

Експериментално моделиране на метасоматичната зоналност в горните части на меднопорфирно находище Асарел

*Милко Каназирски, Георгий Зарайский,
Игнасио Кералт, Фелисиано Плана*

Kanazirski, M., G. Zaraisky, I. Queralt, F. Plana. 1996. Experimental modelling of metasomatic zonation in the shallow parts in the Assarel porphyry copper deposit. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 31, 3–22

Experimental work simulating hydrothermal alteration of rocks was carried out using two different acid (HCl and H₂SO₄) solutions at 250°C and 350°C, 1 kbar pressure, and timing of 288 h. Propilitic argillized rock from the Assarel porphyry copper deposits was used as starting parent material.

In the wall-rock alteration epidote and albite disappear, K-feldspar is entirely dissolved only at T = 350°C. With the increase of H⁺ metasomatism, chlorite, newly formed smectite, and K-feldspar become gradually unstable. Alunite + pyrophyllite (in H₂SO₄ solution) and pyrophyllite (in HCl solution) are the newly formed mineral phases in the inner zones of the experimental metasomatic columns.

Concerning the concepts used in prospecting geology of ore deposits, the zones near the direct acid attack develop equilibrium mineral associations typical of both subtypes of advanced argillic alteration: a) without sulphate minerals, in HCl solution treatments, and b) containing alunite, in H₂SO₄ solution reproducing “high sulfidation”. The sequence of the alteration types with the increase of H⁺ metasomatism in the experimental columns follows the order: 1) propilitic-argillic, 2) argillic-sericitic and 3) advanced argillic, reproducing the established zonation in the Assarel porphyry copper district.

Key words: experimental modelling, metasomatic column, advanced argillic alteration, secondary quartzites, Assarel deposits

Addresses: Milko Kanazirski — Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia, Bulgaria; Georgi Zaraisky — Russian Academy of Sciences, Institute of Experimental Mineralogy, 142432 Chernogolovka, Moscow district, Russia; Ignasi Queralt, Feliciano Plana — Spanish Council for Scientific Research, Institute of Earth Sciences, 08028 Barcelona, Spain

Символи на минералите: Ab — албит; Alu — алунит; Anch- анхидрит; Chl — хлорит; Cor — корунд; Di — диаспор; Ep — епидот; Hem — хематит; Il — илит; Il/Sm — илит-смектит; Kl — каолинит; Ksp — калиев фелдшпат; La-Fl — лантан-флоренсит; Mt — магнетит; Mu — мусковит; Prl — пирофилит; Pyr — пирит; Q — кварц; Ru — рутил; S — сяра; Sm — смектит; Sv — сванбергит; Ten — тенантит; Zu — зуниит

Предшествуващи изследвания, цели и задачи на моделирането

Експерименталното моделиране на процесите на образуване на минерали, руди и скали е един от основните методи на физикохимичната петрология и

важен източник за получаване на количествена информация за основните параметри на природното минералообразуване. Моделирането на метасоматичната зоналност в рудните находища се изразява в непосредствено възпроизвеждане на зоналната метасоматична колонка, обхващаща цялата съвкупност от продуктите на метасоматичното преобразуване на скалата при даден метасоматичен процес. При съпоставяне на резултатите от природния метасоматичен процес и от неговия експериментален модел може да се съди за физикохимичните условия на протичането на процесите в природата (З а р а й с к и й и др. 1981).

Експерименталното възпроизвеждане на метасоматичните колонки е метод за проверка на теоретичните представи за причините и механизмите за възникване на зоналността. В природата наблюдаваме крайния резултат на отдавна завършил процес и само умозрително можем да съдим как всъщност той е протекъл. Експерименталният метод позволява да се възпроизведе в лабораторни условия метасоматичния процес, да се наблюдават всички детайли в протичането му и да се влияе на крайния резултат с изменение на условията на експеримента (З а р а й с к и й, 1993). Методичната основа на експерименталното възпроизвеждане на метасоматичната зоналност в рудните находища е концепцията на Д. С. Коржинский за това, че всеки метасоматичен процес трябва да се характеризира със своята метасоматична колонка, включваща последователността от зони, отразяваща нарастващата интензивност на преобразуване на изходната скала при взаимодействието ѝ с първоначално неравновесния разтвор.

Систематични експериментални изследвания за моделиране на киселинната метасоматоза на скалите са проведени от З а р а й с к и й и др. (1981) и З а р а й с к и й (1989). Целите на изследванията са били да се възпроизведат главните типове околорудни метасоматични скали, метасоматични фацисии и формации и да се изучат закономерностите на метасоматичната зоналност като явление. Както отбелязват авторите, докато при оценката на p — T параметрите за образуване на метаморфните фацисии е достатъчно да се установят пределите на стабилност на съответните минерални асоциации, то за определяне условията на формиране на метасоматичните скали това е твърде малко. В този случай е необходимо да се знаят условията на образуване не на отделните асоциации, а на типовете колонки, характеризиращи метасоматичните формации и фацисии, тъй като само строежът на целите колонки позволява да се съди за метасоматичния процес. Получените резултати от Зарайский и сътрудници са от важно значение за изследване на физикохимичните условия на метасоматичното минералообразуване, с отчитане на основните фактори на равновесие за образуване на характерните минерални парагенези и зоналност при процесите на интензивната аргилизация. В опитите не са използвани разтвори на H_2SO_4 и не са изследвани условията на образуване на алунитсодържащите равновесни минерални асоциации, характерни за кисело-сулфатния тип изменение на скалите в епитермалните находища.

Опити за моделиране на дифузионни метасоматични колонки на аргилизацията на гранит и диорит с използване на $0,3n H_2SO_4$ са проведени от Ч е р н о р у к и др. (1970). При $T = 280^\circ C$ и $p = 65 \text{ kg/cm}^2$ се развива зона на алунитизация непосредствено пред каолинитовата зона. Във външната част на алунитовата зона се наблюдава каолинит, което свидетелствува, според авторите, за равновесното съществуване на двата минерала при $T = 280^\circ C$.

Barth - Wirsching et al. (1990) провеждат опити за изучаване условията на образуване на продуктите на приповърхностната солфатарна аргилизация (опал-СТ, каолинит, монтморилонит и алунит) на латит от Глеиченберг (Щиря, Австрия). Използват 0,01n до 0,1n разтвори на H_2SO_4 и температури от 100 до 250°C. Получените резултати дават значителна информация за физикохимичните условия на образуване на продуктите на киселинното изменение и характерната метасоматична зоналност в находището.

Red (1992) изучава околорудните изменения при реакцията на андезит със солно-сернокисел разтвор с $pH = 0,78$, при $T = 300^\circ C$ и $p = 109,7$ bars. С намаляване на киселинността на разтвора при взаимодействието му със скалата се получават минерални асоциации, характеризиращи следната последователност на типовете изменения по зони: зона 1 — интензивно аргилизитов тип (S + Q, pH 0,78 — 1,6), зона 2 — интензивно аргилизитов тип (Q + Alu + Prl, pH 1,6 — 3,5), зона 3 — серицитов тип (Q + Mu + Chl, pH 3,5 — 4,9) и 4 — пропицитов тип (Ab + Ep + Ksp + Chl + Mu, pH 4,9 — 5,7).

Експерименталното моделиране на метасоматичната зоналност при интензивната аргилизация на хидротермално изменените скали в горните части на меднопорфирното находище Асарел си поставя за цел да възпроизведе наблюдавана зоналност в находището, получена при епитермалното развитие на меднопорфирната система. С физикохимичното възпроизвеждане на условията на киселинната метасоматоза на скалите, със специално внимание на кисело-сулфатния тип изменение, си поставихме задача да получим метасоматични колонки, аналогични на природните в находище Асарел. Друга важна задача беше да се класифицират получените експериментални зонални колонки, да се съпоставят с процесите на околорудни изменения и да се проведе парагенетичен и формационно-фациален анализ на метасоматитите в експерименталните колонки.

Кисело-сулфатният тип изменение на скалите често е проявен в горните части на порфирните медни системи и в някои случаи с този тип изменение са свързани епитермални златни и/или сребърни находища (Sillitoe, 1992; Hedenquist et al., 1995; Arribas, 1995; Hedenquist, 1995). Ето защо изследванията на кисело-сулфатния тип епитермално развитие и на минерализациите, свързани с него в меднопорфирните находища, представляват голям интерес. Този интерес е в две насоки: 1) съпоставка с кисело-сулфатния тип изменение на скалите в типичните епитермални находища; 2) събиране на данни за изучаване на пространствените и генетичните съотношения на двете хидротермални системи — меднопорфирната и епитермалната.

Типове изменения и метасоматична зоналност в хидротермално изменените скали в горните части на меднопорфирно находище Асарел

На основата на приетите генетични класификации по типове изменения на скалите (Meurer, Hemley, 1967, Heald et al., 1987), имащи предвид минерални асоциации, близки до равновесното състояние, с прилагане на парагенетичния анализ бяха отделени типовете изменения на скалите в откривката на находище Асарел: пропицитов, пропицит-аргилизитов, аргилизитов, аргилизит-серицитов, пропицит-серицитов, серицитов, серицит-интензивно-аргили-

зитов, К-фелдшпат-серицитов и интензивно-аргилизитов. Към интензивно-аргилизитовия тип се отнасят кисело-сулфатният (алунит-каолинитов тип) и кисело-хлоридният интензивно-аргилизитов тип изменение с пиропилит, каолинит, зунит, диаспор, корунд.

Синтезът на резултатите от изследванията, получени при прилагането на комплекс от съвременни методи и базирани на физикохимичния анализ на минералните парагенези и теорията на метасоматичната зоналност, позволи да се изработят за опробваните 27 сондажа схеми на вертикалната зоналност на типовете изменения в находище Асарел.

В находището се проследява отчетлива латерална и вертикална зоналност (от вътрешни зони към външни и от зони в горната част към зони в долната част на метасоматичната зоналност), изразяваща се в последователна смяна на интензивна аргилизация, серицитизация, аргилизация и пропицитизация.

На фона на общата тенденция в зоналността се открояват локални отклонения в редуването на зоните в някои сондажи. Това се дължи на разлики в интензитета на измененията, свързани с локално проявени зони с различна проницаемост за хидротермалните флуиди (брекчиране, контакт на скали с различни петрофизични свойства, рудни зони и др.), телескопиране на процесите на дорудната, синрудната и следрудната минерализация и др.

Многообразието и сложността в изявата на метасоматичните процеси в находище Асарел води до получаването на минерални асоциации, съдържащи реликтови, парагенни и хистерогенни минерали. С прилагане на физикохимичния анализ на минералните парагенези (Коржински и др., 1957) са определени равновесните минерални асоциации — минералните парагенези.

Пример на схема с вертикална зоналност е представен на фиг. 1. От минералните асоциации (колонка С) са отделени равновесните минерални асоциации — минералните парагенези (колонка D), характерни за различни типове хидротермални изменения на скалите. В колонка Е са дадени минералите от алуминевата линия на спрегнатото метасоматично образуване, в резултат на намаляване на киселинността на разтворите.

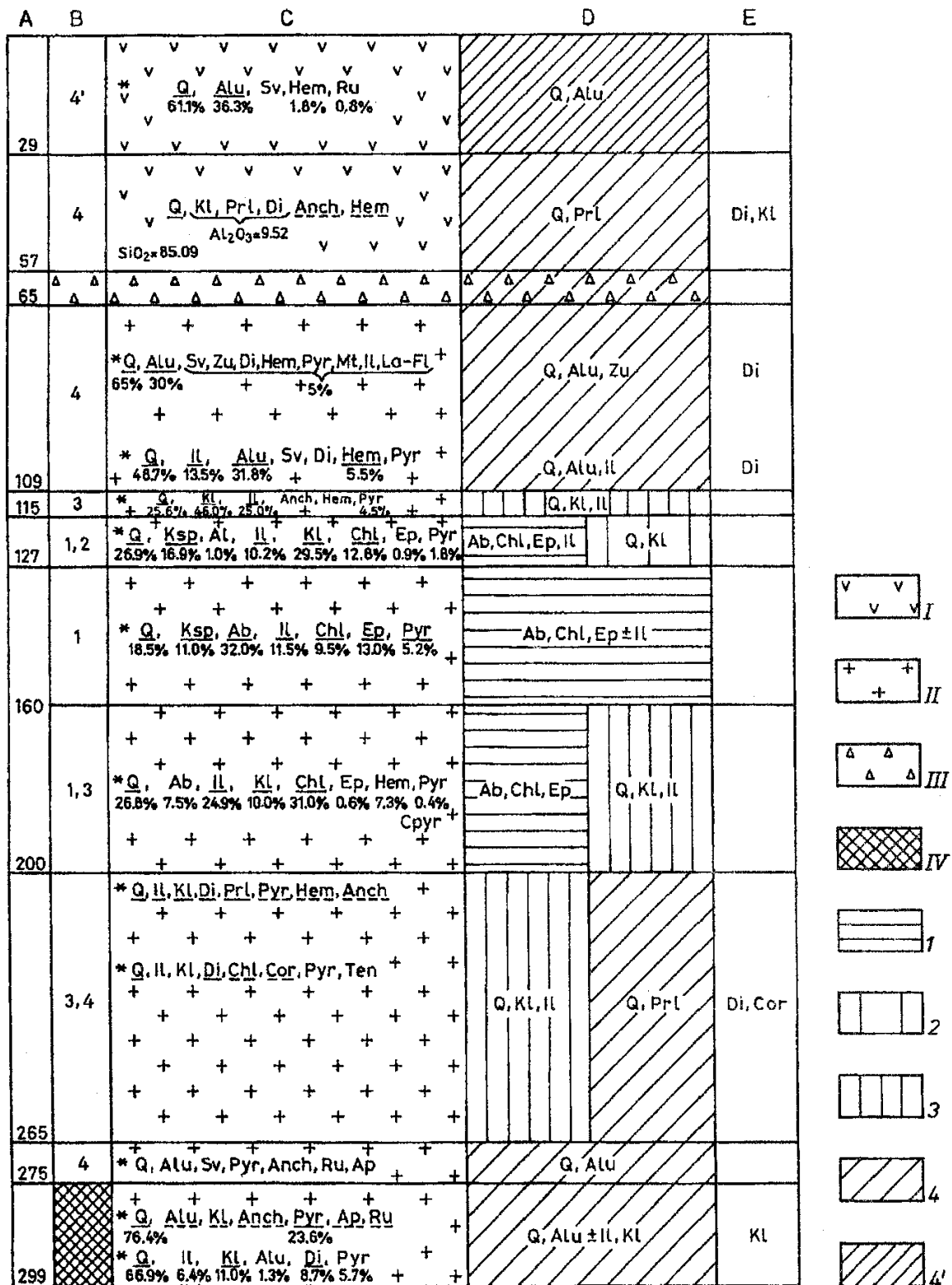
Характерните зони на максимално киселинно извличане за интензивната аргилизация са локализирани около две проводящи за хидротермалните разтвори структури — над зоната с медни рудни минерализации, разположена на дълбочина под 275 m и около контакта на гранодиоритовите порфири с латитите в интервала 57—65 m. Проследява се следната метасоматична зоналност:

1 — около рудната зона: интензивно-аргилизитов тип изменение — а) кисело-сулфатен (Q + Alu, интервал 275—265 m) и б) кисело-хлориден (Q + Prl, 265—200 m); серицитов (Q + K1 + II, 265—160 m); пропицитов (Ab + Chl + Ep, 200—127 m);

2 — под зоната на контакта: кисело-сулфатен (Q + Alu + Zu, 65—109 m); серицитов (Q + K1 + II, 109—115 m); аргилизитов (Q + K1, 115—127 m) и пропицитов (Ab + Chl + Ep, 127—200 m).

Интегралната метасоматична колонка на вертикалната зоналност може да се представи по следния начин: вътрешни зони с интензивно-аргилизитов кисело-сулфатен и интензивно-аргилизитов кисело-хлориден тип изменение, междинни зони със серицитов и аргилизитов тип изменение и външна зона с пропицитов тип изменение на скалите.

С използване на основните изводи на теорията на метасоматичната зоналност се постига и следващата цел — свързването на скалите, изградени от



Фиг. 1. Схема на вертикалната зоналност на типовете изменения в находище Асарел по данни от сондаж 751

A — дълбочина в m; B — тип изменение; C — минерален състав на скалите в сондажа; D — минерални парагенези, характеризиращи определен тип изменение; E — минерали от алуминиевата линия на спрегнатото отлагане. Скали и зони на изменение: I — латити, андезити; II — гранодиоритови порфири; III — брекчирана зона; IV — рудна зона. Типове изменения: 1 — пропилитов; 2 — аргилизитов; 3 — серицитов; 4 — интензивно-аргилизитов; 4' — интензивно-аргилизитов (вероятно супергенен)

Fig. 1. Schematic vertical zonation of the wallrock alteration of the Assarel district. Drillhole 751.

A — depth (m); B — alteration types; C — mineral composition of altered rocks; D — mineral parageneses of alteration types; E — minerals of the aluminium line of the conjugated deposition. Rocks and altered zones: I — andesite, latite; II — granodiorite porphyry; III — brecciated zone; IV — ore mineral zone. Alteration types: 1 — propilitic; 2 — argillic; 3 — sericitic; 4 — advanced argillic; 4' — advanced argillic (probably supergene)

Формация		Вторични кварцити													
Фацес		Каолинит - пиропилитов				Кварц - алузитов									
Тип изменение		Пропилитов		Пропилит - аргилизитов		Аргилизит-серицитов	Интензивно аргилизитов								
Зона №		6		5		4		3		2		1			
Фациален анализ															
Минерални парагенези		Q Pyr Il Ksp Ab Chl Ep	Q Pyr Il Ksp Ab Chl	Q Pyr Il Kl Ab Chl	Q Pyr Il Kl Ab	Q Pyr Kl Il	Q Pyr Prl	Q Pyr Alu							
Компоненти		Si Al Fe K Na Mg Ca		Si Al Fe K Na Mg Ca		Si Al Fe K Na		Si Al Fe K		Si Al Fe		Si Al Fe			
Реакции между парагенезите		-Ep		Ksp → Kl + Q		Chl → Kl + Q		Ab → Kl + Q		Il → Prl + Q		Prl → Alu + Q			
Дијаграма състав-парагенеза															

Фиг. 2. Идеализирана метасоматична колонка на вертикалната зоналност на околорудните изменения на скалите в горните части на находище Асарел
 Fig.2. Idealized metasomatic column of vertical wallrock alteration in the shallow parts of the Assarel district

равновесни асоциации, в идеализирана единна метасоматична колонка, основната фациална характеристика във формационната класификация на метасоматитите (Жариков, Омеляненко, 1978; Жариков, 1982).

На фиг. 2 е дадена идеализираната метасоматична колонка на вертикалната зоналност на типовете изменения на скалите в горните части на находище Асарел.

За всяка зона от колонката са отбелязани равновесните минерали, определени с построяване на диаграми състав — парагенеза. На границите между зоните са отразени реакциите на преходите, в резултат на взаимодействието на скалата с хидротермалния флуид, водещо до получаване на метасоматичната зоналност. За минералите с променлив състав (хлорит, илит и алузит) са използвани формули, получени от микросондовите анализи на тези минерали от находище Асарел. Проследен е редът на диференциална подвижност на компонентите, характеризиращ се с последователното преминаване от инертно в напълно подвижно състояние на Ca, Mg, Na и K, в съответствие с последователността на редуцирането на минералите по зони: епидот, хлорит, албит, илит.

Минералните парагенези по зони характеризират съответните околорудни изменения: пропилитов, пропилит-аргилизитов, аргилизит-серицитов и интензивно-аргилизитов тип изменение, съгласно класификациите на Meuser,

Немлеу (1967) и Хейлд et al., 1987), използвани от западните изследователи. В зоната на интензивната аргилизация се различават два субтипа: пиропилитов или кисело-хлориден (несъдържащ сулфатни минерали) и алунитов или кисело-сулфатен (Капазирски, 1992b).

Фациално-формационният анализ (Коржинский, 1955, 1969, Жариков, Омельяненко, 1978, Жариков, 1982) дава право метасоматитите, получени при епитермалното киселинно развитие на хидротермално медно-порфирна система Асарел да се отнесат към каолинит-пиропилитовия фацис на формацията вторични кварцити, а при наличие на кварц-алунитова минерална парагенеза към кварц-алунитовия фацис на същата формация.

Участието на изследваните метасоматити в единна метасоматична колонка позволява те да се отнесат към една формация и да се разглеждат като резултат на единен петрогенетичен процес. Пропилитовият, пропилит-аргилизитовият и аргилизитовият тип изменение водят до получаването на скали, изграждащи външните и междинните зони в метасоматичната колонка на формацията вторични кварцити. Затова отделянето на формациите пропилити и аргилизити в находище Асарел и отнасянето на изследваните метасоматити към тях е некоректно.

Условия, апаратура и техника на експеримента

Опитите са проведени в Института по експериментална минералогия, АН Русия със скала от находище Асарел. В находището няма неизменени или слабо хидротермално изменени скали. Това наложи като изходна скала да се ползува относително по-слабо изменена пропилит-аргилизитов тип скала, с различаващи се реликти от първичната скала — гранодиоритов порфир от щокете на находището. Порфирите са около 45 % и са всред напълно кристализирала основна маса. По големина и количество преобладават фенокристалите на плагиоклаза (1—2 см), силно изменен, серицитизиран, в по-слаба степен аргилизиран, спорадично епидотизиран. Същите промени са претърпели и кристалите на калиевия фелдшпат. По мафичните порфири има пълна псевдоморфоза от хлорит и малко епидот. Основната маса е изградена от кварц, калиев фелдшпат, серицит, хлорит, епидот и глинест минерал. Наблюдават се единични зърна от руден минерал.

Рентгеноструктурните определения показват, че сред глинестите минерали каолинит (1А), илит (3Т, индекс на кристалинност 0,353) и хлорит (1М, индекс на кристалинност 0,287), преобладава каолинитът. Представени са още калиев фелдшпат, кварц и пирит. Минералната асоциация не позволява да се определи степента на кристалинност на каолинита. Рефлексът 060 на хлоритовия минерал е 1,5358, което показва, че параметърът $b = 9,21 \text{ \AA}$. Използуваната зависимост на Fe^{2+} от параметъра по Shirotzu дава стойност $\text{Fe} = 0,03$, което определя изследваният хлоритов минерал като почти чисто магнезиев.

Данни от силикатен анализ на скалата в тегл. %: SiO_2 58,40, TiO_2 0,45, Al_2O_3 20,70, Fe_2O_3 4,80, FeS_2 1,33, MnO 0,10, MgO 2,84, CaO 0,40, Na_2O 0,08, K_2O 3,12, P_2O_5 0,07, H_2O^+ 7,30, H_2O^- 0,39, сума = 99,98.

Условията на опитите (табл. 1) моделират отворена система с напълно подвижни компоненти по Коржинский (1969), доколкото обемът на въздействащия на скалата разтвор е голям — съотношението разтвор/обем скала е от 100,9/0,8 до 130,0/0,8.

Таблица 1
Условия на опитите
Table 1
Conditions of runs

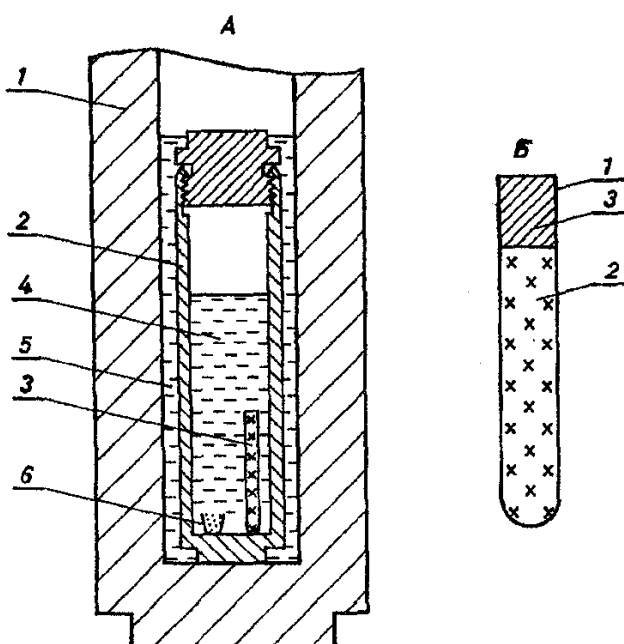
№ на опита	Изходна скала	Т°С	р kbr	Разтвор	Време h	рН	
						до опита	след опита
A1	пропидитизиран и аргилизиран гранодиоритов порфир	250	1	0,1n HCl	288	1,25	1,29
A2	същата	350	1	0,1n HCl	288	1,25	1,44
A3	същата	250	1	0,1n H ₂ SO ₄	288	1,30	1,46
A4	същата	350	1	0,1n H ₂ SO ₄	288	1,30	1,72

Използвана е фино смляна скала, за да се повиши интензивността и равномерността на метасоматичния процес. Скалният прах е набиван плътно в платинови епруветки с диаметър 5 mm и дължина 50 mm, имащи вътрешен обем 0,8 cm³ и дебелина 0,2 mm (фиг. 3А и Б).

Епруветките със смляната скала са поставени вертикално в херметично затворен вкладиш (втулка) от корозионно устойчива титанова сплав ВТ-8 с обем от 132 до 150 cm³ (фиг. 3А). За насищане на разтвора със SiO₂ е поставен смлян кварц, след което е прибавен солнокиселият или сернокиселият разтвор.

При провеждането на опитите разтворът е взаимодействал по дифузионен път с пропицит-аргилизирания гранодиоритов порфир, прониквайки чрез открития край на ампулата, а в обратното направление е ставал дифузионният износ на компонентите на скалата.

Използвани са автоклави с обем около 300 cm³ от топлоустойчива сплав И-437Б. Компенсиращото налягане в автоклава, равно на налягането във втулката, е създавано с поставяне на съответното количество дестилирана вода. Автоклавите са нагривани във вертикални съпротивителни пещи, обезпечава-



Фиг. 3. А: 1 — автоклав; 2 — титанова втулка; 3 — платинова епруветка; 4 — разтвор; 5 — дестилирана вода; 6 — тигел със смлян кварц. Б: 1 — платинова епруветка; 2 — изходна скала; 3 — дифузионна метасоматична колонка.
Fig. 3. A: 1 — autoclave; 2 — titanium container; 3 — platinum capsule; 4 — solution; 5 — distilled water; 6 — crucible with silica powder. B: 1 — platinum capsule; 2 — starting rock; 3 — diffusive metasomatic column

Т а б л и ц а 2

Количества на минералните фази в проби от различни зони на експерименталните метасоматични колонки

T a b l e 2

Quantity of the mineral phases in samples of different zones of the experimental metasomatic columns

Проба серия, mm	Минерална фаза							
	Q	Il	Chl	Kl	Prl	Ksp	Alu	Pyr
0,1n HCl, T = 250°C, p = 1 kbar								
A1 4-8	69	2		29				
A1 8-13	55	5	3	34		1		2
A1 13-19	62	3		27		5		4
A1 19-24	59	3	5	24		6		3
A1 24-31	46	4	10	33		4		2
A1 31-39	51	4	11	28		5		1
A1 39-45	52	5	5	31		5		3
A1 45-50	42	7	10	32		6		2
0,1n HCl, T = 350°C, p = 1 kbar								
A2 0-5	47			48	5			5
A2 5-10	48	5		46				1
A2 10-15	53	9	2	34				2
A2 15-19	43	8	14	33				1
A2 25-29	42	8	15	34				1
A2 29-35	44	10	16	29				2
A2 35-40	39	9	19	31				1
A2 40-46	48	7	10	33				1
A2 46-50	48	8	11	31				2
0,1n H ₂ SO ₄ , T = 250°C, p = 1 kbar								
A3 0-5	54			13			30	3
A3 5-9	65			18		2	12	4
A3 9-13	59	3	3	25		5	2	2
A3 13-18	50	3	8	33		5		2
A3 18-22	50	4	9	30		5		3
A3 22-27	49	5	6	32		6		2
A3 27-31	51	5	7	30		5		2
A3 31-36	52	4	6	31		4		2
A3 36-42	45	5	9	36		4		1
A3 42-46	40	8	14	32		5		1
A3 46-50	51	6	9	28		4		1
0,1n H ₂ SO ₄ , T = 350°C, p = 1 kbar								
A4 0-4	58				15		27	
A4 4-8	67			3	12		15	2
A4 8-13	57	4		32	4		2	1
A4 13-18	63	8		28				1
A4 18-24	57	9	8	23				2
A4 24-29	53	10	9	27				1
A4 29-34	54	10	11	23				1
A4 34-39	53	11	11	24				1
A4 39-45	55	8	11	24				2
A4 45-50	46	9	16	28				1

щи безградиентни температурни условия. Точността на задаване и контрол на температурата е + 5°C. Използвани са регулатори на температурата TUR-01-T4 и регистриращ потенциометър КСП-4 с автоматичен запис. Закалката е проведена непосредствено в печта с течаща вода в продължение на 30 минути.

Таблица 3

Количества на минералните фази на глинестата фракция от различни зони на експерименталните метасоматични колонки

Table 3

Quantity of the mineral phases of the clay fraction from different zones of the experimental metasomatic columns

Проба серия, mm	Минерална фаза					
	PrI	Il	KI	Chl	Sm	Il-Sm
0,1n HCl, T = 250°C, p = 1 kbar						
A1 4-8		16	84			
A1 8-13		18	82			
A1 13-19		17	67	10	6	
A1 19-24		17	50	22	11	
A1 24-31		15	53	20	13	
A1 31-39		19	59	15	6	
A1 39-45		20	54	19	6	
A1 45-50		18	60	21	1	
0,1n HCl, T = 350°C, p = 1 kbar						
A2 0-5	13		87			
A2 5-10	6	7	88			
A2 10-15		15	45	9	32	
A2 15-19		15	44	15	25	
A2 25-29		17	40	16	27	
A2 29-35		17	41	14	28	
A2 35-40		22	41	18	13	
A2 40-46		24	53	19	4	
A2 46-50		23	55	19	3	
0,1n H ₂ SO ₄ , T = 250°C, p = 1 kbar						
A3 0-5		17	83			
A3 5-9		20	80			
A3 9-13		21	71	3	5	
A3 13-18		15	66	15	4	
A3 18-22		14	56	17	13	
A3 22-27		15	60	17	9	
A3 27-31		17	54	20	10	
A3 31-36		17	54	21	8	
A3 36-42		17	60	19	3	
A3 42-46		15	62	20	3	
A3 46-50		17	61	20	2	
0,1n H ₂ SO ₄ , T = 350°C, p = 1 kbar						
A4 0-4	100					
A4 4-8	80		20			
A4 8-13	25	17	58			
A4 13-18		21	68			10
A4 18-24		25	51	12		12
A4 24-29		25	40	23		12
A4 29-34		26	38	23		13
A4 34-39		27	35	27		12
A4 39-45		25	30	28		16
A4 45-50		23	33	24		19

След разрязването на ампулите, в експерименталните метасоматични колонки се различават макроскопски две до три зони. От различните зони по дължината на колонката са отделени по няколко проби за диагностика на получените минерални фази при реакцията на скалата с киселите разтвори.

Изследването на получените продукти е извършено чрез прахова рентгенова дифрактометрия на валовите проби.

Количествата на минералите в изходната скала са определени от рентгеновата дифрактометрия и петрохимичните преизчисления (с използване на теоретичните формули на минералите K1, Q и Py и данните от микросондовите анализи за съставите на минералите Ksp, Chl и Il). Количествата на минералните фази, изграждащи получените при опитите метасоматични продукти в различните зони, са определени с полуколичествен фазов рентгеноструктурен анализ (табл. 2 и 3).

Качествените аспекти в идентифицирането на минералните фази са коментирани в публикацията на *Quergalt et al.* (1992). Отделянето на фракция по-малка от 2 микрона и специфичните третириания са позволили на *Quergalt* (*Quergalt et al.*, 1992) да идентифицира при опитите с разтвори на HCl като глинести минерали в междинните и външните зони илит, каолинит, хлорит и смектит (табл. 3, колонки A1, A2 и A3). Терминът смектит се използва за означаване на глинести минерали с разстояния между 12\AA – 15\AA с разместване на максимумите на дифракция до най-малките ъгли при третирането с етиленгликол. Изучаването на пробите, обработени с етиленгликол, показва експандирането на смектита до отражения между 14\AA – 18\AA . В експерименталната колонка, получена при взаимодействието на скалата с разтвори на H_2SO_4 (табл. 3, колонка A4), при изследването на глинестата фракция се отбелязва асиметрия на дифракционните пикове на 10\AA , което е характерно за смесенослоести силикати от типа на илит/смектита. Характерното разстояние за пиррофилита $9,2\text{\AA}$ при третиране с етиленгликол се променя до $9,6\text{\AA}$, което прави лесно отличаването на пиррофилита в случаите на съвместно съществуване с илита.

Резултати от експерименталното моделиране на вертикалната метасоматична зоналност в находище Асарел и дискусия на резултатите

Получените метасоматични колонки отразяват последователността в разпределението на зоните и смяната в химичния и минералния състав на продуктите, получени в резултат на взаимодействието на скалата с въздействащия разтвор в условията на експеримента (*Kanazirski et al.*, 1995)

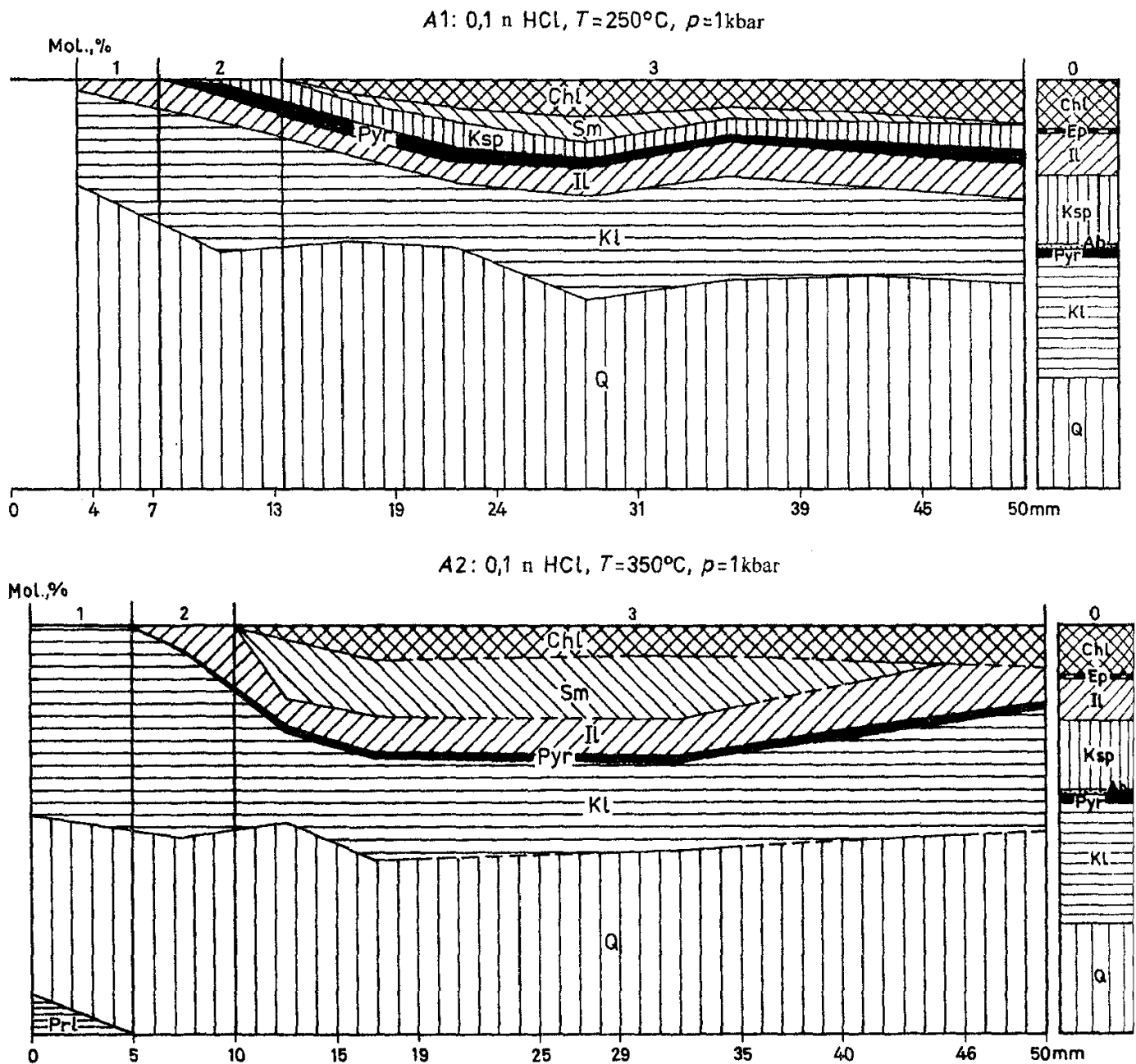
Фиг. 4 показва строежа и минералния състав на експерименталните метасоматични колонки и състава на изходната скала.

Фиг. 5 и 6 дават интегралните метасоматични колонки: зоналността, количествата на минералите и типовете изменения на скалата.

Парагенетичните минерални асоциации в различните зони на колонката определят съществуването на аргилизитов, серицитов и интензивно-аргилизитов тип изменение на скалата, резултат от взаимодействието ѝ с разтвори на $0,1n$ HCl и $0,1n$ H_2SO_4 .

От получените експериментални модели могат да се направят някои генетични интерпретации, даващи информация за физикохимичните условия на протичане на процесите на интензивната аргилизация и образуването на метасоматити на формацията вторични кварцити.

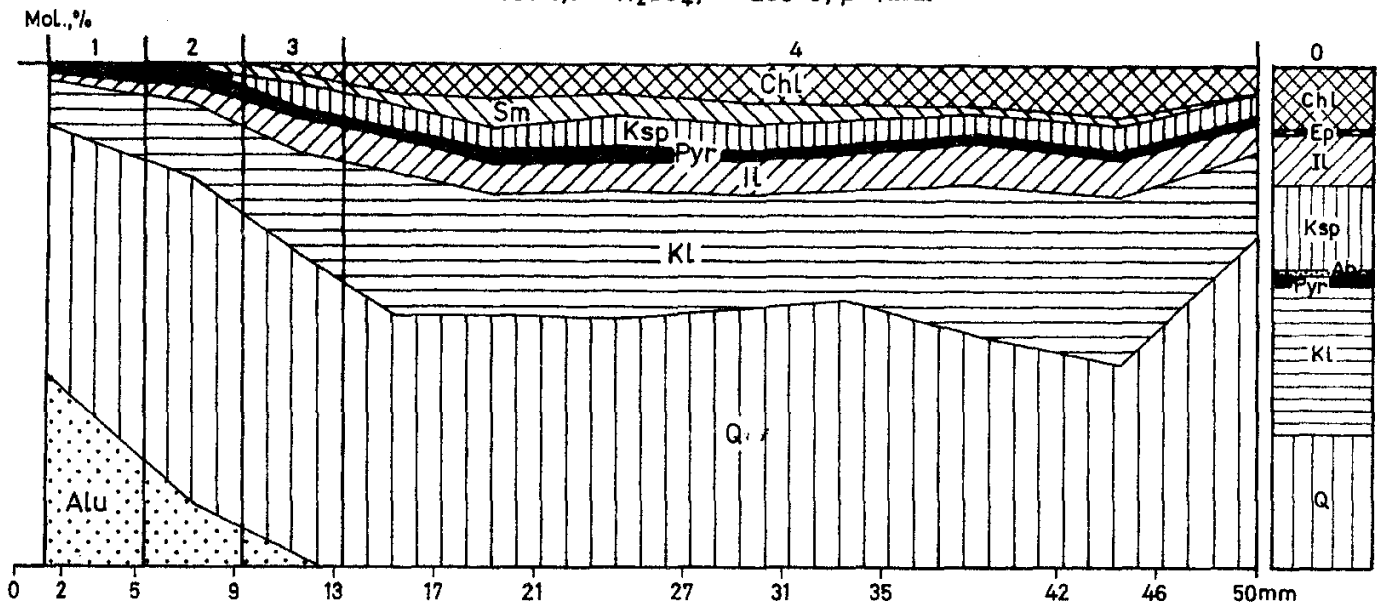
Интерес представляват парагенетичните съотношения на калиевия фелдшпат и каолинита. В колонките, получени при 250°C , Ksp е в асоциация с K1,



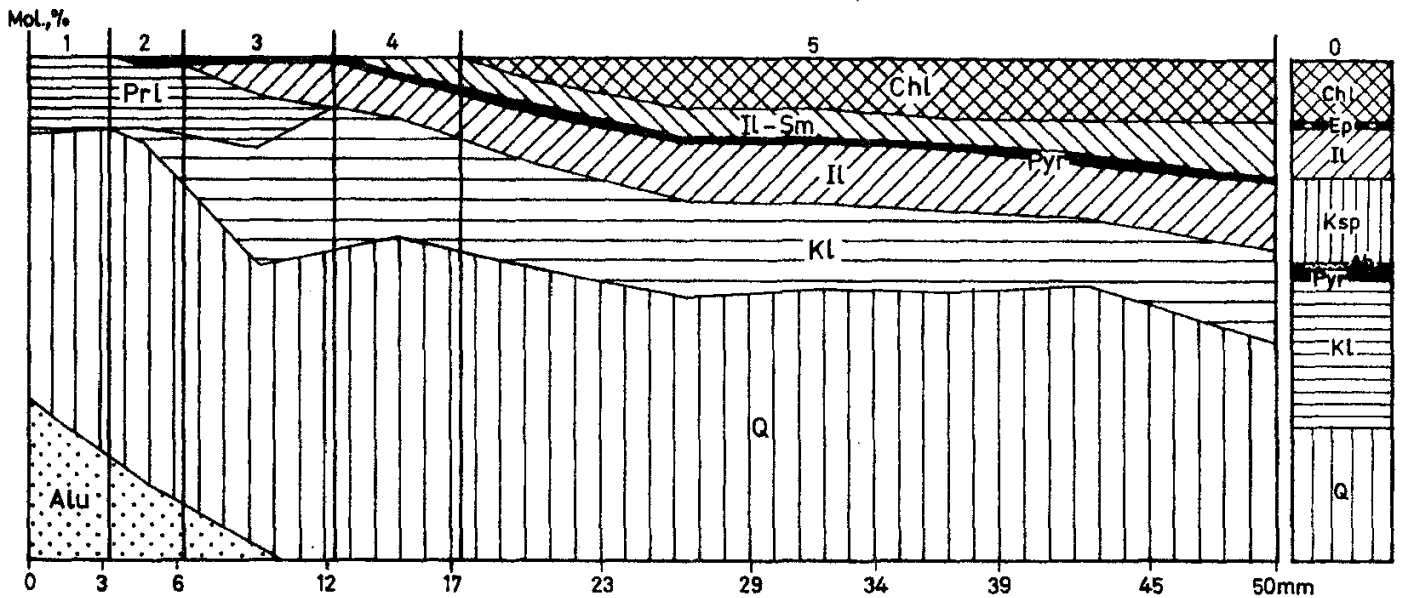
Фиг. 4. Строеж и състав на експерименталните метасоматични колонки в разтвори на 0,1nHCl
 Fig. 4. Structure and composition of the experimental metasomatic columns in 0,1nHCl and 0,1nH₂Si

или с Kl и Alu, независимо от тяхната ясна парагенетична несъвместимост. В зона 2 (фиг. 5, A1), количеството на Ksp е силно редуцирано за сметка на образуване на Kl. Несъмнено, в тези случаи на сравнително ниско рН и излишък на SiO₂, Ksp е реликтов минерал — остатъчна метастабилна фаза. Това предполага доминиране на кинетиката на процеса — образуването на новата минерална фаза Kl превишава скоростта на разтварянето на неустойчивия при условията на експериментите Ksp. При 350°C разтварянето е по-интензивно, термодинамичният фактор преобладава над кинетичния и това се отразява в състава и стабилността на новобразуваните минерали във всяка зона. Ksp е нестабилен и изчезва като минерална фаза в равновесните минерални асоциации, характерни за зоните на експерименталните метасоматични колонки, получени при

A3: 0,1 n H₂SO₄, T=250°C, p=1kbar



A4: 0,1 n H₂SO₄, T=350°C, p=1kbar

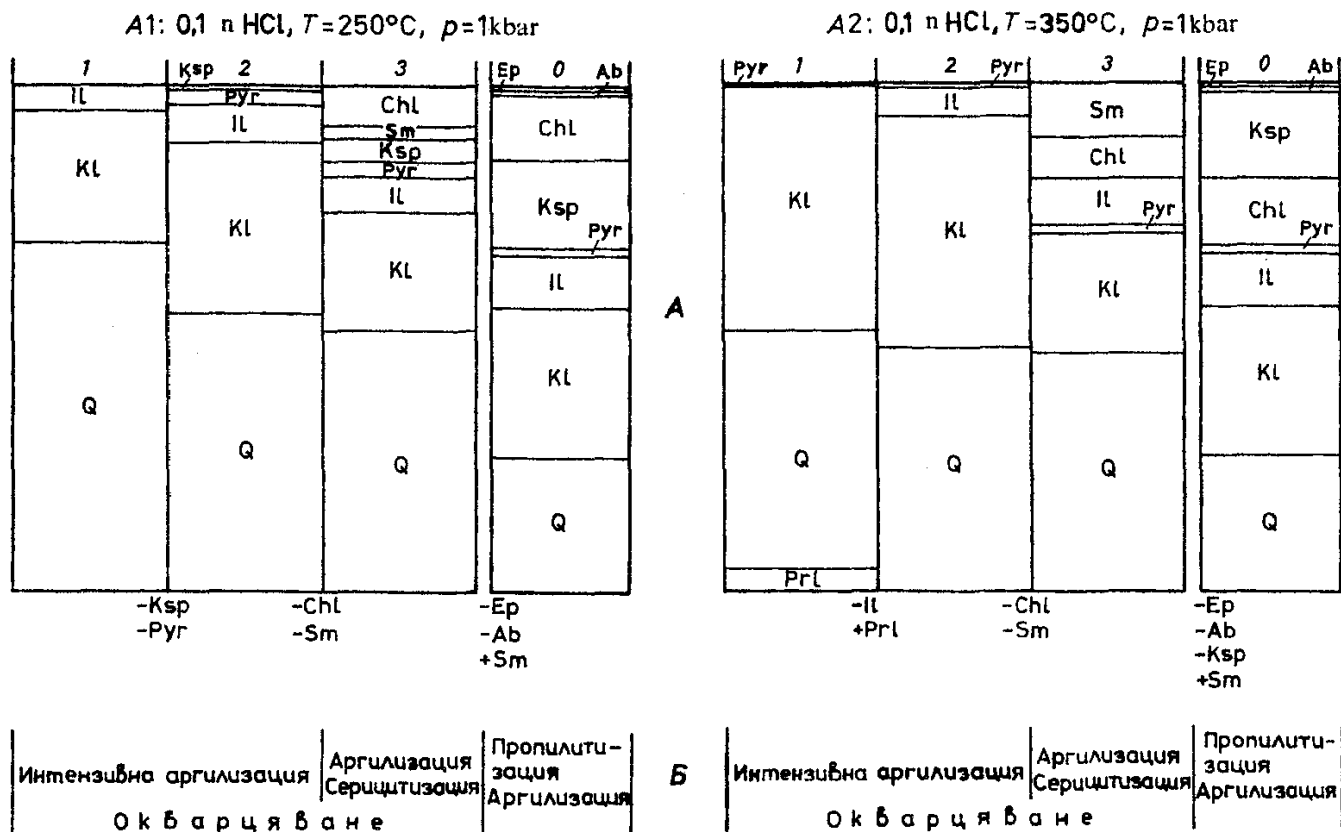


0,1nH₂SO₄ при температури 250°C и 350°C и налягане 1kbar
solutions at temperatures 250°C and 350°C, pressure 1kbar

T = 350°C. В интензивно аргилизираните скали в приповърхностните части на находище Асарел се доказва наличие на метастабилен Ksp, в асоциация с вероятно супергенен алунит.

Експериментален факт, който заслужава внимание, е съвместното съществуване на каолинит и пирофилит в експерименталните колонки при T = 350°C (фиг.4, A2 и A4). Експерименталните изследвания на минералните равновесия в системата Al₂O₃-SiO₂-H₂O (Hemley et al., 1980) показва равновесие на Kl и Prl при T = 300°C и p = 1kbar, а над тази температура Kl е нестабилен минерал.

Синтезът на каолинит е изследван в експериментални хидротермални системи от Eberl and Hower (1975). При изходен материал гел с отношение



Фиг. 5. Експериментални метасоматични колонки с участието на разтвор на 0,1nHCl при температури 250°C и 350°C и налягане 1kbar. А — поява и изчезване на минерални фази по зони; Б — тип изменение по зони

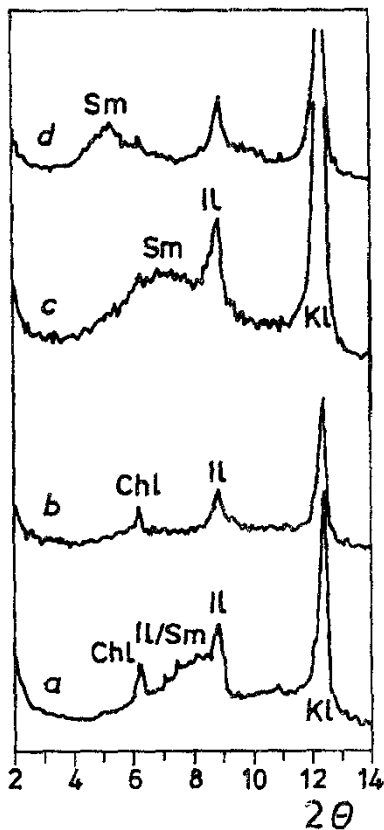
Fig. 5. Experimental metasomatic columns by the action of 0.1n solution at temperatures 250°C and 350°C, pressure 1 kbar. A — appearing and disappearing of mineral phases; Б — alteration types in each zone

на Si/Al подобно на това в пиррофилита, превръщането на каолинит в пиррофилит е при $T = 345 \pm 5^\circ\text{C}$ и $p = 2$ kbar. При по-ниски съотношения Si/Al температурата на трансформация нараства до $T = 405^\circ\text{C}$. Тези температури трябва да се разглеждат като ограничаващи полето на синтез на Kl, а не на бивариантното равновесно поле на парагенеза Kl + Prl. Това определя метастабилния характер на каолинита при тези по-високи температури.

Каолинитът и пиррофилитът се срещат съвместно в скали от зони с интензивна аргилизация (фиг. 1), интервали 29—57 m и 200—265 m. В горния интервал каолинитът заедно с диаспора е продукт на спрегнато минералообразуване. Такива продукти в интервала 200—265 m са диаспорът и корундът. В тази зона Kl е характерен за серицитовия тип изменение, последвано от кварц-пиррофилитов интензивно-аргилитов тип изменение на гранодиоритовия порфир в находище Асарел.

Смектит се наблюдава във външните зони на колонките на опити A1, A2 и A3 (фиг. 5 и 6) в минерална парагенеза, характерна за аргилитовия тип изменение на скалите. На фиг. 7c и 7d са показани типичните рентгенограми на смектита.

Смесенослоест Il/Sm минерал се установява в колонката, получена при опит A4 (фиг. 7a и 7b) на мястото на смектита. Heald et al., (1987) приемат Il/Sm като типична фаза на серицитовия тип изменение. Това ни дава основание да считаме минералната парагенеза Il + Il/Sm + Q + Py в зони 4 и 5 на колон-



Фиг. 7. Рентгенови дифрактограми на глинеста фракция: *a* — проба А4 (39—45 mm), ориентирани агрегати; *b* — проба А4 (39—45 mm), след разтваряне с етиленгликол; *c* — проба А4 (10—15 mm), ориентирани агрегати; *d* — проба А4 (10—15 mm), след разтваряне с етиленгликол

Fig. 7. X-ray diffractograms of the clay fraction: *a* — sample A4 (39—45 mm), oriented aggregates; *b* — sample A4 (39—45 mm), after glycol solvation; *c* — sample A4 (10—15 mm), oriented aggregates; *d* — sample A4 (10—15 mm), after glycol solvation

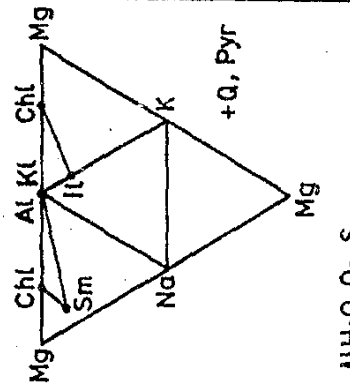
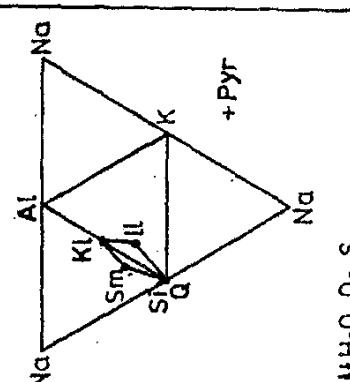
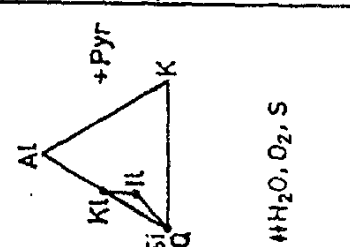
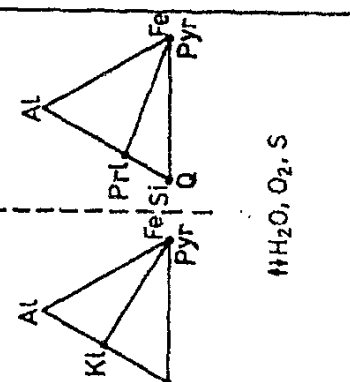
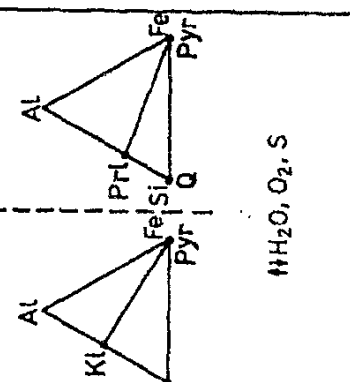
възпроизвежда регистрираната зоналност (фиг.1) на околорудните изменения в откривката на находище Асарел.

Съпоставката на експерименталните, възпроизвеждащи дадена природна зоналност, колонки с природните им аналози е важен етап на изследване на типа и особеностите на метасоматичния процес. Минералните парагенези на метасоматичните скали на която и да е зона в една колонка не позволяват това. Необходимата информация може да даде само пълната метасоматична колонка като цяло, отразяваща целия спектър от преобразуване на изходната скала до крайните продукти на изменение в тиловите зони.

Получено е експериментално потвърждение на последователността в разположението на типовете изменения на скалите в класификацията на Мейер и Немлеу (1967) с изменението на баланса на H^+ и OH^- (киселинност-основността) в хидротермалните разтвори. С понижението на рН на разтворите (повишаването на киселинността на средата или степента на водородната метасоматоза) пропилит-аргилизитовият тип изменение се сменя със серицитов, последван от интензивно-аргилизитов тип на изменение на скалите.

На фиг. 8 и 9 са представени идеализираните експериментални метасоматични колонки, построени с прилагане на физикохимичния анализ на минералните парагенези и на теорията на метасоматичната зоналност. Равновесните минерални асоциации са доказани с построяване на диаграма състав — парагенеза за всяка зона в колонката. На границите между зоните са означени химичните реакции между минералните фази и хидротермалния разтвор, водещи до получаване на метасоматичната зоналност. Проследен е и редът на диференциална подвижност на компонентите: Mg, Na, K. Този ред е характерен за формациите вторични кварцити, грайзени и кварц-фелдшпатови метасоматити (Жариков, 1982). С преминаването на компонентите от инертно в напълно

A2: 0,1n HCL, T=350°C, p=1kbar

Тип изменение		Аргиллизит - серицитов		Интензивно аргиллизитов	
Фацтален анализ					
С у л у ц и ф и к а ц и я					
Минерални парагенези	Q Pyg Kl Il Chl Sm	Q Pyg Kl Il Sm	Q Pyg Kl Il	Q Pyg Kl	Q Pyg Prl
Инертни	Si Al Fe K Mg Na	Si Al Fe K Na	Si Al Fe K	Si Al Fe	Si Al Fe
Преминващи в изцяло подобно състояние	Mg	Na	Na	K	K
Реакции между парагенезите	Chl=Kl+Q	Sm=Kl+Q	Il=Kl+Q	Q+Kl=Prl	
Диаграма състав - парагенеза					

Фиг. 8. Идеализирана експериментална метасоматична колонка на интензивната аргиллизация (кисело-хлориден тип изменение) с участие на разтвор на 0,1nHCl при T = 350°C и p = 1 kbar
 Fig. 8. Idealized experimental metasomatic column of the advanced argillization (acid-chloride alteration type) by the action of 0,1nHCl solution at temperature 350°C, pressure 1 kbar

A4: 0,1n H₂SO₄, T=350°C, p=1kbar

Тип изменение Фациален анализ	Серцитов		Пирофилитов		Интензивно аргилизитов		Кисело - сулфатен	
	C U A U Ц U Ф U K A Ц U Я							
Минерални парагенези	Q Pyg Kl Il Il-Sm Chl	Q Pyg Kl Il Il-Sm	Q Pyg Kl Il	Q Pyg Pr-I	Q Pyg Pr-I Alu	Q Pyg Pr-I Alu	Q Pyg Pr-I Alu	Q Pyg Pr-I Alu
Инертни	Si Al Fe K Na Mg	Si Al Fe K Na	Si Al Fe K	Si Al Fe	Si Al Fe	Si Al Fe	Si Al	Si Al
Компоненти		Mg	Na	K				Fe
Реакции между парагенезите	Chl = Kl + Q	Il-Sm = Kl + Q	Il = Kl + Q	Kl + Q = Pr-I	Pr-I = Alu + Q	-Pyg		
Аварана съсarb - парагенеза								
	†H ₂ O, O ₂ , S	†H ₂ O, O ₂ , S	†H ₂ O, O ₂ , S	†H ₂ O, O ₂ , S	†H ₂ O, O ₂ , S	†H ₂ O, O ₂ , S	†H ₂ O, O ₂ , S	†H ₂ O, O ₂ , S

Фиг. 9. Идеализирана есклериментална метасоматична колонка на интензивната аргилизация (кисело-сулфатен тип изменение) с участие на разтвор на 0,1nH₂SO₄ при T = 350°C и p = 1kbar
 Fig. 9. Idealized experimental metasomatic column of the advanced argillization (acid-sulphate type alteration) by the action of 0,1nH₂SO₄ solution at temperature 350°C, pressure 1 kbar

подвижно състояние на границите между зоните се редуцира с единица броят на равновесните минерални фази във всяка зона.

Участието на продуктите на опитите в единна метасоматична колонка показва принадлежността им към определен фациес на дадена метасоматична формация. Формационно-фациалният анализ позволява да се постулира, че строежът на метасоматичните колонки е характерен за каолинит-пирофилитовия фациес на формацията вторични кварцити. В опитите с участие на сернокисели разтвори (фиг. 6) с повишаването на активността на SO_4^{2-} (табл. 2) се получава алунитсъдържащата минерална парагенеза $\text{Q} + \text{Alu}$, което позволява продуктите на взаимодействието да се отнесат към кварц-алунитовия фациес на същата формация. Колонките са и основа за намиране на общи черти на класификацията по формации на метасоматитите и по типове изменения на скалите.

Свързването на зоните на хидротермални изменения на скалите в експерименталната метасоматична колонка, възпроизвеждаща вертикалната зоналност в находище Асарел, позволява тези изменения да се разглеждат като резултат на единен петрогенетичен процес. С повишаване на киселинността на разтворите в доминиращата в приповърхностните части на метеорно-магмената хидротермална система минералните асоциации в скалите с пропилит-аргилизитов и серицит-аргилизитов тип изменения са неустойчиви. Получават се характерните за интензивната аргилизация хлориден и кисело-сулфатен тип минерални парагенези. Продуктите на епитермално-хидротермалните изменения в горните части на меднопорфирна система Асарел, отразяват еволюцията в киселинността на разтворите. Това дава основание да се предположи не само пространствена, но и генетична връзка на меднопорфирната и епитермалната системи, един дискуссионен проблем, решаването на който изисква прилагането на комплекс от информационни за целта методи на изследване.

Наред с изотопните анализи и изучаването състава на разтворите, експерименталното моделиране в съчетание с физикохимичния анализ на минералните парагенези и теорията на метасоматичната зоналност би обогатило данните, необходими за теоретичното моделиране за изследване на връзката меднопорфирна система — епитермална интензивна аргилизация на скалите в горните части на меднопорфирните находища. С тази интензивна аргилизация и по-специално с кисело-сулфатния тип изменения са свързани не само често наблюдаваните образувания на формация вторични кварцити в горните части на меднопорфирните находища, но и асоциираните с тях в някои случаи златни находища.

Изследването е финансирано от Националния фонд „Научни изследвания“, договори НЗ-1/91 и НЗ-437/94.

Литература

- Ж а р и к о в, В. А. 1982. Физико-химические исследования околорудного метасоматизма. — Геохимия, 12, 1754—1779.
- Ж а р и к о в, В. А., О м е л ь я н е н к о. 1978. Классификация метасоматитов. — В: Метасоматизм и рудообразование. М., Наука, 9—28.
- З а р а й с к и й, Г. П. 1989. Зональность и условия образования метасоматических пород. М., Наука, 341 с.

- Зарайский, Г. П. 1993. Прогресс в теории метасоматической зональности. — *Петрология*, 1, 1—28.
- Зарайский, Г. П., Ю. Б. Шаповалов, О. Н. Беляевская. 1981. Экспериментальное исследование кислотного метасоматоза. М., Наука, 218 с.
- Коржинский, Д. С. 1955. Очерк метасоматических процессов. — В: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., АН СССР, 336—456.
- Коржинский, Д. С. 1957. Физико-химические основы парагенезисов минералов. М., АН СССР, 184 с.
- Коржинский, Д. С. 1969. Теория метасоматической зональности. М., Наука, 110 с.
- Чернорук, С. Г., Ю. В. Казницын, О. Ю. Дубник, Г. О. Нечипоренко. 1970. Экспериментальное исследование гидротермальной аргиллизации гранитоидов. — В: Проблемы метасоматизма. М., Недра, 351—361.
- Arribas, A., Jr. 1955. Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. — In: *Magmas, Fluid, and Ore Deposits*. Ed. J.F.H. Thompson, Mineral. Assoc. Canada Short Course, 23, 419-454.
- Barth-Wirsching, U. R. Ehn, H. Holler, D. Klammer, W. Sittte. 1990. Studies on hydrothermal alteration by acid solution dominated by SO_4^{2-} . Formation of the alteration products of the Gleichenberg latitic rock (Styria, Austria). Experimental evidence. *Mineral. Petrol.*, 41., 81-103.
- Eberl, D., J. Hower. 1975. Kaolinite synthesis: the role of the Si/Al and (alkali)/(H^+) ratio in hydrothermal systems. — *Clay and Clay Minerals*, 23, 301-309.
- Herald, P., D. O. Nayba, N. K. Foley. 1987. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. — *Econ. Geol.*, 82, 1-26.
- Hedenquist, J. W. 1995. Origin and exploration for epithermal gold deposits. Department of mineralogy. Eotvos Lorand University, Budapest. 5—7 September, 121 p.
- Hedenquist, J. W., A. Arribas, Jr., Y. Matsuhisa, J. C. Cinco. 1995. The Far Southeast-Leptano Cu-Au deposits, Philippines: Porphyry to epithermal transition. — *Mineral Deposits*, Pasava, Kribek & Zak (eds), Balkema, Rotterdam. ISBN., 451-454.
- Kanazirski, M. M. 1992. Mineral equilibria in the $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ system as a basis for distinguishing the acid-sulfate and adularia-sericite types of magmatic rock alteration in epithermal deposits. — *C. R. Acad. Bulg. Sci.*, 45, 12, 89-91.
- Kanazirski, M. M., G. Zaraiski, I. Queralt, F. Plana. 1995. Experimental modelling of metasomatic zoning at intensive argillization of rock from Assarel copper-porphyry deposit (Bulgaria). — *Experiment in Geosciences*, 4, 16-20.
- Meyer, C., J. J. Hemley. 1967. Wallrock alteration. — In: H. L. Barnes (ed.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Rinehart and Wilson Publ., 166-235.
- Queralt, I., F. Plana, M. Kanazirski. 1992. El proceso de alteración ácida en modelos experimentales de argillización avanzada. — *Bol. Sos. Esp. Miner.*, 15—1, 99-103.
- Reed, M. H. 1992. Origin of diverse hydrothermal fluids by reaction of magmatic volatiles with wall rock. — *Rept. Geol. Surv. Japan*, 279, 156-160.
- Sillitoe, R. H. 1992. The porphyry-epithermal transition. — *Rept. Geol. Surv. Japan*, 279, 156-160.

Одобрена на 20.05.1996 г.

Accepted May 20, 1996