

## Кисело-сулфатен тип изменение на скалите от рудник Опалит на находище Спанчево, Република Македония

Милко Каназирски, Иван Велинов, Стоян Ноков,  
Тодор Серафимовски, Блаже Сандев, Игнасио Кералт

Kanazirski, M<sup>1</sup>, I. Velinov<sup>1</sup>, S. Nokov<sup>1</sup>, T. Serafimovski<sup>2</sup>, B. Sandev<sup>3</sup>, I. Queralt<sup>4</sup>. 1998. Acid-sulphate alteration of the Opalite mine at Spancevo deposits, the Republic of Macedonia — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 33, 49-60

Microscopic and X-ray diffraction pattern studies of opalized breccias and tuffs at the Opalite Mine show that these are intensively altered volcanic rocks composed of different assemblages of secondary minerals: opal-CT, very rarely opal-C and opal-A, alunite, kaolinite, some illite, sporadically quartz. The alteration type and formation-facies belonging of the opalites have been determined by a physico-chemical analysis of the mineral sequences and facial analysis of the zoning in the distribution of alterations.

Opalites are mostly the product of acid-sulphate alteration and are represented by alunite and rarely kaolinite-alunite opalites. They are related to the quartz-alunite facies of the secondary quartzite formation. The dependences of the paragenetic sequences on basic factors of metasomatic mineral formation have been traced, i.e. temperature, pH and activity of potassium cations and sulphate anions. New data are presented on the low temperature acid-sulphate alteration in a nonmetallic epithermal deposit, which is of particular scientific and practical interest.

*Key words:* opalite, acid-sulphate alteration, quartz-alunite facies, secondary quartzite formation, physico-chemical analysis

*Ключови думи:* опалит, кисело-сулфатно изменение, кварц-алунитов фацис, формация вторични кварцити, физико-химичен анализ

*Address:* <sup>1</sup> Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria; <sup>2</sup> Faculty of Mining and Geology, Stip, R. Macedonia; <sup>3</sup> Opalite mine, Spancevo, R. Macedonia; <sup>4</sup> Spanish Council for Scientific Research, Institute of Earth Sciences, 08028 Barcelona, Spain

*Адреси:* Милко Каназирски, Иван Велинов — Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София; Тодор Серафимовски — Рударско-геоложки факултет, Щип, Република Македония; Блаже Сандев — Рудник Опалит, Спанчево, Република Македония; Игнасио Кералт — Институт по науките за Земята, 08028 Барселона, Испания.

### Въведение

Опализираните брекчи и туфи в находище Спанчево са важни неметални полезни изкопаеми. Те съдържат опалови модификации на SiO<sub>2</sub>, което обуславя повишената реакционна способност при термично третиране на суровините.

Рудник Опалит от находище Спанчево е обект на експлоатация от 1961 г. Опализираната брекча се използва в циментената индустрия като добавка

(25—30%) към клинкера за получаване на пуцоланов цимент и в нефтената промишленост. Опализираният туф намира приложение в производството на бял цимент, на киселинноустойчиви плочки и като пълнител в производството на гумени изделия и хартия. Различните фракции на опализирания туф се използват като основни инградиенти в строителството, а производните му гранулати в индустрията за пестициди.

Несъмнено, обогатяването на данните за минералния и химичния състав на опалитизираните скали има важно приложно значение за характеризиране на изходните суровини в рудника и оценката им за разширяване на производствения спектър на възможните им приложения. Хидротермалните изменения на скалите в находище Спанчево представляват и научен интерес, доколкото те се отнасят към кисело-сулфатния тип изменение в неметални епитермални находища с интензивно проявена опалитизация и са характерни за приповърхностните солфатарни физико-химични условия на минералообразуване.

Целта на предлаганото изследване е да обогати данните за минералогията, метасоматичната зоналност в разпределението на околорудните изменения и формационно-фациалната принадлежност на опализираните брекчи и туфи в рудник Опалит. Това се постига с прилагането на микроскопски изследвания в преминаваща светлина, качествен и полуколичествен рентгеноструктурен фазов анализ, класически силикатен анализ, рентгенофлуоресцентни определения на химичния състав и физико-химични петроложки методи, позволяващи прецизната диагностика на минералните фази в хидротермално изменените скали и оценката на физико-химичните условия за тяхното образуване.

Опализираните скали в находище Спанчево са отнесени от Rakič (1982) към вторичните кварцити. Авторът не използва наименованието „вторични кварцити“ в смисъл на метасоматична формация, а има предвид монокварцитовите скали от най-вътрешните зони на интензивно проявените хидротермални изменения в централната част на Кратовско-Злетовската вулканска област, локализирани предимно в калдерите. С вторичните кварцити в областта пространствено и генетично са асоциирани значителни полиметални минерализации, алунитови кварцити, каолинови глини и самородна сяра.

## Обща геоложка характеристика на района

Находището на опализирани брекчи и туфи Спанчево се намира в крайните Ю—ЮИ части на Кратовско-Злетовската вулканска област, която има площ около 1200 km<sup>2</sup> (фиг. 1). Разположена е в Сръбско-Македонския масив на 2 km северно от село Спанчево, Източна Македония.

Образуването на опализираните брекчи и туфи в находище Спанчево е в непосредствена връзка с терциерния вулканизъм в Кратовско-Злетовската вулканска област. Този обширен и разновъзрастен вулкански комплекс е изграден от различни типове вулкански и вулканогенно-седиментни скали. От вулканитите са представени игнимбрити, андезити, дацити, вулкански туфи и брекчи, кварцлатити, трахиандезити, трахити и др. (Стојанов, Серафимовски, 1990; Серафимовски, 1990). Те формират вулкански куполи, дайки, некове, вулкански калдери, стратифицирани скални серии и дебели разливи на лави предимно с дацитоандезитов състав (Маркович, 1971; Серафимовски, 1990; Серафимовски, Петров, 1991). Вулканските калдери са от изключително значение за локализирането на полиметалните и неметалните орудявания в Кратовско-Злетовския руден район.



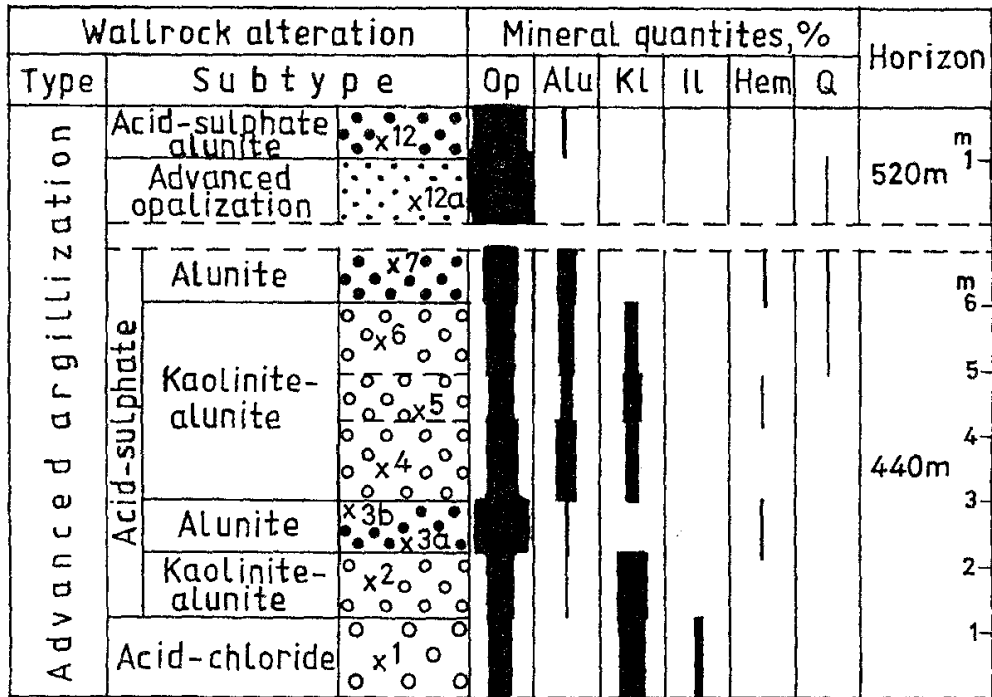
Фиг. 1. Геотектонска позиција на находиште на опалити Спанчево. ZMM — Западно-Македонски масив; PM — Пелагонски масив; VZ — Вардарска зона; SMM — Србско-Македонски масив

Fig. 1. Geotectonic position of Spancevo opalitic deposit. ZMM — Western Macedonian massif; PM — Pelagonian massif, VZ — Vardar Zone; SMM — Serbo-Macedonian massif

Находиште Спанчево е расположено в југоисточната част на Спанчевската вулканска калдера. Тя е изградена од вулкански и вулcano-сидиментни скали: авгит-биотитови андезити, дацити, латити, андезитодацитови агломерати, вулкански брекчи и опалитизирани брекчи и туфи (Блажев, Горгиев, 1990). В находиште нај-добре са застъпени опалитизирани брекчи и туфи, од които са установени неколку различни по цвят, состав и местоположение разновидности. Те заемат определен хоризонт и на места се редуват со постепенни преходи со слабо променени вулкански туфи и брекчи. Дебелината на продуктивната серија е до 50 m. Нај-често опаловите брекчи лежат врху андезитите и вулканските агломерати, а на места врху андезитовите лави се открива серија од туфи и туфови брекчи, врху които следват опалитизирани брекчи и туфи, покрити од вулкански туфи и туфови брекчи. Тези соотношения са по-добре изразени во северната и северозападната част на находиште, докато во останалите части опалитизирани брекчи и туфи са расположени на поврхността, едно добро условие за експлоатацијата им во рудник Опалит.

### Хидротермално изменени скали во рудник Опалит

Характеристиката на хидротермално изменените скали е направена со анализи на проби од разкритија на хоризонти 410, 430, 440, 475 и 520. Детално са проследени измененијата на скалите во разкритието на хоризонт 440 (фиг. 2). Брекчовиот карактер на изходните скали е јасно изразен во основата на изслед-



Фиг. 2. Зоналност в разпределението на кисело-сулфатния тип изменение и опализацията на скалите в хоризонти 440 и 520 на карьерата в рудник Опалит. Alu — алунит, Hem — хематит, Il — илит, Kl — каолинит, Op — опал, Q — кварц. x — номер на пробите  
 Fig. 2. Zonation in the distribution of the acid-sulphate type alteration and the opalization in the horizons 440 and 520 of the quarry in the Opalite mining district. Alu — alunite, Hem — hematite, Il — illite, Kl — kaolinite, Op — opal, Q — quartz. x — sample No

ваната скална серия, в която късовете на брекчата са споени с туфозен материал. В горните участъци на интензивно проявена хидротермална промяна текстурата на брекчата е заличена, но на места се различава порфирния характер на изходните вулкански материали от предполагаемите скални късове в брекчата. В останалите разкрития са представени опализирани брекчи и туфи, които е най-удачно да се назоват хидротермални опалити.

Микроскопските и рентгенографските изследвания характеризират интензивно изменени вулканити, изградени от различни асоциации на вторични минерали опал-СТ (Op-CT), значително по-рядко опал-С (Op-C) и опал-А (Op-A) по номенклатурата на Flörke et al. (1991), алунит (Alu), каолинит (Kl), хематит (Hem), по-малко илит (Il), спорадично кварц (Q), развити по фенокристалите и основната маса на скалата. Особено характерни са опаловите псевдоморфози по плагиоклазовите и биотитовите фенокристали. В единични случаи се наблюдават реликтови порфири от непроменени или частично променени плагиоклаз и биотит, а по характерните прерези и цепителност може да се предполага и наличието на по-слабо представени амфиболови фенокристали във вулканската скала, напълно заместени от вторични минерали.

Резултатите от полуколичествения рентгеноструктурен фазов анализ и наименованията на хидротермално изменените скали от рудник Опалит са дадени в табл.1. В преобладаващата си част това са продукти на кисело-сулфатния тип изменение на скалите, представени от алунитови и по-рядко от каолинит-алунитови опалити.

Съгласно отделените три главни геоложки условия за развитие на кисело-сулфатния тип изменение във вулканските терени (Rye et al., 1989; Rye, Bethke, 1991; Rye et al., 1992), кисело-сулфатните изменения на скалите в рудник

Таблица 1

Полуколичествен рентгеноструктурен фазов анализ на хидротермално изменените скали в рудник Опалит

Table 1

Mineralogical semiquantitative analysis of the wallrock alteration at the Opalite Mine. X-Ray diffraction

Проба	Минерали										Наименование на скалага
	Op-ST	Op-C	Op-A	Q	Hem	Alu	Kl	Il			
OP-1	43,1					2,9	38,9	18,0			Илит-каолинитов опалит
OP-2	53,2						43,9				Алунитсдържач каолинитов опалит
OP-3a			87,2		5,6	7,2					Алунитсдържач опалит
OP-3b	81,0				8,2	10,8					Алунитов опалит
OP-4	51,6					28,2	20,2				Каолинит-алунитов опалит
OP-5	47,1				1,1	19,0	32,8				Алунит-каолинитов опалит
OP-6	50,9			2,8		26,5	19,8				Кварцсдържач каолинит-алунитов опалит
OP-7	56,0			8,4	5,7	29,9					Кварцсдържач алунитов опалит
OP-8	54,8			5,1		6,4	33,7				Кварц- и алунитсдържач опалит
OP-9	88,6				6,0	5,4					Алунитсдържач опалит
OP-11	11,4			2,2		11,1	22,8				Кварцсдържач алунит-каолинитов опалит
OP-12				3,5	7,7	12,1					Алунитов опалит
OP-12a	96,5				4,0		58,0	8,0			Кварцсдържач опалит
OP-21	30,0				5,0	24,0					Илит-опалов аргилизит
OP-22	71,0				0,8	0,6	14,9				Алунитов опалит
OP-23	83,7				7,2	0,4	2,9				Каолинитов опалит
OP-24	89,5										Каолинитсдържач опалит

Op-ST, Op-C, Op-A (Flörke et al., 1991); Q - кварц; Hem - хематит; Alu - алунит; Kl - каолинит; Il - илит; Q - quartz; Hem - hematite; Alu - alunite; Kl - kaolinite; Il - illite

Таблица 2

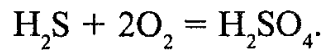
Химични анализи на хидротермално изменените скали от рудник Опалит

Table 2

Chemical analysis of the wallrock alteration at the Opalite Mine

Проба	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>3</sub>	ЗПН	Σ
OP-1	56,25	0,97	22,45	5,23	-	0,96	0,44	0,01	0,25	-	-	-	-	12,83	99,39
OP-2	57,61	0,81	24,93	1,13	-	0,52	0,29	0,82	0,24	-	-	-	-	13,43	99,78
OP-3a	76,56	0,32	4,09	6,38	-	0,22	0,35	0,33	1,19	-	-	-	-	9,89	99,33
OP-3b	71,77	0,30	6,23	6,23	-	0,25	0,41	0,09	1,85	-	-	-	-	12,20	99,33
OP-4	40,63	0,20	20,32	3,94	-	0,19	0,53	-	5,02	-	-	-	-	27,21	98,05
OP-5	50,41	0,52	21,23	3,96	-	0,37	0,29	0,49	2,95	-	-	-	-	19,88	100,1
OP-6	46,09	0,56	19,76	2,22	-	0,26	0,33	0,30	4,68	-	-	-	-	25,00	99,20
OP-7	40,84	0,42	19,35	7,43	-	0,16	0,60	0,04	4,43	-	-	-	-	25,13	98,40
OP-8	62,08	0,75	17,40	3,88	-	0,26	0,29	-	0,77	-	-	-	-	13,92	99,40
OP-9	82,93	0,80	2,53	3,83	-	0,30	0,26	0,55	0,55	-	-	-	-	7,74	99,49
OP-11	54,55	0,90	15,90	6,24	-	0,21	0,58	-	2,55	-	-	-	-	18,16	99,10
OP-12	79,46	1,95	5,55	1,22	-	0,28	0,44	0,02	0,57	-	-	-	-	9,63	99,13
OP-12a	90,23	0,84	0,35	1,55	-	0,32	0,32	-	0,03	-	-	-	-	5,89	99,54
OP-21	58,08	0,76	25,03	1,71	0,07	0,43	0,24	0,06	0,15	0,07	3,36	9,90	0,03	-	99,89
OP-22	59,49	1,12	11,92	2,06	0,09	0,03	1,72	0,06	2,14	2,60	2,93	7,50	8,16	-	99,76
OP-23	83,60	0,89	5,66	0,65	0,08	0,20	0,26	0,06	0,19	0,12	4,62	3,14	0,23	-	99,70
OP-24	83,89	0,93	1,23	6,00	0,12	0,20	0,40	0,06	0,08	0,21	4,31	2,15	0,14	-	99,72

Опалит са протекли в нагрято-парна среда, характерна за горните части на хидротермалните системи, генерираща сярна киселина при окислението на отделения в по-долните нива  $H_2S$  по реакцията



Съдържанието на петрогенните компоненти е определено с прилагане на рентгенофлуоресцентен анализ и пълен силикатен анализ (табл. 2).

### Метасоматична зоналност, фащиален анализ и формационна принадлежност на хидротермално изменените скали

В разкритията на рудника се установява зоналност в разпределението на минералните асоциации, изграждащи опалитите. На фиг. 3 е представена интегрална метасоматична колонка, в строежа на която участват метасоматитите от междинните и вътрешните зони на хидротермалните изменения на скалите в рудника. С увеличаване на киселинността на хидротермалните разтвори последователно неустойчиви стават и се извличат от разтворите илита, каоли-

Walterrock alteration	Advanced argillization			
	Subtype	Acid-chloride	Acid-sulphate	
№	OP-1	OP-2	OP-3b	OP-12a
Mineral quantities, %	Il	Kl	Op-CT	Op-CT
	Kl			
	Op-CT	Alu		
		Hem		
		Q		

Фиг. 3. Интегрална метасоматична колонка на вертикалната зоналност в рудник Опалит  
 Fig. 3. Integral metasomatic column of the vertical zonation in the Opalite mining district

Formation		Secondary quartzite formation			
Facies		Quartz - alunite			
Wallrock alteration	Type	Advanced argillization			
	Subtype	Acid - chloride	Acid - sulphate		Advanced opalization
Zone №		1	2a	2b	3
Facies analysis					
Mineral paragenesis		Il Kl Op-CT	Kl Op-CT	Alu Op-CT	Op-CT
Component	Inert virtual	K Al Si	Al Si	Al Si	Si
	Passing into perfectly mobile state		K		Al
Reaction between the parageneses		Il → Kl   Kl → Alu   Alu → solution			
Composition - paragenetic plot					
		↑↑ H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O	↑↑ H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O, K <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub>	↑↑ H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O, K <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub> , Al	

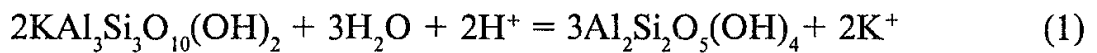
Фиг. 4. Идеализирана метасоматична колонка на вертикалната зоналност в рудник Опалит  
 Fig. 4. Idealized metasomatic column of the vertical zonation in the Opalite mining district

нита и алуниа. В зоните на най-интензивно проявена опалитизация са представени скали, изградени от опал-СТ и в незначително количество кварц.

В идеализираната метасоматична колонка (фиг. 4) са дадени диаграмите състав—парагенеза, които определят минералните асоциации в различните зони на колонката като равновесни минерални асоциации (минерални парагенези). Те характеризират типа околорудно изменение като интензивна аргилизация и опалитизация (Meуer, Hemley, 1967). Представени са двата типа на интензивната аргилизация (Каназирски, 1996): кисело-хлориден (без сулфатсъдържащи минерали) и кисело-сулфатен (каолинит-алуниа и алуниа).

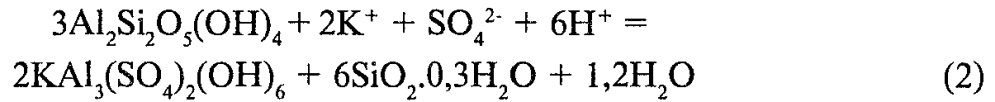


Проследено е термодинамичното поведение на компонентите и реакциите на парагенезите на границите между зоните:



(II)

(Kl)



(Kl)

(Alu)

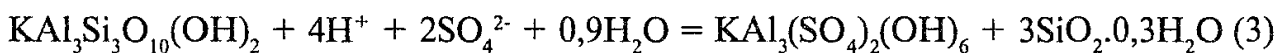
(Op-CT)

Фациалният анализ на метасоматитите показва, че те се отнасят към кварц-алунитовия фацес на формацията вторични кварцити (Kanazirski, 1992; Каназирски, 1996), характерна за малки дълбочини по класификацията на формациите на Жариков, Омельяненко (1978), или към приповърхностния (солфатарен) фацес по Коржинский (1955).

### Физико-химичен анализ на минералните парагенези

За целите на парагенетичния анализ (Коржинский, 1973) са използвани теоретичните формули на илита, каолинита и алунита, а формулата на опал-СТ  $\text{SiO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$  е изчислена при съдържание на  $\text{H}_2\text{O}$  в минерала (8%). Изследваната система е  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$  (Kanazirski, Ivanov, 1992). Във вътрешните зони на хидротермалните изменения на скалите в рудник Опалит напълно подвижни компоненти са  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_3$ . Виртуални инертни компоненти са  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , което позволява диаграмата състав—парагенеза да се редуцира до линия в крайните точки на която са Al и Si. При приетите условия асоциацията от четири минерала е нонвариантна ( $n = \kappa_i + 2 - r = 0$ ) и на нея на диаграмите, отразяващи смяната на минералните парагенези в зависимост от активностите на два от напълно подвижните компоненти на системата (фиг. 5), отговаря точка.

Характерните реакции в линиите на моновариантни равновесия са изведените по-горе реакции 1 и 2, както и реакция 3, показваща прехода на илита в алунит:



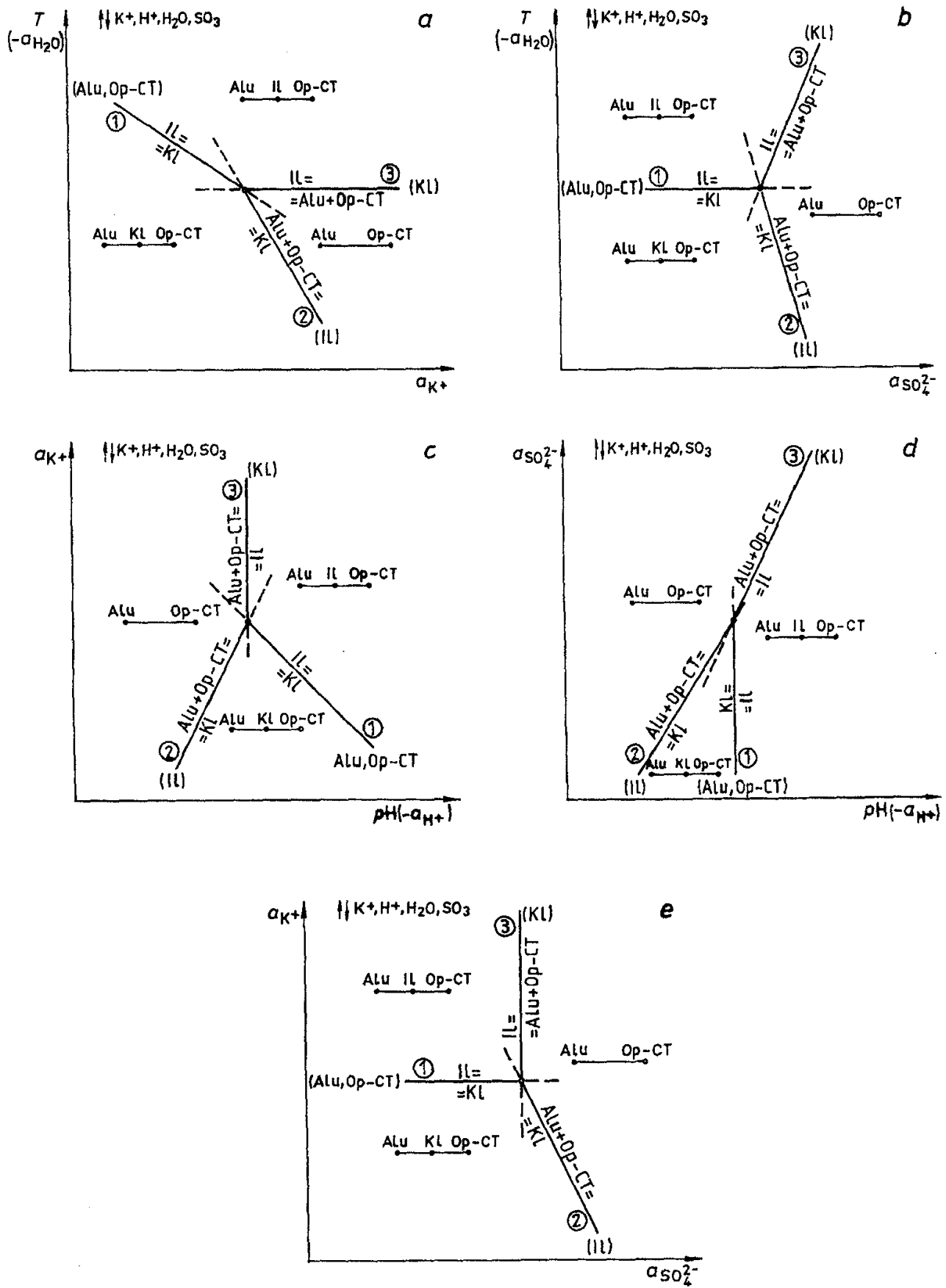
(II)

(Alu)

(Op-CT)

Парагенетичните диаграми позволяват да се проследят зависимостите на минералните парагенези от основни физико-химични параметри на метасоматичното минералообразуване — температура, рН и активност на калиевите катиони и сулфатните аниони.

Условията, при които се образува парагенезата Kl - Op-CT, се характеризират с по-ниска температура и активност на  $\text{K}^+$  и по-висока киселинност в сравнение с условията на възникване на равновесната минерална асоциация II - Op-CT. В сернокисела среда и по-висока активност на  $\text{K}^+$  каолинитът се разлага с образуване на парагенезата Alu- Op-CT. С увеличаване на киселинността на средата последователно неустойчиви стават равновесните асоциа-



Фиг. 5. Диаграми на равновесните отношения на опал-кристобалита, алунита, каолинита и илита в координати: а)  $T - a_{K^+}$ ; б)  $T - a_{SO_4^{2-}}$ ; в)  $a_{K^+} - pH$ ; д)  $a_{SO_4^{2-}} - pH$ ; е)  $a_{K^+} - a_{SO_4^{2-}}$   
 Fig. 5. Diagrams of equilibrium relations between opal-cristobalite, alunite, kaolinite and illite in coordinates: а)  $T - a_{K^+}$ ; б)  $T - a_{SO_4^{2-}}$ ; в)  $a_{K^+} - pH$ ; д)  $a_{SO_4^{2-}} - pH$ ; е)  $a_{K^+} - a_{SO_4^{2-}}$

ции II - Op-ST и K1 - Op-ST. Характерната за алунитовия кисело-сулфатен тип изменение и интензивната опализация парагенеза Alu-Op-ST се образува при ниски и средни температури (фиг. 5a, b), при ниско рН (фиг. 5c,d) и висока активност на  $K^+$  и  $SO_4^{2-}$  (фиг. 5e). Експерименталните изследвания за изучаване на приповърхностната солфатарна аргилизация (Barth-Wirsching et al., 1990) на латити от Глаихенберг (Щирия, Австрия) показват 250°C температура на образуване на парагенезата Alu - Op-ST при участие на разтвори с 0,1 N  $H_2SO_4$ .

## Заклучение

Изследването на хидротермалните изменения на скалите в рудник Опалит позволи да се обогатят данните за минералния и химичния състав на опалитизираните брекчи и туфи, основна суровина за ефективни производства в циментената, химическата, керамичната, строителната и хартиената промишленост и производството на гумени изделия и пестициди. Рентгеноструктурният фазов анализ даде възможност да се уточни номенклатурата на микро- и некристализираните минерали на  $SiO_2$  в рудника (опал-ST, опал-С и опал-А). С прилагане на физико-химичен анализ на минералните парагенези и фациален анализ на зоналността в разпределението на измененията е определен типа на измененията и формационно-фациалната принадлежност на опалитите по приетите генетични класификации в метасоматичната петрология. Приведени са нови данни за представляващия научен и приложен интерес нискотемпературен кисело-сулфатен тип изменение в епитермално находище, представен от опал-алунитова парагенеза и водещ до образуване на важни неметални полезни изкопаеми. Целесъобразно е да се проведат физико-химични петроложки изследвания и в другите находища на вторични кварцити, отличаващи се със значително фациално разнообразие и богата металогенна специализация, локализирани предимно в калдерите на централните части в Кратовско-Злетовската вулканска област.

Изследванията са финансирани от Национален фонд „Научни изследвания“ при изпълнение на проекти НЗ-1, НЗ-437 и НЗ-619.

## Л и т е р а т у р а

- Блажев, К., Г. Горгиев. 1990. Процесите на опализацията врзани на неогениот вулканизам на примерот на лежиштето „Спанчево“. — XII конгрес на геолозите на Југославија, Охрид, 3, 239—246.
- Жариков, В. А., Б. И. Омельяненко. 1978. Класификация метасоматитов. — В: Коржинский, Д. С. (ред.). *Метасоматизм и рудообразование*. М., Наука, 9—28.
- Каназирски, М. 1996. Физикохимична петрология на формацијата вторични кварцити и интензивната аргилизација на скалите. Хидротермални изменения в епитермално златно-алуниново находище Родалкилар (ЈОИ Испанија). — Автореферат на дисертација за получаване на научната степен „Доктор на геоложеските науки“. Софија. 79 с.
- Коржинский, Д. С. 1955. Очерк метасоматических процессов. — В: Соколов, А. Г. (ред.). *Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях*. М., Изд. АН СССР, 336—456.
- Коржинский, Д. С. 1973. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М., Наука. 288 с.
- Маркович, М. 1971. Прилог познавања вулканске морфологије Кратовско-Злетовске Области. — Геолошки анали Балканског полуострова, 36, 35—42.
- Серафимовски, Т. 1990. Металогенија на зоната Леце-Халкидик. — Докторска дисертација. Штип, Рударско-геолошки факултет. 391 с.
- Серафимовски, Т., Т. Петров. 1991. Морфоструктурни карактеристики на рудниот реон Кратово-Злетово. — *Геологика Македоники*, 5, 1, 133—148.

- Стојанов, Р., Т. Серафимовски. 1990. Вулканизмот во Злетовско-Кратовската вулканска област. — XII конгрес на геолозите на Југославија, Охрид, 2, 424—442.
- Barth-Wirching, U., R. Ehn, H. Holler, D. Klammer, W. Sitte. 1990. Studies on Hydrothermal alteration by acid solutions dominated by  $\text{SO}_4^{2-}$ : formation of the alteration products of the Gleichenberg latitic rock (Styria, Austria). Experimental evidence. — *Mineral. Petrol.*, **41**, 81-103.
- Flörke, O. W., H. Graetsch, B. Martin, K. Roller, R. Wirth. 1991. Nomenclature of crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. — *N. Jb. Miner. Abh.*, **163**, 1, 19-42.
- Kanazirski, M. M. 1992. Facies Subdivision of the secondary quartzite. — *Compt. Rend. Acad. bulg. Sci.*, **45**, 11, 99-101.
- Kanazirski, M. M., I. P. Ivanov. 1992. Mineral equilibria in the system  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$  modelling the advanced argillization of rocks. — *Compt. Rend. Acad. bulg. Sci.*, **45**, 4, 41-43.
- Meyer, C., J., J. Hemley. 1967. Wallrock alteration. — In: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York, 166-235.
- Rakič, S. 1982. Sekundarni kvarciti Centralnog dela Kratovsko-Zletovske vulkanske oblasti — značajna nemetalicna sirovina, sa kojom su vezane i značajne pojave polimetalicnog i nemetalicnog orudnjenja. — X Jubilarni kongres geologa Jugoslavije, Zbornik Radova, 237-351.
- Rye, R. O., P. M. Bethke. 1991. Acid-sulfate alteration and vein alunite formation in volcanic terrains. Stable isotope systematics. — *Geol. Surv. Japan, Report*, **277**, 5-8.
- Rye, R. O., P. M. Bethke, M. D. Wassermann. 1989. Diverse origins of alunite and acid-sulfate alteration: Stable isotope systematics. — *U. S. Geol. Surv., Open-File Rept.* **88-356**. 40 p.
- Rye, R. O., P. M. Bethke, M. D. Wassermann. 1992. The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. — *Econ. Geol.* **87**, 255-262.

Приета на 27. 10. 1997 г.

Accepted October, 27, 1997