средата на минералообразуване  $K_{sp}$ , характерен за калиевата метасоматоза (кварц-фелдшпатови метасоматити), се разлага с образуването на устойчивата в новите условия парагенеза Q+And на интензивното аргилизитово изменение (формацията вторични кварцити) — реакция 19 (табл. 2), или в специфичните за процесите на грайзенизацията (формацията грайзени) и серицитизацията (формацията кварц-серицитови метасоматити) минерални парагенези Q+Mu или Q+Ser — реакция 20.

Мусковит- (серицит) съдържащите парагенези от своя страна при повишена киселинност са нестабилни и на тяхното място се получават минералните парагенези на интензивно аргилизитовия тип изменения, с различни по отношение на температурната си устойчивост минерали на формацията вторични кварцити — реакции 2, 4, 12 и 15: Kl, Pr1, Pr1+And, Q+And.

Основните фактори на равновесие при граничните реакции на преходите на метасоматичните формации (табл. 2) са температурата, рН,  $a_{OH^-}$  и  $a_{K^+}$ . С повишаването активността на сулфатния анион ( $a_{SO_4^{2-}}$ ) се полу-

чават алунитсъдържащите минерални парагенези, характерни за алунит-андалузитовия, алунит-пирофилитовия и кварц-алунитовия фациес на формацията вторични кварцити (фиг. 1). В порядък на понижаване на тем-



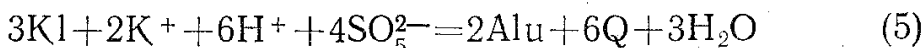
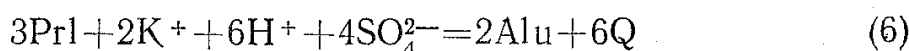
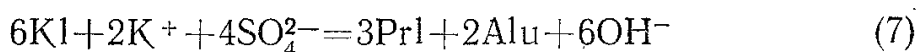
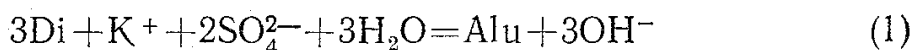
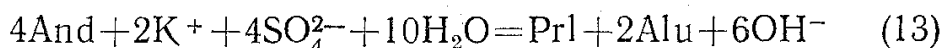
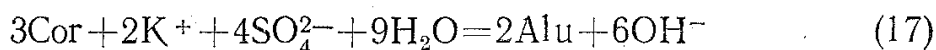
$$19 \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{OH}^-}} - \left( -19 \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right)$$

Таблица 2

Гранични реакции на метасоматичните формации

Формации	Реакция	№ на реакцията	Фациса на формацията вторични кварцити
Q+Ksp/Q-t	$2Ksp + 2H_2O = And + 5Q + 5K^+ + OH^-$	19	Q-And
Q+Ksp/Q+Mu Q+Ser	$3Ksp + H_2O = Mu + 6Q + 2K^+ + 2OH^-$ (Ser)	20	—
Q+Mu/Q-t	$2Mu = 3And + 3Q + K^+ + 2OH^- + H_2O$	15	Q-And
Q+Mu/Q-t Q+Ser	$2Mu + 6Q + 2H_2O = 3Pr1 + 2K^+ + 2OH^-$ (Ser)	4	Ser-Pr1
Q+Ser/Q-t	$2Ser + 5H_2O = 3K1 + 2K^+ + 2OH^-$	2	Q-K1

пературата реакциите на фиксирането на сулфатните аниони в състава на алунита са следните:



←

Фиг. 1. Диаграма на фазовите равновесия в системата  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - SO_3$  в зависимост от температурата и отношението на активностите на сулфатните и хидроксилените аниони

роксилените аниони  $\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{OH^-}}$

1—23 — номера на моновариантните линии и на реакциите на границите на бивариантните полета. Q-t — формация вторични кварцити; Q+Mu — формация грайзени; Q+Ksp — формация кварц-фелдшпатови метасоматити; Q+Ser — формация кварц-серицитови метасоматити. Фациса на формацията вторични кварцити: Q-And — кварц-андалузитов, And-Pr1 — андалузит-пирофилитов, Di-Pr1 — диаспор-пирофилитов, K1-Pr1 — коалинит-пирофилитов, Q-Alu — кварц-алунитов, Alu-Pr1 — алунит-пирофилитов, Alu-And — алунит-андалузитов. Дебели линии — граници между полетата с различни типове изменения на скалите; тънки линии — граници между бивариантните полета

Fig 1. Phase equilibria diagram in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - SO_3$  as dependent on the temperature and the ratio of the activities of sulphate and hydroxyl anions ( $a_{SO_4^{2-}}/a_{OH^-}$ )

1-23 — numbers of the monovariant lines and of the reactions at the boundaries between divariant fields. Q-t — secondary quartzite formation; Q+Mu — greisen formation; Q+Ksp — formation of quartz-feldspar metasomatites; Q+Ser — formation of quartz-sericite metasomatites. Facies of the secondary quartzite formation: Q-And — quartz-andalusite, And-Pr1 — andalusite-pyrophyllite, Di-Pr1 — diaspore-pyrophyllite, K1-Pr1 — kaolinite-pyrophyllite, Q-Alu — quartz-alunite, Alu-Pr1 — alunite-pyrophyllite, Alu-And — alunite-andalusite. Thick lines — boundaries between fields of different types of rock alterations; thin lines — boundaries between divariant fields.

Така се отчита ролята на допълнителния анион  $\text{SO}_4^{2-}$  в сравнение с изследваната система от Hemley et al. (1980), според които тези по-сложни системи с участието на  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) не са адекватно изучени. В този смисъл предложеното изследване има своя принос, макар че се ограничава само с качествената характеристика на процесите, според възможностите на физикохимичния анализ на минералните парагенези. Диаграмата може да служи като основа на експерименталните изследвания и термодинамичните разчети, свързани с изучаването на системата, при които биха могли да се получат и количествените характеристики на основните фактори на метасоматичното минералообразуване в системата  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ .

Диаграмата предлага някои важни изводи за парагенетичните съотношения на минералите. Наличието на непресичащи се инвариантни линии и получаването на междинна равновесна фаза на линейните диаграми състав — парагенеза в бивариантните полета (табл. 3) позволяват да се определят като парагенетично несъвместими And и Kl, Cor и Prl, Ksp и Di, Q и Di, Q и Cor. Съвместното съществуване в природните обекти на неравновесни (метастабилни) минерални фази характеризира асамблеята като минерална асоциация, продукт на недостигнато равновесно състояние на системата, или на телескопиране на минералообразователните процеси. Диаграмата е своеобразен ключ за установяване на минералните парагенези в различните зони на метасоматичната колонка, като отправно начало за определянето на фащиалната и формационната принадлежност на околорудните метасоматити в зоните на киселинно извличане. Изследването на условията на образуване на алунитсъдържащите парагенези (в полетата надясно от линии 1 и 17) е от важно значение за характеристиката на кисело-сулфатния тип на изменения на магмените скали в епитермалните находища на полезни изкопаеми.

Прогнозната парагенетична диаграма на минералните равновесия в системата  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$  позволява да се проследят смените на характерните за фацесите (Жариков, 1968) биминерални парагенези във вътрешните зони на хидротермално изменените скали, отнасящи се към формацията вторични кварцити. Тя е основа за пълно фащиално разделяне на формацията в зависимост от температурата, активността на напълно

Т а б л и ц а 3

Непарагенетични минерали	Критерии	
	инвариантни непресичащи се линии, реакции (схеми)	№
And и Kl	And=Prl+Di	10
	Prl+Di=Kl	8
Cor и Di	Cor=Di	16
	And+Q=Prl	14
Ksp и Di	Ksp+Cor=Mu	23
	Cor=Di	16
Q и Di	And (Q+Di=And)	
	Prl (Q+Di=Prl)	
	Mu (Q+Di=Mu)	
	Kl (Q+Di=Kl)	
Q и Cor	And (Q+Cor=And)	
	Ksp (Q+Cor=Ksp)	



подвижните компоненти и изменението на киселинността на средата — фациесите на спрегнатите метасоматити по генетичната класификация на Ж а р и к о в, О м е л њ я н е н к о (1978).

## Фациална подялба на формацията вторични кварцити

### *Предшествуващи изследвания*

Още в 30-те години Наковник (цитирано по Н а к о в н и к, 1964) е започнал да развива представите за вторичните кварцити „като особен генетичен комплекс на околорудните метасоматични скали“. По-късно (1964 г.) авторът определя метасоматичната формация като съвкупност на закономерно съчетаващи се минерални фациеси, образуващи се от скали с близък химичен състав в резултат на непрекъснато протичащия физикохимичен процес. Вторичните кварцити са характеризирани като „формация на хидротермално изменени скали, представляващи комплекс от следните закономерно съчетаващи се минерални типове — фациеси: сярно-кварцов, кварцов, корунд-кварцов, андалузит-кварцов, диаспор-кварцов, алунит-кварцов, дикит-кварцов, пирофилит-кварцов и серицит (мусковит)-кварцов“. Според Наковник развитието на минералните фациеси на формацията вторични кварцити се свежда по същество до образуването на водещия минерал за всеки фациес: Ser, Prl, Alc и т. н., всеки от които се образува в определен тесен интервал на рН на средата.

К о р ж и н с к и й (1955) при характеристиката на приконтактното киселинно извличане във вулканските комплекси отделя по дълбочинност два фациеса: а) фациес на вторичните кварцити в по-дълбочинни субвулкански условия с отчетливо проявен приконтактен характер на киселинното извличане, развито по контактите на субвулканските интрузии на гранитоидите и техните порфирни разновидности и засягащо както приконтактните части на тези интрузии, така и вместиращите скали (главно туфи и отчасти покрови на скали от кисел и по-рядко среден състав); б) фациес на солфатарната аргилизация (приповърхностен „солфатарен фациес“), към който се отнасят процесите на киселинно извличане в някои райони с терциерна вулканска дейност, развити в туфи и покрови, пронизани от малки интрузии с кисел състав и порфирни структури, като киселинното извличане във вместиращите скали, поради интензивната напуканост, може да не се характеризира с ясно изразен приконтактен характер. По такъв начин на „вторичните кварцити“ от субвулканския фациес Коржинский противопоставя аргилизираните скали на собствено вулканския фациес, със съществуването между тях на всички възможни преходи.

Обобщавайки отделените от него фациеси на метасоматизма, К о р ж и н с к и й (1955) отбелязва, че тяхното „изучаване се намира в начален стадий и че е необходима значително по-голяма детайлизация“. Това е постигнато в голяма степен в работите на Жариков и други изследователи, третиращи въпроса за генетичната класификация на метасоматитите.

За пръв път понятието „метасоматична формация“ е въведено и дефинирано на строга физикохимична основа от Ж а р и к о в (1956). Сред отделените от автора 16 метасоматични формации в горнопалеозойските метасоматични образувания в Западен Кармазар формацията вторични кварцити е отнесена към постмагматичния киселинен стадий на извличане (по К о р ж и н с к и й, 1955).

Таблица 4

Формацията вторични кварцити в класификацията на главните метасоматични формации (Жариков, Омельяненко, 1978).  
Формации, свързани с гранитоидния магматизъм

Зона на дълбоководност	Стадий на хидротермалния пикъл	Метасоматична формация	Метасоматични фазиеси				Орудявания на формацията		
			в зависимост от:		спрегнати (съпътстващи) метасоматити	едновременно	съпътстващо и спрегнато	наложено	
			състава на изходните скали	температурата					активността на напълно под-вижните компоненти
Малки дълбочини	киселинно извличане и спрегнато	Вторични кварцити	дикит-диаспоров-пирофилит-диаспоров	алунитов серицитов	алунитов	дицитов хидрослюдени алузитови серицитови	Al	Al; Au, Ag	—
			Вторични кварцити	андалузитов диаспоров	алунитов серицитов	алунитов серицитов	диаспортеритов турмалинов	Al, различно	Al; Mo, Cu; Cu, As; Cu, Pb, Zn, Ag, Au; различно

Умерени дълбочини

Малки дълбочини

В класификацията на Омелъяненко (1978) са посочени: а) формацията вторични кварцити (андалузитов тип) в зоните на умерени дълбочини; б) формацията вторични кварцити за вулканските и субвулканските комплекси. Фациално поделяне на формацията вторични кварцити в класификациите на Жариков (1956) и Омелъяненко (1978) не е проведено.

Най-актуална, обхващаща по-пълно цялото разнообразие на генетичните типове метасоматити и отразяваща най-добре съвременното състояние на изученост и проблеми на метасоматизма е предложената класификация на Жариков, Омелъяненко (1978). Като единичен елемент на класификацията е приет метасоматичният фацис. Метасоматичните фациса, различаващи се по условията на образуване, са обединени в група фациса в зависимост от: състава на изходните скали, от температурата, от активността на напълно подвижните компоненти. Отделена е и група фациса на спрегнатите (съпътстващите) метасоматити. Цялата съвкупност от метасоматични фациса се обединява в метасоматична формация, която представлява интегралният елемент на класификацията, отразяваща водещото значение на метасоматичната формация като индивидуализиран геоложки обект, съпоставим с други еднотипни геоложки образувания. Спрегнатите метасоматични новообразувания са тясно свързани със съответната метасоматична формация. По същество те представляват по-късна по време на образуване фациална разновидност на същата тази формация и се дължат на промяната на състава на разтвора, водеща до намаляване на киселинността на средата на минералообразуване.

В табл. 4 е показано мястото на формацията вторични кварцити в тази класификация, фацисите и орудяването на формацията.

Авторите отбелязват, че характеристиката на фацисите и рудоносността е схематична и непълна. Основната причина за това е нееднаквата степен на изученост на различните метасоматични формации. Метасоматичните фациса на редица формации са дадени в обобщен вид, а за детайлно изучените формации (вторични кварцити и др.) са указани само главните фациса. Независимо от отбелязаните недостатъчност и различна степен на изученост на фацисите все пак табличният вид на класификацията представя удобство за ползуване, отразява до голяма степен съвременното състояние на проблема и може да служи като основа за по-нататъшните изследвания на метасоматитите и тяхната рудоносност, както и за детайлизиране и разработка на класификацията.

Жариков и Омелъяненко изтъкват като най-актуални две задачи: 1 — задълбочаване на изучаването на метасоматичните формации, характерни за определени, генетично индивидуализирани метасоматични комплекси; 2 — детайлно изследване на рудоносността на метасоматичните формации и уточняване на спецификата ѝ, присъща на различните метасоматични фациса.

Изследването на Жариков (1982) на формациите, свързани с гранитоидния магматизъм, е един пример за по-нататъшните възможности за целесъобразна детайлизация и характеристика на метасоматичните формации. То е извършено на базата на постиженията в областта на физикохимичната петрология в последните години. Авторът е използвал за целта четири методични направления: анализ на зоналността, анализ на минералните парагенези, експериментално и теоретично моделиране на граничните реакции и тяхната зависимост от температурата, киселинността и други особености на хидротермалните разтвори. Всяка от отделените формации се характеризира с определена геоложка позиция, определен минерален ан-

самбъл (съвкупност от парагенези, присъщи на дадена формация), определен и специфичен набор от метасоматични фазиеси (определен и специфичен набор от метасоматични колонки) и накрая с определен набор от спрегнати метасоматити и орудявания. В схематичен вид отделените температурни фазиеси на формацията вторични кварцити са дадени в табл. 5 (Жарков, 1982), като в текста са приведени пълните наименования на температурните фазиеси: каолинит (дикит)-пирофилитов, диаспор-пирофилитов, андалузит-пирофилитов и кварц-андалузитов. Те отразяват водещата минерална парагенеза в реакциите на моновариантните равновесия, реализиращи се с увеличаването на температурата.

При сравнителната характеристика на кисело-сулфатния и адулар-серицитовия тип изменения на вулканските скали в епитермалните находища Heald et al., (1987) отделят плитка и дълбочинна интензивна аргилизация на скалите. Те съответствуват на двата фазиеса по дълбочинност на формацията вторични кварцити по Коржинский (1955) — приповерхностен „солфатарен фазиес“ и фазиес в по-дълбочинни субвулкански условия. Според Heald et al. кисело-сулфатният тип епитермални находища, локализиращи във вулканските покрови на плитките хидротермални системи, е продукт на взаимодействието на скалите с разтвори със  $SO_2$ , образуван при окислението на отделения при кипенето на дълбочинни солеви разтвори  $H_2S$ , които по киселинност са близки до неутралните разтвори. Киселите, богати на  $SO_2$  разтвори, получени при дегазирането на магми, взаимодействувайки с вместиращите скали, причиняват дълбочинна интензивна аргилизация, асоциираща в медните находища с енаргит-ковелин-пиритова минерална асамблея.

Русинов (1989) счита, че отнасянето на метасоматитите към дадена формация трябва еднозначно да определя условията на тяхното образуване и геоложката им позиция. Той разглежда метасоматичните скали на формацията вторични кварцити като продукти на взаимодействието на кисели и ултракисели разтвори с вулканските скали от покроя и интрузивните скали от ендоконтакта в апикалните части на порфирните гранитоидни интрузиви. Метасоматичните асоциации на глинестите минерали, възникнали в условията на малки дълбочини и ниски температури във връзка с постмагмената дейност на гранитоидни порфирни субвулкански интрузии, авторът приема като метасоматити на формацията епитермални аргилизити. Продуктите на метасоматизма в солфатарните полета на действащите

Таблица 5

Околорудни метасоматични формации, главни фазиеси и характерно орудяване (Жарков, 1982)

Метасоматични формации	Метасоматични фазиеси				Характерно орудяване
	по състава на вместиращите скали	по температурата	по активността ( $a_j$ ) на напълно подвижните компоненти	спрегнато орудяване	
Вторични кварцити	Апоефузивни, апоинтрузивни	Андалузитов, пирофилитов, диаспоров	$a_{K/H}$ {пирофилитов серицитов $a_{SO_2}$ {алунитов $a_{B_2O_3}$ {дюмортеритов турмалинов	Корундов, андалузитов, алунитов, диаспоров, дикитов и др.	Al; Mo—Cu; Cu—As; Ag—Au; Cu—Pb—Ag; и др.

вулкани и в областите на разтоварване на вулканските терми Русинов отнася към формацията синвулкански аргилизити. Някои фацисии на формацията вторични кварцити — кварц-серицитовият, кварц-каолинитовият и др. са аналогични по минерален състав на аргилизитовите фацисии. Това авторът разглежда като пример на конвергенция, с образуването на аналогични минерални асоциации, поради частичното припокриване на диапазона на вариация на параметрите в два различни процеса.

В предлаганата работа се приемат определенията на Ж а р и к о в (1956, 1959, 1968) за „метасоматичен фацис“ и „метасоматична формация“,

„Метасоматичният фацис представлява съвкупност от скали, образувани в различните зони на единната метасоматична колонка, в резултат на въздействието на разтвори на определен етап от хидротермалния цикъл, в определени условия на температура и дълбочинност (или налягане), при определен състав на изходните скали, определена подвижност и активност (концентрация или химичен потенциал) на напълно подвижните компоненти в разтвора“.

„Метасоматичната формация е съвкупност от метасоматични фацисии, образувана в резултат на единен петрогенетичен процес (или един генетично-единен геоложки процес)“.

Формациите се отнасят до главните генетични типове метасоматични скали (вторични кварцити, пропилити, грайзени, скарни, березити и др.), а фациалните разновидности на формациите включват техните конкретни метасоматични колонки. Според Ж а р и к о в (1968) „различните фациални условия на които и да е единен геоложки процес или комплекс се изразяват в различни значения (различни интервали на значения) на интензивните параметри на системата: температурата и налягането (дълбочинността), активността (химичните потенциали) на напълно подвижните компоненти, в различната подвижност на компонентите“. Някои изменения на тези параметри на метасоматичния процес обуславят различията между фацисите, но тези изменения са в границите на физикохимичните условия, определящи заедно с геоложката позиция на метасоматитите съществуването на дадена формация.

Като съвкупност от метасоматични фацисии всяка от метасоматичните формации е относително добре характеризирана. В генетичен аспект обаче разнообразието в граничните физикохимични условия за съществуването на формациите води до различия в критериите за формационната самостоятелност и изисква конкретизирането на тези критерии в съответствие със специфичната обстановка на метасоматичното минералообразуване за всеки природен феномен. Това се отнася и за формацията вторични кварцити, проблемите за количествената характеристика на физикохимичните условия на образуването на която, както и взаимоотношенията ѝ със сродните формации, не са решени.

### *Температурни фацисии на формацията вторични кварцити*

Реакциите на хидратация и дехидратация (табл. 1, фиг. 1) в полето на формацията вторични кварцити се отнасят до несъдържащите калий минерали Q, K1, Pr1, Di, And и Cor. Това позволява за температури на протичане на реакциите да се приемат стойностите на температурите, определени при изследването на системата  $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (H e m l e y et al., 1980), да се градуира диаграмата по температури като основа за отделянето на температурните фацисии на формацията на количествена основа (табл. 6). За граници между отделните температурни фацисии служат реакциите на

Таблица 6

Температурни фацеси на формацията вторични кварцити, температури и реакции на фациалните преходи, метасоматични колонки

Температурен фацес	T°C при p=1kbr	Реакции	Метасоматични колонки																																										
Кварц-андалузитов (Q-And)	366	And+Q=Prl	<table border="1"> <tr> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>And</td> <td>And</td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Chl</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ab</td> <td>Ab</td> <td></td> <td></td> <td>Q</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>Mg</td> <td>Na</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>	Ksp	Ksp	Ksp	And	And	Q	Ser	Ser	Ser	Ser			Chl						Ab	Ab			Q		Q	Q	Q	Q			Fe	Mg	Na	K	Al							
Ksp	Ksp	Ksp	And	And	Q																																								
Ser	Ser	Ser	Ser																																										
Chl																																													
Ab	Ab			Q																																									
Q	Q	Q	Q																																										
Fe	Mg	Na	K	Al																																									
Андалузит-пирофилитов (And-Prl)	377	And=Prl+Di	<table border="1"> <tr> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>And</td> <td>And</td> <td>Prl</td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Chl</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ab</td> <td>Ab</td> <td></td> <td></td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>Mg</td> <td>Na</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Ksp	Ksp	Ksp	And	And	Prl	Q	Ser	Ser	Ser	Ser				Chl							Ab	Ab			Q	Q		Q	Q	Q	Q				Fe	Mg	Na	K	Al		
Ksp	Ksp	Ksp	And	And	Prl	Q																																							
Ser	Ser	Ser	Ser																																										
Chl																																													
Ab	Ab			Q	Q																																								
Q	Q	Q	Q																																										
Fe	Mg	Na	K	Al																																									
Диаспор-пирофилитов (Di-Prl)	300	Prl+Di=Kl	<table border="1"> <tr> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>And</td> <td>Prl</td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Chl</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ab</td> <td>Ab</td> <td></td> <td></td> <td>Q</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>Mg</td> <td>Na</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>	Ksp	Ksp	Ksp	And	Prl	Q	Ser	Ser	Ser	Ser			Chl						Ab	Ab			Q		Q	Q	Q	Q			Fe	Mg	Na	K	Al							
Ksp	Ksp	Ksp	And	Prl	Q																																								
Ser	Ser	Ser	Ser																																										
Chl																																													
Ab	Ab			Q																																									
Q	Q	Q	Q																																										
Fe	Mg	Na	K	Al																																									
Каолинит-пирофилитов (Kl-Prl)	273	Prl=Q+Kl	<table border="1"> <tr> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>And</td> <td>Kl</td> <td>Prl</td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Chl</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ab</td> <td>Ab</td> <td></td> <td></td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>Mg</td> <td>Na</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Ksp	Ksp	Ksp	And	Kl	Prl	Q	Ser	Ser	Ser	Ser				Chl							Ab	Ab			Q	Q		Q	Q	Q	Q				Fe	Mg	Na	K	Al		
Ksp	Ksp	Ksp	And	Kl	Prl	Q																																							
Ser	Ser	Ser	Ser																																										
Chl																																													
Ab	Ab			Q	Q																																								
Q	Q	Q	Q																																										
Fe	Mg	Na	K	Al																																									
Кварц-каолинитов (Q-Kl)			<table border="1"> <tr> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>Ksp</td> <td>And</td> <td>Kl</td> <td>Q</td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td>Ser</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Chl</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ab</td> <td>Ab</td> <td></td> <td></td> <td>Q</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>Mg</td> <td>Na</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Ksp	Ksp	Ksp	And	Kl	Q	Q	Ser	Ser	Ser	Ser				Chl							Ab	Ab			Q			Q	Q	Q	Q				Fe	Mg	Na	K	Al		
Ksp	Ksp	Ksp	And	Kl	Q	Q																																							
Ser	Ser	Ser	Ser																																										
Chl																																													
Ab	Ab			Q																																									
Q	Q	Q	Q																																										
Fe	Mg	Na	K	Al																																									

При диаспор-пирофилитов температурен фацес метасоматичната колонка And се заменя с Prl, а при каолинит-пирофилитовия и кварц-каолинитовия фацес And се заменят с Kl.

преходите в линиите на моновариантните равновесия (№ 3, 8, 10 и 14), а имената на фацесите се дават по получените минерални парагенези в тези линии, ограничаващи бивариантните фациални полета: Q+Kl за кварц-каолинитовия фацес, Prl и Kl за каолинит-пирофилитовия фацес, Prl+Di за диаспор-пирофилитовия фацес, And и Prl за андалузит-пирофилит-

товия фацис и  $\text{And} + \text{Q}$  за кварц-андалузитовия фацис. Моновариантната линия, отговаряща на реакция 16 ( $\text{Di} = \text{Cor}$ ), е линия на изродените равновесия (сингуларна линия) и разграничава по температура двете полета на кварц-андалузитовия фацис — полето над линия 16 с парагенеза  $\text{And} + \text{Cor}$  и под тази линия — с парагенезата  $\text{And} + \text{Di}$ .

Метасоматитите на формацията вторични кварцити възникват в широк температурен интервал. Когато се характеризира формацията като високо-температурна, фактически се има предвид кварц-андалузитовият фацис (Ж а р и к о в, 1982; И в а н о в, 1984). Останалите фациси определят средно- до нискотемпературни условия на метасоматизма.

Горната температурна граница на формацията вторични кварцити е около  $600^\circ\text{C}$ . Съгласно експерименталните данни на Ж а р и к о в и др. (1972) нонвариантната асоциация с  $\text{Ksp}$ ,  $\text{Mu}$ ,  $\text{And}$ ,  $\text{Cor}$  има координати  $T = 590^\circ\text{C}$  и  $\lg M_{\text{KCl}}/M_{\text{HCl}} = 0,46$ .

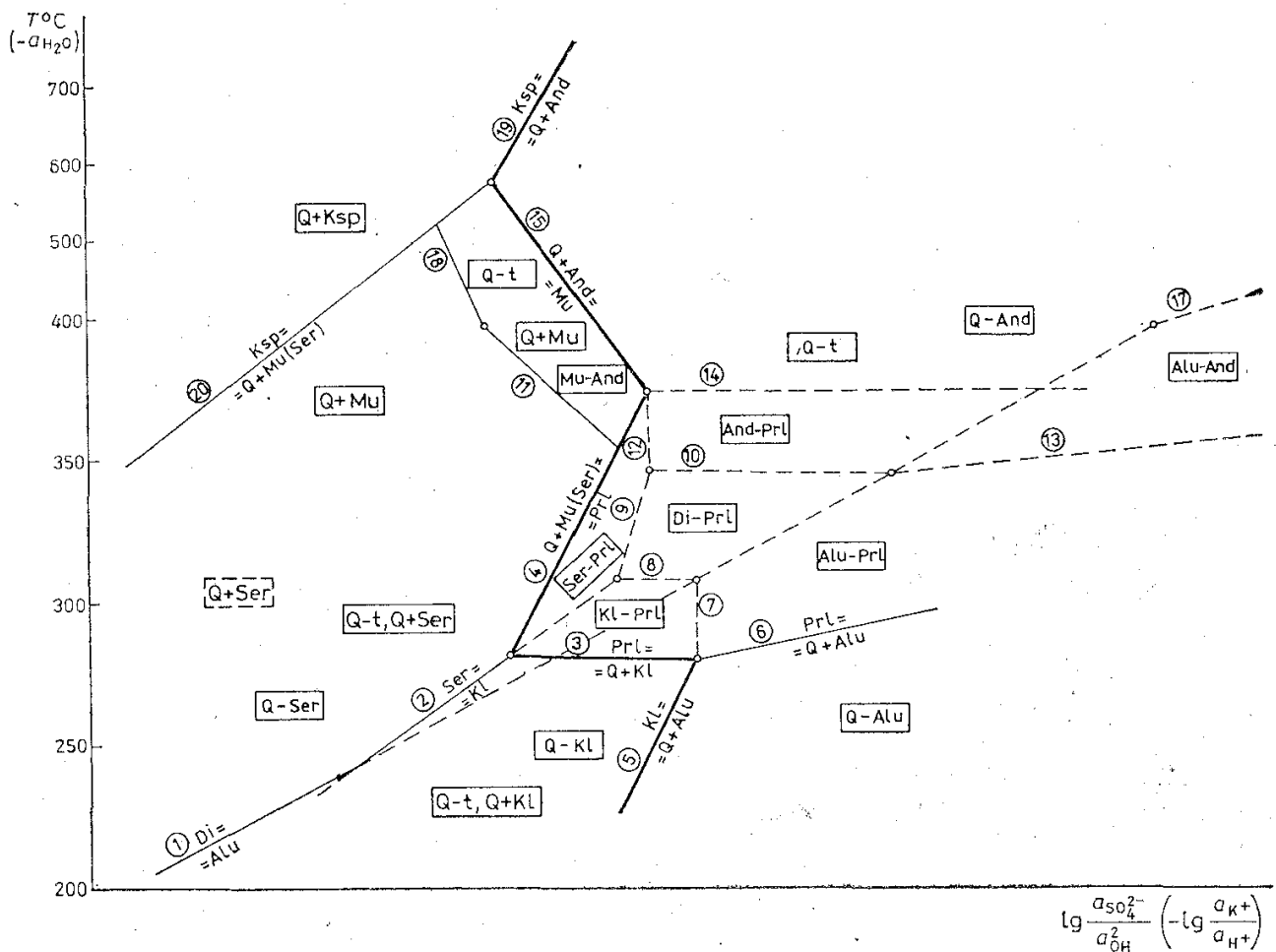
Един от основните температурни репери за формацията вторични кварцити е смяната на  $\text{Pr1}$  с  $\text{And}$ . Този репер бележи долната температурна граница, както на кварц-андалузитовия фацис на формацията, така и на високотемпературната формация грайзени. Под тази граница е полето на развитие на средно- до нискотемпературната формация кварц-серицитови метасоматити. Горната температурна граница на формацията грайзени би трябвало да се свърже с високотемпературния предел на стабилност на чистия  $\text{Mu}$ , който при  $p = 1$  е в границите  $550\text{—}625^\circ\text{C}$  (З а р а й с к и й, 1989). В опитите за моделиране на зоналността при грайзените  $\text{Mu}$  е получен в интервала  $300\text{—}600^\circ\text{C}$ . Скалите, отнасящи се към формацията кварц-фелдшпатови метасоматити, според същите изследвания се образуват в условия на сравнително високи температури — над  $370^\circ\text{C}$ .

Долната температурна граница на формацията вторични кварцити, според Ж а р и к о в (1982), е около  $280^\circ\text{C}$  и се определя от реакция 3:  $\text{Q} + \text{K1} = \text{Pr1}$ , която осъществява прехода към формацията аргилизити. Може да се предположи обаче, че парагенезата  $\text{Q} + \text{K1}$  е характерна нискотемпературна биминерална парагенеза и за вътрешната зона на кварц-каолиновия фацис ( $\text{Q} - \text{K1}$ ) на формацията вторични кварцити. В този случай отнасянето на метасоматичната колонка към формацията вторични кварцити или към формацията аргилизити (фиг. 2) трябва да се основава на анализа на строежа на цялата колонка, отразяваща зоналността на дадено находище и обуславяща съответния минерален фацис; както и на геоложката позиция на метасоматитите, която е от значение за формационната характеристика.

*Фациси на формацията вторични кварцити в зависимост от активностите на напълно подвижните компоненти ( $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  и  $a_{\text{K}^+}$ )*

Основен фактор за получаването на калийсъдържащите минерали  $\text{Ser}$  и  $\text{Alu}$  в метасоматитите, отнасящи се към формацията, е активността на калиевите катиони, а за получаването на алунитсъдържащите парагенези — и активността на серните аниони. На тази основа са отделени следните фациси: кварц-серицитов, серицит-пирофилитов и мусковит-андалузитов и кварц-алунитов, алунит-пирофилитов и алунит-андалузитов (табл. 7).

С нарастването на активността на сулфатните аниони и на киселинността на средата (вдясно от мономинералните линии с реакции (1)  $\text{Di} = \text{Alu}$  и (17)  $\text{Cor} = \text{Alu}$ ) високоалуминиевите минерали  $\text{Di}$  и  $\text{Cor}$  се заместват от  $\text{Alu}$ , като се обособяват полетата на съответните температурно разграничени алунитови фациси (фиг. 1). При това се предполага и една значителна активност на калиевите катиони.



Фиг. 2. Схема на съотношенията на формацията вторични кварцити (Q-t) с формациите кварц-фелдшпатови метасоматити (Q+Ksp), грайзени (Q+Mu), кварц-серицитови метасоматити (Q+Ser) и аргилизити (Q+Kl). С дебели линии са означени границите на формацията вторични кварцити (същински вторични кварцити) със сродните формации. Останалите означения са еднакви с тези на фиг. 1.

Fig. 2. Schematic representation of the relationships between the secondary quartzite formation (Q-t) and the formations of quartz-feldspar metasomatism (Q+Ksp), greisens (Q+Mu), quartz-sericite metasomatism (Q+Ser) and argillite (Q+Kl). Thick lines outline the boundaries between the secondary quartzite formation (secondary quartzites proper) and the related formations. Other symbols as in Fig. 1

При висока стойност на активността на калиевите катиони (съответно при относително по-ниска киселинност на средата) се наблюдават три високотемпературни формационни типа: вторични кварцити (андалузит-пирофилитов и кварц-андалузитов фациес), грайзени и кварц-фелдшпатови метасоматити (фиг. 2). Метасоматитите на тези формации могат да се образуват при еднакви  $p-T$  условия, в последователност, отговаряща на нарастването на отношението  $a_{K^+}/a_{H^+}$  в разтвора, съответно в обособените три области: област на стабилност на безкалиевите метасоматити (вторичните кварцити), поле на Mu (грайзените) и на Ksp (кварц-фелдшпатовите метасоматити). При средни и по-ниски температури (отговарящи на температурните диаспор-пирофилитов и каолинит-пирофилитов фациес на формацията вторични кварцити) в полето на грайзените са метасоматитите, отнасящи се към формацията кварц-серицитови метасоматити, а областта на кварц-фелдшпатовите метасоматити, вероятно метасоматитите на формацията кварц-адуларови (кварц-адулар-серицитови) метасоматити (Kanazirski, 1992 b.c).



Т а б л и ц а 7

Фациеси на формацията вторични кварцити в зависимост от активностите на напълно подвижните компоненти ( $a_{SO_4^{2-}}$  и  $a_{K^+}$ ), вътрешни зони на метасоматичните колонки

В зависимост от $a_{SO_4^{2-}}$ и $a_{K^+}$		В зависимост от $a_{K^+}$	
фациес	вътрешни зони на метасоматичните колонки	фациес	вътрешни зони на метасоматичните колонки
Алунит-андалузитов (Alu-And)		Мусковит-андалузитов (Mu-And)	
Алунит-пирофилитов (Alu-Prl)		Серицит-пирофилитов (Ser-Prl)	
Кварц-алунитов (Q-Alu)		Кварц-серицитов (Q-Ser)	

Правото на самостоятелно съществуване на формацията кварц-адуларови метасоматити и отношението със сродните ѝ формации и преди всичко с формацията кварц-фелдшпатови метасоматити са въпрос на детайлно теоретично моделиране на базата на физикохимичния анализ на минералните парагенези, теорията на метасоматичната зоналност и геоложката позиция на изграждащите я метасоматити. Това е от изключително значение, като се има предвид, че адулар-серицитовият тип на изменение на вулканските скали е един от двата основни типа на околорудни изменения в т. нар. нискосерен тип епитермални златорудни и други находища (H a y b a et al., 1985; H e a l d et al., 1987; W h i t e, H e d e n q u i s t, 1990). Диаграмата дава възможност да се предположи една сходна физикохимична обстановка по отношение на температурата и налягането при образуването на формациите кварц-адуларови метасоматити, кварц-серицитови метасоматити и средно- до нискотемпературните фациеси на формацията вторични кварцити — диаспор-пирофилитовият, каолинит-пирофилитовият и кварц-каолинитовият фациес. Основните фактори при възникване на метасоматите, отнасящи се към тези формации, са вероятно киселинността на средата и активностите на калиевите катиони, сулфатните и хлорните аниони. Според

Ж а р и к о в (1982), кварц-адулар-серицитовите метасоматити се образуват в условията на малки дълбочини (субвулкански фацис), а кварц-фелдшпатовите метасоматити — при големи дълбочини (абисален фацис).

Подобно на кварц-каолиновия фацис при температурните фациса, който е характерен за формациите вторични кварцити и аргилизити, и при фацисите, зависещи от активностите на сулфатните аниони и калиевите катиони, се засебяват фациса на прехода между формациите, които биха могли да принадлежат на всяка формация поотделно. На фиг. 2 е показана опростена схема за съотношенията на сродните формации, изведена от прогнозната топологична диаграма със засебени полета и фациса, които биха могли да бъдат отнесени в зависимост от двете съседни формации на околорудните метасоматити.

Биминералната парагенеза  $Q + Ser$ , характерна за кварц-серицитовия фацис на формацията вторични кварцити, е идентична с тази на вътрешната зона на формацията кварц-серицитови метасоматити. Това е още един пример на конвергентност при метасоматичното минералообразуване на хидротермално изменените скали при киселинното извличане. И в този случай формационната принадлежност на метасоматите трябва да се определи, като се има предвид цялостният строеж на метасоматичната колонка и поспециално редът на диференциалната подвижност на компонентите, характерен за двете формации на границите на отделните зони, както и общата геоложка позиция на метасоматитите. Същото се отнася и за мусковит-андалузитовия фацис, скалите на който биха могли да се отнесат към формацията вторични кварцити (кварц-андалузитов и андалузит-пирофилитов фацис), или към формацията грайзени, т. нар. андалузитови грайзени (З а р а й с к и й, 1981) и за кварц-каолиновия фацис, характерен както за формацията вторични кварцити, така и за формацията аргилизити.

Една част от необикновено разнообразните фациса на формацията вторични кварцити, с типоморфни минерални парагенези, съдържащи  $Pr1$ ,  $Di$ ,  $Coq$ , или  $Alu$  в тиловите биминерални или мономинерални зони, позволяват еднозначното определяне на формационната принадлежност на съдържащите ги околорудни метасоматити по чисто минераложки критерии.

Изпъква особената индикаторна роля на пирофилитсъдържащите парагенези, които несъмнено се отнасят към формацията вторични кварцити, а моновариантната линия 4 ( $Pr1 = Q + Ser$ ) отчетливо ограничава полето на същинските вторични кварцити, без наличие на преходна зона с пирофилитсъдържащи парагенези с формацията кварц-серицитови метасоматити.

Полетата в средно- и нискотемпературната област на диаграмата (фиг. 1) са основа за физикохимичната обосновка на отделянето на двата крайни типа изменения на магмените скали — кисело-сулфатния и адулар-серицитовия, и на свързващите ги междинни типове на изменения, характерни за епитермалните находища. Кисело-сулфатният тип характеризира частта на полето на интензивно аргилизитовия тип изменения, разположена надясно от моновариантната линия 1 ( $Di = Alu$ ) с характерни алунитсъдържащи минерални парагенези.

Полетата, в диаграмите състав — парагенеза на които участвуват  $Alu$  и  $Adu$ , са разделени от полето на серицитизацията и отчасти от полетата на интензивната аргилизация без кисело-сулфатни минерализации, за които са характерни междинен тип изменения между двата крайни типа — кисело-сулфатния и адулар-серицитовия (Kanazirski, 1992 b, c). При последните е най-отчетлива разликата в стойностите на активността на  $SO_4^{2-}$  и киселинността на средата, обуславящи двата полярни типа минерални парагенези (двата крайни типа изменения) и свързаните с тях минерализации — високо- и нискосулфиден тип.

Фацеси на спрегнатите метасоматити  
на формацията вторични кварцити

Метасоматичните фацеси на формацията вторични кварцити, отделени въз основа на намаляването на киселинността — фацесите на спрегнатите метасоматити, са: кварц-серицитовият, серицит-пирофилитовият и мусковит-андалузитовият за силициевия тип метасоматити и диаспор-каолинитовият, диаспор-пирофилитовият, диаспор-андалузитовият и корунд-андалузитовият за алуминиевия тип спрегнати метасоматити (табл. 8).

Определящата роля на величината на съотношението  $KCl/HCl$  в разтвора за развитието на интензивната аргилизация (каолинитизацията, пи-

Таблица 8

Фацеси на спрегнатите метасоматити на формацията вторични кварцити, характерни вътрешни зони на метасоматичните колонки

Спрегнати метасоматити																											
силициев тип		алуминиев тип																									
фацес	вътрешни зони на метасоматичните колонки	фацес	вътрешни зони на метасоматичните колонки																								
Мусковит-андалузитов (Mu-And)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>Mu</td> <td>And</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>↑↓</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>		Mu	And			Q	Q	Q	↑↓	K	Al		Корунд-андалузитов (Cor-And)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>And</td> <td></td> <td>Cor</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Cor</td> <td></td> <td>Cor</td> </tr> <tr> <td>↑↓</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>		And		Cor		Cor		Cor	↑↓	K	Al	
	Mu	And																									
	Q	Q	Q																								
↑↓	K	Al																									
	And		Cor																								
	Cor		Cor																								
↑↓	K	Al																									
Серицит-пирофилитов (Ser-Prl)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>Ser</td> <td>Prl</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Q</td> <td>Q</td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>↑↓</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>		Ser	Prl			Q	Q	Q	↑↓	K	Al		Диаспор-андалузитов (Di-And)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>And</td> <td></td> <td>And</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Di</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>↑↓</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>		And		And		Di			↑↓	K	Al	
	Ser	Prl																									
	Q	Q	Q																								
↑↓	K	Al																									
	And		And																								
	Di																										
↑↓	K	Al																									
Кварц-серицитов (Q-Ser)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>Ser</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Q</td> <td></td> <td>Q</td> </tr> <tr> <td>↑↓</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>		Ser				Q		Q	↑↓	K	Al		Диаспор-пирофилитов (Di-Prl)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>Prl</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Di</td> <td></td> <td>Di</td> </tr> <tr> <td>↑↓</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>		Prl				Di		Di	↑↓	K	Al	
	Ser																										
	Q		Q																								
↑↓	K	Al																									
	Prl																										
	Di		Di																								
↑↓	K	Al																									
		Диаспор-каолинитов (Di-Kl)	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>Kl</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Di</td> <td></td> <td>Di</td> </tr> <tr> <td>↑↓</td> <td>K</td> <td>Al</td> <td></td> </tr> </table>		Kl				Di		Di	↑↓	K	Al													
	Kl																										
	Di		Di																								
↑↓	K	Al																									

рофилитизацията и андалузитизацията), на мусковитизацията или на калиевата фелдшпатизация на скалите е подчертана още в работата на Н е т л е у (1959). При изследване на минералните равновесия в моделната система  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  авторът провежда експерименти от позицията на разглеждането на химичното взаимодействие в отворена система с инертно поведение на  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  и напълно подвижно на  $H_2O$ ,  $HCl$  и  $KCl$ . Тази работа, както и специализираните изследвания на същата система от Ж а р и к о в и др. (1972) и И в а н о в (1984) показват, че асоциацията  $Q+Mu$  е стабилна в слабокисели разтвори ( $lg[K^+]/[H^+]=2,1-3,2$ , И в а н о в, 1984). Когато това отношение е под 2,1 (по-кисели разтвори), е устойчива асоциацията  $Q+Pr1$ , а над 3,2 — асоциацията  $Q+Ksp$ . Това намаляване на киселинността на разтворите при образуването на серицитовите фазиеси на формацията вторични кварцити по отношение рН на средата за образуване на каолинитовите, пиропилитовите и андалузитовите фазиеси ни дава право да разглеждаме серицитовите фазиеси като спрегнати по отношение на по-висококиселинните метасоматични фазиеси на формацията.

Средно- до нискотемпературните диаспор-пиропилитов, каолинит-пиропилитов и кварц-каолинитов фазиес с нарастването на отношението  $a_{K^+}/a_{H^+}$  в разтвора и фиксирането на калия в състава на  $Mu$  (Ser) — реакции 9 и 2, се сменят с фазиеси на формацията (кварц-серицитови метасоматити).

Като спрегнати фазиеси на формацията вторични кварцити спрямо основните температурни фазиеси и фазиесите в зависимост от активностите на напълно подвижните компоненти можем да разглеждаме и диаспор-каолинитовия, диаспор-пиропилитовия, диаспор-андалузитовия и корунд-андалузитовия фазиес, метасоматитите на които не съдържат  $Q$ . Типичните за формацията вторични кварцити високоалуминиеви минерали са характерни за зоните на най-интензивното метасоматично изменение и особено за жилките със спрегнато отлагане на  $And$ ,  $Cor$ ,  $Di$ ,  $K1$ . За по-високотемпературните фазиеси на формацията са характерни корунд-андалузитовите и андалузитовите прожилки (К о р ж и н с к и й, 1955), като  $Cor$  винаги е отделен от  $Q$  с  $And$  или  $Ser$  ( $Mu$ ). Аналогични прожилки от  $K1$  и  $Di$  Коржинский описва като характерни за по-нискотемпературните фазиеси на формацията вторични кварцити. Генезисът на тези крайно обогатени с алуминий минерали се обяснява с охлаждането на разтворите и неутрализацията им при проникването и взаимодействието им със скалите. С намаляването на киселинността на разтворите се понижава разтворимостта на  $Al_2O_3$ , което води до неговото отлагане, с образуване на мономинерални или биминерални продукти, несъдържащи  $Q$ . Те се отнасят към фазиесите на алуминиевия тип спрегнати метасоматити (табл. 8) по отношение на фазиесите, характерни за по-висококиселинни условия.

Монокварцитите в редица масиви на вторични кварцити са развити слабо или въобще отсъствуват и осевите зони се фиксират от високоалуминиеви фазиеси с  $Alu$ ,  $Di$ ,  $And$ ,  $Cor$ .

Причините за различното поведение на силиция и алуминия във вътрешните зони на колонките при изследването на двата типа околорудни аргилизити — силициевия и алуминиевия, са анализирани от Б а р с у к о в, Б о р и с о в (1987). При модерирването на ЕИМ на процесите на средно-температурната аргилизация на риолит силнонокиселите разтвори образуват силициевия тип аргилизити с кварцова тилна зона, а слабокиселите разтвори — алуминиевия тип аргилизити с безкварцова тилна зона (каолинитова, диаспорова, серицитова). Аналогични са причините за получаването

на обогатени с алуминий минерали във вътрешните безкварцови зони и на по-високотемпературните метасоматити на формацията вторични кварцити.

$Di$  и  $Coq$  са неравновесни с  $Q$  при излишек на  $SiO_2$  в системата. Асоциацията  $Di+Q$ , характерна за т. нар. диаспорови кварцити, свидетелствува за отсъствие на равновесие при нейното образуване и за неправомерността при отделянето на диаспоров (кварц-диаспоров) фациес във формацията вторични кварцити — *Н а к о в н и к* (1964) и други, които не прилагат физикохимичния анализ на минералните парагенези и фациалния анализ при определяне на формационната принадлежност на хидротермално изменените скали.

Изведените закономерности са на базата на равновесната термодинамика, доразвита от *К о р ж и н с к и й* (1955) за природни отворени геоложки системи, при допускането за локално („мозайчно“) равновесие. При това равновесие скоростите на реакциите, водещи до смяната на минералните асамблеи, са достатъчно бързи по отношение на скоростите на миграция на разтвора. В обратния случай решаващо значение има кинетиката на реакциите. В изследваната система обаче според *Н е m e l y et al.* (1980) за метасоматизма, реализиращ се при бързото охлаждане на разтворите в кварцсъдържащи алумосиликатни скали, е характерно равновесното разтваряне на  $Q$ . При това степента на пресищането на  $SiO_2$  в системата ще съществува постоянно, в резултат на което протича силицифицирането на вместващите скали и кристализацията на  $Q$  в пукнатини. Но когато температурата рязко се повиши, например при бързото нагриване на метеорни води, доминиращо значение има кинетичният фактор. При това равновесното разтваряне на  $Q$  не може да бъде поддържано, в резултат на което продуктите на промяната на вместващите скали ще бъдат  $Kf$ ,  $Di$  или  $And$  (алуминиева линия). Бързото преминаване на ненаситени разтвори на  $Q$  ще повиши алуминиевото съдържание на скалите, при което алуминиевият хидрат може да се образува и в присъствието на  $Q$ . С това *В е г г* (1937) и *Д е R o v e r* (1947) — цитирани по *Н е m l e y et al.* (1980), обясняват произхода на някои диаспор-кварцови асоциации.

За да различи асамблеите с изобилие на  $To$ ,  $And$ ,  $Di$  или  $Coq$  от тези на интензивното аргилизитово изменение, състоящи се главно от  $Kf$  или  $Alu$ , *S c h m i d t* (1984) използва термина „високоалуминиево изменение“. Високоалуминиевото изменение е придружено от широко разпространение на високосилицифицирани скали, за които авторът употребява термина „кварцгранофири“, като отбелязва, че тези силицифицирани скали в съветската литература са наречени вторични кварцити.

## Заклучение

В табл. 9 са дадени метасоматичните фациеси на формацията вторични кварцити в зависимост от температурата, активностите на серните аниони и калиевите катиони и фациесите на спрегнатите метасоматити, изведени на основата на проведеното изследване. С теоретичното моделиране на системата  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-SO_3$  е постигнато едно пълно фациално поделение на формацията вторични кварцити, с отчитане на значението на интензивните параметри на системата за метасоматичното минералообразуване при различните фациални условия.

В табл. 9 са дадени и отделените от *Ж а р и к о в*, *О м е л ь я н е н к о*. (1978) и *Ж а р и к о в* (1982) дюмортеритов и турмалинов фациес на формацията вторични кварцити, с което се отчита въздействието на борсъдър-

Т а б л и ц а 9

Групи на метасоматичните фацеси на формацията вторични кварцити и орудявания

Стадий на хидротермалния цикъл	Метасоматични фацеси				Характерно орудяване	
	температури	в зависимост от активността на напълно подвижните компоненти		спрегнати метасоматити		
		$a_{SO_4}^{2-}$ , $a_{B_2O_3}$ , $a_{F^-}$	$a_{K^+}$	силициев тип		алуминиев тип
		$a_{SO_4}^{2-}$				
	кварц-каолинитов	кварц-алузитов	кварц-серицитов	кварц-серицитов	диаспор-каолинитов	
	каолинит-пирофилитов	алузит-пирофилитов	серицит-пирофилитов	серицит-пирофилитов	диаспор-пирофилитов	
	диаспор-пирофилитов	алузит-андалузитов	мусковит-андалузитов	мусковит-андалузитов	диаспор-андалузитов	
	андалузит-пирофилитов	дюротеритов			второстепенно: Zn, Pb, Hg, Sb, Fe, Sn, Mo, W	
	кварц-андалузитов	турмалинов $a_{F^-}$			корунд-андалузитов	
		зунитов				
		толазов				

Постмагматичен  
Киселинно извличане и спрегнато  
отлагане

жащи хидротермални разтвори за образуването на дюмортерит- и турмалин-сдържащите минерални парагенези. В класификацията на тези автори не е отразена фащиалната принадлежност на топаз- и зунитсдържащите скали на формацията вторични кварцити. Би могло да се предположи фащиалната самостоятелност на тези метасоматити и да се отделят съответно зунитов и топазов фащиес на формацията в зависимост от активността на флуорните аниони. Все пак категоричното утвърждаване на турмалиновия и дюмортеритовия фащиес, както и на зунитовия и топазовия фащиес би трябвало да се приеме след изследването на минералните равновесия в съответните бор- и флуорсдържащи системи ( $MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ ,  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$  и  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HF$ ).

Изключителното фащиално разнообразие на метасоматитите на формацията вторични кварцити се дължи на многообразието на значимите за характеризиращите ги минерални парагенези интензивни параметри на системата скала — разтвор, изследването на която трябва да се базира на фащиалния анализ. Експерименталните изследвания и термодинамичните разчети за стойностите на интензивните параметри на минералообразуването са необходимата основа за количествените характеристики както при разграничаването на отделните фащиеси, така и за формационните граници на вторичните кварцити със сродните по генезис формации.

Приятно ми е да изразя голямата си благодарност на проф. д-р И. П. Иванов и проф. д-р Г. П. Зарайский от Института по експериментална минералогия на Руската академия на науките за изключително полезните дискусии при оформянето на публикацията. Благодарен съм и за отзивчивостта на колегите ми чл.-кор. проф. д-р И. Велинов и инж. Ст. Ноков от Геологическия институт на БАН при обсъждането на работата.

Изследването е финансирано от Националния фонд „Научни изследвания“ (договор НЗ-1/91).

## Литература

- Барсуков, В. Л., М. В. Борисов. 1987. Два типа околорудных аргиллизитов. — *Геохимия*, 9, 1296—1311.
- Гаврикова, С. Н. 1968. Диаграмма химических потенциалов серной кислоты и воды для вторичных кварцитов Северо-Западного Прибалхашья. — *Геол. рудн. местор.*, 3, 98—104.
- Жариков, В. А. 1956. Опыт классификации метасоматических образований на примере скарновых полей Западного Карамазара. — *Зап. Всес. минер. общ.*, 85, № 3, 344—357.
- Жариков, В. А. 1959. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. — *Труды ИГЕМ*, 14, 371 с.
- Жариков, В. А. 1968. Парагенезис минералов, фации и формации. — *Зап. Всес. минер. общ.*, 97, № 4, 510—514.
- Жариков, В. А. 1969. Еще раз о некоторых закономерностях метасоматических процессов (ответ Н. И. Наковнику). — *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 5, 127—135.
- Жариков, В. А. 1982. Физико-химические исследования околорудного метасоматизма. — *Геохимия*, 12, 1754—1779.
- Жариков, В. А., И. П. Иванов, В. И. Фонарев. 1972. Минеральные равновесия в системе  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ . М., Наука. 160 с.
- Жариков, В. А., В. И. Омеляненко. 1978. Классификация метасоматитов. — В: *Метасоматизм и рудообразование*. М., Наука, 9—28.
- Зарайский, Г. П., Ю. Б. Шаповалов, О. Н. Беляевская. 1981. Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М., Наука, 218 с.
- Зарайский, Г. П. 1989. Зональность и условия образования метасоматических пород. М., Наука. 341 с.
- Иванов, И. П. 1974. Физико-химические условия, контролирующие образование зональности во вторичных кварцитах. — В: *Метасоматизм и рудообразование*. М., Наука, 205—215.

- Иванов, И. П. 1984. Фациальный анализ околорудных изменений. М., Наука. 172 с.
- Коржинский, Д. С. 1955. Очерк метасоматических процессов. — В: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд. АН СССР, 336—456.
- Коржинский, Д. С. 1957. Физико-химические основы парагенезисов минералов. М., Изд. АН СССР. 184 с.
- Наковник, Н. И. 1964. Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. М., Недра. 339 с.
- Омельяненко, Б. И. 1978. Околорудные гидротермальные изменения пород. М., Недра. 214 с.
- Русинов, Б. Л. 1989. Метасоматические процессы в вулканических толщах. М., Наука. 214 с.
- Науба, D. O., P. M. Bethke, P. Heald, N. K. Foley. 1985. The geological, mineralogical and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal deposits. — In: Geology and Geochemistry of Epithermal Systems. B. R. Berger, P. M. Bethke (Eds) Soc. Econ. Geol. Rev. Econ. Geol., 2, 129—168.
- Heald, P., D. O. Nauba, N. K. Foley. 1987. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. — Econ. Geol., 82, 1—26.
- Hemley, J. J. 1959. Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . — Amer. J. Sci. A. 257, № 4, 241—270.
- Hemley, J. J., J. P. Hunt. 1992. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: II. Some general geologic applications. — Econ. Geol., 87, 23—43.
- Hemley, J. J., J. W. Montoya, J. W. Marinenko, R. W. Luce. 1980. Equilibria in the system  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$  and some general implications for alteration mineralization processes. — Econ. Geol., 75, 210—228.
- Kanazirski, M. M., I. P. Ivanov. 1992. Mineral equilibria in the system  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - SO_3$  modelling the advanced argillization of rocks. — C. R. Acad. Bulg. Sci., 45, No 4, 41—43.
- Kanazirski, M. M. 1992 b. Facies subdivision of the secondary quartzite formation. — C. R. Acad. Bulg. Sci., 45, No 11, 99—102.
- Kanazirski, M. M. 1992 c. Mineral equilibria in the  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - SO_3$  system as a basis for distinguishing the acid-sulphate and adularia-sericite types of magmatic rock alterations in epithermal deposits. — C. R. Acad. Bulg. Sci., 45, No 12, 89—91.
- Meyer, C., J. J. Hemley. 1967. Wallrock alteration. — In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. New York, 166—235.
- Rytuba, J. J., Jr. Arribas, C. C. Cunningham, E. H. McKee, M. H. Podwysocki, J. G. Smith, W. C. Kelly, A. Arribas. 1990. Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part II, Evolution of the Rodalquilar caldera complex and associated gold-alunite deposits. — Miner. Deposita, 25, 29—35.
- Schmidt, R. G. 1984. High-alumina hydrothermal systems in volcanic rocks and their significance to mineral prospecting in the Carolina State Belt. — U. S. Geol. Surv. Bull., 1562. 59 p.
- Velinov, I. A., M. M. Kanazirski. 1990. Formational nature and physicochemical analysis of mineral parageneses in the metasomatic zones of acid leaching in the Western Srednogie. — Geol. Balc., 20, No 3, 59—71.
- Velinov, I. A., M. M. Kanazirski, A. I. Kunov. 1990. Formational nature and physicochemical conditions of formation of metasomatites in the Spahievo ore field (Eastern Rhodopes, Bulgaria). — Geol. Balc., 20, No 4, 49—62.
- White, N. C. 1991. High sulfidation epithermal gold deposits: characteristics and a model for their origin. — Geol. Surv. Jap. Rep., 27, 9—20.
- 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, 445—474.

Одобрена на 17. XII. 1992 г.

Accepted December, 17, 1992