Genèse des concentrations en métaux de base et précieux de Radka et Elshitsa

Kalin Kouzmanov

▶ **To cite this version:**

Kalin Kouzmanov. Genèse des concentrations en métaux de base et précieux de Radka et Elshitsa. Minéralogie. Université d'Orléans, 2001. Français. NNT : . tel-00001707

HAL Id: tel-00001707
https://theses.hal.science/tel-00001707

Submitted on 18 Sep 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE D' ORLEANS

Sofia University
"St. Kliment Ohridski"

Thèse en cotutelle

présentée
à l'Université d'Orléans
pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université d'Orléans

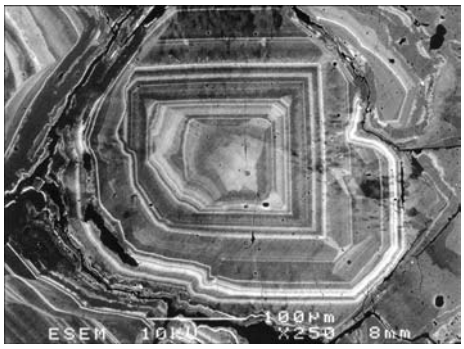
Discipline : Sciences de la Terre
Spécialité : Matériaux Minéraux et Métallogénie

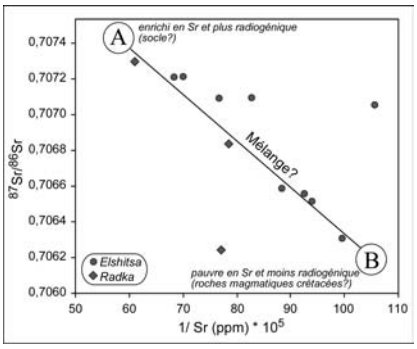
par

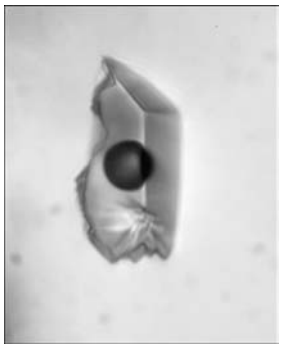
Kalin Kouzmanov

sur le sujet :

Genèse des concentrations en métaux de base et précieux de Radka et Elshitsa (zone de Sredna Gora, Bulgarie) : une approche par l'étude minéralogique, isotopique et des inclusions fluides







Soutenue publiquement le 14 décembre 2001

Membres du Jury :

Dr. Yves Moëlo	IMN - CNRS Nantes	Rapporteur
Professeur Michel Gauthier	Université du Québec, Montréal, Canada	Rapporteur invité
Professeur Eric Marcoux	Université d'Orléans	Président du jury
Professeur Associé Strashimir Strashimirov	University of Mining and Geology, Sofia, Bulgaria	Examinateur
Dr. Rumen Petrunov	Geological Institute - BAS, Sofia, Bulgaria	Examinateur
Dr. Claire Ramboz	ISTO – CNRS Orléans	Directeur de thèse
Professeur Associé Kamen Bogdanov	Sofia University «St Kl. Ohridski», Sofia, Bulgaria	Directeur de thèse

Résumé

Le district de Panagyurishte, zone de Sredna Gora (Bulgarie) comporte deux types de gisements cuprifères à métaux précieux liés génétiquement au magmatisme d'arc néocrétacé : des gisements épithermaux de remplacement et des porphyres cuprifères. Afin de contraindre l'origine des gisements épithermaux de Radka et d'Elshitsa dans la partie sud du district, et de tester l'hypothèse de la liaison génétique entre minéralisations épithermale et porphyrique, l'analyse de la composition minéralogique et l'étude des éléments-traces des deux gisements épithermaux et du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah, associé à l'épithermal d'Elshitsa, ont été réalisées en parallèle avec l'étude isotopique (isotopes stables – O, H, S et radiogéniques – Sr, Pb) et des inclusions fluides (en lumière visible et IR). Les résultats obtenus lors des travaux de terrain et des analyses au laboratoire nous ont permis de confirmer le caractère épigénétique des minéralisations étudiées et de les caractériser comme des parties profondes des systèmes de type épithermal acide à intermédiaire. Les gisements ont été formés à partir de fluides oxydés, relativement acides et à fugacité en soufre fluctuante, mais tout en restant relativement élevée. Quatre stades principaux de minéralisation peuvent être définis dans les gisements épithermaux : un stade précoce à pyrite massive arsénifère, un stade à cuivre de composition géochimique très caractéristique (Bi, Te, Se, As, Sn, Pb), un stade polymétallique marqué par l'association Zn-Pb-Cu et un stade sulfaté à anhydrite tardive, marquant l'oxydation progressive du système. L'étude des inclusions fluides et des isotopes stables a révélé le rôle important des fluides magmatiques pour la formation des gisements, qui se mélangent avec des fluides météoriques aux cours des stades tardifs de l'évolution du système hydrothermal. La composition des isotopes radiogéniques a mis en évidence une circulation intense des fluides à travers le socle métamorphique et a permis de définir les deux types de gisements cuprifères dans la partie sud du district de Panagyurishte comme faisant partie d'un même événement métallogénique et ayant comme source de métaux la plus probable les roches plutoniques néocrétacées.

Mots-clés : *Srednogorié, Bulgarie, Epithermal, Porphyre cuprifère, Minéralogie, Inclusions fluides, Isotopes*

Abstract

Two major types of Cu-Au ore deposits, genetically related to the Upper Cretaceous volcanic arc magmatic activity are recognised in the Panagyurishte district, Sredna Gora zone (Bulgaria): replacement type epithermal and porphyry copper deposits. Detailed studies of mineral composition, trace-element distribution, stable (O, H, S) and radiogenic (Sr, Pb) isotopes and fluid inclusions (visible and IR light) have been performed in the Radka and Elshitsa epithermal and the Vlaikov Vrah porphyry-Cu deposits, in order to constrain the origin of epithermal mineralisations and to test the hypothesis of the genetic connection between porphyry and epithermal systems. The results of field work and laboratory analyses confirmed the epigenetic character of studied mineralisations and permitted us to characterise them as deeper parts of high- to intermediate-sulphidation epithermal systems. The deposits were formed by oxidised, relatively acidic fluids with fluctuating , but generally high, sulphur fugacity. Four principal ore stages can be recognised in the epithermal deposits: an early stage of massive As-bearing pyrite, a copper stage with a very characteristic signature (Bi-Te-Se-As-Sn-Pb), a polymetallic (Zn-Pb-Cu) stage, and a late anhydrite stage indicating the progressive oxidation of the system. Fluid inclusion and stable isotope study reveal the participation of magmatic fluids to the ore formation, and their mixing with meteoric water during the late stages of evolution of the hydrothermal system. Radiogenic isotope study indicates extensive fluid circulation through the metamorphic basement and shows that both the porphyry-Cu and epithermal Cu-Au deposits in the southern part of the Panagyurishte district formed during the same metallogenic event. Upper Cretaceous intrusive rocks are the most probable source of metals for the formation of economic mineralisations.

Keywords *: Srednogorie, Bulgaria, Epithermal, Porphyry copper, Mineralogy, Fluid inclusions, Isotopes*

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été réalisée en cotutelle entre l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) – CNRS–Université d'Orléans et l'Université de Sofia « St. Kliment Ohridski », avec le soutien financier du Ministère des affaires étrangères de France. Une partie des résultats a été acquise aux laboratoires du Département de Minéralogie de l'Université de Genève, dans le cadre du programme GEODE et de la convention institutionnelle entre les Universités de Sofia et de Genève. Je dois un grand merci à Jacques Roux et Elisabeth Vergès, directeurs du CRSCM, transformé plus tard en ISTO, et à Paraskev Petrov et Rossen Nedialkov, directeurs du Département de Minéralogie, Pétrologie et Géologie Economique de l'Université de Sofia, pour les années passées au sein de ces deux équipes.

Je remercie les membres du jury Messieurs Yves Moëlo, Michel Gauthier, Eric Marcoux, Strashimir Strashimirov et Rumen Petrunov d'avoir accepté de juger ce travail. Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse Claire Ramboz (ISTO) et Kamen Bogdanov (Université de Sofia) pour leur aide, leur disponibilité et leur soutien permanents durant ces trois années de thèse.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai eu la chance et le plaisir d'effectuer des analyses, de travailler, de discuter et de partager des moments agréables avec différentes personnes dans quelques laboratoires en France, Bulgarie et Suisse. Je voudrais les remercier de l'aide qu'elles m'ont apportée au cours de ce travail et du temps passé ensemble. Et je commencerai, bien évidemment, par l'équipe orléanaise :
Olivier Rouer, le pro de la microsonde, pour toutes les analyses, cartos et traversées faites ensemble ; Jean-Michel Bény pour toutes les heures passées au Raman et à l'infrarouge, pour toutes les explications et les discussions que nous avons eues sur les échantillons, le traitement des spectres et les secrets du sacré SPC ; Marcel Volfinger – toujours disponible pour nous expliquer, nous montrer et nous faire apprendre les secrets du PIXE, de la microsonde ou des « X » ; Mme Genty (ESEM-Université d'Orléans) pour les séances MEB ; Fabrice Muller pour les discussions sur les illites ; Gleb Pokrovski, Bruno Scaillet, Jean-Louis Robert, Marie-Lola Pascal, Jacques Roux, Michel Pichavant, Thi-Ngeune, Chantal, Patricia, Laurent, André et Didier. MERCI aux « jeunes » du labo – Sophie, Elizabeth, Arnaud, Rémi, Gianluca, Fabrice, Fidel, Duncan, Michel, JP, Hervé et Caroline – pour les fabuleux moments passés ensemble et pour l'amitié qu'on a partagée et que, j'espère, nous garderons pour toujours.

Merci à Laurent Bailly et Catherine Lerouge du BRGM à Orléans pour leur soutien et l'aide qu'ils m'ont porté dans cette étude et grâce à qui j'ai pu me plonger dans l'étude des inclusions fluides « invisibles » et des isotopes stables.

Je tiens à remercier également Daniel Beaufort de l'Université de Poitiers qui m'a accueilli dans son laboratoire pour effectuer les séparations des illites et les analyses DRX des altérations ; Etienne Deloule du CRPG-CNRS à Nancy qui a accepté le projet sur les analyses isotopiques du soufre à la sonde ionique, et Michel Dubois et Denis Mangin pour la réalisation de ces analyses.

Je voudrais exprimer également toute ma reconnaissance à Robert Moritz de m'avoir invité à réaliser les analyses des isotopes radiogéniques à l'Université de Genève et à Lluis Fontboté de m'avoir accueilli dans son équipe. Un grand merci à Massimo Chiaradia, Denis Fontignie, M. Falcheri, F. Capponi et J.-M. Boccard pour l'aide avec les analyses et la préparation des échantillons. Merci à Isabelle, Sébastien, Vincent, Ronner, Régine et Benjamin pour les moments passés ensemble.

Je voudrais présenter mes plus vifs remerciements à mes professeurs de l'Université de Sofia – Rossen Nedialkov pour les nombreuses discussions sur le magmatisme dans le district de Panagyurishte et sur la relation magmatisme-minéralisation, Dimitar Tsonev pour les nombreuses discussions sur Radka et Elshitsa et les échantillons mis à disposition, Paraskev Petrov pour les discussions sur les inclusions fluides et Georgi Kirov pour son savoir-faire dans le domaine de la minéralogie fine. Merci aussi à Vassilka Mladenova, Tsveta Stanimirova, Viktoria et Yanko du temps passé ensemble.

J'ai pu profiter aussi de l'expérience d'Ivan Bonev, Rumen Petrunov, Professeur Ivan Velinov, Peter Marchev, Yotso Yanev et Thomas Kerestedjian de l'Institut de Géologie à Sofia ; à tous – un grand merci ! Je tiens à remercier également Venelin Jelev et Strashimir Strashimirov de l'Université des Mines et de Géologie à Sofia des discussions échangées au laboratoire et sur le terrain, ainsi que Georgi Ajdanlijsky pour l'aide dans la préparation de certains échantillons.

Merci à Parvan Ignatovski et Leon Naftali de « Geology and Geophisics » Inc. pour les discussions fructueuses sur la géologie de la partie sud du district de Panagyurishte et pour la carte géologique d'Ignatovski *et al.* mise à disposition. Un grand merci aussi aux géologues de la mine d'Elshitsa Angel Karagiozov et Genoveva Vaklinova pour leur hospitalité et leur disponibilité lors de mon travail sur le terrain.

Искрено благодаря на всички!

J'espère que je n'ai oublié personne…

Sommaire

Introduction 1

Chapitre I – Contexte géologique régional 5

Introduction 5
Un peu d'histoire 6
I. Introduction à la géologie et l'évolution tectonique alpine de la Bulgarie 6
I. 1. Principales unités tectoniques en Bulgarie 6
I. 2. Evolution alpine des terrains bulgares 10
II. Le Srednogorié – arc insulaire néocrétacé 13
II. 1. Position 13
II. 2. Caractère du magmatisme néocrétacé 14
II. 3. Sédimentation néocrétacée dans la zone de Sredna Gora 16
II. 4. Métallogénie de la zone de Sredna Gora 19

Chapitre II – Le district de Panagyurishte (Srednogorié Central) – contexte géologique et métallogénique 21

Introduction 21
I. Géologie 22
II. Magmatisme crétacé supérieur 27
II. 1. Complexes volcanique et subvolcanique du Sénonien inférieur 27
II. 2. Le granite d'Elshitsa 28
III. Métallogénie du district de Panagyurishte 29
III. 1. Porphyres cuprifères 30
III. 2. Gisements épithermaux 30

Chapitre III – Méthodes analytiques 33

Introduction 33
I. Caractérisations microscopiques 33
I. 1. Microscopie optique (réflexion, transmission, IR) 33
I. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 34
II. Analyses de la composition chimique des minéraux et des roches 34
Analyse globale
II. 1. Géochimie en roche totale (éléments majeurs et en traces) par fluorescence X 34
II. 2. Absorption atomique 34
Analyse ponctuelle
II. 3. Microsonde électronique (EPMA – Electron Probe Micro Analysis) 35
II. 4. MEB – EDS 36
II. 5. Microsonde nucléaire PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 36
III. Analyses spectrométriques 37
III. 1. Spectrométrie Raman 37
III. 2. Spectrométrie infrarouge (IR) 37
IV. Diffraction des rayons X (DRX) 37
V. Analyse microthermométrique des inclusions fluides 38
VI. Analyse isotopique 38
Analyse des isotopes radiogéniques
VI. 1. Isotopes du strontium 39
VI. 2. Isotopes du plomb 39
Analyse des isotopes stables
VI. 3. Isotopes du soufre 40

VI. 4. Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène…… 41
VII. Séparation de phases…… 41
VIII. Datation Re-Os sur molybdénite…… 42

Chapitre IV – Apport à l'étude géochimique des roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte 43
Introduction…… 43
I. Résultats…… 43
I. 1. Eléments majeurs et en traces…… 43
I. 2. Isotopes du strontium…… 47
I. 3. Isotopes du plomb…… 48
II. Discussion et conclusion…… 49

Chapitre V – Géologie du gisement épithermal d'Elshitsa et du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah de la partie sud du district de Panagyurishte. Etude minéralogique et des inclusions fluides 51
Introduction…… 51
I. Le gisement d'Elshitsa…… 51
I. 1. Cadre géologique…… 51
I. 2. Géologie et structure du gisement d'Elshitsa…… 55
I. 3. Altérations hydrothermales et minéralisations à Elshitsa – données bibliographiques…… 58
I. 4. Résultats sur la minéralogie du gisement d'Elshitsa…… 59
I. 4. 1. Textures du minerai…… 59
I. 4. 2. Minéralogie et géochimie des altérations…… 61
I. 4. 3. Minéraux de la gangue…… 71
I. 4. 4. Minéraux métalliques…… 73
I. 4. 4. 1. Eléments natifs…… 73
Bismuth natif…… 73
Argent natif, or natif et « électrum »…… 74
I. 4. 4. 2. Sulfures et sulfosels…… 79
Pyrite…… 79
Marcasite…… 85
Chalcopyrite…… 86
Bornite…… 87
Covellite…… 87
Enargite…… 88
Sphalérite…… 89
Galène…… 93
Minéraux de la série tennantite-tétraédrite…… 94
Aïkinite…… 102
Tétradymite…… 104
Stannoïdite…… 105
Buckhornite…… 106
I. 5. Etude des inclusions fluides à Elshitsa…… 108
I. 6. Succession minéralogique et paragénétique à Elshitsa et conditions physico-chimiques de formation…… 112
I. 6. 1. Stade à Fe (± As, Cu)…… 112
I. 6. 2. Stade à Cu (± Bi, As, Te, Se, Pb)…… 113
I. 6. 3. Stade à Zn-Pb-Cu (± Sb, Au)…… 115
I. 6. 4. Stade à Si-Fe (± Cu)…… 116
I. 6. 5. Stade à Ca (± Fe)…… 116
I. 6. 6. Stade de remobilisation-surimposition…… 116
II. Le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah…… 118
II. 1. Géologie et structures du gisement de Vlaikov Vrah…… 118
II. 2. Minéralisation économique et altérations à Vlaikov Vrah – synthèse bibliographique…… 119
II. 3. Nouveaux résultats sur la minéralisation à Vlaikov Vrah…… 120
II. 3. 1. Associations minérales…… 120
II. 3. 1. 1. Association quartz-molybdénite-rutile…… 120

II. 3. 1. 2. Association quartz-pyrite-chalcopyrite-magnétite…….. 123
II. 3. 1. 3. Association quartz-sphalérite-chalcopyrite-galène-pyrite…….. 125
II. 3. 1. 4. Association quartz-pyrite-chlorite…….. 125
II. 3. 2. Etude des inclusions fluides…… 126
II. 3. 2. 1. Inclusions fluides de l'association quartz-molybdénite-rutile…… 126
II. 3. 2. 2. Inclusions fluides de l'association quartz-pyrite-chlorite……... 128
III. Comparaison des processus de minéralisation entre l'épithermal d'Elshitsa et le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah……..……..…… 130

Chapitre VI – Géologie du gisement épithermal de Radka. Etude minéralogique et des inclusions fluides 133
I. Cadre géologique……. 133
II. Géologie et structure du gisement de Radka……...……... 135
III. Altérations hydrothermales et minéralisations à Radka – données bibliographiques……..…. 139
IV. Nouvelles données sur la minéralogie du gisement de Radka……..… 141
IV. 1. Textures du minerai……..… 141
IV. 2. Minéraux de la gangue…….... 142
IV. 3. Minéraux métalliques……..…. 144
IV. 3. 1. Eléments natifs…….. 144
Soufre natif……..…. 144
Argent natif, Or natif et « Electrum »..……...……..… 145
IV. 3. 2. Sulfures et sulfosels……..... 150
Pyrite……..….. 150
Marcasite……..… 151
Chalcopyrite……..... 152
Bornite……..…. 152
Chalcocite……..... 154
Covellite……..…. 155
Stromeyérite……..... 155
Enargite……..….. 156
Sphalérite……..…… 157
Galène……..…. 159
Minéraux de la série Tennantite – Tétraédrite……..…… 161
Minéraux de la série Aïkinite – Bismuthinite……..…… 162
Tétradymite……..…… 164
Emplectite et Wittichénite……..…... 164
Miharaite……..…… 166
Bétekhtinite……..…… 167
Roquésite……..…… 168
Vinciennite……..…… 169
Réniérite……..…… 171
Colusite……..……... 173
V. Etude des inclusions fluides à Radka……..…….. 175
V. 1. Inclusions fluides dans le quartz du stade à chalcopyrite : microthermométrie et microspectrométrie Raman……..……... 175
V. 2. Inclusions fluides dans l'énargite du stade à tennantite-énargite : microthermométrie IR…... 178
V. 3. Inclusions fluides dans la pyrite du stade filonien à quartz-pyrite……..…. 181
V. 4. Inclusions fluides dans les phénocristaux de quartz des dacites encaissantes……..… 207
VI. Succession minéralogique et paragénétique à Radka et conditions physico-chimiques de formation…… 208
VII. Conclusion……..……. 210

Chapitre VII – Etude des isotopes stables et radiogéniques des gisements d'Elshitsa, Radka et Vlaikov Vrah 213
Introduction…… 213
I. Isotopes stables…… 213
I. 1. Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène…… 213
I. 1. 1. Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'environnement porphyrique et

épithermal……. 214
I. 1. 2. Résultats de l'analyse isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène dans les gisements de Vlaikov Vrah, d'Elshitsa et de Radka……... 216
I. 2. Les isotopes du soufre…… 219
I. 2. 1. Les isotopes du soufre dans l'environnement épithermal……. 220
I. 2. 2. Résultats de l'analyse isotopique du soufre dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et les gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka……... 221
II. Isotopes radiogéniques……... 225
II. 1. Les isotopes du strontium……. 225
II. 2. Les isotopes du plomb……. 229

Conclusions générales et perspectives 235

Bibliographie 239

Listes des figures et des tableaux 257

Annexes
Annexe 1 – Echantillonnage……... 271
Annexe 2 - Méthodes analytiques……... 279
Annexe 3 - Analyses des éléments majeurs et en traces (XRF) et des isotopes radiogéniques sur des échantillons de roches de la partie sud du district de Panagyurishte…… 299
Annexe 4 - Analyses à la microsonde électronique et formules structurales des minéraux…….... 303
Annexe 5 - Spectres Raman…… 343
Annexe 6 - Résultats de la microthermométrie des inclusions fluides……... 353
Annexe 7 - Résumés de congrès et posters……. 361
Annexe 8 - Articles concernant le sujet de la thèse…… 387

Abréviations des noms des minéraux utilisées dans les figures

Adulaire	Adu
Aïkinite	Aïk
Anatase	Ana
Anhydrite	Anh
Argent natif	Ag
Barytine	Bar
Bétékhtinite	Bkt
Biotite	Bio
Bismuth natif	Bi
Bornite	Bn
Buckhornite	Buc
Calcite	Cal
Chalcocite	Cc
Chalcopyrite	Cp
Chlorite	Chl
Colusite	Col
Covellite	Cov
Digénite	Dg
Electrum	El
Emplectite	Epl
Enargite	Ena
Epidote	Ep
Friedrichite	Fr
Galène	Gl
Goldfieldite	Gdf
Gypse	Gy
Hammarite	Hm
Hématite	Hem
Idaïte	Id
Illite	Ill
Kaolinite	Kaol
K-feldspath	K-fs
Lillianite	Lil
Magnétite	Mt
Marcasite	Ma
Miharaïte	Mih
Molybdénite	Mol
Muscovite	Ms
Or natif	Au
Pyrite	Py
Pyrrhotite	Po
Quartz	Qtz
Réniérite	Ren
Roquésite	Roq
Rutile	Rut
Séricite	Ser
Sphalérite	Sph
Stannoïdite	Stn
Stromeyérite	Str
Tennantite	Tn
Tétradymite	Tdy
Tétraédrite	Td
Titanite	Tit
Vinciennite	Vin
Wittichénite	Wit

Introduction

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre du programme international «Geodynamics and Ore Deposit Evolution – GEODE» (Blundell, 1998). Le programme GEODE étudie les processus géologiques et géochimiques de formation des gisements métallifères en liaison étroite avec l'évolution géodynamique à l'échelle régionale. GEODE inclut cinq projets différents, dont l'un est consacré à la chaîne des Alpes et des Carpates, qui propose une large variété d'environnements tectoniques spécifiques, tels que des zones de convergence, d'effondrement et de distension, très caractéristiques des zones de subduction. Dans ce projet, l'étude des systèmes minéralisés de la Chaîne carpato-balkanique joue un rôle primordial. Cette région, caractérisée par des gisements d'or de type porphyre cuprifère et épithermal (Fig. 1), s'est formée pendant les derniers stades de collision continentale et d'effondrement orogénique au Crétacé supérieur et au Cénozoïque. Des magmas profonds, générés par le détachement lithosphérique et l'emplacement concomitant de l'asthénosphère chaude dans les bas niveaux crustaux, ont joué un rôle éminent comme sources de chaleur, de fluides et de composés chimiques pour la formation des gisements associés (de Boorder *et al.*, 1998).

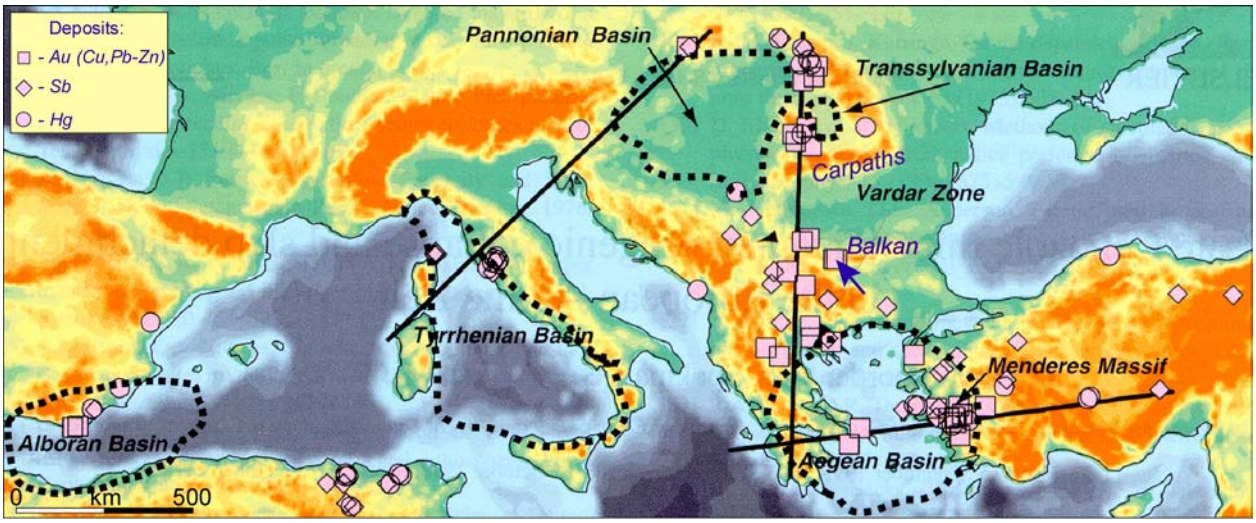


Figure 1 : Distribution des principaux gisements de Au (Cu, Pb-Zn), Sb et Hg et des régions d'effondrement orogénique (en pointillé) de la ceinture alpine en Europe du Sud (d'après de Boorder *et al*., 1998). La flèche bleue indique la position du district de Panagyurishte dans le système carpato-balkanique.

De point de vue métallogénique, la zone de Sredna Gora est la plus importante du secteur bulgare de la Chaîne carpato-balkanique. La zone de Sredna Gora (ou Srednogorié), définie comme un arc insulaire néocrétacé (Dabovski *et al*., 1991), s'étend d'ouest en est sur environ 500 km de long et a une largeur variant de quelques kilomètres à 80-100 km. Elle est située au sud de la Chaîne des Balkans, et est constituée essentiellement de roches magmatiques du Crétacé supérieur,

auxquelles de nombreux gisements de cuivre sont associés. Cette zone est la principale province cuprifère de Bulgarie. Dans le district de Panagyurishte, qui occupe sa partie centrale, sont concentrés les plus importants gisements de cuivre. Deux principaux types de gisements, qui ont souvent une relation spatiale très étroite, sont connus dans ce district : des porphyres cuprifères et des gisements épithermaux de remplacement. Les gisements épithermaux ont été interprétés jusque récemment comme des amas sulfurés à cause de la texture massive des minerais (Bogdanov, 1980, 1984).

Lindgren (1933) définit les gisements épithermaux comme formés à des profondeurs relativement faibles, de l'ordre de 1 à 2 km, dans un environnement de basse température, en général inférieur à 300 °C. D'après les modèles récents (Fig. 2), les gisements épithermaux peuvent être divisés en deux principaux types en fonction de leur minéralogie et du type d'altération (Hayba *et al*., 1985 ; Heald *et al*., 1987 ; Marcoux, 1995 ; White et Hedenquist, 1995).

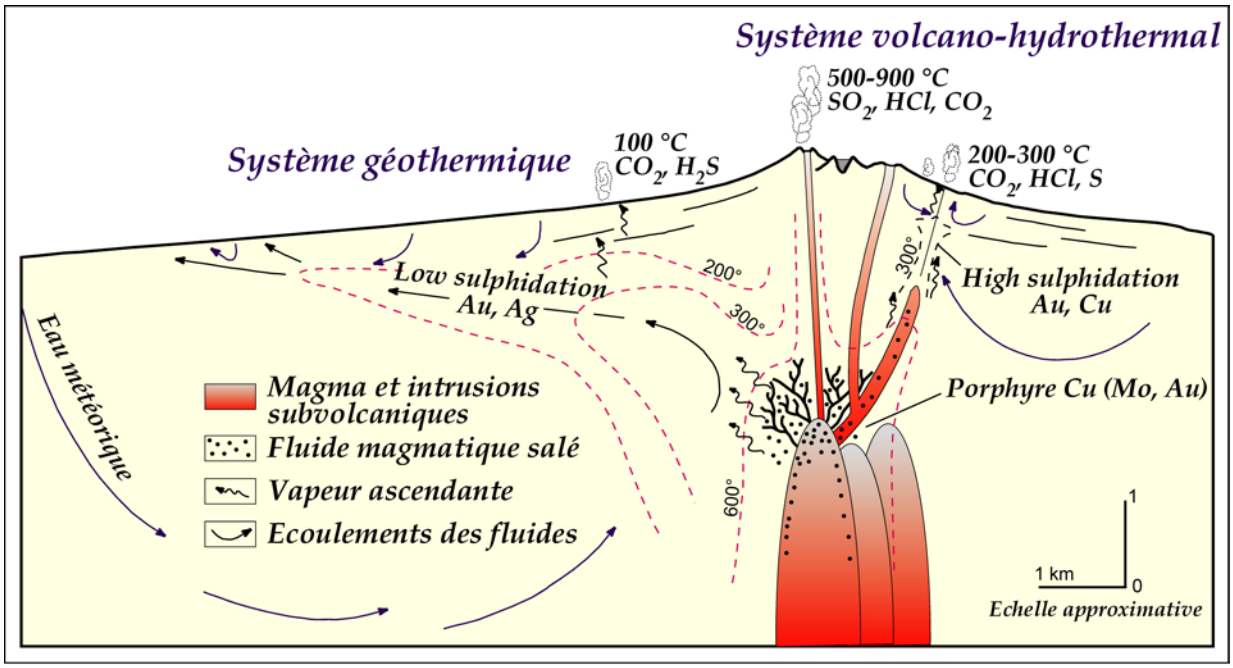


Figure 2 : Modèle schématique des relations génétiques entre porphyre cuprifère, épithermal acide et épithermal neutre (d'après Hedenquist et Lowenstern, 1994)

Les dépôts de type « acide sulfate » (Heald *et al*., 1987) ou encore « high sulfidation » (White et Hedenquist, 1995) ou encore « épithermal acide » (Marcoux, 1995) sont formés par des fluides relativement acides et oxydés, générés dans un environnement magmatique (Fig. 2). Le terme « high sulfidation » se réfère à la paragenèse généralement observée dans ces gisement – énargite - luzonite - covellite - pyrite – associant des minéraux qui se forment dans des conditions à fugacité en soufre élevée, définis par Barton et Skinner (1979) comme des sulfures de haut degré de sulfuration (« high sulfidaton state »). Ce type de gisements épithermaux se forme près de la source

magmatique et ils sont souvent associés à des porphyres cuprifères (Sillitoe, 1983, 1993, 1999 ; Arribas, 1995 ; Hedenquist *et al*., 1998).

Les dépôts épithermaux de type « adularia-sericite » (Heald *et al*., 1987) ou encore « low sulfidation » (White et Hedenquist, 1995) ou encore « épithermal neutre » (Marcoux, 1995) se forment à une position distale par rapport à la source magmatique (Fig. 2). Les minéraux économiques de la minéralisation sont des sulfures de bas degré de sulfuration (« low-sulfidation state » ; Barton et Skinner, 1979) comme la sphalérite riche en Fe, l'arsénopyrite, la pyrrhotite et la pyrite. La minéralisation est formée à partir de fluides neutres (pH ~ 7) fortement influencés par la circulation des fluides météoriques, généralement à des températures plus basses que les épithermaux acides.

Hedenquist *et al*. (2000) définissent un membre intermédiaire entre les deux pôles de gisements épithermaux : des gisements épithermaux à degré de sulfuration intermédiaire (« intermediate sulfidation epithermal deposits »), dont la paragenèse est constituée de sulfures de degré de sulfuration intermédiaire : tennantite-tétraédrite, chalcopyrite et sphalérite pauvre en Fe. Ces épithermaux intermédiaires sont souvent associés et génétiquement liés aux épithermaux acides, avec des fluides minéralisateurs cependant moins oxydés et moins acides (Hedenquist *et al*., 2001).

Ce travail porte sur la caractérisation minéralogique, l'étude isotopique et celle des inclusions fluides des gisements épithermaux de Radka et Elshitsa, dans la partie sud du district de Panagyurishte (Srednogorié Central). L'intérêt pour cette étude a été suscité d'un côté par l'origine controversée de ces gisements, et, d'autre part, par le manque de critères géochimiques directs pour tester l'hypothèse de la liaison génétique entre les épithermaux et les porphyres cuprifères associés. Cette liaison sera examinée sur l'exemple du gisement épithermal d'Elshitsa et du petit porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah qui y est associé. Cette problématique sera abordée par une étude détaillée des associations minérales et du comportement des éléments-traces au cours des différents stades de minéralisation. L'étude des inclusions fluides sur des minéraux de gangue (quartz et barytine) et des sulfures (énargite et pyrite) permettra de caractériser l'évolution des températures de formation et de la composition des fluides au cours du temps. La géochimie des isotopes radiogéniques (Sr et Pb) et stables (S, O et H) sera appliquée pour essayer de caractériser les « réservoirs » potentiels de métaux dans le complexe magmatique de la partie sud du district de Panagyurishte, pour étudier l'origine des fluides et la relation entre les systèmes hydrothermaux et les roches encaissantes, et pour tracer les chemins des fluides minéralisateurs.

Ce travail est divisé en sept chapitres :

Le chapitre I porte sur le contexte géologique régional – la position de la Bulgarie dans le système alpin et les principaux aspects de la géologie des terrains bulgares. Les caractéristiques principales de la zone de Sredna Gora sont exposées dans le contexte de son évolution comme un arc insulaire néocrétacé. Les particularités métallogéniques du Srednogorié sont brièvement présentées en faisant référence aux plus grandes unités de la zone métallogénique de Banat-Srednogorié.

Le contexte géologique et métallogénique du district de Panagyurishte est présenté ***dans le chapitre II***. Le caractère du magmatisme crétacé supérieur et les différents types de gisements cuprifères associés y sont discutés.

Le chapitre III présente une synthèse des différentes méthodes analytiques utilisées lors de ce travail et de l'échantillonnage réalisé.

Dans ***le chapitre IV*** sont exposés les principaux résultats de l'analyse des éléments majeurs et traces et des isotopes radiogéniques (Sr et Pb) sur les roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte. L'origine hybride (mantellique-crustal) des magmas y est discuté.

Les chapitres V et VI, les plus volumineux, présentent une synthèse des données bibliographiques complétée par de nouvelles données sur la géologie des gisements d'Elshitsa et Vlaikov Vrah (chapitre V) et de Radka (chapitre VI). Les nouveaux résultats sur la minéralogie et l'étude des inclusions fluides dans les trois gisements ainsi que leur interprétation constituent la plus grande partie de ces chapitre.

Le chapitre VII présente les résultats de l'étude des isotopes stables et radiogéniques dans les trois gisements ainsi que leur interprétation génétique. L'origine des fluides, du soufre et des métaux est discutée dans le contexte de l'origine magmatique des gisements étudiés.

Une synthèse des principaux résultats de cette étude est présentée dans ***les conclusions générales***.

Chapitre I

Contexte géologique régional

Chapitre I – Contexte géologique régional

Introduction

La Bulgarie est située dans la partie sud-est de l'Europe et occupe un territoire d'environ 111 000 km^2 dans la partie centrale de la péninsule Balkanique (Fig. 3). A l'exception de la plaine du Danube, établie sur la plate-forme moésienne, le territoire bulgare est presque entièrement montagneux. La crête de la Stara Planina (le Balkan, *s.s.*) divise le pays en deux : orientée NW-SE depuis la vallée de Timok, en Serbie orientale, elle devient W-E entre le méridien de Teteven et la mer Noire. Du côté nord un pays de collines élevées, le Prébalkan, borde la Stara Planina. Du côté sud, au-delà de la dépression W-E d'Outre Balkan, se situe la Sredna Gora, aux reliefs peu accidentés, dont l'altitude maximale est de 1600 m, et qui s'abaisse rapidement à l'ouest vers Sofia et à l'est au-delà de Stara Zagora, où ils disparaissent sous la plaine de Haute Thrace. Cette plaine isole au sud la Sredna Gora d'une mosaïque complexe de massifs isolés qui séparent de profondes dépressions tectoniques. Le plus imposant de ces massifs est celui de Rila-Rhodopes, dont l'altitude varie entre 700 et 2900 m.

Figure 3 : Position géographique de Bulgarie

La situation géographique de Bulgarie résulte d'une évolution géologique très complexe de ses terrains, dont l'épisode le plus marquant est la phase alpine. Lors du cycle alpin, la péninsule balkanique se transforme en un amalgame complexe de microplaques avec des zones structurales superposées formées pendant des épisodes de subduction, de volcanisme et plutonisme d'arc insulaire, ainsi que de collision continentale et collapse orogénique.

Tous ces processus ont donné naissance à d'importants gisements métallifères de Pb-Zn, Cu (Au), Mn et Fe. La zone de Sredna Gora (Srednogorié), située au sud de la chaîne des Balkans, est la principale province cuprifère de Bulgarie, où est concentrée plus de 95 % de la production de Cu.

Un peu d'histoire…

Dans la zone des Balkans, des gisements de Cu et Au ont été exploités depuis l'antiquité. Un des plus anciens centres d'exploitation et de production de cuivre en Europe (4000 avant J.C.) se situe au nord de la ville de Stara Zagora, dans la partie centrale de Sredna Gora (Bogdanov, 1987). Beaucoup plus tard – entre le 2ème siècle av. J.C. et le 3ème-4ème siècle - avec le développement du commerce, l'activité minière et métallurgique se déplace à l'est vers la mer Noire. Les minerais des gisements filoniens dans la partie est de la zone de Sredna Gora servent comme matière première pour la production (Koniarov, 1953). Vers la fin du 19ème siècle commence une exploitation plus régulière – d'abord dans le gisement de Varli Briag (au sud de Burgas) et un peu plus tard – dans la parties ouest des Balkans – à Plakalnitsa.

Le district de Panagyurishte, qui a la production de Cu la plus importante actuellement, devient objet d'exploration dans les années 1920. La première exploitation commence en 1922 dans les gisements de Krassen et Elshitsa. En 1936, le gisement de Radka est découvert, dont l'exploitation commence en 1938 par la société française «Company Orient», plus tard renommée en «Luda Yana» (Bogdanov, 1987). Dans les années 50 ont été découverts les premiers gisements de type porphyre cuprifère, qui deviennent les producteurs essentiels de matière première. Pendant les 50 dernières années, une quinzaine de gisements ont été exploités dans le district, dont trois sont toujours en exploitation – Elatsite, Chelopech et Assarel.

I. Introduction à la géologie et l'évolution tectonique alpine de la Bulgarie

I. 1. Principales unités tectoniques en Bulgarie

On peut considérer comme classique la division du territoire bulgare en zones tectoniques établie par Bončev (1940), et utilisée depuis pour la description de la partie bulgare de la branche carpato-balkanique de l'orogène alpin (Fig. 4a). Au sud de la plate-forme moésienne et d'un triangle occidental rattaché aux Carpates méridionales qui la bordent à l'ouest, on distingue trois zones allongées W-E: le Prébalkan et la Stara Planina, bordée au sud-est par la zone de Luda Kamčija et au sud par le Srednogorié. Encore plus au sud, le Massif des Rhodopes forme la masse principale et est bordé à l'ouest par les Kraishtides et le Massif serbo-macédonien. L'organisation dite post-tectonique superpose au bâti des fossés (dépressions), dont en particulier celles de Kraishte, Outre-Balkan et Haute Thrace (Fig. 4a).

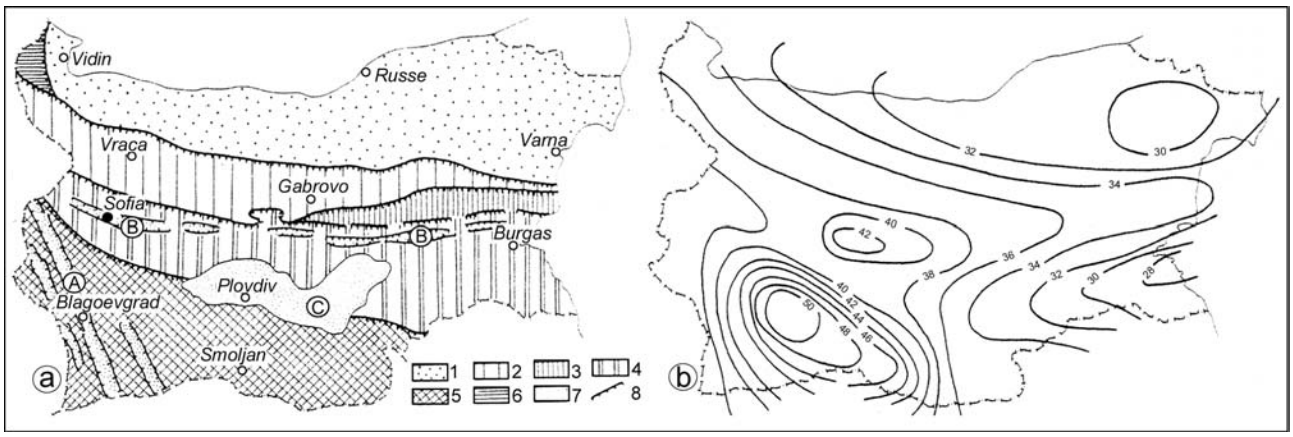


Figure 4 : Division tectonique de la Bulgarie :
a) Schéma structural des principales unités tectoniques alpines tardives (d'après Ivanov, 1988) : 1 : Plate-forme moésienne ; 2 : Zone de Stara Planina - Prébalkan ; 3 : Zone de Luda Kamčija ; 4 : Zone de Sredna Gora ; 5 : Zone des Rhodopes ; 6 : Zone des Carpates méridionales ; 7 : Dépressions (fossés) surimposées (A : linéament de Kraishte ; B : linéament d'Outre-Balkan ; C : dépression de Haute Thrace) ; 8 : Fronts des charriages principaux ;
b) Isobathes du Moho sous le territoire bulgare (en km ; d'après Dačev et Petkov, 1978, dans Ivanov (1988)).

Toutes ces zones possèdent une structure très complexe (Dercourt et Ricou, 1987 ; Bončev, 1988 ; Durand-Delga *et al.*, 1988 ; Ivanov, 1988). *La plate-forme moésienne* occupe la majeure partie de la Bulgarie du Nord ainsi que, au nord du Danube, la dépression de Valachie (Fig. 3). Elle représente la partie occidentale de la plaque ponto-caspienne, à croûte relativement mince, fortement « basifiée » et de type sub-océanique, la « couche granitique » s'amincissant de l'ouest (15 km) à l'est (8 km à Varna) pour disparaître vers le centre de la mer Noire (Bončev, 1988). Le soubassement calédono-hercynien fortement plissé, à la constitution duquel participent des roches métamorphiques du Paléozoïque et du Précambrien, ainsi que des granitoïdes hercyniens, est recouvert par un complexe vendien-éopaléozoïque, puis par des assises épicontinentales à dominante carbonatée, telles celles du Dévonien moyen-supérieur (jusqu'à 3 km), du Trias et du Jurassique supérieur - Crétacé inférieur jusqu'à 900 m d'épaisseur (Figs. 4a et 5). D'après les données géophysiques et les sondages profonds, la partie centrale de la plate-forme (« dôme panmoésien ») est une zone plus haute à sédimentation relativement peu épaisse (3-5 km), s'enfonçant à l'ouest vers « la dépression de Lom », à sédimentation beaucoup plus puissante (10 à 11 km) et de faciès plus profonds, et à l'est vers le bassin de la mer Noire (Bončev, 1988).

La zone des Carpates méridionales pénètre dans l'extrême Nord-Ouest de la Bulgarie (Fig. 4a). Il s'agit d'une fosse remplie d'un flysch grauwacko-pélitique allant du Turonien au Maastrichtien. Par ses faciès et sa situation générale, cet ensemble est analogue aux flyschoïdes de Serbie orientale et de Roumanie. De point de vue régional, la zone des Carpates méridionales en Bulgarie peut être considérée comme analogue de la zone de Séverin des parties sud des Carpates en Roumanie (Ivanov, 1988).

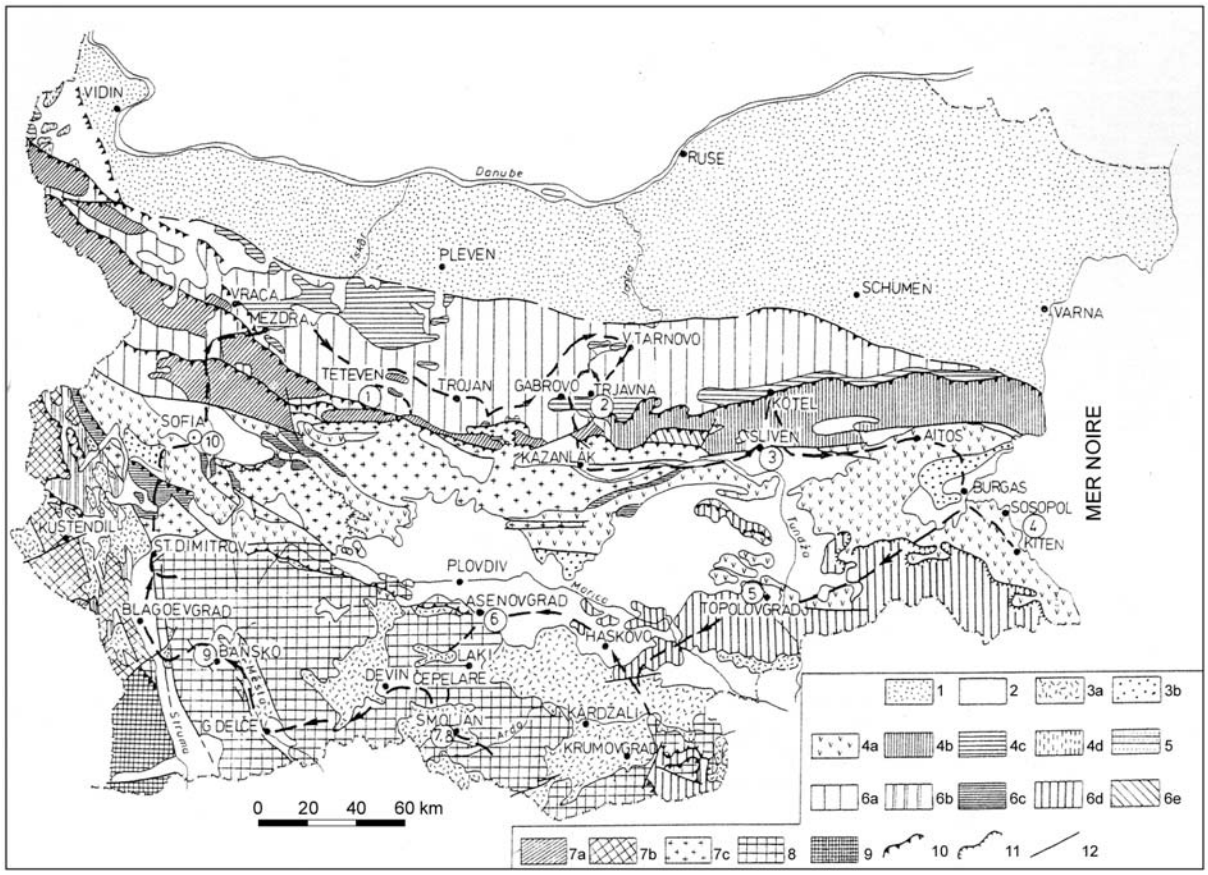


Figure 5 : Carte géologique schématique de Bulgarie (d'après Ivanov, 1988)
1: Plate-forme Moésienne (avant-pays) ; 2: Dépôts du Néogène et du Quaternaire ; 3: Eocène supérieur et Oligocène (3a: Sédiments, volcanites et pyroclastites des régions des Rhodopes et du Kraište ; 3b: Conglomérats, grès, calcaires de la zone de Sredna Gora) ; 4: Crétacé supérieur – Paléogène (4a: Roches sédimentaires, magmatiques et pyroclastiques du Crétacé supérieur de la zone de Sredna Gora ; 4b: Flysch d'Eminé, molasse rythmique de l'Eocène inférieur et moyen, formation de Kotel de la zone de Luda Kamčija ; 4c: Calcaires et grès épicontinentaux du Crétacé supérieur et du Paléocène, grès et conglomérats de l'Eocène inférieur et moyen de la zone de Stara Planina – Prébalkan ; 4d: Flysch et sédiments marno-terrigènes et terrigènes de la zone des Carpates méridionales) ; 5: Flysch du Crétacé inférieur de la zone des Carpates méridionales ; 6: Couverture d'âge mésozoïque inférieur (Trias – Jurassique - Crétacé inférieur) ; 6a: Trias, Jurassique et Crétacé inférieur (flysch inclus) de la zone de Stara Planina – Prébalkan ; 6b: Trias et Jurassique (flysch inclus) de la région de Kraište ; 6c: Trias et Jurassique de la zone de Sredna Gora ; 6d: Trias-Jurassique et Crétacé inférieur métamorphiques de la région de Sakar, Strandja et des Rhodopes orientales ; 6e : Trias à faciès subbalkanique et leur socle paléozoïque (bande Shipka – Tvardica – Sliven) ; 7: Socle calédono-hercynien (7a: de la zone de Stara Planina – Prébalkan ; 7b: de la zone de Sredna Gora ; 7c: de la zone de Kraište) ; 8: Roches métamorphiques du Massif des Rhodopes ; 9: Roches métamorphiques du complexe d'Ograzden (fragment du Massif serbo-macédonien) ; 10: Fronts des chevauchements principaux ; 11: Chevauchements ; 12 : Failles.

Le Prébalkan et *la Stara Planina* ont beaucoup de caractères stratigraphiques communs, ce qui justifie un regroupement sous le nom Balkanides. La limite des Balkanides a été fixée aux premiers charriages en partant vers le nord (charriage de Berkovitsa à l'ouest et de Stara Planina à l'est) dans un ensemble à vergence vers le nord (Fig. 5). Le Prébalkan est un territoire montagneux, caractérisé par d'importants anticlinaux longitudinaux asymétriques. La Stara Planina (le Balkan)

est la véritable épine dorsale des Balkanides, dont l'altitude, très élevée dans ses parties médiane et occidentale, s'abaisse brusquement à l'est. Les dépôts alpins dans cette zone constituent trois cycles sédimentaires : cycle triasique, cycle jurassique à crétacé inférieur et cycle crétacé supérieur à lutétien. Les dépôts sont ceux d'une plate-forme plus ou moins subsidente (Dercourt et Ricou, 1987 ; Bončev, 1988). Pendant l'Eocène inférieur et moyen, une vaste dépression molassique, « la fosse de Kula – Obzor », allongée de NW-SE à W-E, se suit presque sans discontinuité de la frontière serbe à la mer Noire (Ivanov, 1988).

La partie septentrionale et orientale de la zone de Stara Planina correspond à *la zone de Luda Kamčija* (Figs. 4a et 5). Dans cette « fosse d'Emine » se sont déposés des flyschs du Turonien au Paléocène inférieur passant vers le nord aux faciès à calcaires, et dont le dépôt s'achève par des grès et des conglomérats légèrement discordants au Lutétien. Des olistostromes accompagnent les formations flyschoïdes, particulièrement développés aux bordures nord et sud (Ivanov, 1988).

Le Srednogorié, défini par Bončev en 1931, constitue une étroite et longue bande qui borde le sud des Balkanides (Fig. 4a). Il est essentiellement caractérisé par des roches intrusives et extrusives et d'épais sédiments volcano-détritiques (plus de 6000 m), dus au magmatisme calco-alcalin actif entre le Cénomanien et le Paléocène, mais surtout au cours du Coniacien – Santonien. Une zonalité chimique des laves permet de mettre en évidence l'hétérogénéité du substratum, plus cratonique au centre qu'aux extrémités est et ouest de la zone (Fig. 4b), tandis que l'épaisseur des formations, le volume des laves et leur teneur en potassium croissent vers l'est. Les terrains sous-jacents sont très variés : un socle hercynien diaphtorisé comportant des granitoïdes datés de 342 ± 27 Ma et 338 ± 3 Ma ; du Trias comparable à celui de la zone de Stara Planina – Prébalkan ; en revanche, le Jurassique et le Crétacé inférieur sont peu épais ou absents, de sorte que le Cénomanien à charbon repose directement sur les formations antérieures, en discordance avec la phase autrichienne (Dercourt et Ricou, 1987 ; Fig. 5).

Le Massif des Rhodopes (environ 200 x 300 km^2 ; Figs. 4a et 5), qui occupe le Sud de la Bulgarie, inclut de vastes terrains métamorphiques, recoupés par des batholites granitiques et des séries de volcanites. Il est interprété de façon contradictoire soit comme un bloc continental ancien enserré dans les chaînes alpines, soit comme un ensemble de nappes synmétamorphiques alpines créé sur une marge active de la Téthys mésozoïque. Des données récentes (Ivanov, 1988 ; Bonev *et al.*, 1995 ; Burg *et al.*, 1996 ; Ricou *et al.*, 1998 ; Ivanov, 2000) sont en faveur de la deuxième hypothèse, qui relie l'évolution du Massif des Rhodopes à celle de l'orogène alpo-himalayen. La mise en place de plusieurs nappes cristallines (métamorphisme allant du faciès amphibolite à des éclogites) se produit au Cénozoïque inférieur (~110-90 Ma), lors d'un premier stade de compression intensive (Ivanov, 2000). Des processus d'érosion, dénudation tectonique et dépôt de sédiments colluviaux et proluviaux discordants sur les métamorphites se produisent au Maastrichtian-

Paléocène pendant un deuxième stade d'extension (Ivanov, 2000). A l'Eocène supérieur-Oligocène, une importante distension accompagnée de volcanisme acide crée au sein du massif d'importants grabens orientés N 120 à N 130 ; une seconde distension au Néogène crée des grabens orientés N 160 qui jouent un rôle majeur dans la morphologie actuelle du massif (Fig. 5).

Une coupe schématique de la position actuelle des principales unités tectoniques de Bulgarie (les zones de la plate-forme moésienne, Stara Planina – Prébalkan, Luda Kamčija, Sredna Gora et Rhodopes) est présentée sur la figure 6.

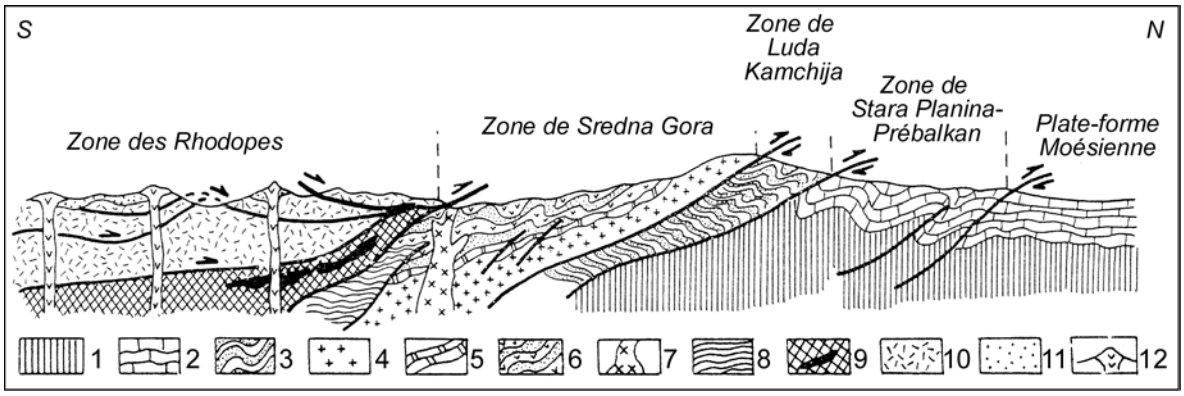


Figure 6 : Coupe schématique actuelle des principales unités tectoniques de Bulgarie (d'après Ivanov, 1988)
1 : Socle anté-mésozoïque des zones externes ; 2 : Mésozoïque à faciès épicontinental (y compris le flysch du Crétacé inférieur) ; 3 : Flysch d'Emine ; 4 : Socle de la zone de Sredna Gora ; 5 : Mésozoïque inférieur à faciès subbalkanique ; 6 : Crétacé supérieur (complexe volcano-sédimentaire) de Sredna Gora ; 7 : Monzodiorites et diorites ; 8 : Ensemble de Sakar-Strandza ; 9 : Unité de Thrace (en noir : ophiolites) ; 10 : Ensemble des nappes moyennes et supérieures des Rhodopes ; 11 : Eocène supérieur et Oligocène ; 12 : Appareils volcaniques acides.

I. 2. Evolution alpine des terrains bulgares

L'évolution tectonique des terrains de la région méditerranéenne orientale est étroitement liée à l'évolution tectonique et à la fermeture de la Téthys (Hsü *et al.*, 1977 ; Ricou, 1994 ; Robertson *et al.*, 1996 ; Stampfli, 2000).

D'après Dabovski (1991), deux concepts principaux existent sur le développement et la structure tectonique de l'orogène alpin dans la région carpato-balkanique. Le premier concept repose sur l'idée que la Bulgarie fait partie de la marge active de la plaque Eurasie. Ce modèle décrit le système alpin sur la péninsule Balkanique comme un système de collision de type himalayen, composé de trois unités tectoniques de premier ordre : une ceinture principale de charriages (les Hellénides internes), un plateau (les Rhodopes et le Srednogorié) et une ceinture de rétrocharriage (les Balkanides). Ces unités ont été rassemblées vers la fin de l'Eocène par suite de la collision entre l'Eurasie et les plaques arabo-africaines. La deuxième hypothèse consiste dans l'idée que le territoire bulgare couvre certaines unités de la zone de « collage tectonique » le long des marges de l'Eurasie. Sur cette base, un modèle de zonation tectonique de la Bulgarie est proposé, dans lequel trois unités tectoniques de premier ordre sont décrites : la plate-forme moésienne, des

marges déformées de la plate-forme (Balkanides, Srednogorié et les parties autochtones de Kraishte et Strandja) et une zone de collage le long des marges de la plate-forme (les zones de charriage dans les régions de Kraishte, Rhodopes, Sakar et Strandja). La zone de « collage », ainsi que certaines parties des marges déformées de la plate-forme sont recouvertes par des bassins post-collage formés au Paléogène-Néogène.

Une reconstruction régionale de l'évolution mésozoïque de la zone méditerranéenne orientale (Fig. 7) est proposée dans le travail de Ricou *et al.* (1998). D'après leur modèle, plusieurs événements tectoniques, tels que l'ouverture du bassin de Vardar au Trias supérieur, sa fermeture due à l'ouverture de la Méditerranée de l'Est au Crétacé etc., ont prédéterminé la subduction vers le nord, dite « Hellénique » qui transforme au Crétacé supérieur les Balkanides en marge active de la plate-forme, avec la formation d'un arc insulaire au sud – le Srednogorié. La collision au Paléocène est à l'origine du Massif des Rhodopes.

Ivanov (1988) dans son modèle de l'évolution alpine des Balkanides distingue trois grandes étapes, en particulier dans leurs zones internes : avant, pendant et après la collision des plaques (Fig. 8). *L'étape pré-collision* va du début du Crétacé supérieur jusqu'à la fin du Tertiaire ancien, probablement jusqu'à la fin du Paléocène. La partie frontale de la plaque Eurasie, se déplaçant vers le sud, voit alors se différencier : un arc volcanique (la zone de Sredna Gora), une fosse de flysch externe (la zone de Luda Kamčija) et un domaine épicontinental (la zone de Stara Planina - Prébalkan). Le magmatisme d'âge Crétacé supérieur de l'arc de Sredna Gora est le résultat de la subduction de la partie frontale océanique de la plaque arabo-africaine (Fig. 8A). *Durant la collision* (une étape qui va jusqu'à la fin du Lutétien) se forment les unités allochtones des Rhodopes qui sont clivées en grandes nappes étagées, recouvrant les parties sud de l'arc magmatique de Sredna Gora (Fig. 8B). Une série de charriages à vergence nord se forme dans les parties plus externes des Balkanides. *L'étape post-collision* qui se déroule de l'Eocène supérieur au Miocène inférieur est la mieux caractérisée dans la région des Rhodopes et dans les parties adjacentes du Srednogorié. La zone des Rhodopes forme alors un arc magmatique typique (Fig. 8 C). Une série de fossés, allongés de NW-SE à W-E, en général limités par des failles, se remplissent d'une sédimentation détritique terrigène et argilo-terrigène d'eau douce ou parfois marine. Les produits magmatiques ont une composition acide à l'ouest (Kraishte, Rhodopes occidentales et centrales), acide ou neutre à l'est (Rhodopes orientales). Les magmas sont d'origine crustale, ce qui s'explique par l'augmentation considérable d'épaisseur que la croûte a subi au cours de la superposition des nappes à matériel sialique. La différence dans la composition signalée ci-dessus s'explique par le fait qu'à l'ouest la croûte, qui montre la superposition de cinq unités allochtones, est plus épaisse qu'à l'est, où n'existent que deux unités, et où donc le manteau est plus proche, les magmas y étant plus basiques de ce fait (Fig. 4b).

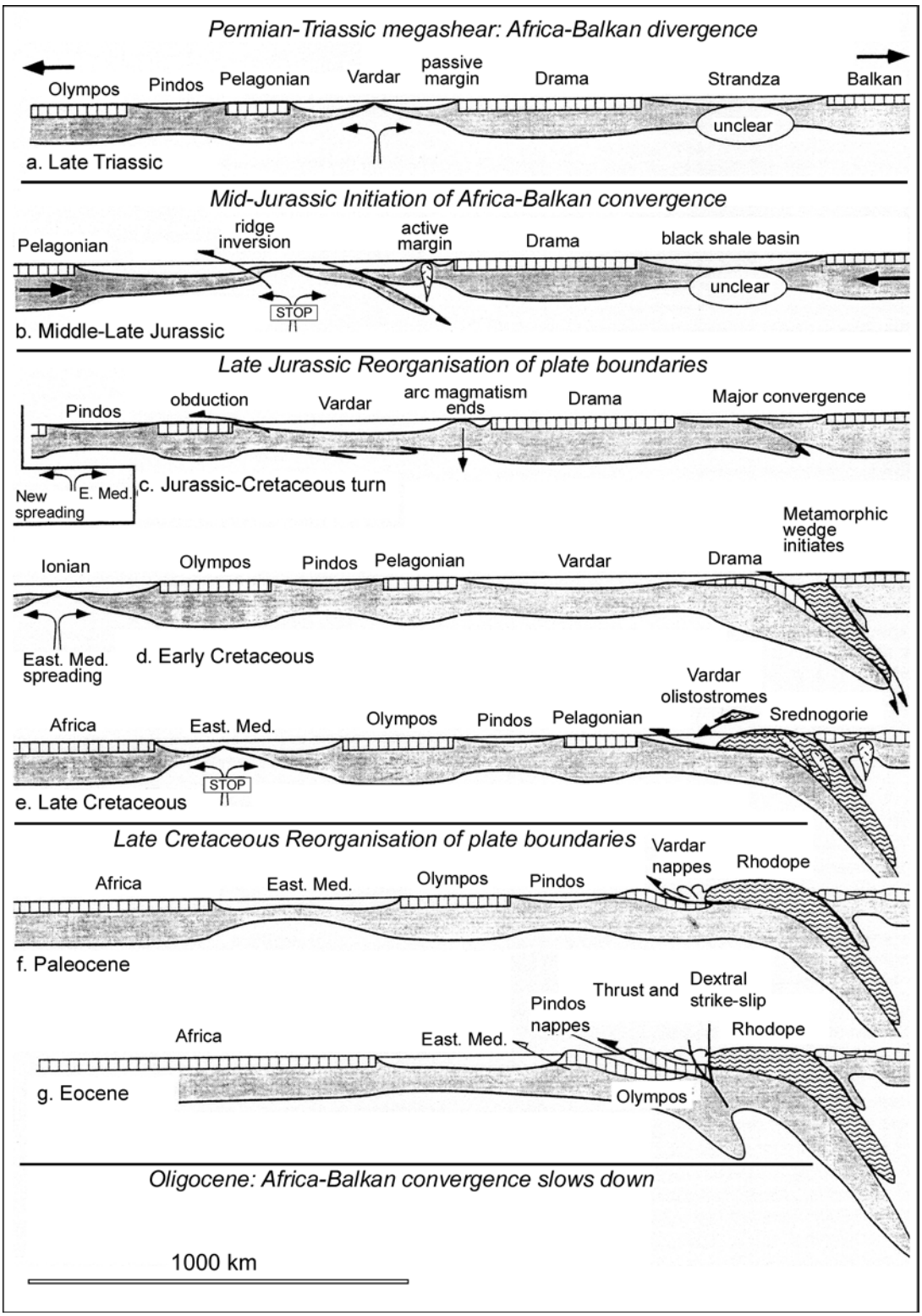


Figure 7 : L'histoire mésozoïque des Balkanides, du Srednogorié et des Rhodopes dans leur contexte téthysien (d'après Ricou *et al.*, 1998)

La comparaison entre la disposition des arcs volcaniques, précédant (arc de Sredna Gora) et suivant (arc des Rhodopes) l'affrontement des plaques montre bien que cette collision a provoqué un changement considérable dans la géométrie de la zone de subduction de la plaque arabo-africaine sous la plaque eurasiatique (Ivanov, 1988 ; Ricou *et al.*, 1998).

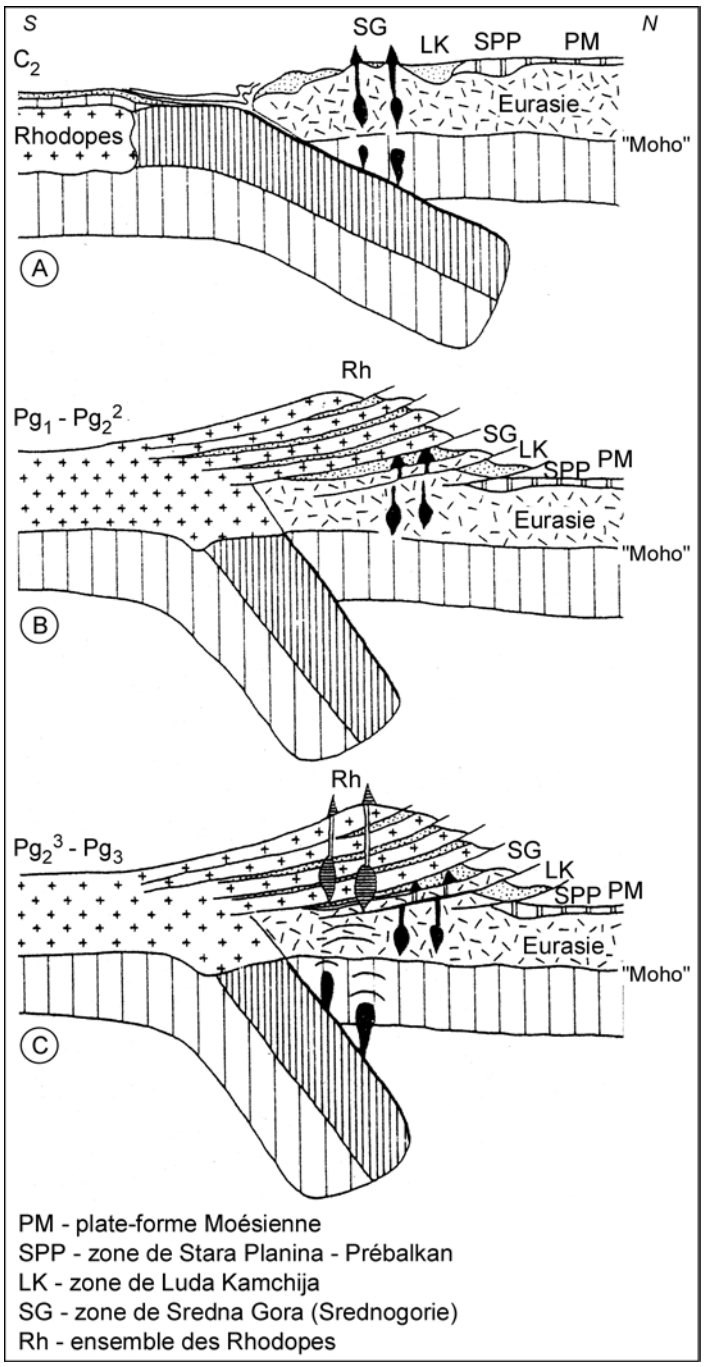


Figure 8 : Evolution géodynamique des Balkanides, conçues comme marge active de la plaque Eurasie (d'après Ivanov, 1988)

A, B, C : étapes pré-, syn- et post-collision. C_2 – au Crétacé supérieur ; Pg_1-Pg_2^2 – à l'Eocène inférieur-moyen ; Pg_2^3-Pg_3 – à l'Eocène supérieur-Oligocène.
Barré vertical : croûte océanique située dans la partie nord de la plaque arabo-africaine (dont font partie les Rhodopes), entrant en subduction sous la plaque Eurasie. *Ponctué* : Crétacé supérieur. En *noir*, arc insulaire de Sredna Gora. En *barré horizontal serré*, arc volcanique des Rhodopes, avec (en noir) magmas basiques profonds.

II. Le Srednogorié – arc insulaire néocrétacé

II. 1. Position

La zone du Srednogorié constitue une bande W-E, dont la largeur varie de quelques kilomètres jusqu'à 80-100 km, qui se suit sur le territoire de Bulgarie de la frontière avec la Serbie jusqu'à la mer Noire. A l'ouest, le Srednogorié continue dans la région de Timok, en Serbie, et à l'est - *via* la mer Noire jusqu'aux Pontides en Turquie du Nord.

En accord avec certaines particularités fondamentales de sa structure géologique – caractère du socle, faciès de la sédimentation, caractère des complexes magmatiques, position tectonique et

structure profonde – la zone de Sredna Gora en Bulgarie peut être segmentée en trois parties, divisées par des décrochements obliques majeurs (Bončev, 1988 ; Fig. 9) : Srednogorié de l'Ouest (entre la frontière nationale et le décrochement d'Etropolé), Srednogorié central (entre les décrochements d'Etropolé et de Tvarditsa) et Srednogorié de l'Est (entre le décrochement de Tvarditsa et la mer Noire).

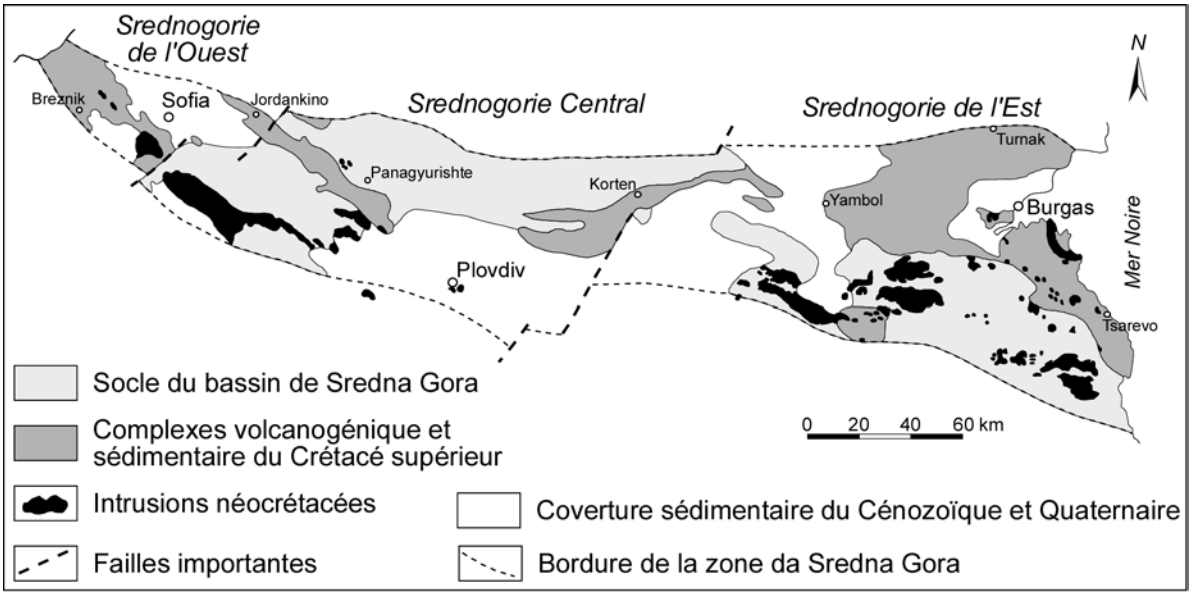


Figure 9 : Carte schématique du secteur bulgare de la zone de Sredna Gora (d'après Dabovski, 1980)

II. 2. Caractère du magmatisme néocrétacé

Comme cela a été noté dans le paragraphe précédent, la zone de Sredna Gora est considérée comme un arc insulaire, formé au Crétacé supérieur, lors de la convergence entre les plaques arabo-africaine et eurasienne, la « consommation » de l'océan de Vardar et la subduction « hellénique » vers le nord – sous la plaque eurasienne (Ivanov, 1988 ; Ricou *et al.*, 1998).

Basées sur le caractère et la zonation pétrochimique du magmatisme néocrétacé, qui est la particularité principale du Srednogorié, quatre zones correspondant à différentes parties d'un arc sialique mature peuvent être déterminées (Dabovski *et al.*, 1991 ; Kamenov *et al.*, 2000): (a) *partie frontale de l'arc* – magmatisme calco-alcalin à calco-alcalin enrichi en potassium (granitoïdes), d'âge Crétacé supérieur – Paléocène(?) ; (b) *partie axiale* – volcanisme et plutonisme tholéitique, calco-alcalin à calco-alcalin enrichi en potassium, d'âge cénomanien(?)-turonien ; (c) *partie arrière de l'arc* – magmatisme shoshonitique à shoshonitique enrichi en potassium en faciès volcanique dominant, d'âge Coniacien-Campanien ; (d) *rift arrière-arc* – volcanisme campanien ultra potassique. Cette zonation est mieux présentée dans le Srednogorié de l'Est, où le caractère potassique du magmatisme croît vers le nord (Bocaletti *et al.*, 1978 ; Stanisheva-Vassileva, 1980 ; Dabovski *et al.*, 1989).

Le changement dans le caractère alcalin du magmatisme est lié non seulement à une évolution spatiale, mais aussi temporelle – les stades précoces du développement de l'arc volcanique sont caractérisés par une signature calco-alcaline, qui évolue dans le temps vers une tendance calco-alcaline riche en potassium et shoshonitique pour les derniers stades (Bocaletti *et al.*, 1978 ; Stanisheva-Vassileva, 1980).

Sur la base des particularités pétrochimiques du magmatisme, Stanisheva-Vassileva (1980) détermine les caractéristiques principales des trois zones du Srednogorié. *Le Srednogorié de l'Ouest* se caractérise par un magmatisme calco-alcalin à calco-alcalin enrichi en potassium dont les volcanites appartiennent surtout à la famille des andésito-basaltes (Fig. 10). Dans *le Srednogorié central* le magmatisme est calco-alcalin dominant. Les volcanites sont beaucoup plus acides – allant d'andésito-basaltes jusqu'à des andésites (qui sont les roches dominantes), dacites et rhyodacites (Fig. 10). Des roches acides sont décrites uniquement dans la partie centrale du Srednogorié. Dans *le Srednogorié de l'Est* la variété et la composition des volcanites néocrétacées sont les plus complexes (Fig. 10). Leur composition varie entre basaltes tholéitiques et trachyandésites.

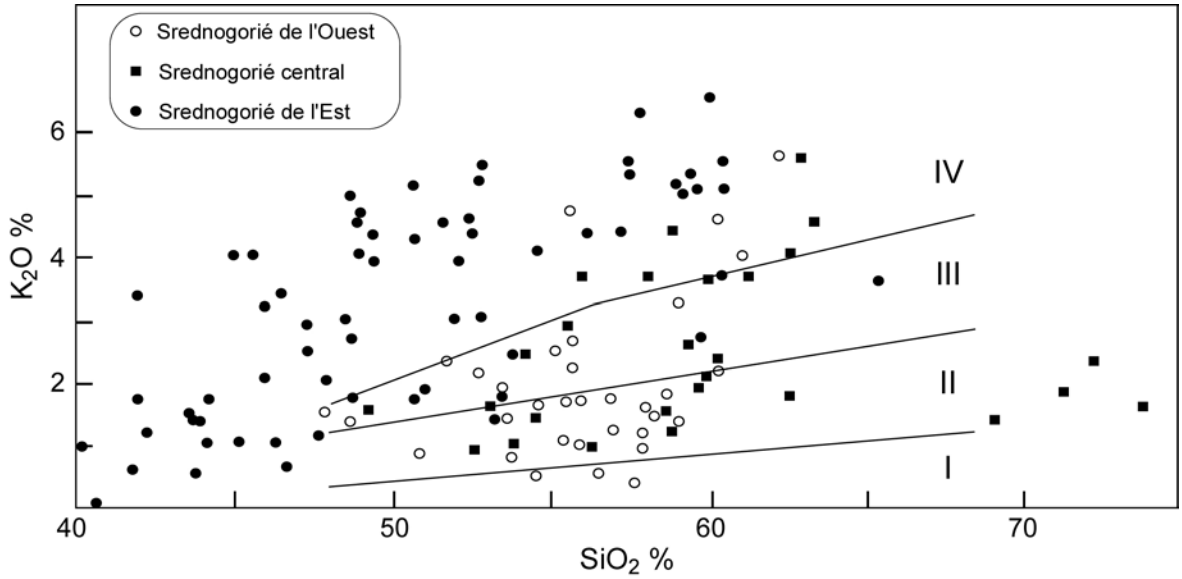


Figure 10 : Compositions des roches volcaniques de la zone de Sredna Gora projetées sur le plan SiO_2-K_2O (% pds) : I – Série tholéitique ; II – Série calco-alcaline ; III – Série calco-alcaline riche en potassium ; IV – Série shoshonitique (d'après Bocaletti *et al.*, 1978).

La zonation pétrochimique observée dans les trois parties du Srednogorié traduit une évolution de l'ouest vers l'est (Stanisheva-Vassileva, 1980 ; Dabovski *et al.*, 1991 ; Kamenov *et al.*, 2000). Ainsi dans les parties ouest et centrale, on ne trouve que les traces des premiers stades de l'évolution de l'arc volcanique (magmatisme tholéitique à calco-alcalin), tandis que dans la partie est, qui est aussi moins affectée par la tectonique post-crétacée, la coupe transversale complète de l'arc magmatique est préservée (avec une augmentation de K_2O vers le nord, ce qui correspond à la transition de la partie frontale de l'arc vers la partie arrière-arc ; Bayraktarov *et al.*, 1996). L'intensité et la basicité du magmatisme augmentent aussi de l'ouest à l'est, vers la mer Noire. Le

stade de rifting embryonnaire (le magmatisme potassique au Srednogorié de l'Est) dans la partie arrière-arc correspond à l'ouverture de la mer Noire qui continue progressivement vers l'est (Bocaletti *et al.*, 1978 ; Stanisheva-Vassileva, 1980). L'augmentation de la basicité du volcanisme vers l'est traduit aussi l'épaississement de la croûte (Fig. 4b). Ce fait explique d'autre part la présence de volcanisme acide uniquement dans la partie centrale, où l'épaisseur de la croûte atteint 42 km (Vassileff et Stanisheva-Vassileva, 1981).

Une autre particularité du magmatisme néocrétacé dans la zone de Sredna Gora est la mise en place d'intrusions dites « laramiennes » tout au long de la bordure sud de la zone (Fig. 9). Ces corps magmatiques sont dissymétriques et ont une orientation subéquatoriale, allongés parallèlement à la faille de Maritsa, le bord sud du Srednogorié (Boyadjiev, 1979a ; Dabovski, 1980). Ils représentent des intrusions profondes et discordantes. La plupart d'entre elles sont des intrusions multiples – formées en plusieurs stades (Boyadjiev, 1979a ; Bogdanov, 1983).

Le magmatisme dans le Srednogorié est essentiellement d'origine mantellique (Kamenov *et al.*, 2000). Cette idée est lancée pour la première fois par Bocaletti *et al.* (1974) qui supposent qu'un morceau de la plaque océanique de Vardar, après sa subduction sous la plaque eurasienne, se détache (« lithospheric slab detachment ») et continue à descendre dans le manteau supérieur. La fusion partielle de cette plaque détachée va provoquer le magmatisme calco-alcalin dans l'arc volcanique néoformé. Jankovic (1977), en se basant sur les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ des roches magmatiques du Crétacé supérieur dans la zone de Timok (0,704 – 0,714), la prolongation ouest du Srednogorié, suppose aussi une origine mantellique du magmatisme, avec un certain apport de matériel crustal venant de la fusion des parties profondes de la croûte. Karamata *et al.* (1997), sur la base des critères pétrochimiques, caractérisent le magmatisme crétacé supérieur de la zone de Timok comme un magmatisme de type I.

II. 3. Sédimentation néocrétacée dans la zone de Sredna Gora

Aiello *et al.* (1977) distinguent deux cycles sédimentaires dans la zone de Sredna Gora. Le premier cycle commence au Cénomanien et continue au Turonien. Il est représenté par des sédiments molassiques (conglomérats et grès) avec des fragments de roches métamorphiques. La matrice est carbonatée et argileuse. Les fragments d'origine volcanique sont absents dans cette séquence. Dans les parties ouest et centrale du Srednogorié, ces sédiments sont à la base des séries volcaniques (Fig. 11). Le deuxième cycle a lieu au Sénonien. Dans les parties ouest et centrale, au-dessous des volcanites du Sénonien ou latéralement, on trouve des roches sédimentaires carbonatées (calcaires marneux, calcarénites etc.) et des grès, dans lesquelles la composante volcanique est très importante (fragments volcaniques, essentiellement de composition andésitique ; fragments de plagioclases ; rarement de verre volcanique). Cette séquence sédimentaire correspond à la première

étape du cycle sénonien (Coniacien-Campanien inférieur). Au Campanien supérieur-Maastrichtien, les volcanites sont recouvertes par une épaisse séquence flyschoïde : des marnes rouges à la base, suivies de calcarénites et de flysch marneux (Fig. 11). Dans le Srednogorié de l'Est se forme à cette époque une épaisse séquence volcano-sédimentaire, dont la composante volcanique est de composition potassique.

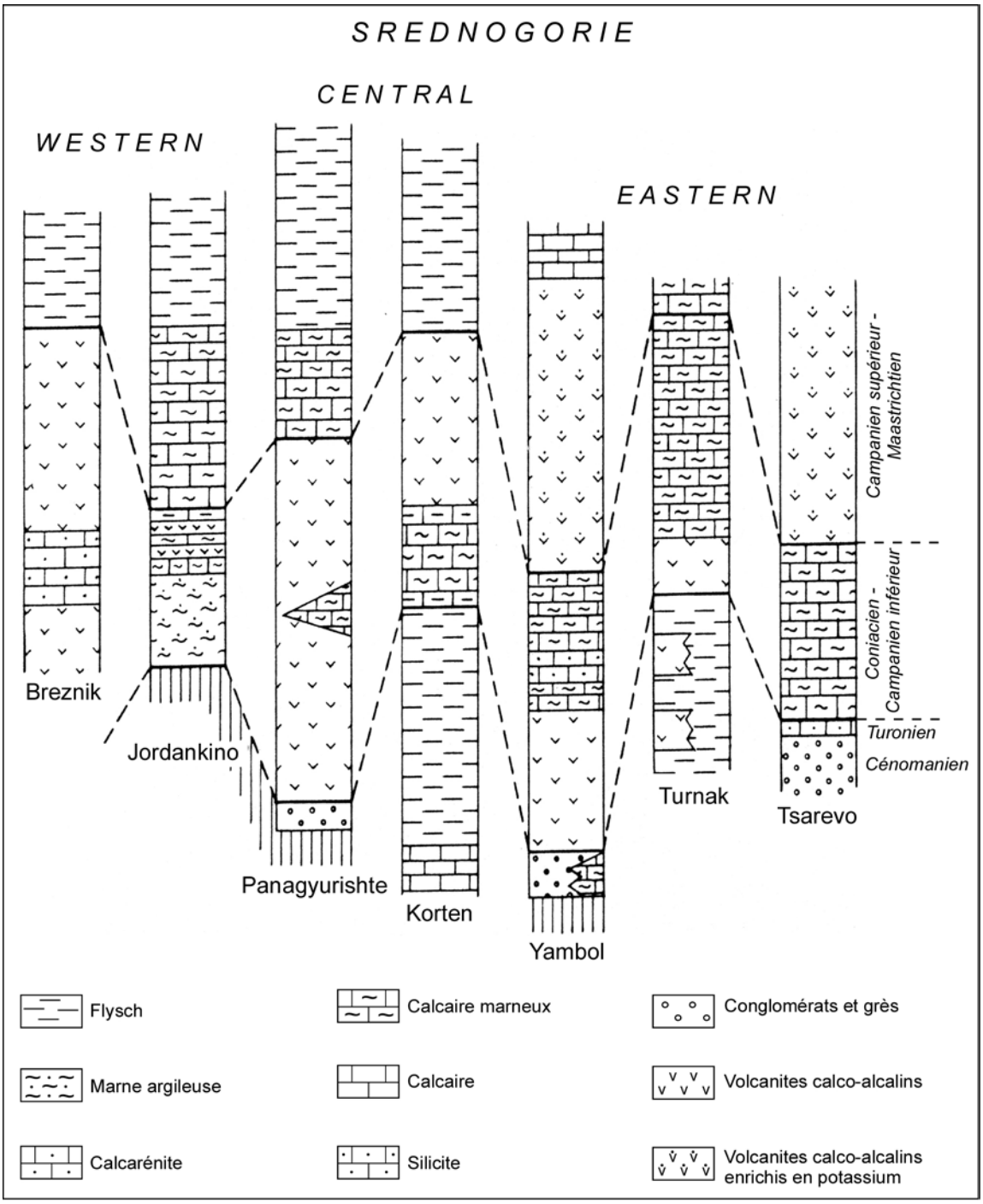


Figure 11 : Séquences stratigraphiques illustrant les relations entre les volcanites et les formations sédimentaires néocrétacées dans la zone de Srednogorié (d'après Bocaletti *et al.*, 1978). La localisation des coupes est indiquée sur la Figure 9.

Cette sédimentation flyschoïde profonde dans le Srednogorié central à la fin du Campanien et au Maastrichtien est reliée à un approfondissement du bassin intra-arc lors de l'épisode de rifting

embryonnaire dans la partie est de la zone (Aiello *et al.*, 1977 ; Stanisheva-Vassileva, 1980). Nachev et Sultanov (1991) définissent ce bassin comme « un fossé intra-arc » avec une sédimentation hémi-pélagique à pélagique, accompagnée de volcanisme sub-aquatique à sub-aérien calco-alcalin.

Une reconstruction paléogéographique schématique du bassin sénonien est présentée sur la Figure 12. Aiello *et al.* (1977) considèrent que le bassin de Srednogorié a été séparé par une « cordillère » d'un bassin plus profond au nord-est où est déposé le flysch d'Eminé. Le flysch sénonien a été déposé dans un ou plusieurs petits bassins intra-arc interconnectés, les paléocourants étant orientés E-W dans les parties centrale et occidentale du bassin et W-E dans la partie orientale (Fig. 12). Cette configuration indique la présence probablement d'un « seuil » dans la partie centrale de la zone – la région de Panagyurishte (Karagjuleva *et al.*, 1974 ; Aiello *et al.*, 1977).

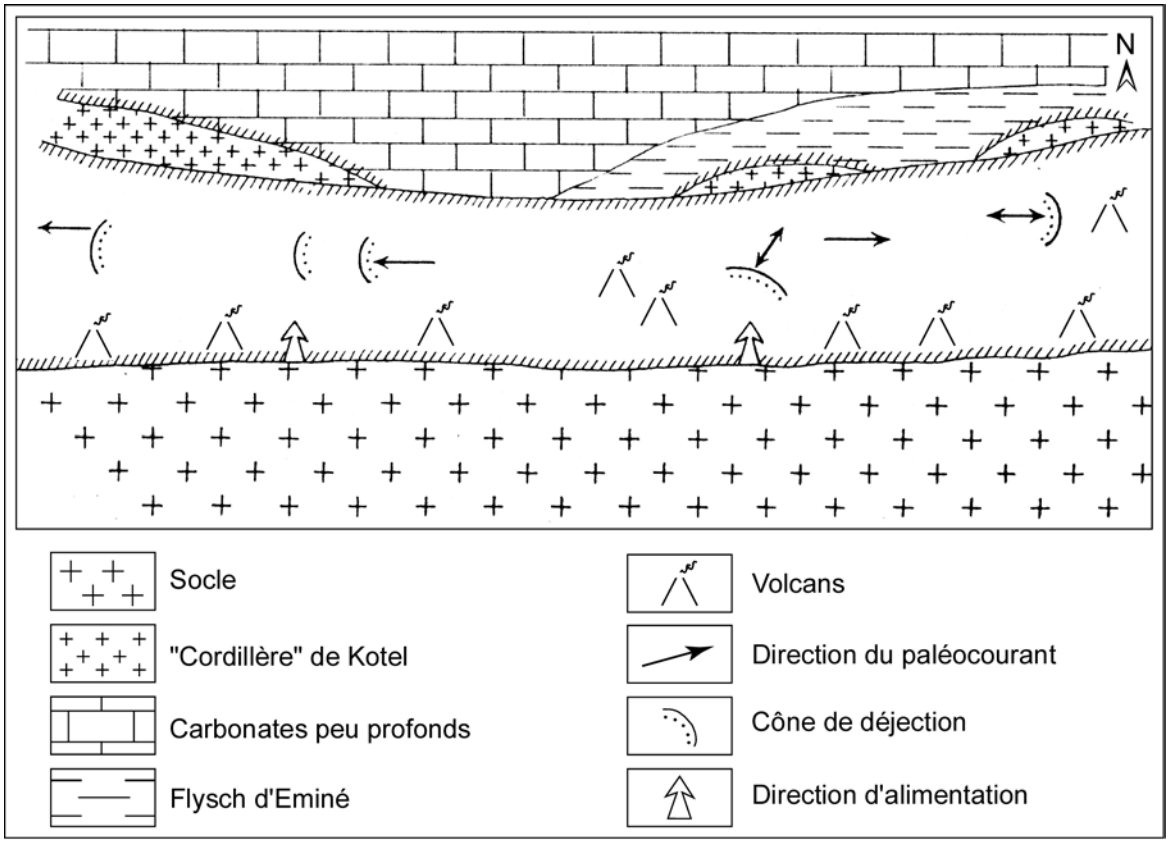


Figure 12 : Reconstruction paléogéographique schématique de la zone de Sredna Gora au Sénonien (d'après Aiello *et al.*, 1977)

Bien que l'hypothèse de la nature d'arc insulaire de la zone de Sredna Gora soit bien argumentée par des preuves concernant le magmatisme, la sédimentation et la position géotectonique (Bocaletti *et al.*, 1974 ; Bocaletti, 1975 ; Aiello *et al.*, 1977 ; Hsü *et al.*, 1977 ; Stanisheva-Vassileva, 1980 ; Dabovski *et al.*, 1991 etc.), cette idée est controversée par Boyadjiev (1979b) et Popov (1981 ; 1987 ; 1996) qui considèrent toute la zone de Sredna Gora comme une structure de type graben formée par des processus de paléorifting. Berza (2001) extrapole l'idée du rifting sur la zone de Banat-Srednogorié, en discutant la genèse des banatites (l'équivalent roumain

du magmatisme calco-alcalin de la zone de Srednogorié, dans la région des Banates, Carpates du Sud).

II. 4. Métallogénie de la zone de Sredna Gora

La zone de Sredna Gora fait partie d'un alignement à métallogenèse particulière (Cu, Mo, Au), allant des Monts Apussénies et du Banat, en Roumanie, jusqu'aux Pontides, en Turquie du Nord et continuant même jusqu'en Iran (Fig. 13). Jankovic (1977 ; 1997) définit cet alignement comme *la ceinture métallogénique téthysienne-eurasienne* (« Tethyan Eurasian metallogenic belt ») qui se prolonge sur 10000 km des Alpes du Sud, *via* l'Europe orientale, les Pontides, le Caucase, l'Iran, le Pamir, jusqu'à Sumatra pour se connecter à la ceinture du Pacifique de l'Ouest. Popov (1981 ; 1996) définit *la zone métallogénique de Banat-Srednogorié*, qu'il identifie à la ceinture volcano-plutonique d'âge Crétacé supérieur.

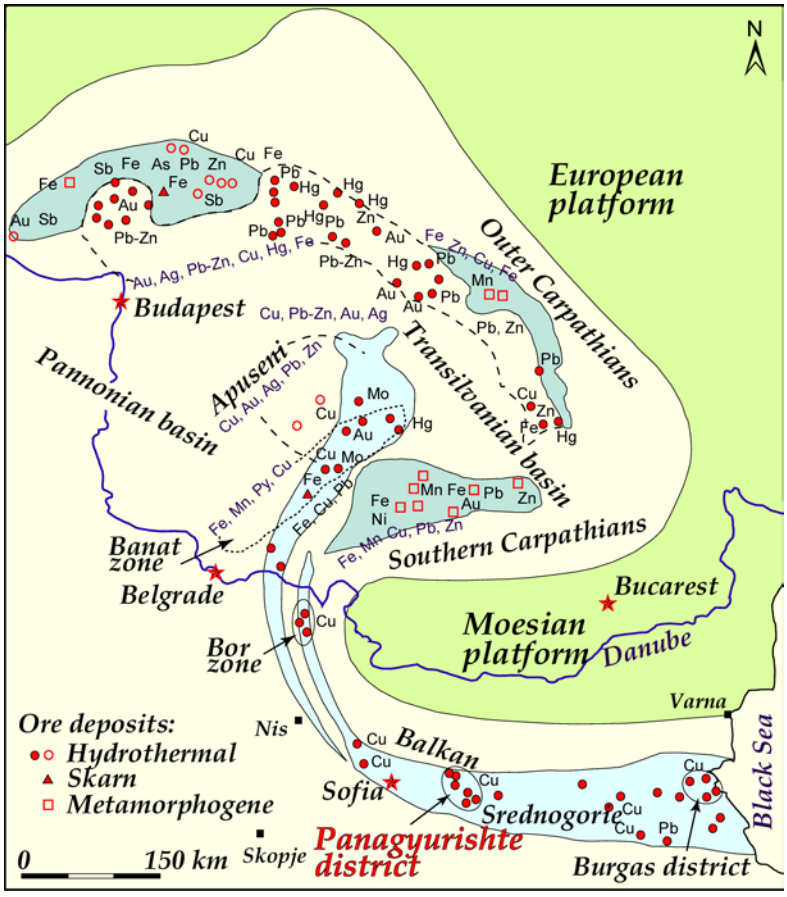


Figure 13 : Position de la ceinture métallogénique de Banat-Srednogorié avec les principaux districts métallifères (d'après Jankovic, 1997)

Les particularités métallogéniques du Srednogorié comme une province cuprifère résultent de sa position géotectonique et du caractère calco-alcalin du magmatisme néocrétacé (Bogdanov *et al.*, 1974; Vassileff et Stanisheva-Vassileva, 1981). Bogdanov *et al.* (1970) donnent la première classification des gisements métallifères dans la zone de Sredna Gora. Plus tard d'autres travaux traitent ce problème (cf. Jankovic, 1977 ; Bogdanov, 1986 ; Popov, 1996 ; Jankovic, 1997 ; Berza *et al.*, 1998). Quatre types majeurs de gisements de cuivre dans la zone de Srednogorié peuvent être définis :

- *Porphyres cuprifères (± Mo, Au)* : associés à des intrusions subvolcaniques à hypabyssales, dont la minéralisation peut « affecter » aussi les roches encaissantes (volcanites ou roches du socle). Les gisements les plus importants de ce type sont : Majdanpek (en Yougoslavie, district de Bor-Majdanpek) et Medet et Elatsite (Bulgarie, district de Panagyurishte). Les teneurs en Au sont

variables (0,1-1,0 ppm, en général 0,2-0,3 ppm). Des éléments du groupe du platine sont souvent associés à ces gisements (Petrunov et Dragov, 1993 ; Jankovic, 1997).

- *Gisements épithermaux de remplacement* (nommés encore « gisements de remplacement à sulfures massifs » : Jankovic, 1977 ; « gisements à sulfures massifs (massive sulphide deposits) » : Bogdanov, 1986, 1987 ; « gisements hydrothermaux volcanogéniques » : Jankovic, 1997). La minéralisation est épigénétique par rapport aux volcanites encaissantes et est liée à des sources magmatiques profondes (Jankovic, 1997). Ce type de gisements est souvent lié à des porphyres cuprifères. Des exemples classiques pour ce groupe de gisements sont : Bor (en Yougoslavie) ; Chelopech, Radka et Elshitsa (Bulgarie, district de Panagyurishte). Les teneurs en Au sont très variables (entre 0,5 et 5-6 g/t), mais peuvent atteindre 10 g/t dans certains corps minéralisés.

- *Gisements filoniens* à Cu ± Bi, Mo ou Cu ± métaux de base, Au, très caractéristiques pour le Srednogorié de l'Est (tels sont les districts de Varli Bryag, Rossen, Zidarovo et Bakadjik). Leur formation est liée au développement de centres volcano-plutoniques (Bogdanov, 1986 ; Dokov *et al.*, 1989).

- *Gisement de skarns à Cu* : liés à des intrusions hypabyssales, mises en place en contact avec des marbres ou des calcaires. Des gisements de ce type sont particulièrement importants dans la région de Banat (en Roumanie ; Berza *et al.*, 1998) et dans le district de Malko Tarnovo (Srednogorié de l'Est, Bulgarie ; Bogdanov, 1986, 1987).

Le chapitre suivant est consacré au district de Panagyurishte, situé dans la partie centrale de la zone de Sredna Gora, où est concentrée plus de 95% de la production nationale de Cu. Une synthèse des données sur le magmatisme et l'hydrothermalisme dans le district y est présentée.

Chapitre II

Le district de Panagyurishte (Srednogorié Central) – contexte géologique et métallogénique

Chapitre II – Le district de Panagyurishte (Srednogorié Central) – contexte géologique et métallogénique

Introduction

Le district de Panagyurishte couvre une superficie d'environ 1500 km^2 dans la partie centrale de la zone de Sredna Gora (Figs. 13 et 14). Il est situé à 55-95 km à l'E-SE de Sofia. Le district est limité par les méridiens d'Etropolé (au nord) et celui de Pazardjik (au sud), la ville de Panagyurishte est située dans sa partie centrale.

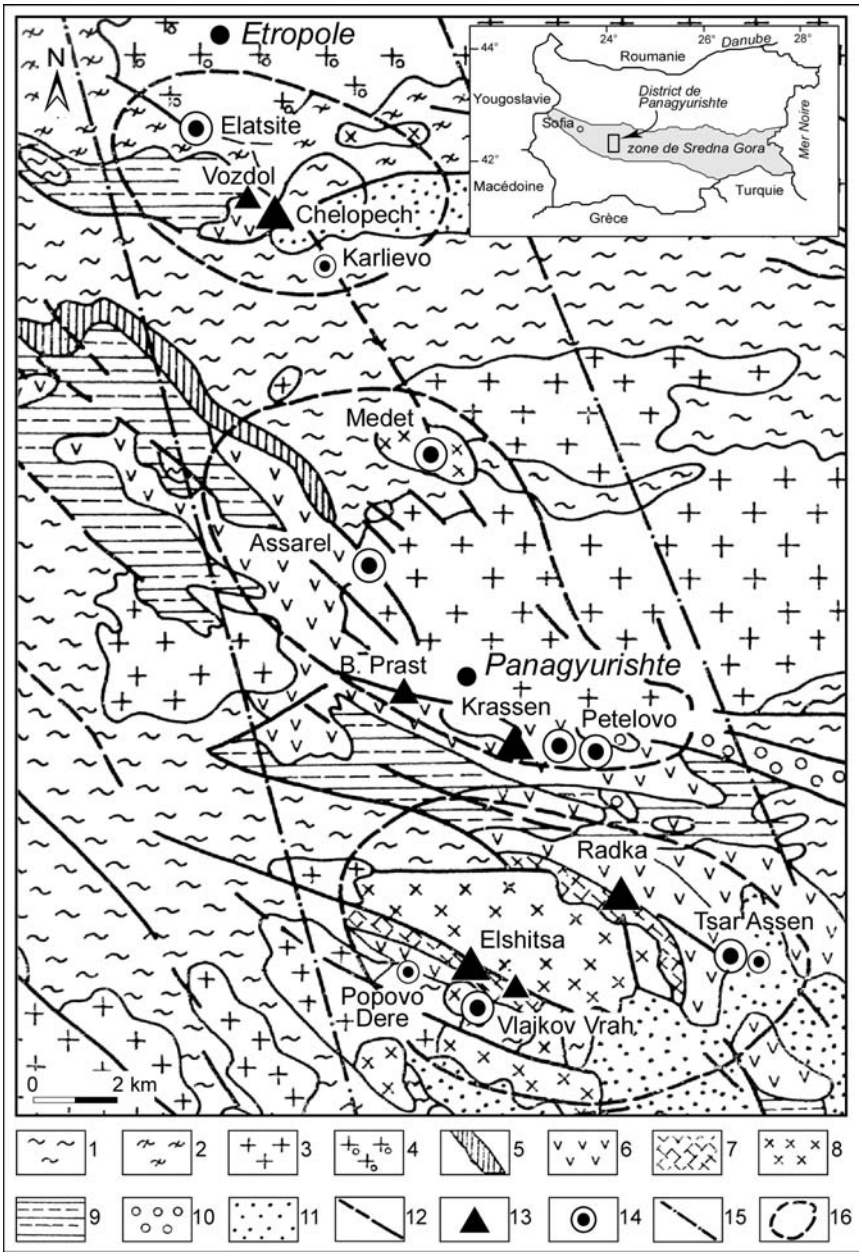


Figure 14 : Carte géologique simplifiée de la partie sud du district de Panagyurishte avec la localisation des principaux gisements (d'après Bogdanov, 1987) : 1) Gneiss précambriens ; 2) Phyllites paléozoïques ; 3) Granites paléozoïques ; 4) Granodiorites paléozoïques ; 5) Sédiments triasiques ; 6) Andésites sénoniennes ; 7) Dacites sénoniennes ; 8) Granites et granodiorites sénoniennes ; 9) Flysch maastrichtien ; 10) Conglomérats néogènes ; 11) Quaternaire ; 12) Failles ; 13) Epithermaux Au-Cu ; 14) Porphyres Cu ; 15) Limites du couloir de Panagyurishte ; 16) Contours des champs minéralisés d'Elatsite-Chelopech, Assarel-Medet, Krassen-Petelovo et Elshitsa-Radka.

Dans le district de Panagyurishte sont concentrés plus de 95% de l'exploitation et de la production actuelles de cuivre et or de Bulgarie (Mutafchiev et Petrunov, 1996). Il y a deux types principaux de gisements : des porphyres cuprifères (± Mo, Au) et des gisements épithermaux massifs de remplacement (Cu, Au). Les derniers sont souvent définis comme des gisements à sulfures massifs (« massive sulphide copper-pyrite deposits » ; Bogdanov, 1980, 1984, 1987 ; Popov et Popov, 1997, 2000).

Le district de Panagyurishte est localisé à l'intersection de failles régionales subéquatoriales (100-120°) et de failles diagonales N-NW (340°), et possède ainsi les caractéristiques d'un couloir magmato-tectonique à direction NW, oblique par rapport à la direction générale E-W de la zone de Sredna Gora (Fig. 14).

I. Géologie

La géologie du secteur consiste en ***un soubassement cristallin pré-mésozoïque***, constitué de roches métamorphiques précambriennes (?) et d'âge riphéen-cambrien et de granites paléozoïques (Fig. 14 et 15; Popov et Popov, 2000). *Les métamorphites Précambriennes (?)* appartiennent au « supergroupe pré-Rhodopéen » (Katskov et Iliev, 1993) et sont composées de deux séries: inférieure (amphibolites, gneiss et schistes à deux micas) et supérieure (gneiss migmatisés). Sur la base de leur position régionale, leur âge est considéré comme précambrien. *Les métamorphites d'âge riphéen-cambrien*, de faciès schistes verts, appartiennent au groupe de Berkovitsa (Cheshitev *et al*., 1995): schistes à chlorite, phyllites et métadiabases. Au contact avec les granites paléozoïques, ils sont transformés en cornéennes. *Les granites paléozoïques* occupent de vastes terrains dans la partie nord du district (l'intrusion de Vejen), ainsi que dans les parties centrale et sud. Dans la partie nord, ils sont d'âge paléozoïque moyen et ont une composition granodioritique à quartz-dioritique ; ils sont recoupés par plusieurs dykes de la même composition. Dans les parties centrale et sud du district, ces intrusions (de Strelcha, Smilovene etc.) sont mises en places au Paléozoïque supérieur et ont une composition allant de gabrodioritique jusqu'à granodioritique et tonalitique (Dabovski *et al*., 1972).

Dans les parties ouest et nord-ouest, le socle pré-mésozoïque est recouvert *par* ***les sédiments détritiques du Stéphanien-Permien et du Trias***. Ces dépôts sont absents dans les parties centrale et sud du district (Popov et Popov, 2000).

Les formations du Crétacé supérieur sont déterminantes dans l'évolution géologique du district de Panagyurishte. Quatre complexes peuvent être définis, dont la composition et la position dans la colonne stratigraphique diffèrent (Figs. 15 et 16) : le complexe terrigène du Turonien, les complexes volcanique et subvolcanique-hypabyssal du Sénonien inférieur, et le complexe flyschoïde du Sénonien supérieur.

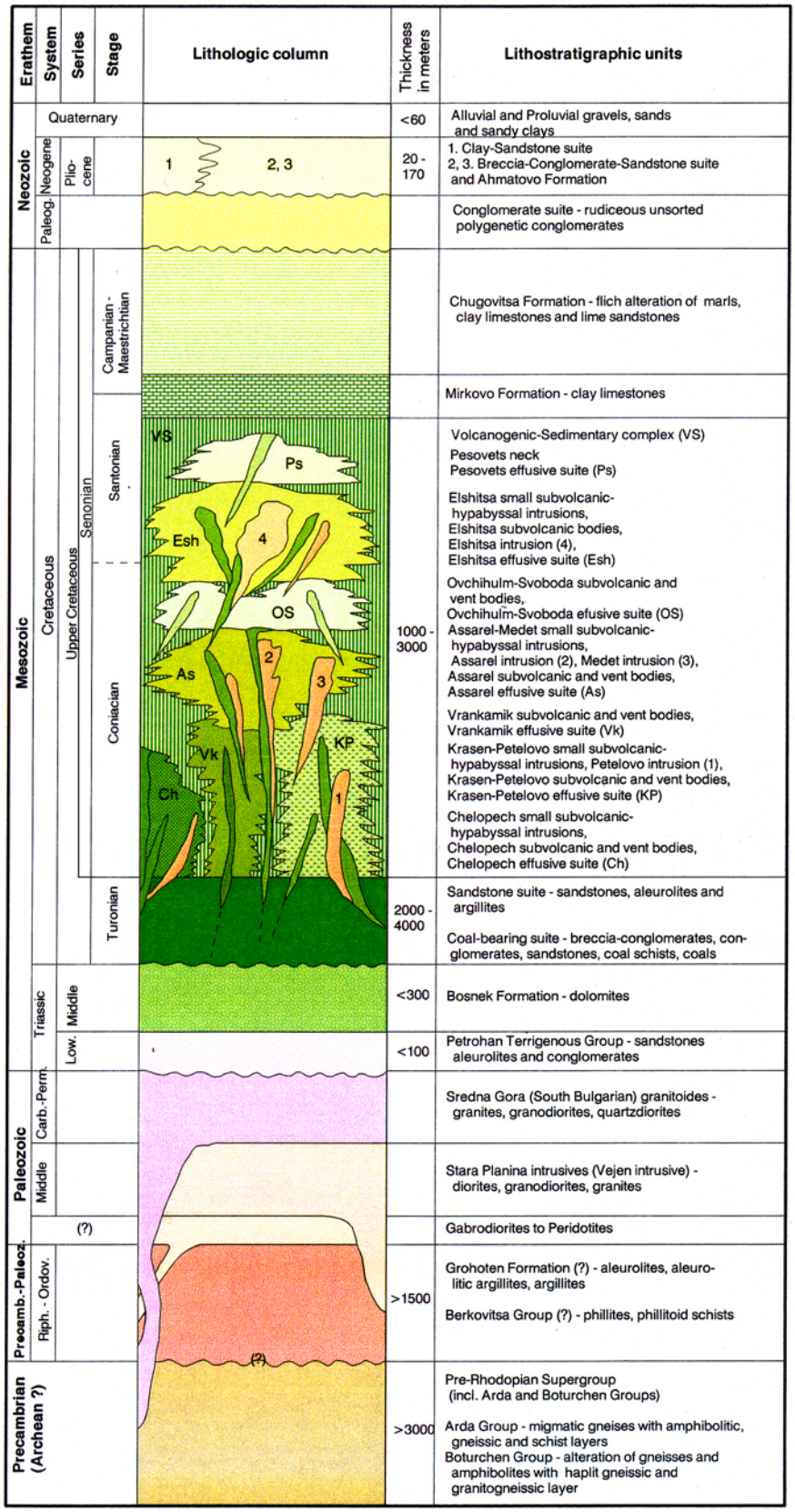


Figure 15 : Colonne stratigraphique du district de Panagyurishte (d'après Popov et Popov, 2000)

Le complexe terrigène du Turonien est composé de deux séries : carbonifère et gréseuse (Moev et Antonov, 1978). La série carbonifère (Turonien inférieur) est superposée d'une manière transgressive et discordante sur le soubassement pré-mésozoïque. Elle est constituée de brèches,

conglomérats et grès polygéniques avec de rares couches intercalées de charbon. L'épaisseur totale de la série est entre 80 et 100 m. La série gréseuse est superposée à la série carbonifère dans la partie nord, discordante par rapport au soubassement dans la partie sud. Elle est formée au Turonien supérieur et constitue une séquence de 100-150 à 300 m d'épaisseur de grès polygéniques, intercalés avec des couches de marnes gréseuses (Fig. 17a).

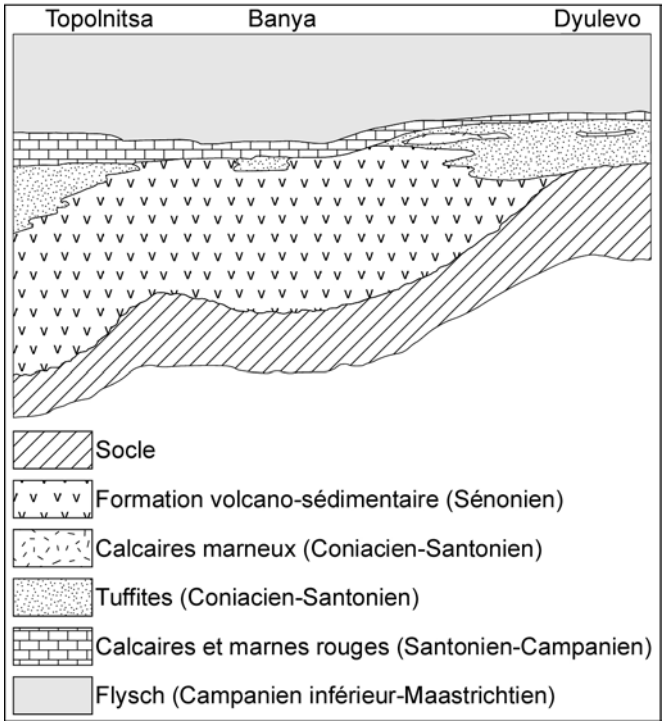


Figure 16 : Coupe idéalisée des séquences du Sénonien dans le district de Panagyurishte (d'après Karagjuleva *et al*., 1974)

Le complexe volcanique du Sénonien inférieur représente une séquence de roches extrusives, volcano-sédimentaires et rarement de sédiments d'âge coniacien-santonien (Fig. 15 ; Bogdanov, 1987 ; Popov et Popov, 1997). Il est formé lors de l'activité de plusieurs appareils volcaniques, accompagnée de processus de sédimentation et resédimentation. Il est difficile d'établir une bonne corrélation entres les colonnes stratigraphiques du complexe volcanique dans les différents secteurs du district à cause de niveaux d'érosion différents (Popov et Popov, 2000). Les coulées de laves et les couches de tufs agglomératiques et de brèches pyroclastiques sont typiques des parties centrales des appareils volcaniques (Fig. 17b). Vers la périphérie, on passe progressivement à une alternance de brèches pyroclastiques et de tufs de lapilli, tufs cendreux grossiers et fins (Fig. 17e,f) et, vers les extrémités, à une séquence de tufs fins, intercalés avec des grès polygéniques et marnes gréseuses (Figs. 16 et 17c,d ; Popov et Popov, 2000). Les roches volcaniques dominantes dans le district sont les andésites (Fig. 14). Dans la partie sud, les dacites sont les plus abondantes.

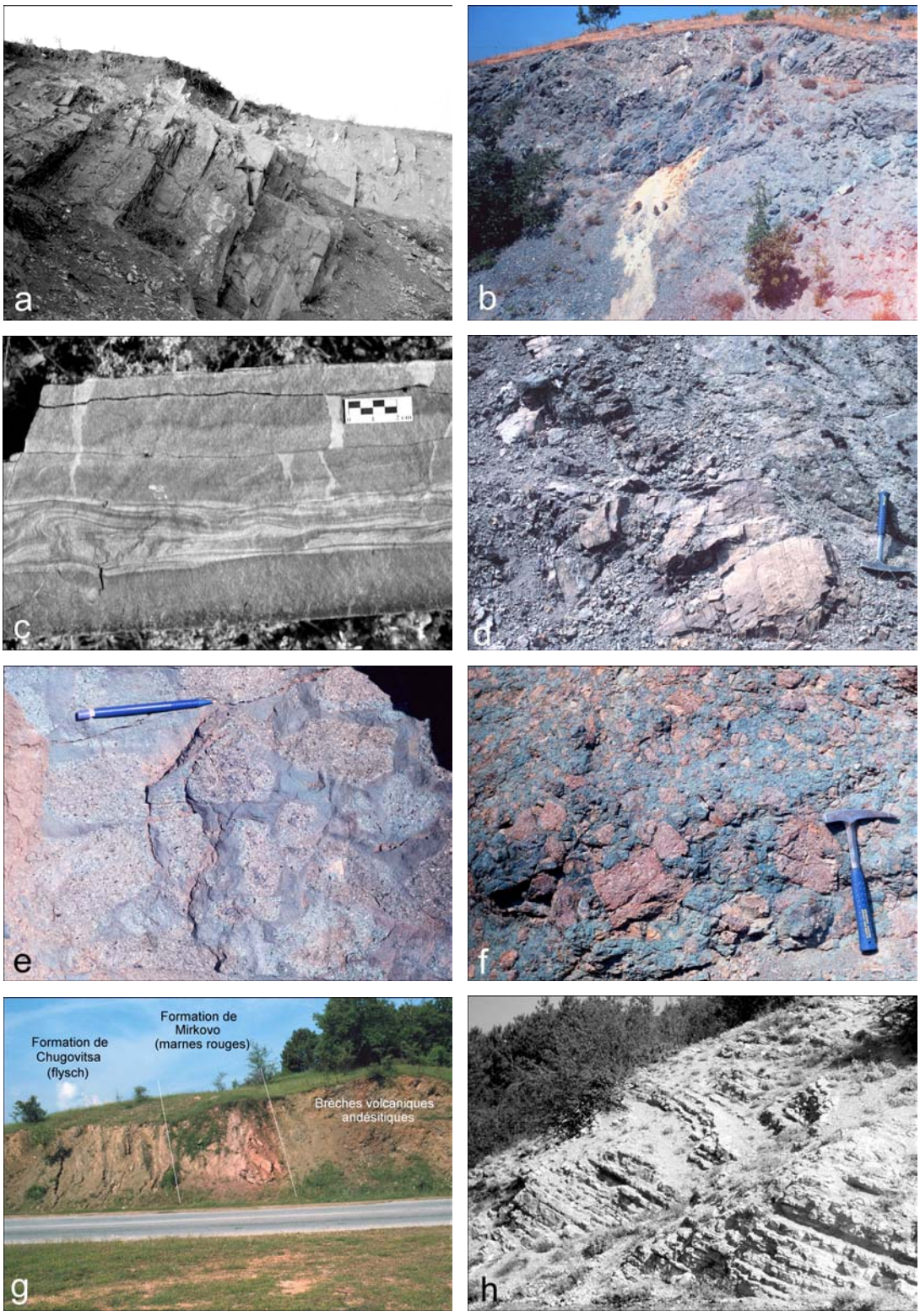


Figure 17 : Les formations du Crétacé supérieur dans le district de Panagyurishte : (a) Interstratification de grès polygéniques et marnes gréseuses du Turonien supérieur (2.5 km au SE du village d'Ovchepoltsi) ; (b) Séquence de laves et brèches volcaniques de composition andésitique, encaissant des blocs de roches volcaniques altérées et minéralisées (3 km au S de Panagyurishte) ; (c) Couche de grès polygénique à texture convolutée dans la série volcanique (2 km au S du village d'Ovchepoltsi) ; (d) Couches de marnes gréseuses intercalées dans une séquence de volcanites andésitiques (la vallée de Razdola ; 1,5 km à l'ouest de Popinci) ; (e et f) Tufs et brèches volcaniques à composition andésitique ; (g) Les formations de Mirkovo et de Chugovitsa, recouvrant les andésites (pli couché ; 2 km au N de Bata) ; (h) Le flysch carbonaté (formation de Chugovitsa ; 1,5 km au S de Panagyurishte).

Deux essais de subdivision lithostratigraphique des appareils volcaniques de la région de Panagyurishte existent. Ignatovski et Bayraktarov (1996) définissent les complexes volcaniques de Vran Kamik, Krassen-Petelovo, Rasslatitsa, Radka, Chobanitsa, Pessovets, Pesi Pole et Elshitsa. Popov et Popov (1997, 2000) distinguent les structures volcano-plutoniques d'Elatsite-Chelopech (Popov et Kovachev, 1996), Assarel-Medet (Popov *et al*., 1996), Elshitsa (Bogdanov *et al*., 1970b), Ovchihalm, Pessovets et les petites structures de Petelovo, Tangur, Smilets et Svobodino (Fig. 15).

Le complexe subvolcanique-hypabyssal du Sénonien inférieur est formé en même temps que le complexe volcanique (Fig. 15). Plusieurs intrusions de tailles différentes, co-magmatiques avec les roches extrusives, s'y rattachent. Elles sont associées à des structures volcano-plutoniques, et leur mise en place s'est effectuée lors des stades tardifs de l'évolution des dernières (Bogdanov, 1987 ; Popov et Popov, 1997). Suivant leur forme elles peuvent être définies comme stocks subvolcaniques et dykes de tailles différentes. Leur composition varie entre celles de dacites, granodiorites, monzodiorite porphyres et quartz-monzodiorites.

Le complexe flyschoïde du Sénonien supérieur est formé après la fin de l'activité volcanique. Moev et Antonov (1978) distinguent deux formations – celles de Mirkovo et Chugovitsa.

- La formation de Mirkovo est superposée aux volcanites, d'une manière transgressive (Figs. 16 et 17g). Elle est formée de marnes rouges, avec des brèches et conglomérats polygéniques à la base. Dans cette formation, la présence de fragments de roches volcaniques altérées et minéralisées a été établie. L'âge de la formation est Santonien-Campanien, basé sur des données paléontologiques. Son épaisseur varie entre 1 et 100 m.
- La formation de Chugovitsa a le caractère d'un flysch carbonaté avec des couches intercalées de composante plus terrigène (Figs. 15 et 17h). L'âge de la formation est déterminé à Campanien-Maastrichtien. Son épaisseur atteint 500-700 m dans la partie centrale du district.

Les particularités sédimentologiques et la stratigraphie détaillée des formations sédimentaires du Crétacé supérieur dans le district de Panagyurishte sont décrites dans les différents articles de Karagjuleva *et al.* (1974), Moev et Antonov (1978), Dimitrova *et al.* (1984) et Nachev et Nachev (1986).

La couverture post-crétacée dans le district de Panagyurishte comprend des sédiments du Paléogène, Pliocène et Quaternaire. Il s'agit surtout de sédiments terrigènes : conglomérats polygéniques, brèches et grès, superposés aux roches du Crétacé ou directement sur le soubassement pré-mésozoïque (Fig. 15 ; Bogdanov, 1987 ; Popov et Popov, 2000).

II. Magmatisme crétacé supérieur

II. 1. Complexes volcanique et subvolcanique du Sénonien inférieur

Plusieurs idées existent sur l'évolution du magmatisme crétacé supérieur dans le district de Panagyurishte. Les complexes volcaniques et subvolcaniques sont considérés par la plupart des auteurs comme co-magmatiques.

Dimitrov (1960, 1974, 1983) détermine la séquence suivante dans l'évolution du magmatisme : andésites à amphibole – andésito-latites à amphibole – andésites à pyroxène – andésito-latites à pyroxène – latites – quartz-latites – plagiorhyolites. Cette séquence est basée sur une étude pétrographique et l'analyse des éléments majeurs. Dimitrov (1983) note l'évolution des magmas calco-alcalins vers des compositions plus alcalines dans le temps. Il explique le développement du magmatisme acide uniquement dans la partie sud du district (Fig. 14) par un apport crustal plus important.

Chipchakova (1970) distingue trois phases magmatiques : andésitique, dacito-rhyodacitique et andésito-basaltique à trachyandésitique. Plus tard, sur la base de données paléontologiques (Chipchakova et Vaptsarova, 1975) et de datations K-Ar (Chipchakova et Lilov, 1976 ; Lilov et Chipchakova, 1999), ainsi que d'analyses en éléments majeurs et traces (Daieva et Chipchakova, 1997), Chipchakova révise ses idées sur l'évolution du magmatisme et définit quatre stades magmatiques : I – andésito-dacites (Cénomanien – >91 Ma) ; II – andésito-basaltes à trachyandésito-basaltes (Turonien – 91-88 Ma) ; III – dacites à rhyodacites (Coniacien-Santonien inférieur – 88-86 Ma) ; IV – andésito-basaltes à trachyandésites (Maastrichtien – 67-65 Ma). Boyadjiev (1981) note une erreur systématique dans les résultats K-Ar de Chipchakova et Lilov (1976) et présente des données K-Ar indiquant une activités magmatique entre 85 et 70 Ma.

Ignatovski *et al*. (1990) déterminent huit complexes volcaniques qui diffèrent par la composition du magmatisme, allant d'andésito-basaltes jusqu'à des rhyodacites. Pour certains appareils volcaniques, ils mettent en évidence un changement de composition des magmas dans le temps. Ils proposent le premier schéma de corrélation stratigraphique du complexe volcanique dans les différents secteurs du district.

Popov et Popov (1997, 2000) suivent le schéma d'Ignatovski *et al*. (1990) et indiquent l'existence de trois grandes structures volcano-plutoniques : Elatsite-Chelopech, Medet-Assarel et Elshitsa, avec plusieurs petites structures satellites.

Tous les auteurs qui ont travaillé dans le district mettent l'accent sur le caractère calco-alcalin à calco-alcalin enrichi en potassium dominant des roches magmatiques, les minéralisations économiques étant associées surtout aux séries calco-alcalines riches en potassium (Fig. 18). Rares sont les travaux pétrochimiques basés sur l'étude des éléments-traces et les terres rares (Daieva et Chipchakova, 1997). Une lacune existe dans la caractérisation isotopique et en éléments-traces des

roches magmatiques du Crétacé supérieur du district de Panagyurishte pour mieux comprendre le contexte géotectonique de leur formation.

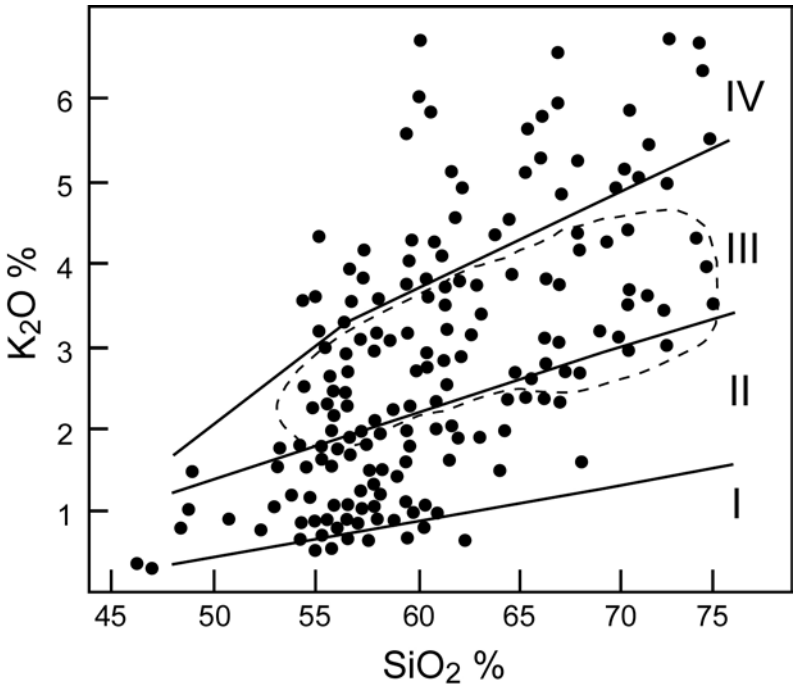


Figure 18 : Projection des compositions des roches volcaniques du district de Panagyurishte (Srednogorié central) sur le diagramme SiO_2-K_2O (% pds) : I – Série tholéitique ; II – Série calco-alcaline ; III – Série calco-alcaline riche en potassium ; IV – Série shoshonitique. Le champ en pointillé – roches encaissantes des minéralisations (d'après Bayraktarov *et al*., 1996).

II. 2. Le granite d'Elshitsa

Le granite d'Elshitsa est le plus grand corps magmatique de la partie sud du district de Panagyurishte (Fig. 14). Il est allongé vers le NW (110-130°) sur environ 25 km (Boyadjiev, 1961). Le pluton a le caractère d'un corps fissural discordant par rapport à son cadre volcanique, mis en place dans un contexte d'extension (Dabovski, 1963, 1988). Boyadjiev et Chipchakova (1962, 1965) présentent une étude pétrochimique détaillée des différentes parties du pluton. Ils distinguent deux phases dans l'évolution du pluton : les gabbros et gabbro-diorites sont formés pendant la première phase et les granites et granodiorites le sont pendant la deuxième. L'étude structurale du granite d'Elshitsa est effectuée par Dabovski (1963). Bogdanov *et al*. (1970b) étudient le pluton comme faisant partie de la structure volcano-plutonique d'Elshitsa. Ils identifient le pluton comme un faciès intrusif du volcanisme : les gabbros et les gabbro-diorites sont analogues au premier stade andésitique du volcanisme, et les granodiorites et les granites correspondent au volcanisme dacitique.

Ivanov *et al*. (2001) présentent de nouvelles données structurales, paléomagnétiques et de terrain sur toute une série d'intrusions crétacées le long de la bordure sud du Srednogorié central, dont le granite d'Elshitsa fait partie (Fig. 19). Ils révisent les idées existantes sur la mise en place des intrusions en question. D'après ces auteurs, les intrusions sont associées à un complexe

magmatique syntectonique d'âge crétacé supérieur, formé dans un contexte régional de transpression. Leur mise en place et leur déformation postérieure (à l'état cristallisé) sont génétiquement liées à une zone de cisaillement de direction NW-SE (zone de cisaillement Iskar-Yavoritsa) et des zones de cisaillement sub-parallèles de deuxième ordre (Fig. 19). Ivanov *et al*. (2001) décrivent ces intrusions comme des laccolithes, ayant les caractéristiques des intrusifs stratifiés, formés d'une partie inférieure de composition granodioritique et une partie supérieure felsique de granites. Entre ces deux parties, ils distinguent un filon-couche de gabbro et gabbro-diorite, au-dessus duquel des enclaves basiques sont mises en place. Ivanov *et al*. (2001) admettent un mélange de magma granitique avec du magma basique (d'origine crustale profonde), considérant le complexe étudié comme ayant un caractère magmatique bimodal.

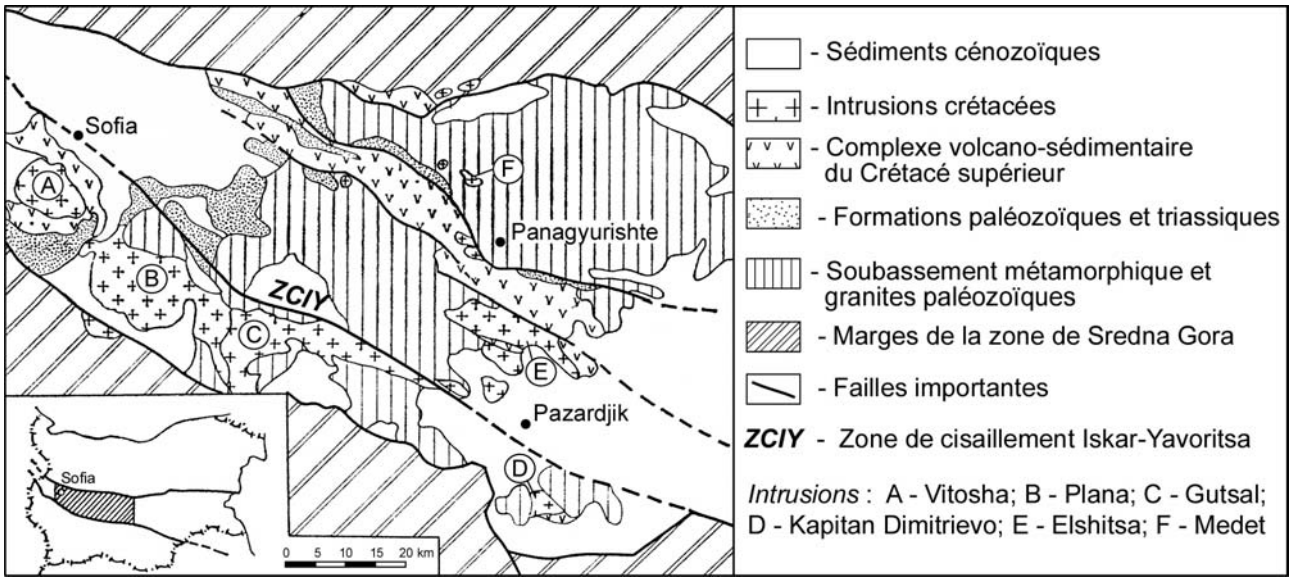


Figure 19 : Carte schématique des intrusions crétacées le long de la zone de cisaillement Iskar-Yavoritsa, définie par Ivanov *et al*. (2001). Carte - d'après Boyadjiev, 1981 ; modifiée.

Les données de Peycheva *et al*. (2001) et Von Quadt *et al*. (2001) situent la mise en place des intrusions crétacées de la partie sud de Srednogorié Central entre 83 et 79 Ma (datation U/Pb sur zircon), avec une origine mantellique dominante pour les gabbros et mixte - mantellique-crustale, avec un apport crustal considérable – pour les granites (analyses isotopiques de Nd et Sr).

III. Métallogénie du district de Panagyurishte

Les particularités métallogéniques du district de Panagyurishte ont fait l'objet de plusieurs études : Dimitrov (1960), Bogdanov (1980, 1987), Mutafchiev et Petrunov (1996), Popov et Popov (1997). La subdivision du district en systèmes magmatiques minéralisés (« magmatic-ore systems » ; Mutafchiev et Petrunov, 1996) ou bien en champs minéralisés (« ore fields » ; Popov, 2000) a pour but de mieux caractériser les gîtes métallifères en les plaçant dans leur contexte magmatique local.

Cinq champs minéralisés sont identifiés ainsi dans le district, allant du nord vers le sud (Popov, 2000) : Elatsite-Chelopech, Assarel-Medet, Krassen-Petelovo, Radka et Elshitsa (Fig. 14) .

Deux types principaux de gisements sont connus dans le district de Panagyurishte : des porphyres cuprifères et des gisements épithermaux massifs de remplacement (Cu-Au). Des zones minéralisées à métaux de base (Pb-Zn), pas toujours d'une importance économique, et des veines de barytine sont parfois développées dans les parties périphériques des champs minéralisés (Popov et Popov, 2000). Des minéralisations à Si-Fe-Mn d'origine hydrothermale et volcano-sédimentaire apparaissent dans différentes parties du district, toujours liées à un niveau stratigraphique bien défini : le contact entre les volcanites andésitiques et le niveau des marnes rouges (formation de Mirkovo ; Dimitrov et Kostov, 1954 ; Mutafchiev et Petrunov, 1996). Des minéralisations de ce dernier type sont connues dans toutes les parties de la zone de Sredna Gora.

III. 1. Porphyres cuprifères

Bogdanov (1980, 1987) détermine deux sous-types de porphyres cuprifères dans le district de Panagyurishte : 1) porphyres cuprifères à Mo-Au associés à des intrusions hypabyssales de quartz-monzodiorites (sous-type Medet) ; 2) porphyres cuprifères associés aux corps subvolcaniques et dykes de granodiorites porphyriques et quartz diorites (sous-type Assarel). Les gisements du premier groupe (Medet, Elatsite) sont localisés dans les parties apicales des structures anticlinales et horsts, tandis que le deuxième sous-type de gisements (Assarel, Petelovo, Tsar Assen, Vlaikov Vrah, Popovo Dere) est situé le long des bordures des ceintures volcaniques (structures de type graben). On pourra trouver une synthèse des données sur la géologie, les structures, les altérations hydrothermales et les processus de minéralisation pour les trois porphyres cuprifères majeurs du district, Elatsite, Medet et Assarel, dans le travail de Strashimirov *et al.* (sous presse).

III. 2. Gisements épithermaux

Les gisements de Chelopech, Bialata Prast, Krassen, Radka et Elshitsa font partie de ce groupe (Fig. 14). Ces gisements ont été longtemps définis comme des gisements à sulfures massifs (« massive sulphide copper-pyrite deposits » ; Bogdanov, 1980, 1984, 1987 ; Popov et Popov, 1997, 2000). Dimitrov (1960) les appelle « gisements méso- à épithermaux à pyrite et cuivre, d'origine métasomatique ». Mutafchiev et Petrunov (1996) introduisent le terme « volcanic-hosted epithermal deposit of high-sulfidation type » pour le gisement de Chelopech, utilisant la classification de Heald *et al*. (1987). Strashimirov *et al*. (sous presse) définissent les gisements de Chelopech et Krassen comme épithermaux acides (« high-sulphidation »), Elshitsa comme épithermal intermédiaire (« intermediate sulphidation ») et Radka comme un épithermal de transition entre les deux derniers

(« intermediate to high-sulphidation »). Bogdanov *et al*. (sous presse) en se basant sur les mêmes critères minéralogiques déterminent Elshitsa comme un épithermal neutre (« low sulphidation epithermal deposit ») et Radka – comme un épithermal intermédiaire (« intermediate sulphidation epithermal »). Malgré toute cette diversité terminologique, presque tous les auteurs acceptent une origine épigénétique de ces minéralisations, formées par le remplacement des volcanites encaissantes (andésites – dans la partie nord du district et dacites – dans la partie sud). Les gisements de ce type sont toujours associés à des porphyres cuprifères (Fig. 14).

On peut regrouper les idées existantes sur la formation de ces gisements dans le district de Panagyurishte en trois catégories :

- *des amas sulfurés typiques* (« volcanic hosted massive sulphide deposits »), qui sont syngénétiques des roches encaissantes (Bogdanov, 1984) ;
- *des gisements épithermaux épigénétiques*, liés à la mise en place des porphyres cuprifères associés (Mutafchiev et Petrunov, 1996 ; Popov et Popov, 1997, 2000 ; Bogdanov *et al*., sous presse ; Strashimirov *et al*., sous presse) ;
- *systèmes hydrothermaux télescopés*, comme cela a été proposé pour le gisement de Chelopech, avec la formation en milieu sous-marin de corps minéralisés à sulfures massifs, suivie d'une remontée de l'édifice volcanique et formation d'un système épithermal en milieux sub-aérien superposé aux corps volcanogéniques (Petrunov, 1995 ; Andrew, 1999).

Le tableau 1 présente la production et les teneurs moyennes en Cu et Au des plus importants gisements du district de Panagyurishte.

Gisement	Type	Etat	Production(Mt)	Cu (%)	Au (g/t)
Elatsite	Porphyre-Cu	En production (1981-)	165	0,38	0,21
Medet	Porphyre-Cu	Epuisé (1964-1993)	164	0,32	0,10
Assarel	Porphyre-Cu	En production (1976-)	100	0,53	n.d.
Vlaikov Vrah	Porphyre-Cu	Epuisé (1962-1979)	9,8	0,46	n.d.
Tsar Assen	Porphyre-Cu	Epuisé (1980-1995)	6,6	0,47	0,20
Chelopech	Epithermal	En production (1954-)	11,5	1,00	3,00
Krassen	Epithermal	Epuisé (1962-1973)	0,3	0,76	n.d.
Radka	Epithermal	Epuisé (1942-1995)	6,4	1,06	n.d.
Elshitsa	Epithermal	Epuisé (1947-1999)	2,5	1,03	1,50

Tableau 1 : Production et teneurs moyennes en Cu et Au des gisements du district de Panagyurishte (d'après Milev *et al*., 1996 et Strashimirov *et al*., sous presse) ; n.d. – pas de données

Dans les chapitres qui suivent, on va concentrer notre attention sur la partie sud du district de Panagyurishte et plus spécialement sur les épithermaux de Radka et Elshitsa, situés d'une manière symétrique des deux côtés du pluton d'Elshitsa, au NE et SW respectivement, et sur le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah, associé spatialement au gisement d'Elshitsa (Fig. 14).

Chapitre III

Méthodes analytiques

Chapitre III – Méthodes analytiques

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différentes techniques analytiques utilisées pour caractériser les particularités minéralogiques, pétrochimiques, isotopiques et des inclusions fluides des échantillons provenant des gisements d'Elshitsa, Radka et Vlaikov Vrah de la partie sud du district de Panagyurishte.

L'échantillonnage dans la mine d'Elshitsa a été effectué pendant la période 1992-2000. Cela nous a permis de mener cette étude sur des échantillons représentatifs des niveaux profonds (niveaux +200 à +80) et de les comparer avec des échantillons des niveaux plus élevés (échantillons provenant des collections du Professeur B. Bogdanov, Professeur Associé D. Tsonev, Professeur Associé K. Bogdanov et de la collection du Musée de Minéralogie et Pétrographie de l'Université de Sofia « St Kliment Ohridski »).

L'échantillonnage dans les mines de Radka et Vlaikov Vrah a été possible uniquement en surface et sur les anciennes haldes (les deux mines ont été fermées en 1995 et en 1979, respectivement). Voilà pourquoi, l'étude sur la minéralogie de ces gisements a été menée essentiellement sur des échantillons provenant des collections du Professeur B. Bogdanov, Professeur Associé D. Tsonev, Professeur Associé K. Bogdanov et de la collection du Musée de Minéralogie et Pétrographie de l'Université de Sofia « St Kliment Ohridski ». La liste complète des échantillons et des techniques analytiques appliquées est présentée en annexe 1.

Vingt-deux échantillons de roches encaissantes des minéralisations dans la partie sud du district de Panagyurishte ont été utilisés pour une étude pétrochimique et des isotopes radiogéniques. La localisation de ces échantillons est présentée sur une carte donnée en annexe 1.

I. Caractérisations microscopiques

I. 1. Microscopie optique (réflexion, transmission, IR)

La microscopie optique par transmission et réflexion est la méthode classique permettant le diagnostic optique des phases minérales, la caractérisation de leur mode de formation et l'étude texturale et structurale des successions minéralogiques. Comme supplément à cette technique pétrographique classique, la microscopie infrarouge (IR) par transmission a été utilisée pour étudier les textures de croissance de certains minéraux opaques en lumière visible (pyrite et énargite), ainsi que leurs inclusions fluides. Cette dernière étude a été effectuée au Laboratoire IR du BRGM, Orléans. L'appareillage utilisé consiste en un microscope Olympus BHMS, équipé d'objectifs et

d'un analyseur infrarouges et d'une caméra IR Hamamatsu à haute résolution, sensible à des longueurs d'onde de l'ordre de $\lambda \leq 2{,}5\mu m$ (Bailly, 1998).

I. 2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique a permis la caractérisation morphologique et chimique de certaines phases minérales à l'échelle de quelques micromètres. Les microscopes utilisés (ESEM-Université d'Orléans et Université de Genève, Suisse) sont de type JEOL 6400. Les échantillons ont été métallisés à l'or. Les conditions analytiques utilisées sont indiquées au bas de chaque photo.

II. Analyse de la composition chimique des minéraux et des roches

<u>Analyse globale</u> :

II. 1. Géochimie en roche totale (éléments majeurs et en traces) par fluorescence X

Les éléments majeurs et traces de 22 échantillons de roches magmatiques et métamorphiques de la partie sud du district de Panagyurishte et 6 échantillons d'altérations hydrothermales ont été analysés au Laboratoire de fluorescence X du Centre d'analyse en minéralogie (CAM) de l'Université de Lausanne, Suisse. Les éléments majeurs ont été analysés sur pastilles fondues (mélange de 1,2 g d'échantillon avec 6 g de fondant $Li_2B_4O_7$, à 1050°C pendant 3 h), tandis que les éléments en traces ont été dosés sur pastilles pressées (mélange de 8 g d'échantillon avec du MOWIOL 4-88, pressé à 5 t pour un diamètre de 40 mm). L'appareil utilisé est de type Philips PW 2400.

II. 2. Absorption atomique

L'analyse par absorption atomique a été appliquée pour doser les teneurs en éléments-traces de certains sulfures, sulfates et carbonates. L'analyse du Sr dans les sulfates et les carbonates a été effectuée au Laboratoire d'absorption atomique de l'ISTO-CNRS (Spectrophotomètre GBS 905AA ; flamme - N_2O-acétylène ; courant I=10.0 mA ; longueur d'onde analysée λ=460.7 nm ; précision analytique 2σ = 5 %). Les analyses des éléments-traces dans la sphalérite ont été effectuées au Laboratoire d'absorption atomique du Département de Minéralogie, Pétrologie et Métallogénie de l'Université de Sofia « St Kliment Ohridski » (Spectrophotomètre Perkin-Elmer 3030 ; flamme – air-acétylène ; longueur d'ondes λ analysée et courant utilisé (Mn – 403,1nm, I = 5,0 mA ; Fe – 372,0 nm, I = 7,0 mA ; Cd – 326,1 nm, I = 3,0 mA ; Ag – 328,1nm, I = 4,0 mA) ; précision analytique 2σ = 5 %).

L'analyse de Ag et Au sur des échantillons de minerai des différents stades de la minéralisation du gisement d'Elshitsa a été réalisée par absorption atomique et analyse chimico-

spectrale, respectivement, dans les Laboratoires de l'Université de Sofia. Le protocole de l'analyse chimico-spectrale appliquée pour le dosage de Au est reporté en annexe 2.

Analyse ponctuelle :

II. 3. Microsonde électronique (EPMA – Electron Probe Micro-Analysis)

La microsonde électronique a été utilisée d'une manière systématique pour déterminer la composition chimique des minéraux. Le principe simplifié de cette méthode est présenté dans l'annexe 2.

Les analyses ont été réalisées avec les deux microsondes CAMECA SX 50 et CAMECA-Camebax Microbeam du Laboratoire de microsonde électronique (BRGM-CNRS-Université d'Orléans). Les conditions analytiques (tension d'accélération, intensité du courant, taille du faisceau et temps de comptage) pour chaque série d'analyses sont indiquées au bas des tableaux de résultats. Les effets de matrice ont été corrigés à l'aide du programme PAP (Pouchou et Pichouar, 1984). La liste complète des standards utilisés est présentée dans l'annexe 2.

Afin d'optimiser les résultats, c'est-à-dire de diminuer le seuil de détection et l'erreur analytique pour les éléments en faible teneur, on a fait varier la tension d'accélération, l'intensité du courant et le temps de comptage en fonction de la matrice étudiée. Sur la base du travail effectué par Lardeau (1989), le temps de comptage sur les pics des différents éléments a été modulé selon le rapport (pic/bruit de fond), selon l'importance de l'élément analysé et selon les possibilités techniques. Un temps de comptage prolongé (> 20 s) s'avère nécessaire pour l'analyse des éléments en teneur < 1% pds.

Le seuil de détection théorique d'un élément en faible teneur dans un matériau est fonction de l'écart-type mesuré sur le bruit de fond environnant. La valeur minimale S de la différence entre le pic et le bruit de bond (seuil de détection, fixé à 3 σ bruit de fond), pour que ce dernier soit considéré comme significatif, est : $S = 3 \times \sqrt{F}$, où S = seuil de détection (en nombre de coups) et F = nombre de coups sur le fond, estimé pour le même temps de comptage que le pic. Il est ensuite recalculé en % pds ou en ppm. Comme ce seuil est basé sur une notion statistique, on place *la limite de détermination (LD)* d'un élément à deux fois cette valeur, soit 6 σ bruit de fond : LD = 2 x S. Pour que la teneur d'un élément trace soit significative, elle doit être supérieure à la limite de détermination.

L'erreur relative sur les concentrations données par les programmes d'analyse a été calculée également, selon la formule : $\sigma_C \% = 100 \dfrac{\sqrt{(P+F)}}{(P-F)}$, où P = nombre de coups sur le pic et F = nombre de coups sur le fond.

Des cartographies de la répartition des éléments en imagerie X (sonde CAMECA SX 50) ont été obtenues par balayage sur une plage carrée de l'échantillon de ≥ 100 μm de côté, avec un temps de comptage de 100 ms/point.

II. 4. MEB-EDS

Le microscope électronique à balayage, muni d'un système d'analyse en dispersion d'énergie EDS - Energy Dispersive System (ESEM-Université d'Orléans) a été utilisé pour l'analyse qualitative de certaines phases minérales, de taille trop petite pour être analysées à la sonde électronique. Le principe de la méthode est le même que celui de la sonde électronique. On s'est servi de l'imagerie par électrons rétrodiffusés pour révéler la zonation chimique des minéraux. Cette dernière est d'autant mieux révélée que les éléments marqueurs de la zonation sont de masses différentes. Les conditions d'observation (tension d'accélération, grossissement) sont précisées au bas de chaque photo. Des spectres caractéristiques en dispersion d'énergie de quelques phases minérales ont été réalisés afin de préciser les éléments présents en teneurs supérieures au seuil de détection.

II. 5. Microsonde nucléaire PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

La sonde nucléaire permet, à partir de l'analyse de rayons X émis par une cible irradiée par des protons accélérés sous des tensions de plusieurs MV, de déduire la composition des phases solides et fluides présentes sur le trajet du faisceau de particules. Cette technique a été appliquée à l'analyse quantitative de la composition de quelques inclusions fluides dans le quartz. Une brève description de la méthode, introduisant son principe et ses caractéristiques principales, est présentée en annexe 2.

Les analyses ont été réalisées à la microsonde nucléaire du Laboratoire Pierre Süe de Saclay (CEA-CNRS ; Volfinger *et al*., 1997). L'accélérateur de type Van de Graaff horizontal permet d'obtenir un faisceau de protons incidents d'une énergie pouvant aller jusqu'à 4 MeV. Compte tenu de la taille des inclusions fluides, un faisceau de 3 x 3 μm^2 a été choisi pour assurer l'analyse ponctuelle des inclusions. Les rayons X émis depuis l'échantillon sont détectés par un détecteur Si(Li) d'une résolution de 180 eV. Ce détecteur est placé à 45° du faisceau incident. Deux filtres - Be 135 et Al_{100}ff0,5 sont placés devant le détecteur X, qui est collimaté à 7 mm. Le système de visualisation consiste en un microscope équipé d'un objectif circulaire à trou central (grossissement x 400) qui permet d'observer la cible pendant l'irradiation. Les autres conditions analytiques sont : énergie du faisceau – 3,5 MeV, courant – 400 pA, distance détecteur-cible 46-50 mm, charge sur les inclusions – 0,3-1,0 μC. Les spectres X ont été traités au moyen du logiciel GUPIX (Maxwell *et al*., 1995).

III. Analyses spectrométriques

III. 1. Spectrométrie Raman

La microspectrométrie Raman a été appliquée pour l'identification de certaines phases minérales, la distinction des polymorphes et la détermination de la nature des gaz piégés dans les inclusions fluides. Les analyses ont été réalisées sur un microspectromètre Raman confocal, de type Dilor XY 800 au Laboratoire de spectrométrie Raman (CNRS-BRGM Orléans, sous la responsabilité de J.-M. Bény). Le système est équipé d'un microscope Olympus et d'un détecteur CCD multicanal. L'acquisition des spectres a été effectuée avec un objectif Olympus x 100 (distance frontale 300 µm, ouverture 0,95). Un laser Argon (raie verte à 514,532 nm) a été utilisé comme source lumineuse monochromatique. La résolution spectrale est de l'ordre de 2,20 cm^{-1}. Les conditions analytiques sont indiquées au bas de chaque spectre. Les principes de la méthode sont exposés brièvement dans l'Annexe 2.

III. 2. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectrométrie IR a été appliquée pour quantifier la transmission en lumière IR de la pyrite, utilisée pour l'analyse des inclusions fluides par microthermométrie IR.

Les mesures ont été effectuées sur des lames orientées //(100) et //(111), polies double face, d'une épaisseur comprise entre 100 et 150 µm. Elles ont été réalisées avec le microscope IR Nic-Plan™ qui est un complément du spectromètre Nicolet Magna-IR 760, équipé d'un système de balayage continu d'air sec permettant de minimiser les perturbations dues à la vapeur d'eau ambiante (Laboratoire IR, ISTO-CNRS, Orléans). Les conditions analytiques sont : source – lumière blanche ; ouverture – 20 µm ; séparatrice – CaF_2 ; résolution de 4 cm^{-1}. Les spectres ont été enregistrés en micromètres. La gestion du spectromètre, son paramétrage et l'acquisition des données sont réalisés par le logiciel OMNIC, développé par la société Nicolet.

IV. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases cristallisées dans un échantillon, sous réserve que ces phases existent en quantité supérieur au seuil de détection (~ 5 % en masse). L'analyse par DRX a été appliquée à l'étude des altérations. Les enregistrements diffractométriques ont été réalisés sur deux appareils. Le premier est un appareil PHILIPS PW 1730 équipé d'un goniomètre vertical PW 1050 (Université de Poitiers). Le détecteur utilisé est un détecteur à scintillation SIEMENS. Les conditions d'analyse sont 40 kV et 30 mA. Le rayonnement utilisé est CuKα = 1,5418 Å (filtre Ni). L'acquisition est effectuée entre 2° et 30° 2θ, avec un pas de 0,02° 2θ et un temps d'acquisition de 10 secondes par pas pour la fraction légère (cf. Annexe 2),

et entre 13 et 35° 2θ, avec un pas de 0,02° 2θ et un temps d'acquisition de 10 secondes par pas pour la fraction lourde. Les mesures ont été réalisées sur des préparations orientées ou désorientées.

Le second est un diffractomètre INEL CPS 120, en géométrie de type Debye-Sherrer, disposant d'un détecteur courbe multicanal de 120°, fonctionnant sous flux gazeux ionisé (Roux et Volfinger, 1996 ; ISTO-CNRS, Orléans). L'échantillon est introduit dans un capillaire de 0,3 mm de diamètre monté sur un porte-échantillon tournant pour améliorer les statistiques de comptage. Le rayonnement utilisé est CoKα = 1,79026 Å (filtre Fe). Les conditions d'analyse sont 35 kV et 20 mA. L'acquisition est effectuée entre 2° et 120° 2θ pour un temps d'acquisition de 120 minutes. La linéarisation et la calibration ont été réalisées à partir d'un étalon externe composé d'un mélange silicium - quartz.

V. Analyse microthermométrique des inclusions fluides

La microthermométrie des inclusions fluides a permis de caractériser les températures et les compositions en % pds éq. NaCl des fluides piégés dans le quartz, la barytine et la sphalérite (en lumière visible) et dans la pyrite et l'énargite (en lumière IR). Un rappel sur les principes de la méthode est présenté dans l'Annexe 2.

Les mesures ont été réalisées sur trois platines différentes : USGS (Laboratoire de microthermométrie, BRGM, Orléans), Linkam THMSG600 (Département de Minéralogie, Université de Genève, Suisse) et Chaixmeca (ESEM-Université d'Orléans). Les données concernant la calibration des platines (standards utilisés et étalonnage) sont reportées en Annexe 2.

Les températures d'homogénéisation (Th), de début de fusion de glace ou température d'eutectique (Te) et de fin de fusion de glace (Tfg) ont été déterminées. La formation ou la fusion de clathrates ou d'hydrates n'a jamais été observée. En raison de la petite taille ou de la morphologie des inclusions, qui rend difficile une détermination précise des changements de phase, les Th et les Tfg ont été mesurées suivant le principe de « cycling » (Goldstein et Reynolds, 1994). Cette méthode a été systématiquement utilisée lors des mesures en lumière IR. A l'approche des changements de phase, la vitesse de chauffe est contrôlée de façon à rester inférieure à 1°C/min. Les mesures de basses températures ont une précision de ± 0,1°C, tandis que les mesures de hautes températures ont une précision de ± 1°C. La reproductibilité des données ainsi obtenues est inférieure à 1°C pour Th et à 0,2°C pour Tfg.

VI. Analyse isotopique

La géochimie des isotopes radiogéniques (Sr et Pb) et stables (S, O et H) a été appliquée pour essayer de caractériser les « réservoirs » potentiels de métaux dans le complexe magmatique de la partie sud du district de Panagyurishte, d'établir la source des métaux dans les minéralisations

et des fluides hydrothermaux, d'étudier l'origine des fluides et la relation entre les systèmes hydrothermaux et les roches encaissantes et de tracer le passage des fluides minéralisateurs.

Analyse des isotopes radiogéniques [1]***:***

VI. 1. Isotopes du strontium

L'étude isotopique du Sr a porté sur 17 échantillons de roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires de la partie sud du district de Panagyurishte et 18 échantillons de minéraux hydrothermaux (anhydrite, barytine et calcite) des gisements d'Elshitsa, Radka et Vlaikov Vrah. Cette étude a pour but de déterminer les différentes sources possibles du Sr dans les minéralisations, en comparant les rapports isotopiques du Sr des minéraux hydrothermaux à ceux des roches encaissantes corrigés à 80 Ma. Les protocoles détaillés de préparation des échantillons et de séparation du Sr sur colonnes chromatographiques sont présentés dans l'Annexe 2.

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre de masse de type Finnigan MAT 262 à ionisation thermique équipé de sept collecteurs, au Département de Minéralogie de l'Université de Genève, Suisse. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ de chaque échantillon ont été corrigés à la fin de la période d'analyse en fonction de la déviation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtenu sur un standard interne ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,708028 ± 0,000005 ; 2σ, n = 52), standardisé à 0,708000. Les erreurs 2σ sont rapportées dans les tableaux avec les résultats analytiques. Les résultats sur les roches totales ont été corrigés en fonction des teneurs en Sr et Rb à 80 Ma.

VI. 2. Isotopes du plomb

Les isotopes du Pb ont été analysés sur 18 échantillons de roches magmatiques et métamorphiques, ainsi que 11 échantillons monominéraux de sulfures (pyrite, chalcopyrite, bornite, galène, énargite et molybdénite). Les protocoles de préparation des échantillons et de séparation du Pb sur colonnes chromatographiques sont présentés en annexe 2.

Les analyses isotopiques du Pb ont été effectuées sur le même spectromètre de masse que celui utilisé pour les analyses du Sr. Les analyses sont faites en mode dynamique. Les rapports isotopiques du Pb ont été corrigés selon le fractionnement isotopique par un facteur de correction de +0,08 %, sur la base de plus de 100 analyses du standard international NBS981. Le « blanc » mesuré a été toujours < 120 pg Pb. Les incertitudes analytiques (2σ) sont de l'ordre de 0,07 % pour $^{206}Pb/^{204}Pb$, 0,10 % pour $^{207}Pb/^{204}Pb$ et 0,14 % pour $^{208}Pb/^{204}Pb$.

Puisque les roches encaissantes des minéralisations dans la partie sud du district de Panagyurishte sont presque toujours affectées par une altération hydrothermale plus ou moins

[1] Toutes les préparations des échantillons, séparations sur colonnes chromatographiques et analyses des isotopes du Sr et Pb ont été effectuées aux laboratoires du Département de Minéralogie, Université de Genève, Suisse.

exprimée, qui pourrait apporter ou lessiver Pb, U et/ou Th, les compositions isotopiques ont été mesurées sur la fraction résiduelle (des « résidus ») de la roche totale, soumise à une forte attaque acide pendant 36 h. La méthode utilisée est celle décrite par Chiaradia et Fontboté (2000).

Moritz *et al.* (2000) ont rapporté des concentrations en Pb allant de > 300 ppm jusqu'à quelques milliers de ppm et des teneurs en général < 1 ppm de Th et U dans des fractions monominérales séparées de sulfures des gisements d'Elshitsa et Chelopech. La correction des rapports isotopiques $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$ liée à la désintégration radioactive de Th et U est au-dessous de l'incertitude de l'analyse isotopique, pour un âge de 80 Ma. Voilà pourquoi aucune correction d'âge n'a été appliquée pour les échantillons analysés lors de cette étude.

Analyse des isotopes stables

De par les comportements différents des isotopes stables d'un même élément au cours des processus géologiques (interactions magma/roche/fluide), la géochimie des isotopes stables est un outil important en métallogénie. L'application de la thermométrie isotopique et du traçage des sources à la métallogénie informe sur les conditions de mise en place des gisements et l'origine des fluides minéralisateurs et du soufre. Les principaux isotopes stables analysés sont le soufre, l'oxygène et l'hydrogène. Le soufre est un élément majeur dans la plupart des minéralisations. L'oxygène est un élément majeur des roches et de la gangue hydrothermale des minéralisations et des fluides minéralisateurs. L'hydrogène, à son tour, est souvent un élément majeur des fluides minéralisateurs ; il est présent dans les minéraux hydratés de la gangue des minéralisations et dans les inclusions fluides piégées au cours de la cristallisation des minéraux. Quelques généralités sur la géochimie des isotopes stables et leur utilisation en métallogénie sont présentées en annexe 2.

VI. 3. Isotopes du soufre

Les analyses isotopiques du S ont été effectuées par deux méthodes différentes :

Microsonde ionique

Soixante-sept analyses d'isotopes du S dans des sulfures (pyrite, chalcopyrite et galène) des gisements d'Elshitsa, Radka et Vlaikov Vrah ont été réalisées à la microsonde ionique suivant la méthode développée par Deloule *et al.* (1983, 1986). L'appareil utilisé est une sonde ionique IMS 1270 mise en service au CRPG, Nancy. Les analyses sont effectuées avec un faisceau de 40 x 50 μm^2 sur des sections polies, métallisées à l'or. Les conditions analytiques sont : source utilisée - source de Cs^+ ; mode d'acquisition – en multicollection : ^{32}S – mesuré sur une cage de Faraday L'2 (jusqu'à 10^{10} coups/sec), ^{34}S – mesuré sur un amplificateur FC2 (jusqu'à 10^8 coups/sec) ; intensité du faisceau primaire = 6 nA ; tension d'accélération = 10 kV ; fente d'entrée = 80 μm ; fente de

sortie = 250 µm ; diaphragme de champ = 4000 µm. Les standards utilisés sont donnés en Annexe 2. L'erreur analytique est de l'ordre de ± 0,2 ‰.

Analyses conventionnelles

Les analyses conventionnelles des isotopes du S sur 3 échantillons de sulfures (2 pyrites et 1 chalcopyrite) et 3 échantillons de sulfates (2 anhydrites et 1 barytine) ont été réalisées au Laboratoire Isotope Stables et Faible Radioactivité du BRGM, Orléans. Les échantillons ont été analysés par la méthode de combustion sous atmosphère d'oxygène décrite par Thode *et al*. (1953) avec un spectromètre de masse de type Delta S Finnigan-Mat à source de gaz. L'erreur analytique est de l'ordre de ± 0,3 ‰.

VI. 4. Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène

Les analyses des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène ont été réalisées dans le laboratoire du BRGM précédemment cité concernant les analyses conventionnelles du soufre. Neuf échantillons de quartz hydrothermal des différents stades des gisements de Vlaikov Vrah et Elshitsa, un échantillon de quartz magmatique du granite d'Elshitsa, un échantillon de rutile (Vlaikov Vrah), une magnétite (Vlaikov Vrah) et cinq échantillons d'anhydrite (Elshitsa et Radka) ont été analysés pour leur composition isotopique de l'oxygène. La magnétite et le rutile sont des minéraux en équilibre avec le quartz et ont été prélevés pour thermométrie isotopique. Le quartz et les oxydes ont été analysés par la méthode de Fouillac et Girard (1996) par fluorination au BrF_5 sous laser-CO_2, tandis que les échantillons de sulfates ont été traités selon la méthode de Fouillac *et al*. (1990). L'erreur analytique est de l'ordre de ± 0,3 ‰.

Un échantillon de biotite magmatique (granite d'Elshitsa), une muscovite, une chlorite (Vlaikov Vrah) et trois échantillons d'illite (Elshitsa) ont été analysés pour leur composition isotopique de l'hydrogène selon la méthode de Bigeleisen *et al*. (1952), i.e. par chauffage à 1200°C sous vide, puis réduction de l'eau dans un four à uranium à 800°C. L'erreur analytique est de l'ordre de ± 3 ‰.

VII. Séparation de phases

Des méthodes densimétriques ont été utilisées pour séparer des échantillons monominéraux d'illite des altérations. Toutes les manipulations ainsi que les analyses DRX des illites ont été effectuées au laboratoire d'Hydrogéologie, Argiles, Sols et Altérations (HydrASA) – Université de Poitiers. La méthode appliquée est celle décrite dans le travail de Cassagnabère (1998). Le protocole utilisé est présenté en annexe 2.

VIII. Datation Re-Os sur molybdénite

La datation Re-Os sur molybdénite a été effectuée par M. Chiaradia (Université de Genève) sur une installation MC-ICP-MS à l'Institut de Minéralogie et Pétrographie de Bern, Suisse. La procédure analytique utilisée est celle décrite par Schoenberg *et al*. (1999) et Schoenberg *et al*. (2000).

Chapitre IV

Apport à l'étude géochimique des roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte

Chapitre IV – Apport à l'étude géochimique des roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte

Introduction

Les compositions géochimiques en éléments majeurs et en traces des roches magmatiques reflètent l'environnement géotectonique dans lequel elles se sont formées, ainsi que les différents processus liés à la génération des magmas, tels que la fusion partielle, le fractionnement ou l'assimilation (Rollinson, 1993). Des données sur les teneurs en éléments majeurs des roches magmatiques du Crétacé supérieur et des descriptions pétrographiques très détaillées des différentes lithologies ont été rapportées dans plusieurs travaux (Boyadjiev et Chipchakova, 1962 ; Radonova, 1962 ; Boyadjiev et Chipchakova, 1965 ; Dimitrov, 1983 ; Ignatovski *et al*., 1990). Par contre, il existe une lacune dans l'étude des éléments-traces et des isotopes de ces roches. Daieva et Chipchakova (1997) ont rapporté les premières analyses de certains éléments-traces et des terres rares dans les séries magmatiques du district. Peycheva *et al*. (2001) et Von Quadt *et al*. (2001) ont rapporté les premiers résultats sur les isotopes du Nd et du Sr dans les plutons néocrétacés de la partie sud du Srednogorié Central.

Dans ce chapitre sont présentés de nouveaux résultats sur la géochimie des roches encaissantes des minéralisations épithermales et porphyriques de la partie sud du district de Panagyurishte. Cette étude a été entreprise dans le contexte de la caractérisation du comportement des isotopes radiogéniques (Pb et Sr) dans les gisements étudiés. Les roches encaissantes ont été analysées afin de pouvoir identifier par l'étude des isotopes du Pb des « réservoirs » potentiels de métaux pour la formation des minéralisations économiques, et d'utiliser les isotopes du Sr en tant que traceurs des fluides minéralisateurs. Les résultats présentés dans ce chapitre concernent uniquement les roches magmatiques et métamorphiques. La discussion sur le lien génétique entre les minéralisations et les différentes lithologies est présentée dans le chapitre VII.

I. Résultats

I. 1. Eléments majeurs et en traces

Vingt-deux échantillons de roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires ont été analysés par XRF (cf. Annexe 1 – carte d'échantillonnage). Les résultats sur les teneurs en éléments majeurs et en traces sont reportés en Annexe 3 (Tab. 3.1 et 3.2, respectivement). La partie sud du district, où sont concentrés un nombre assez important de gisements et indices minéralisés, étant profondément affectée par l'altération, les échantillons les moins affectés possible par l'altération hydrothermale ont été choisis pour analyse.

Les roches volcaniques et subvolcaniques de la partie sud du Srednogorié Central appartiennent aux séries calco-alcaline et calco-alcaline riche en potassium, comme cela a été déjà démontré par Daieva et Chipchakova (1997). Reportées sur le diagramme SiO_2 *vs.* (Na_2O+K_2O) de Le Maitre *et al*. (1989), ces roches se projettent dans les champs des dacites, trachydacites et rhyolites (pour les compositions siliceuses), et ceux des andésites basaltiques, trachyandésites basaltiques et trachybasaltes pour les compositions basiques (Fig. 20). Pour simplifier, les termes de rhyodacites ou dacites (pour les compositions siliceuses) et andésites (pour les compositions basiques) sont utilisés dans le texte qui suit pour désigner les pôles acides et basiques des séries respectivement. La variation assez importante des teneurs en alcalins, observée pour les échantillons de Daieva et Chipchakova (1997) est due probablement à des processus d'altération hydrothermale.

Le caractère bimodal du magmatisme crétacé dans le district, bien illustré par la Figure 20, a été déjà discuté par plusieurs auteurs (Stanisheva-Vassileva, 1980 ; Daieva et Chipchakova, 1997 ; Popov et Popov, 1997). Ivanov *et al*. (2001) admettent un mélange de magma granitique (d'origine crustale profonde) avec du magma basique (d'origine mantellique) pour rendre compte du caractère géochimique bimodal des intrusions néocrétacées de la bordure sud du district de Panagyurishte.

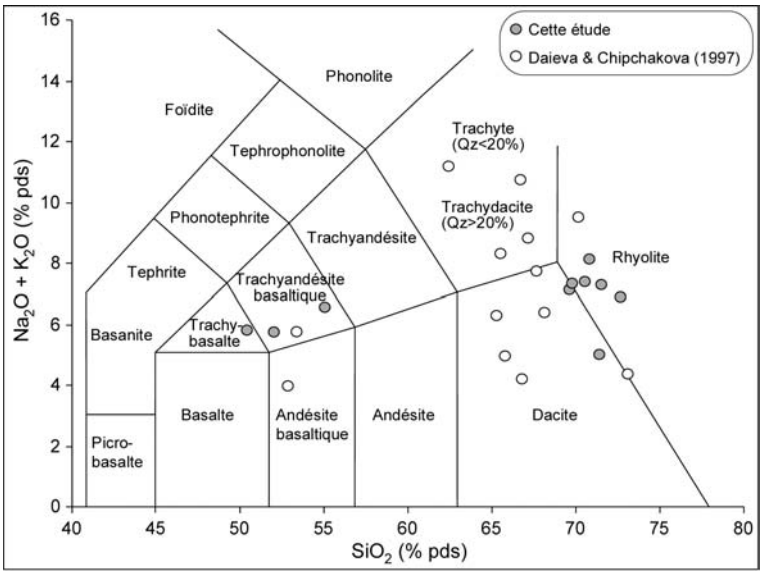


Figure 20 : Compositions des roches volcaniques de la partie sud du district de Panagyurishte projetées sur le diagramme (Na_2O+K_2O) *vs.* SiO_2 (d'après Le Maitre *et al*., 1989).

Les teneurs en SiO_2 varient entre 50,5 et 55,1 % pds pour les roches basiques, et entre 69,7 et 73,2 % pds pour les roches siliceuses. Les teneurs en TiO_2, Al_2O_3, FeO*, MgO, CaO et MnO diminuent avec l'augmentation des teneurs en SiO_2, ce qui traduit classiquement des processus de cristallisation fractionnée (Fig. 21). Cette tendance est mieux exprimée pour le FeO*, MgO et CaO (Fig. 21) et TiO_2. Par contre, l'augmentation des alcalins avec l'augmentation des teneurs en SiO_2 est très irrégulière (Fig. 21).

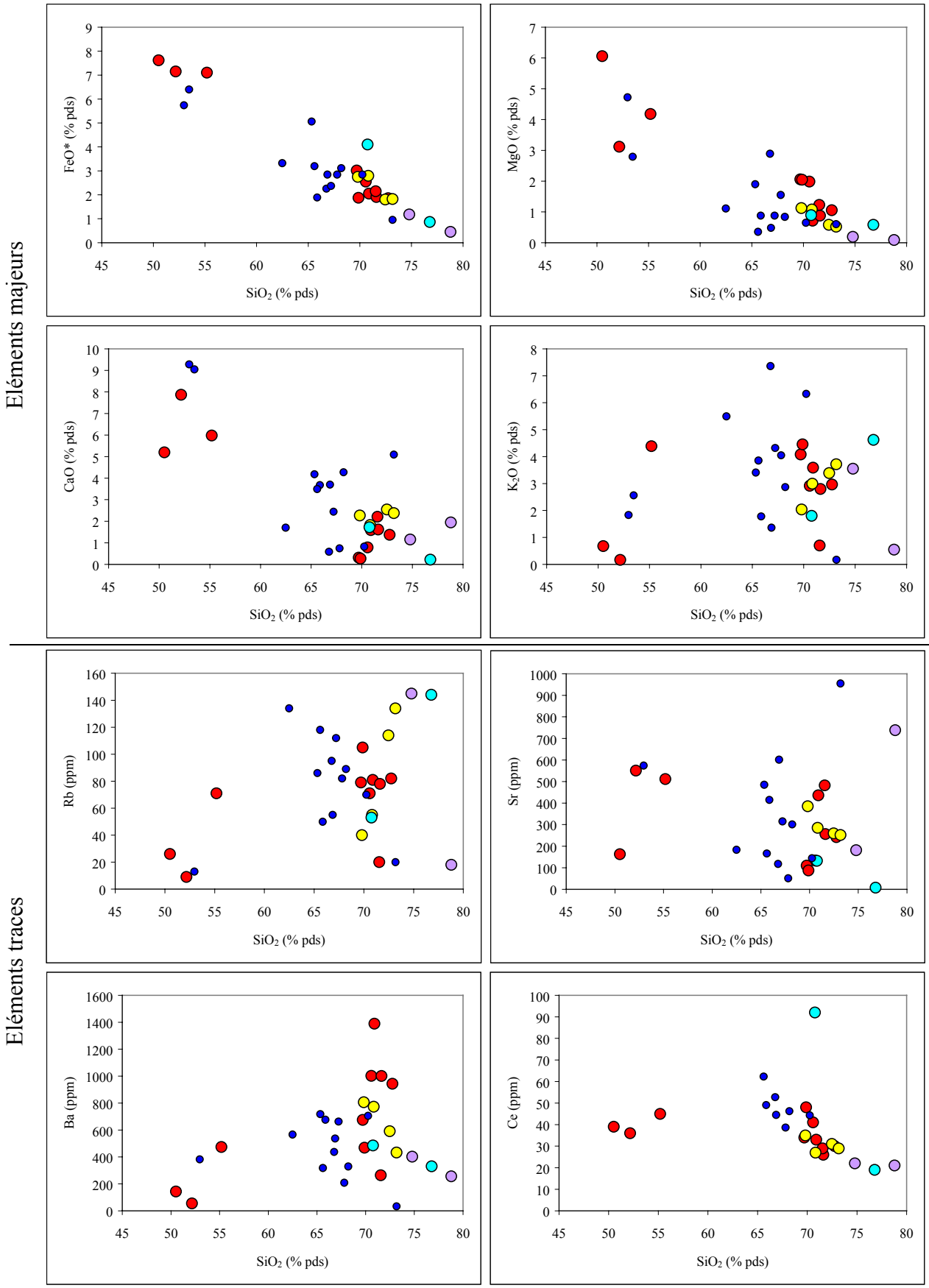


Figure 21 : Diagrammes de variation des éléments majeurs (en % pds) et traces (en ppm) en fonction des teneurs en SiO_2 des roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte (en rouge : roches volcaniques, en jaune : roches plutoniques, en violet : granites paléozoïques, en bleu clair : gneiss, en bleu foncé (petits symboles) : données de Daieva et Chipchakova (1997)).

Les éléments incompatibles des roches magmatiques montrent deux dérives différentes avec l'augmentation des teneurs en SiO_2 (Fig. 21). On observe une diminution en Ce, Y et Zr avec l'augmentation du SiO_2 (Annexe 3 ; Fig. 21), mieux exprimée pour les roches siliceuses. Cette diminution traduit la cristallisation de minéraux accessoires (zircon, apatite, monazite). Par contre, pour Rb, Ba et Sr, une tendance plutôt positive est observée par rapport à SiO_2 (Fig. 21). L'augmentation des concentrations de ces éléments incompatibles (e.g. Rb) avec la silice, suggèrent des processus de cristallisation fractionnée. Néanmoins, comme on le verra plus tard, les isotopes du Sr et du Pb suggèrent plutôt un processus de cristallisation fractionnée avec assimilation de matériaux crustaux.

Suivant la classification proposée par Johannes et Holtz (1996), le granite d'Elshitsa tombe dans le champ de composition subalumineuse (mol $Al_2O_3 > CaO + Na_2O + K_2O$; A/CNK = 1), tandis que la granodiorite de Vlaikov Vrah ainsi que les rhyodacites sont dans le champ des compositions péralumineuses (A/CNK > 1). Comme cela a été noté par Johannes et Holtz (1996), souvent les granites et les rhyolites péralumineux sont formés par fusion partielle de roches crustales.

Les échantillons provenant du granite d'Elshitsa et de la granodiorite de Vlaikov Vrah sont les seules roches intrusives néocrétacées analysées. Projetées sur les diagrammes Y *vs.* Nb et (Y+Nb) *vs.* Rb de Pearce *et al.* (1984), elles tombent dans le champ des granitoïdes des arcs volcaniques (Fig. 22). Cela est en accord avec la position géotectonique du Srednogorié au Crétacé supérieur (Kamenov *et al*., 2000).

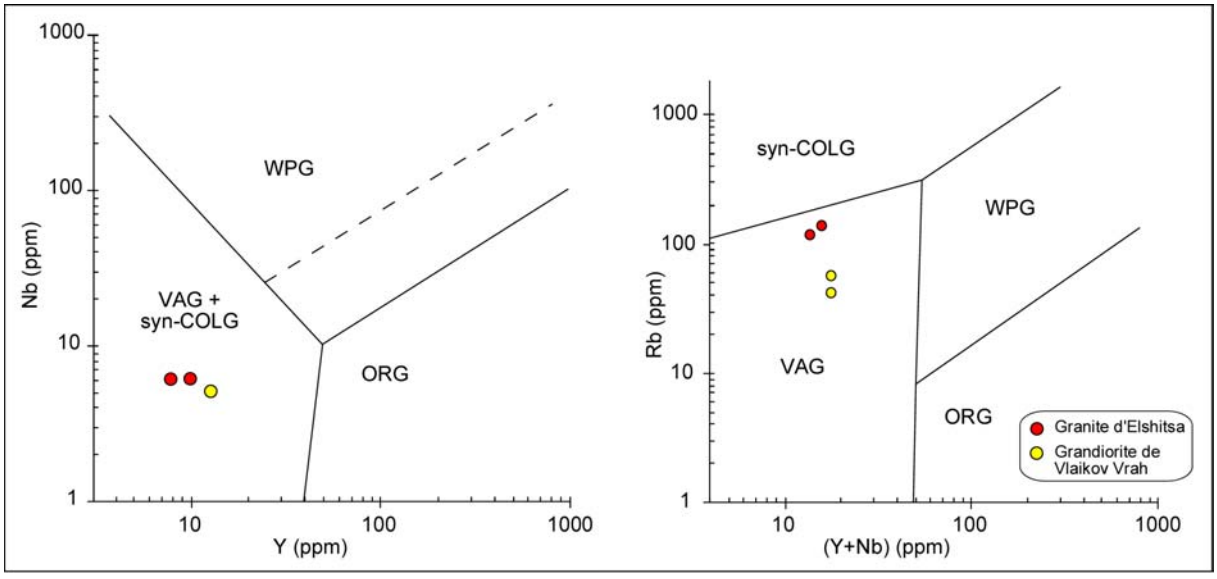


Figure 22 : Compositions du granite d'Elshitsa et de la granodiorite de Vlaikov Vrah, projetées sur les diagrammes de discrimination Nb *vs.* Y et Rb *vs.* (Y+Nb) pour les granites (d'après Pearce *et al*., 1984). Les champs sont : VAG (granites associés aux arcs volcaniques), ORG (granites associés aux rides océaniques), WPG (granites intra-plaques), syn-COLG (granites syn-collision).

I. 2. Isotopes du strontium

Des analyses isotopiques du Sr sur roche totale ont été effectuées sur 18 échantillons, dont les résultats sont reportés dans le Tableau 3.3 de l'annexe 3. Les données sont illustrées sur la Figure 23. Les roches du socle, gneiss et granites paléozoïques, ont les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ les plus élevés (0,71543 et 0,71543-0,70846, respectivement). Un des deux échantillons de gneiss (E-59/99) n'a pu être analysé à cause de la teneur très élevée en Rb et très basse en Sr, d'où un rapport Rb/Sr très important (cf. tableau 3.3 en annexe 3). Les roches magmatiques néocrétacées ont des compositions isotopiques dans l'intervalle 0,70460-0,70609 (Fig. 23). Le granite d'Elshitsa a le rapport isotopique le plus bas. La granodiorite de Vlaikov Vrah montre le même rapport que certaines des volcanites dacitiques, lesquelles ont les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ les plus élevés (0,70530-0,70609). Concernant les roches sédimentaires, la marne turonienne a un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus élevé que les marnes du Coniacien-Campanien, probablement dû au fait que la fraction détritique de la série du Turonien provient essentiellement du socle métamorphique (Nachev et Nachev, 1986).

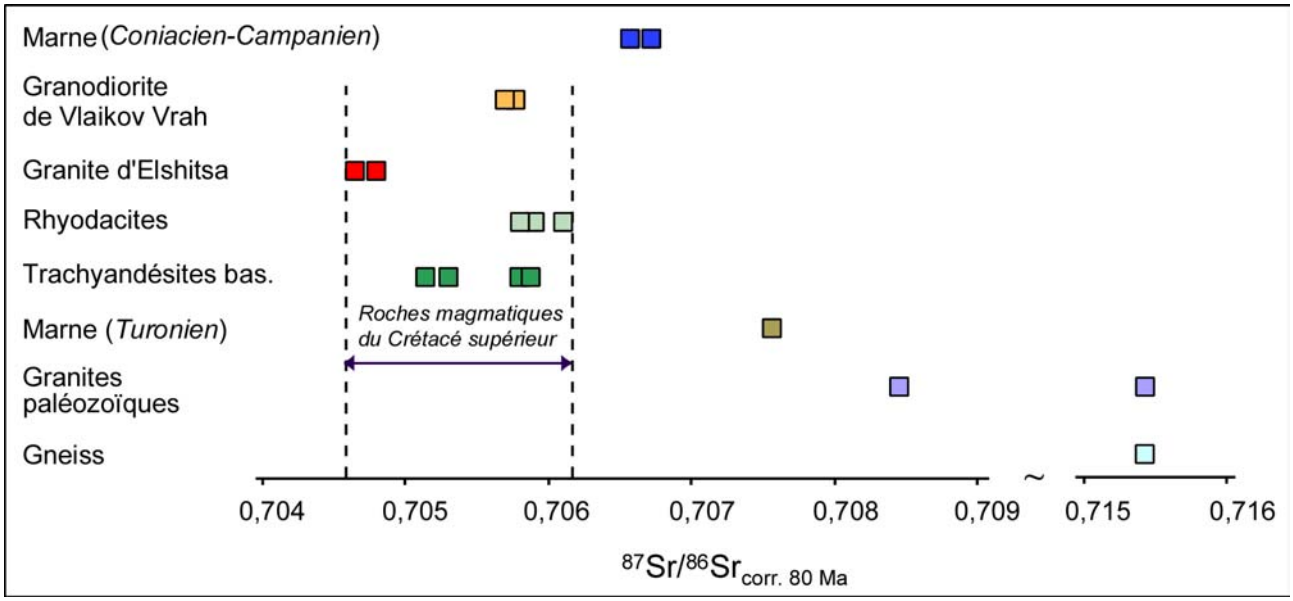


Figure 23 : Compositions isotopiques du Sr (corrigées à 80 Ma) des roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires de la partie sud du district de Panagyurishte

Les rapports isotopiques du Sr observés pour les roches magmatiques néocrétacées indiquent une origine hybride des magmas, avec cependant une composante mantellique assez importante (Faure, 1986 ; Rollinson, 1993). Ce résultat est en parfait accord avec les résultats de Peycheva *et al.* (2001) sur l'analyse isotopique du Sr et Nd de quelques plutons néocrétacés de la bordure sud du Srednogorié central, dont le granite d'Elshitsa fait partie. L'accroissement du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les roches volcaniques de composition dacitique, formées pendant les stades tardifs du magmatisme dans le district (Boyadjiev et Chipchakova, 1965 ; Chipchakova, 1970 ; Popov et Popov, 1997)

pourrait être interprété comme un apport crustal plus important lors de la génération des magmas les plus tardifs.

La gamme des rapports isotopiques du Sr des roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte correspond à celle reportée pour les magmatites du Crétacé supérieur dans le district de Bor (Jankovic, 1977) et la zone de Ridanj-Krepoljin en Serbie de l'Est (Karamata *et al.*, 1997) et les Monts Apussénies en Roumanie (Berza *et al.*, 1998), qui sont la prolongation ouest de la zone de Srednogorié.

I. 3. Isotopes du plomb

Les résultats des analyses isotopiques du Pb, effectuées sur 18 échantillons, sont reportés en annexe 3 (Tableau 3.4) et illustrés sur la Figure 24.

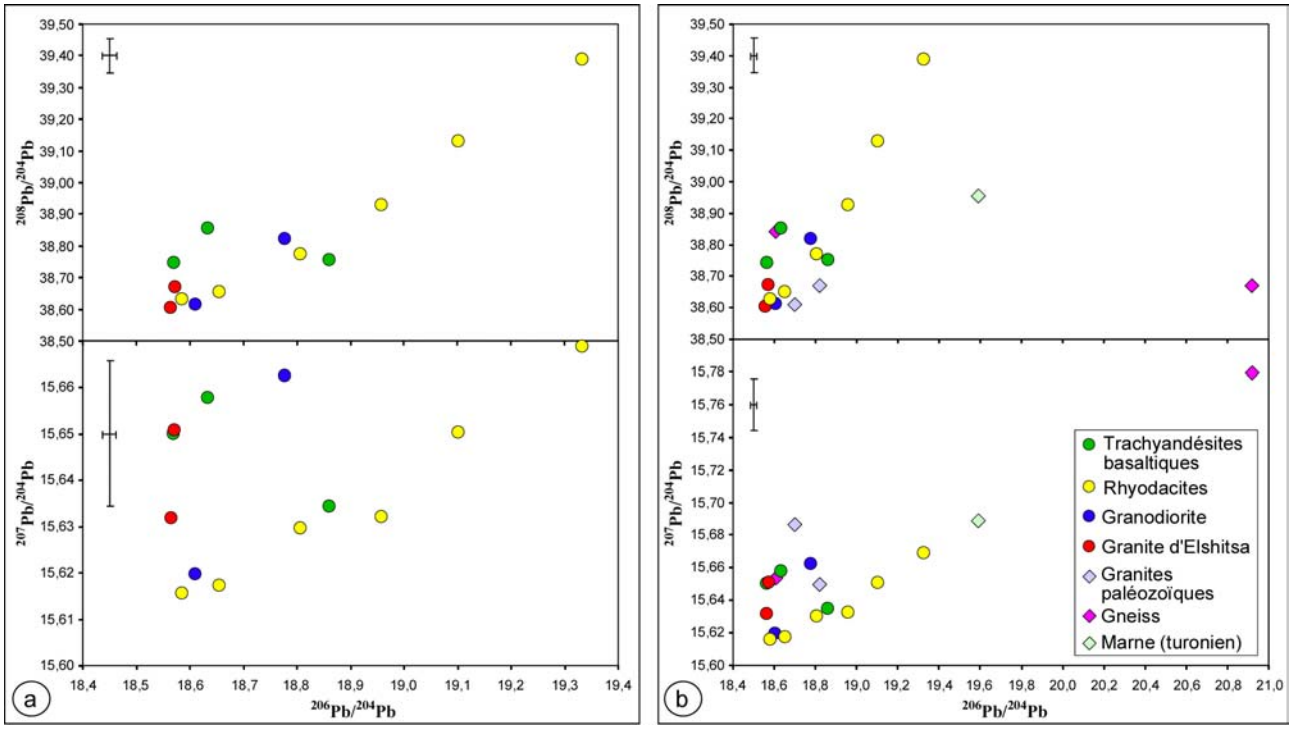


Figure 24 : Compositions isotopiques du Pb (fraction résiduelle ou « résidus ») des roches magmatiques, métamorphiqes et sédimentaires de la partie sud du district de Panagyurishte: (a) Roches magmatiques néocrétacées; (b) Toutes les roches analysées.

Les deux échantillons de gneiss analysés ont des compositions très différentes. L'échantillon E-59/99 montre des rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{207}Pb/^{204}Pb$ très élevés et $^{208}Pb/^{204}Pb$ relativement bas: 20,921, 15,779 et 38,670, respectivement. Ce gneiss à muscovite possède une composition très particulière, où les minéraux ferro-magnésiens sont pratiquement absents, ce qui explique les teneurs en TiO_2, FeO* et MgO très basses. Probablement les rapports élevés de $^{206}Pb/^{204}Pb$ et $^{207}Pb/^{204}Pb$ sont dus à la présence de minéraux réfractaires (e.g. zircon). Sur le diagramme $^{206}Pb/^{204}Pb$ *vs* $^{207}Pb/^{204}Pb$ de Rollinson (1993), présentant les différents réservoirs magmatiques, cet

échantillon est projeté dans le champ de la croûte continentale supérieure. Le second échantillon de gneiss a des rapports isotopiques dans la gamme de valeurs rapportées par Amov *et al*. (1982) pour les gneiss du Srednogorié central, correspondant au champ de la croûte continentale inférieure, caractérisée par une composition isotopique du Pb peu radiogénique et du Sr radiogénique (Figs. 23 et 24). Les deux échantillons de granite paléozoïque ont la même gamme de valeurs que celle rapportée par Amov *et al*. (1976) pour des granites et des pegmatites paléozoïques de la partie nord du district de Panagyurishte.

Les rapports isotopiques du Pb enregistrés pour les trachyandésites, le granite d'Elshitsa et la granodiorite de Vlaikov Vrah sont relativement homogènes, dans l'intervalle 18,566-18,863, 15,620-15,662 et 38,603-38,851 pour $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$, respectivement. Ces valeurs relativement basses indiquent un apport mantellique au magmatisme néocrétacé, ce qui confirme les données des isotopes du Sr. Par contre les volcanites dacitiques montrent une tendance assez particulière. Comme on peut le voir sur la Figure 24a, les points représentant leurs compositions sont presque alignés sur une droite (avec un facteur de corrélation de 0,97). Les dacites ont les compositions isotopiques du Pb les plus élevées des roches magmatiques néocrétacées : $^{206}Pb/^{204}Pb$ entre 18,587 et 19,335, $^{207}Pb/^{204}Pb$ entre 15,616 et 15,669 et $^{208}Pb/^{204}Pb$ entre 38,618 et 39,384. L'alignement des dacites avec un des échantillons de gneiss implique probablement une assimilation partielle du socle métamorphique pendant les derniers stades du volcanisme néocrétacé, hypothèse déjà proposée sur la base des données sur les isotopes du Sr.

II. Discussion et conclusion

Sur la base des résultats des analyses en éléments majeurs et traces et les isotopes radiogéniques des roches magmatiques néocrétacées, deux hypothèses pour l'évolution du magmatisme bimodal peuvent être avancées.

La première consiste en une cristallisation fractionnée simple, sans mélange ou assimilation. Cette hypothèse est illustrée par les rapports entre SiO_2 et $^{87}Sr/^{86}Sr$ (Fig. 25). La composition isotopique des volcanites basiques et siliceuses relativement constante est en faveur d'une telle hypothèse. Le granite d'Elshitsa, dont l'origine et le lien génétique avec les volcanites ne sont pas encore très bien étudiés, possède une signature isotopique plus mantellique. Cela confirme d'une certaine manière l'hypothèse d'Ivanov *et al*. (2001) qu'un mélange de magma mantellique et crustal est à l'origine de ces plutons.

La deuxième hypothèse consiste en une cristallisation fractionnée, accompagnée lors des derniers stades du volcanisme (les volcanites dacitiques) par une assimilation de roches du socle. Cette hypothèse est basée sur le fait que les dacites ont un rapport isotopique en Sr légèrement plus élevé que celui des trachyandésites basaltiques, et surtout sur l'enrichissement des dacites en

isotopes radiogéniques du Pb, en s'alignant avec un des échantillons des gneiss (Fig. 25). L'assimilation des gneiss du socle est possible, mais il est nécessaire une étude beaucoup plus détaillée sur la pétrochimie et la caractérisation isotopique (y compris du Nd) de ces roches.

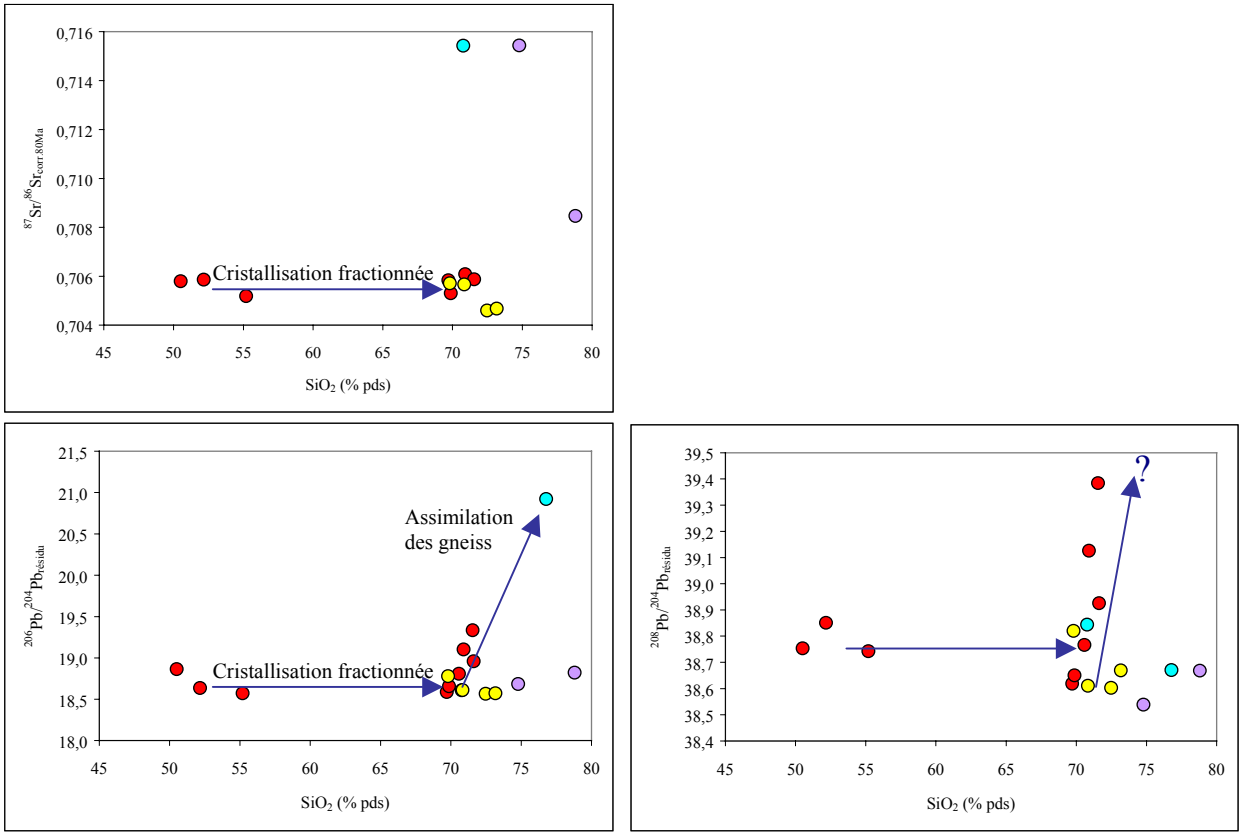


Figure 25 : Diagrammes $^{87}Sr/^{86}Sr_{corr.80Ma}$ *vs* SiO_2, $^{206}Pb/^{204}Pb$ *vs* SiO_2 et $^{208}Pb/^{204}Pb$ *vs* SiO_2 pour les roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte (symboles : cf. Figure 21). Les flèches indiquent les tendances observées dues à des processus de cristallisation fractionnée et d'assimilation de l'encaissant.

En conclusion, on peut résumer que les roches magmatiques néocrétacées de la partie sud du district de Panagyurishte appartiennent à une série bimodale formée de magma hybride (mantellique-crustal), avec un apport mantellique assez important. Les données disponibles ne permettent pas d'établir quel est le lien génétique entre le granite d'Elshitsa et les volcanites. L'hypothèse d'une transition possible entre la granodiorite de Vlaikov Vrah et les rhyodacites subvolcaniques de la bande volcanique d'Elshitsa (notée par Bogdanov *et al.*, 1972a ; Kolkovski *et al.*, 1977 ; Ignatovski *et al.*, 1990) peut être confirmée par leurs comportements géochimiques très similaires.

Chapitre V

Géologie du gisement épithermal d'Elshitsa et du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah de la partie sud du district de Panagyurishte. Etude minéralogique et des inclusions fluides

Chapitre V – Géologie du gisement épithermal d'Elshitsa et du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah de la partie sud du district de Panagyurishte. Etude minéralogique et des inclusions fluides.

Introduction

Les chapitres V et VI sont consacrés à la géologie et à l'étude minéralogique et des inclusions fluides des gisements épithermaux d'Elshitsa et Radka, situés symétriquement de part et d'autre du pluton d'Elshitsa au NE et au SW respectivement, et du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah qui est associé à l'épithermal d'Elshitsa. Les gisements d'Elshitsa et Radka sont localisés dans les parties centrales de deux bandes volcaniques encaissant plusieurs gisements et zones minéralisées (Fig. 14). Ces bandes sont considérées comme des champs minéralisés (« ore fields » ; Popov, 2000).

I. Le gisement d'Elshitsa

La mine d'Elshitsa est une des premières mise en exploitation dans le district de Panagyurishte. Le gisement a été exploité plus de 75 ans (entre 1922 et 1999). Jusqu'aux années 60 une grande partie de la production était basée sur l'exploitation du minerai à pyrite massive, utilisée comme matière première pour la production d'acide sulfurique. D'après le service géologique de la mine, la production totale s'est élevée à :

- 2,72 Mt de minerai à Cu, avec 1,13 % Cu, soit une production en Cu métal de 29 400 t ;
- 1,82 Mt de minerai à pyrite, avec 32,1 % S, soit une production en S de 585 400 t.

Les teneurs moyennes en métaux précieux sont de l'ordre de 1,5 g/t Au et 15 g/t Ag, mais les chiffres sur la production totale de métaux précieux ne sont pas disponibles.

I. 1. Cadre géologique

Le gisement d'Elshitsa est situé dans la partie centrale du champ minéralisé d'Elshitsa (Fig. 26). Ce dernier constitue une bande de roches volcaniques néocrétacées allongée vers le NW (N110-130°), de 12-13 km de long et 0,5-2,5 km de large, avec une superficie d'environ 20 km^2, située au SW du granite d'Elshitsa (Bogdanov *et al*., 1970b). Tout au long de cette bande, plusieurs indices minéralisés de type épithermal et porphyrique sont localisés (Fig. 26) : Kaleto, Izgoreliya Vrah, Visokiya Vrah, Karamilyovec, Tchervenitsa (épithermaux) et Popovo Dere (porphyre cuprifère). Les gisements d'Elshitsa (épithermal) et Vlaikov Vrah (porphyre cuprifère) occupent la partie centrale du champ minéralisé d'Elshitsa.

Du point de vue structural, le champs minéralisé d'Elshitsa est un étroit fossé tectonique de type graben, superposé au noyau de l'anticlinal d'Ichtiman. Il fait partie d'une structure volcano-plutonique de taille considérable – celle d'Elshitsa (Bogdanov *et al*., 1970b ; Popov *et al*., 2000 ;

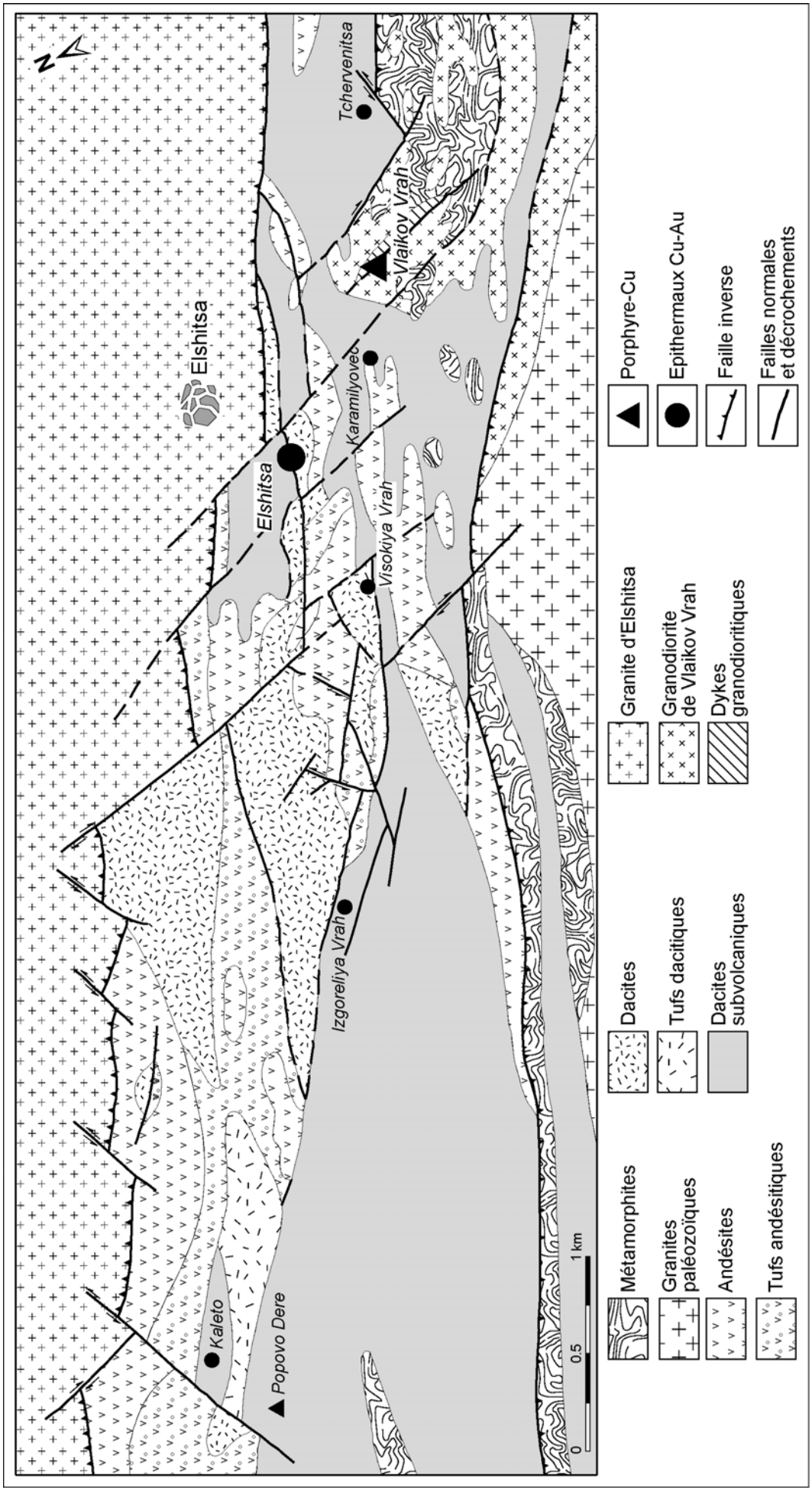


Figure 26 : Carte géologique du champ minéralisé d'Elshitsa avec la localisation des différents types de gisements et indices minéralisés (d'après Bogdanov et al., 1970b)

Fig. 27). Le centre volcano-plutonique d'Elshitsa est un complexe de roches extrusives, subvolcaniques et hypabyssales qui sont développées en bandes dont l'orientation préférentielle est NW. Les failles d'orientation N110-130°, dont la plus importante est *la faille d'Elshitsa*, ont joué le rôle principal pour le développement de cette structure (Fig. 26). C'est une faille régionale avec un pendage de 75-85° vers le NE, qui sépare le graben en question du granite d'Elshitsa. Une autre faille du même ordre marque la bordure sud du graben (Fig. 26). Un deuxième système de failles qui est très important est celui d'orientation N150-160°. Des failles de direction N30-40°, N60-70° et N90° ont un rôle secondaire.

La bande volcanique d'Elshitsa est constituée d'andésites volcaniques (laves, tufs, brèches volcaniques), dacites volcaniques (laves, tufs et brèches volcaniques) et de dacites et rhyodacites subvolcaniques, ainsi que de petits stocks de granodiorites qui recoupent la séquence volcanique et le socle (Fig. 26).

Bogdanov *et al*. (1970b) proposent un modèle de développement du centre volcano-plutonique d'Elshitsa en 4 stades (Fig. 27). *Le premier stade* est caractérisé par un volcanisme andésitique à caractère explosif, avec laves et brèches andésitiques à pyroxène et à amphibole. Le pendage des coulées volcaniques est de N100-130°NE avec un plongement de 20-30°. Les tufs de lapilli et les tufs cendreux sont relativement rares. Le stratovolcan d'Elshitsa s'est formé pendant ce stade (Popov *et al*., 2000 ; Fig. 27a). *Le deuxième stade* est marqué par une activité volcanique de composition dacitique (Fig. 27b) à fort caractère explosif : agglomérats, brèches pyroclastiques, tufs de lapilli s'intercalent dans des coulées de laves. Il est difficile de reconstituer la géométrie de l'appareil volcanique formé pendant ces deux premiers stades, à cause de l'érosion assez importante de la partie centrale de l'édifice volcanique, de la déformation cassante superposée, et de la mise en place des dacites subvolcaniques des stades suivants. Bogdanov *et al*. (1970b) et Chipchakova (1970) considèrent les diorites du plutons d'Elshitsa comme un faciès plus profond du premier stade andésitique, et les granodiorites comme un analogue hypabyssal du volcanisme dacitique (Fig. 27a,b). *Le troisième stade* est marqué par la mise en place de corps subvolcaniques de composition dacitique-rhyodacitique et granodioritique porphyrique. Ce stade est précédé par d'importants mouvements tectoniques de différente amplitude le long d'une série de failles parallèles d'orientation N110-130° (Fig. 27c). Le flanc sud du stratovolcan est transformé en graben, dont la bordure nord est la faille d'Elshitsa. L'amplitude de cette faille est très importante (> 1 km : Popov *et al*., 2000), supérieure à l'amplitude de la faille qui borde le graben du côté sud. Les volcanites de la bande volcanique d'Elshitsa basculent vers le NE ce qui explique leur pendage actuel. Le flanc nord du stratovolcan est déformé de la même manière. Ainsi se sont formées les deux bandes volcaniques, Elshitsa au sud et Radka au nord du pluton d'Elshitsa. Les dacites subvolcaniques, qui ont la forme de dykes subverticaux d'orientation N110-130°, sont allongés sur 1 à 10 km et larges

de 100 m à 1 km. Elles recoupent les volcanites ainsi que le socle métamorphique et le granite d'Elshitsa (Fig. 27d). Les corps subvolcaniques ont des pendages raides (70-90°). Dans la partie sud de la bande volcanique d'Elshitsa, une transition a été décrite entre des faciès de dacites subvolcaniques et la granodiorite porphyrique de Vlaikov Vrah (Fig. 26 ; Bogdanov *et al*., 1970b ; Kolkovski *et al*., 1977 ; Ignatovski *et al*., 1990). *Le quatrième stade* du développement de la structure volcano-plutonique est marqué par la mise en place de nombreux dykes de composition très variée, mais évoluant en général depuis des compositions siliceuses vers des compositions plus mafiques (granodiorite porphyrique – granite porphyrique – dacite – trachyandésite – andésite basaltique).

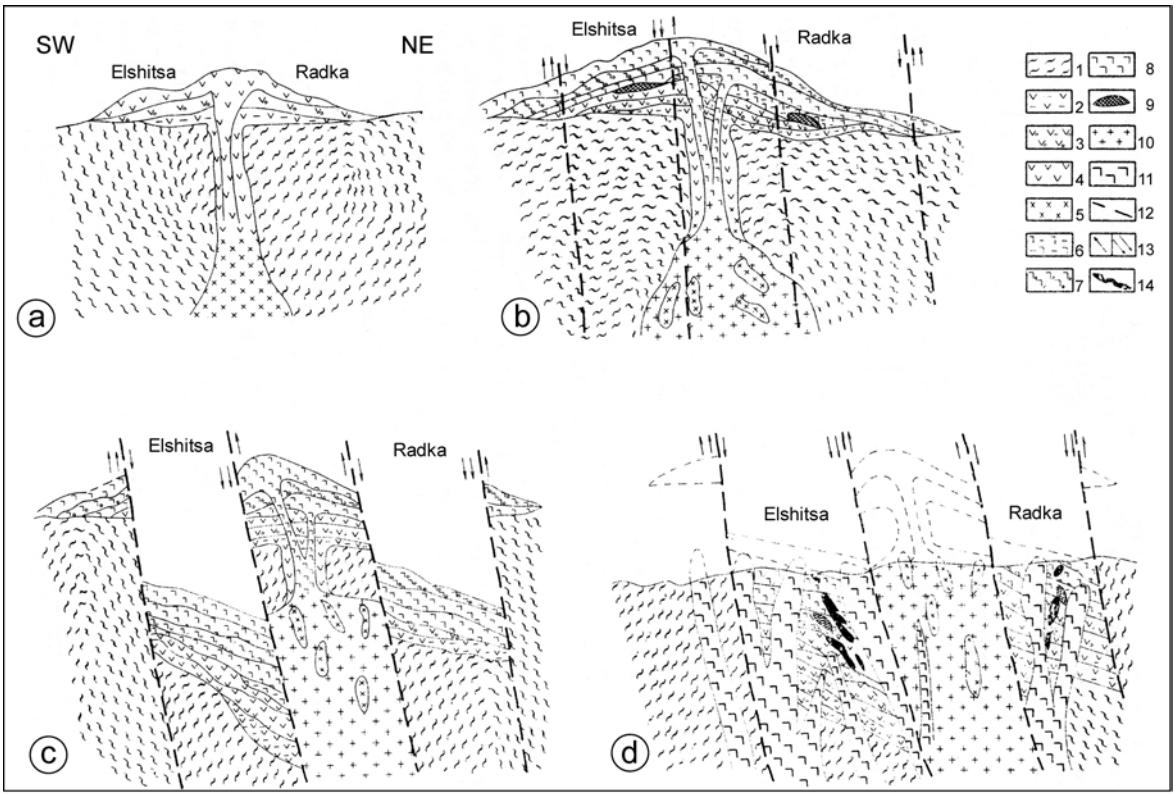


Figure 27 : Modèle génétique de l'évolution du centre volcano-plutonique d'Elshitsa (d'après Bogdanov *et al.*, 1970b) : 1) Gneiss ; 2) Tufs andésitiques ; 3) Brèches volcaniques andésitiques ; 4) Andésites ; 5) Diorites ; 6) Tufs dacitiques ; 7) Brèches volcaniques dacitiques ; 8) Dacites ; 9) Corps minéralisés à pyrite massive ; 10) Granite d'Elshitsa ; 11) Rhyodacites subvolcaniques ; 12) Failles ; 13) Amplitude des mouvements (petite et grande); 14) Corps minéralisés à Cu.

Sur la base de l'analyse structurale de la déformation, Bogdanov *et al*. (1970b) distinguent deux grandes étapes de formation des structures dans le champ minéralisé, d'âge sénonien et laramien. *L'étape sénonienne* est caractérisée par un σ_1 méridional et un σ_3 E-W. Le σ_2 est presque vertical. Ce champ de déformation prédétermine la formation de décrochements sénestres de direction N110-130° et de décrochements dextres de direction N60-70°. La première série de failles est beaucoup mieux développée et est déterminante pour la focalisation de l'activité magmatique. *L'étape laramienne* est caractérisée par une orientation E-W du σ_1, méridionale du σ_3 et un σ_2

presque verticale. Ce champ de déformation prédétermine la formation de décrochements dextres de direction N150-160° et de décrochements sénestres de direction N30-40°. Certaines des failles sénoniennes à orientation N110-130° ont été réactivées pendant l'étape laramienne. Tel est le cas de la faille d'Elshitsa.

I. 2. Géologie et structure du gisement d'Elshitsa

Le gisement d'Elshitsa est étalé sur une surface de 2-2,5 km de long et 0,5-0,7 km de large, allongée vers le NW (Figs. 28 et 29).

Figure 28 : Vue d'ensemble sur les gisements d'Elshitsa et Vlaikov Vrah

La structure du gisement est déterminée par un corps dacitique subvolcanique d'environ 2,3 km de long et 350 m de large, allongé vers le NW (N110-115°). Ce corps recoupe une séquence volcanique d'andésites et dacites (Bogdanov *et al*., 1972b ; Fig. 29).

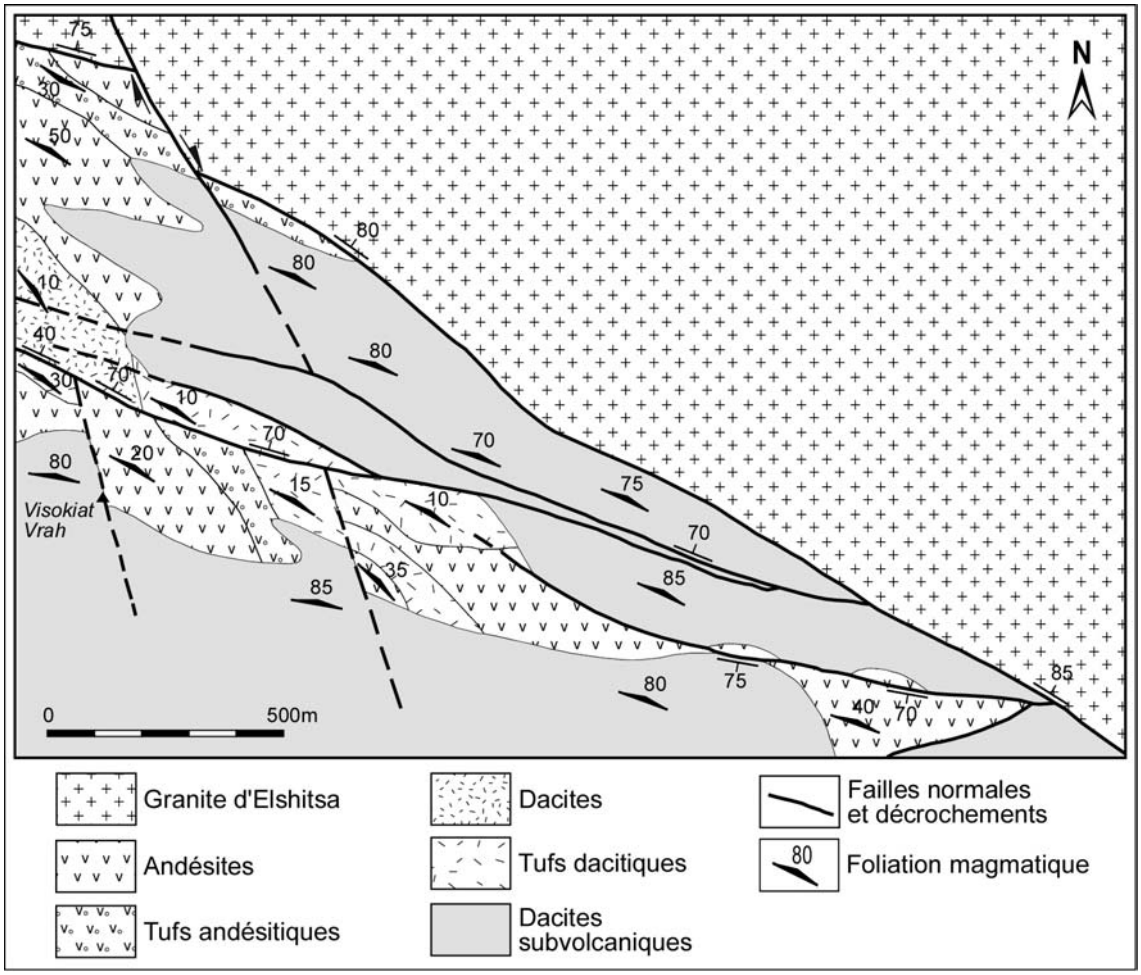


Figure 29 : Carte géologique du gisement d'Elshitsa (d'après Bogdanov *et al*., 1972b)

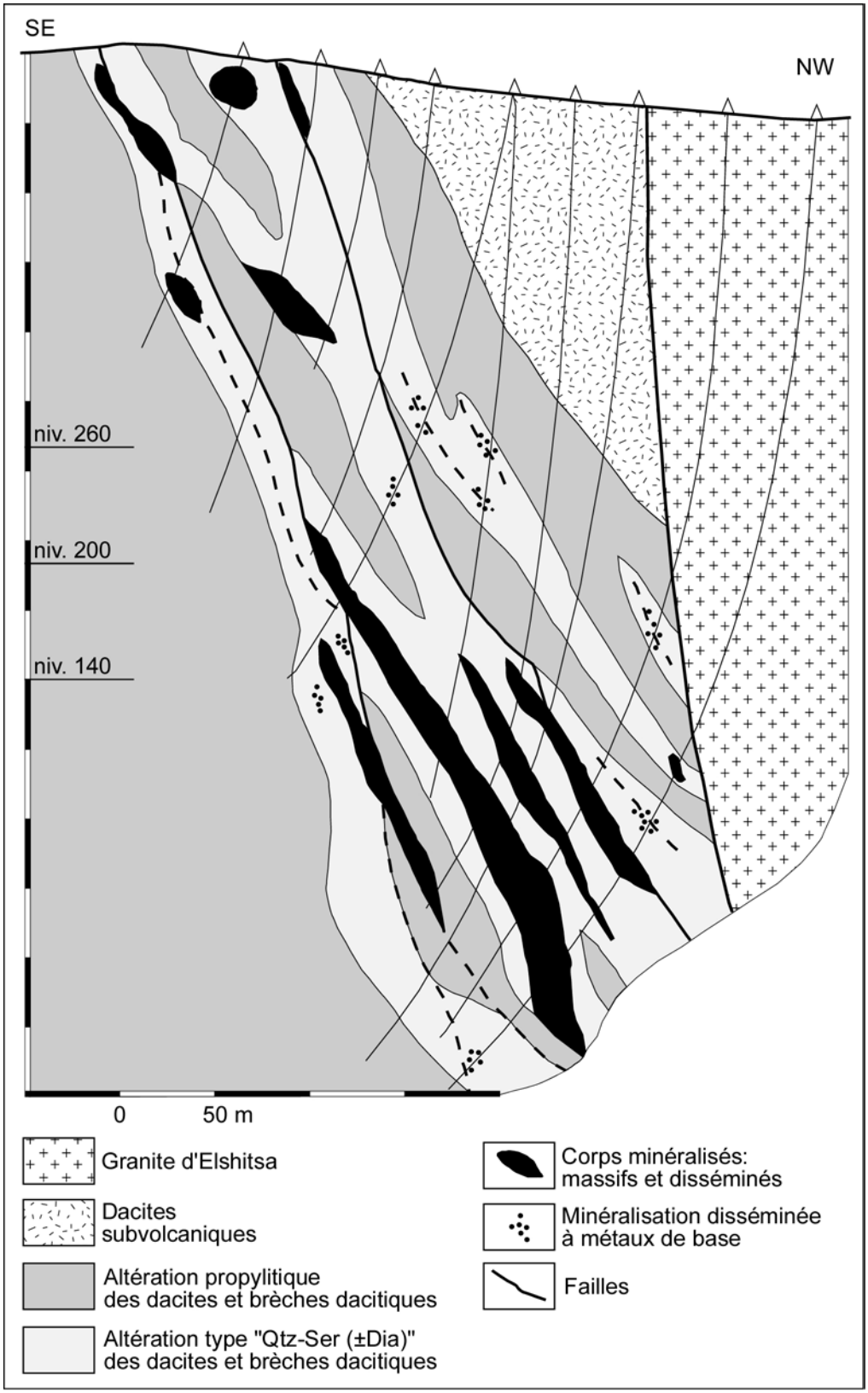


Figure 30 : Coupe transversale du gisement d'Elshitsa (d'après Chipchakova et Stefanov, 1974)

Au sud, les volcanites sont recoupées par un autre corps subvolcanique, sub-parallèle au premier. Le premier corps a la forme d'un dyke avec un pendage de 70-80° vers le NE. Le contact nord de ce corps est marqué par la faille d'Elshitsa (faille inverse). Au sud de ce corps, une zone de bréchification intensive (80-120 m de large) représente le milieu encaissant des corps minéralisés (Bogdanov *et al*., 1972b ; Popov *et al*., 2000 ; Fig. 30). Cette zone a un pendage de 65-70° vers le NE et est sub-parallèle au contact de la dacite subvolcanique. En profondeur, elle est recoupée par la faille d'Elshitsa. Les corps minéralisés (une dizaine au total) ont la forme de lentilles ou de colonnes minéralisées et leur position est contrôlée par des failles sub-parallèles (Fig. 30).

Deux types de corps minéralisés sont connus dans le gisement : massifs et disséminés (Bogdanov *et al*., 1972b ; Bogdanov, 1987). Les corps disséminés (ou en stockwerk) forment des « auréoles » autour des corps massifs (Fig. 31a). Les contacts des corps massifs sont souvent tectoniques, réactivés par des failles laramiennes (Fig. 31b).

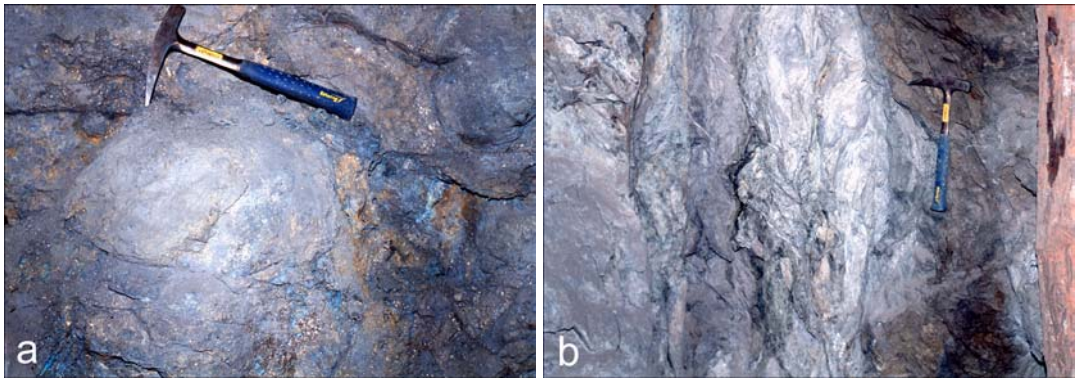


Figure 31 : Corps minéralisés à Elshitsa : a) Minéralisation disséminée (niveau +100 ; CM 2); b) Corps massif avec des contacts tectoniques (niveau +80, CM 1).

En fonction de leur composition minérale, les corps minéralisés sont divisés en deux groupes : corps à pyrite massive et corps à pyrite-chalcopyrite-quartz (corps à cuivre ; Bogdanov, 1987). Les corps à pyrite massive sont formés par du remplacement métasomatique de l'encaissant - les dacites et les brèches dacitiques (Bogdanov et Bogdanova, 1973). Le deuxième type de corps minéralisés est formé par le remplacement métasomatique des corps à pyrite massive par des fluides hydrothermaux enrichis en cuivre (Bogdanov,1987).

Bogdanov *et al*. (1970c) ont découvert des clastes de pyrite massive dans des brèches de composition dacitique des gisements de Radka et Elshitsa (Fig. 32). Ils interprètent ces clastes comme étant liés à une destruction (épiclastites) de corps massifs de pyrite de type amas sulfuré. Ils en déduisent que l'origine des corps à pyrite massive est de type amas sulfuré. Cette conclusion est en conflit avec la position discordante par rapport aux lithologies encaissantes, leur contrôle structural par des failles et la zonation des altérations hydrothermales elle aussi contrôlée par les failles (Fig. 30). Sur la base de ces clastes, Bogdanov *et al*. (1970c) considèrent que ces corps à

pyrite massive sont de type amas sulfuré et ont été formés entre le premier et le deuxième stade de l'évolution du centre volcano-plutonique d'Elshitsa (Fig. 27b) – avant ou pendant le volcanisme dacitique et postérieurement - par des solutions hydrothermales enrichies en Cu, après la mise en place des dacites subvolcaniques.

Une discussion plus détaillée sur l'origine de ces clastes est présentée dans le chapitre VI traitant de la géologie du gisement de Radka.

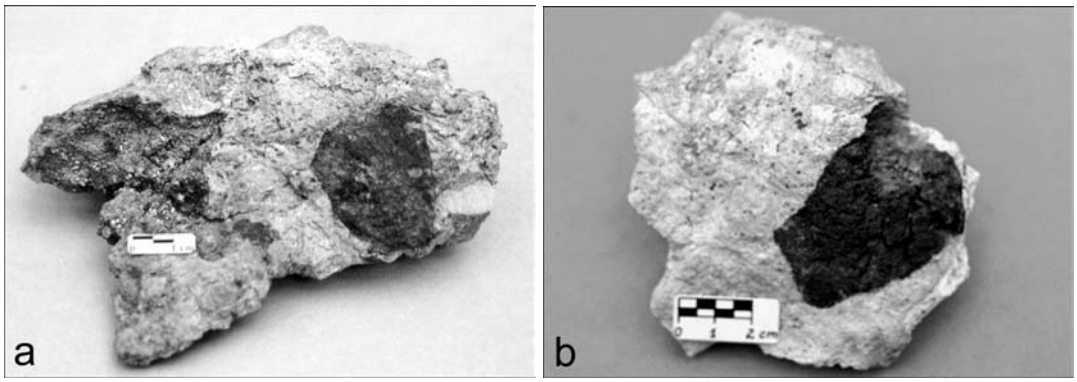


Figure 32 : Clastes de pyrite massive dans une matrice de brèche dacitique : a) Elshitsa ; b) Radka.

I. 3. Altérations hydrothermales et minéralisations à Elshitsa – données bibliographiques

La minéralisation à Elshitsa a déjà fait l'objet à de nombreuses études minéralogiques. Les plus anciennes n'ont qu'un caractère descriptif (Konstantinov, 1952).

Les altérations hydrothermales dans le gisement d'Elshitsa sont contrôlées par les failles (Fig. 30). Radonova (1967a, 1967b, 1970) a décrit la zonation suivante : zone à silice (très peu développée); zone à quartz – séricite – pyrite avec du diaspore disséminé ; zone à quartz – séricite (avec de la dumortiérite décrite à deux endroits) et une zone propylitique (à chlorite – épidote – albite). L'encaissant des corps minéralisés est altéré en faciès à quartz – séricite (± diaspore ou dumortiérite). Chipchakova et Stefanov (1974) ont déterminé que la séricite autour les corps minéralisés à pyrite massive est de type $2M_1$ dominant, tandis que celle associée à la minéralisation cuprifère superposée est de type 1M. Ils ont distingué deux types d'altérations : pré- et syn-minéralisation. Chipchakova (1974) a décrit une zone à adulaire dans la partie périphérique des altérations, à la transition vers la zone propylitique. Cette zone à adulaire et la zone propylitique sont considérées comme pré-minéralisation. Dimitrov (1985) a noté la présence d'un faciès à alunite autour du « grand stock pyriteux » dans les niveaux superficiels d'Elshitsa.

Deux types d'études existent sur *la minéralisation économique* d'Elshitsa : une étude géochimique et une étude paragénétique. Le comportement des éléments-traces dans le minerai d'Elshitsa a été étudié par Radonova et Boyadjieva (1961, 1963) et Kuikin et Boyadjiev (1980). Plusieurs schémas existent sur les successions minéralogiques d'Elshitsa (Bogdanov et Bogdanova, 1974a ; Tzonev, 1974, 1982a, 1986 ; Popov *et al*., 2000). Bogdanov et Bogdanova (1974a)

distinguent deux étapes de minéralisations (« à pyrite et à cuivre – pyrite ») avec plusieurs paragenèses séparées par une activité magmatique. Tzonev (1974, 1982a, 1986) distingue cinq stades de minéralisation (« sulfuré à Fe, sulfuré à Cu, sulfuré à Cu-Pb-Zn, sulfaté et Au-Ag »), schéma repris par Popov *et al*. (2000). La liste complète des minéraux reconnus jusqu'à présent dans le gisement d'Elshitsa est présentée dans le Tableau 2.

Minéral	**Formule cristallochimique***	**Minéral**	**Formule cristallochimique***
Aïkinite	$CuPbBiS_3$	Goldfieldite	$Cu_{12}(Te, As, Bi)_4S_{13}$
Altaite	PbTe	Gypse	$CaSO_4.2H_2O$
Anhydrite	$CaSO_4$	Hématite	Fe_2O_3
Anilite	Cu_7S_4	Hessite	Ag_2Te
Argent	Ag	Idaïte	Cu_3FeS_4
Arsenosulvanite	$Cu_3(As, V, Sn)S_4$	Krennerite	$AuTe_2$
Betekhtinite	$(Cu, Fe)_{21}Pb_2S_{15}$	Kawazulite	Bi_2Te_2Se
Barytine	$BaSO_4$	Magnétite	Fe_3O_4
Bismuth	Bi	Marcasite	FeS_2
Bismuthinite	Bi_2S_3	Or	Au
Bornite	Cu_5FeS_4	Pyrite	FeS_2
Calcite	$CaCO_3$	Quartz	SiO_2
Cassitérite	SnO_2	Rutile	TiO_2
Chalcocite	Cu_2S	Sphalérite	ZnS
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	Sulvanite	Cu_3VS_4
Covellite	CuS	Tellurobismuthite	Bi_2Te_3
Emplectite	$CuBiS_2$	Tellure	Te
Enargite	$CuAsS_4$	Tennantite	$Cu_{10}(Fe, Zn, Cu)_2As_4S_{13}$
Fluorine	CaF_2	Tétradymite	Bi_2Te_2S
Galène	PbS	Weissite	Cu_2Te

* d'après Kostov (1993)

Tableau 2 : Liste des minéraux établis dans le gisement d'Elshitsa (d'après Popov *et al*., 2000)

Quant à l'étude des inclusions fluides du gisement d'Elshitsa, elle est très limitée (voir ci-dessous).

I. 4. Résultats sur la minéralogie du gisement d'Elshitsa

I. 4. 1. Textures du minerai

Les textures du minerai observées dans le gisement d'Elshitsa sont typiques d'un gisement formé par substitution. Les textures les plus courantes sont : massive, disséminée, bréchique, en filon, en stockwerk, collomorphe (Fig. 33). Dans la plupart des cas, les agrégats sont cryptocristallins ou à grains fins. Les cristaux automorphes sont rares. La superposition et le télescopage de plusieurs stades de minéralisation sont courants. Ce remplacement s'exprime par diverses textures de reprise et de recristallisation. Les textures en filon ne sont pas abondantes, et souvent il est difficile d'établir macroscopiquement la succession minéralogique. Des observations au microscope sont indispensables pour pouvoir déterminer l'ordre de cristallisation ou de remplacement des minéraux. Les structures observées seront discutées lors de la description des différents minéraux.

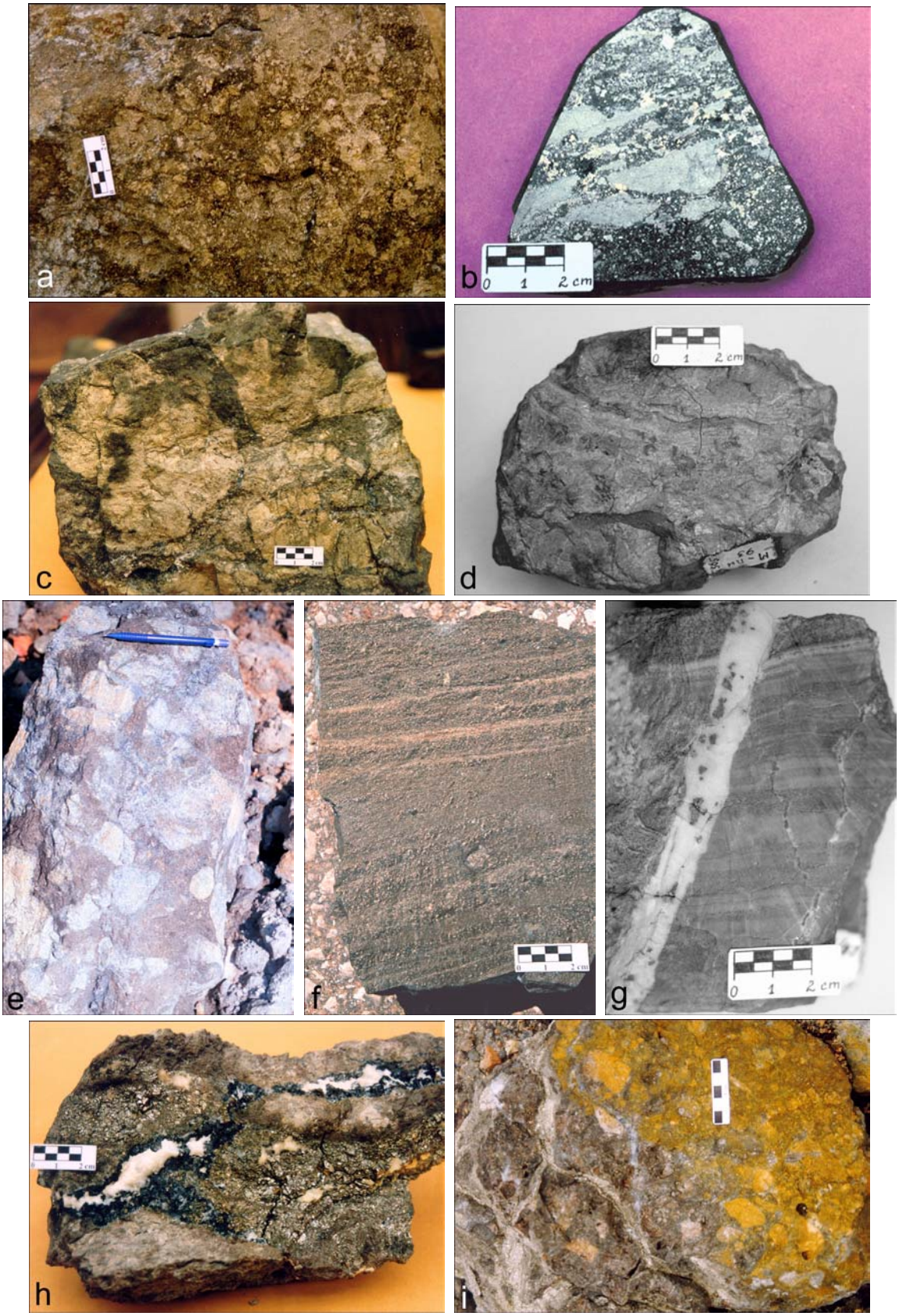


Figure 33 : Textures typiques du minerai d'Elshitsa : a) massive (par remplacement de brèche pyroclastique dacitique) ; b) disséminée ; c) texture bréchique ; d) pyrite massive collomorphe ; e) remplacement de la matrice d'une brèche dacitique par de la pyrite ; f) remplacement de tufs dacitiques par de la pyrite ; g) filon de quartz - pyrite recoupant des tufs dacitiques ; h) filon de sphalérite recoupant un filon de pyrite et chalcopyrite (anhydrite tardive dans les cavités) ; i) minéralisation de pyrite en stockwerk remplaçant une brèche dacitique.

I. 4. 2. Minéralogie et géochimie des altérations

Les altérations hydrothermales ont été étudiées sur deux coupes transversales dans la zone encaissant les corps minéralisés d'Elshitsa. La première coupe (Fig. 34a) est située dans la petite carrière de la partie NW du gisements d'Elshitsa. Les dacites (laves et brèches volcaniques) sont altérées dans un faciès à quartz - séricite* ± pyrite. Une faille avec une zone de forte bréchification sépare les volcanites d'un corps subvolcanique de composition rhyodacitique (Fig. 34a). Le corps subvolcanique n'est pas affecté par l'altération.

La deuxième coupe est située dans la périphérie sud du gisement d'Elshitsa, sur le flanc nord de la carrière du porphyre de Vlaikov Vrah (Fig. 34b). L'altération dans la partie centrale de la zone est très intense (la partie blanche sur la Figure 34b). La texture primaire de la roche est complètement oblitérée par l'altération. Cette dernière est caractérisée par la paragenèse quartz – séricite, sans pyrite disséminée. Le seul indice de la nature dacitique du protolithe est la présence de phénocristaux de quartz. Symétriquement de part et d'autre de cette zone centrale, l'altération devient moins intense et on retrouve la texture des dacites volcaniques. Vers la périphérie, on passe progressivement dans un faciès d'altération propylitique , où la matrice des brèches dacitiques est remplacée par un assemblage à chlorite – épidote – calcite ± séricite (Fig. 35a).

On va se focaliser dans cette étude sur la caractérisation plus détaillée de la minéralogie de la zone à quartz – séricite (Fig. 35b), qui est le principal encaissant des corps minéralisés (Fig. 30). L'étude approfondie de la zonation générale des altérations a déjà été effectuée par Radonova (1967a, 1967b, 1970) et Chipchakova et Stefanov (1974). Deux échantillons de dacites altérées dans le même faciès, provenant du gisement de Radka, ont été analysés pour comparaison.

Lors de l'étude pétrographique, trois types d'assemblages minéraux ont été identifiés dans les échantillons prélevés : quartz – séricite – pyrite ± oxydes de Ti (Fig. 35c) ; quartz – séricite – adulaire ± pyrite ± oxydes de Ti (Fig. 35d) et quartz – séricite ± oxydes de Ti. La séricite remplace la matrice, ainsi que les porphyres de plagioclases et de minéraux ferro-magnésiens (biotite). Dans l'échantillon E-64/99, l'adulaire qui remplace les porphyres de plagioclases est remplacée à son tour par la séricite (Fig. 35d). Chipchakova (1974) décrit ce phénomène à l'échelle de tous les gisements épithermaux du district de Panagyurishte. Elle distingue une adularisation précoce qui se développe vers la périphérie des zones minéralisées, à la transition vers le faciès propylitique. Lors de cette étude, l'adulaire n'a pas été observée en association à la minéralisation économique *s.s*.

L'étude par diffraction des rayons X de la fraction < 50µm, après séparation densimétrique, a démontré que la « séricite » appartient au groupe des illites dioctaédriques avec d_{001} = 10 Å (Fig. 36, Srodon et Eberl, 1984). Deux polytypes ont été identifiés : l'illite 1M est caractéristique de la

* Le terme « séricite » est utilisé uniquement comme un terme descriptif pour caractériser macro- et microscopiquement un minéral blanc, micacé, finement cristallisé, qui sous le microscope optique possède une forte biréfringence.

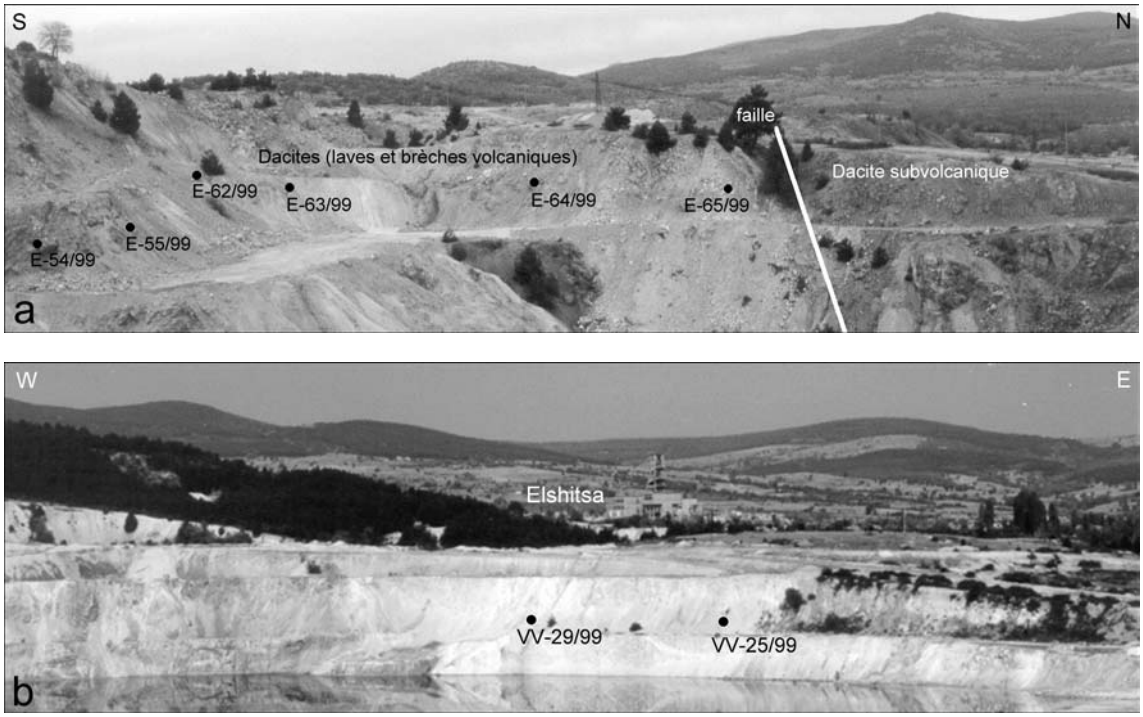


Figure 34 : Localisations des échantillons analysés sur les deux coupes des zones altérées à Elshitsa : a) Elshitsa nord (la carrière) ; b) Elshitsa sud (le bord nord du porphyre de Vlaikov Vrah).

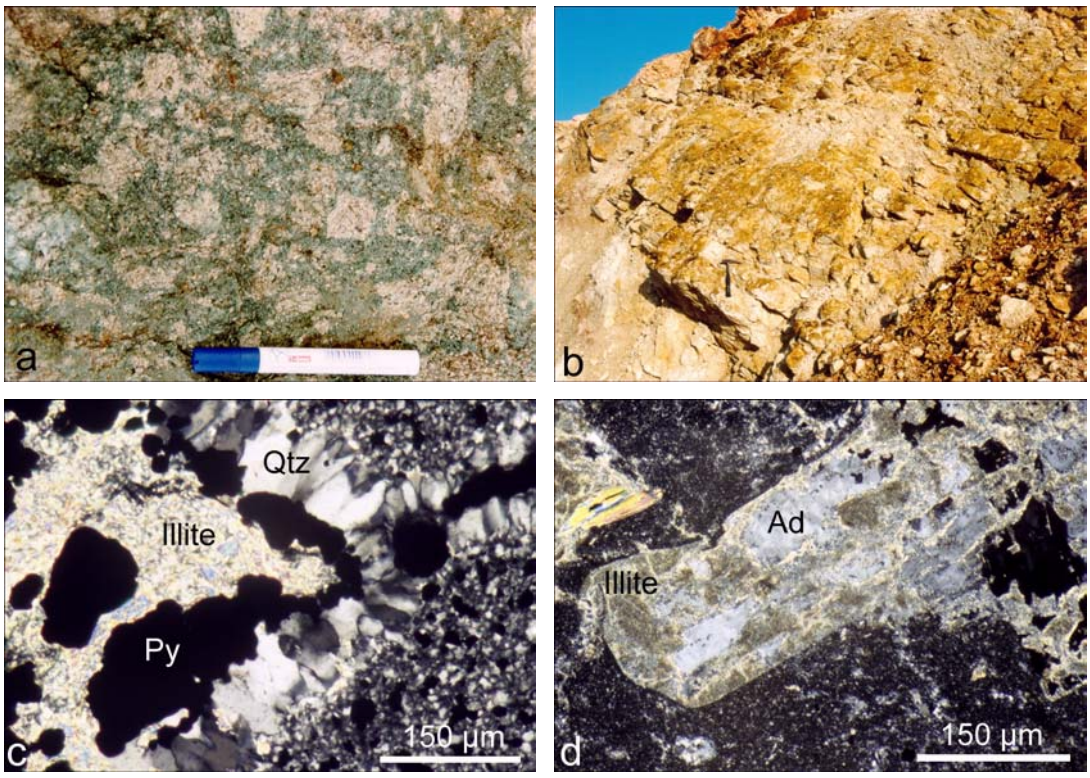


Figure 35 : Les principaux faciès d'altération à Elshitsa : a) Faciès propylitique (brèche dacitique altérée dans un faciès à chlorite – épidote – calcite ; b) Faciès à quartz – « séricite » (détail de la figure 34a) ; c) La paragenèse quartz – illite – pyrite (E-61/99) ; d) Adulaire remplaçant des porphyres de plagioclases, à son tour remplacée par de l'illite (E-64/99).

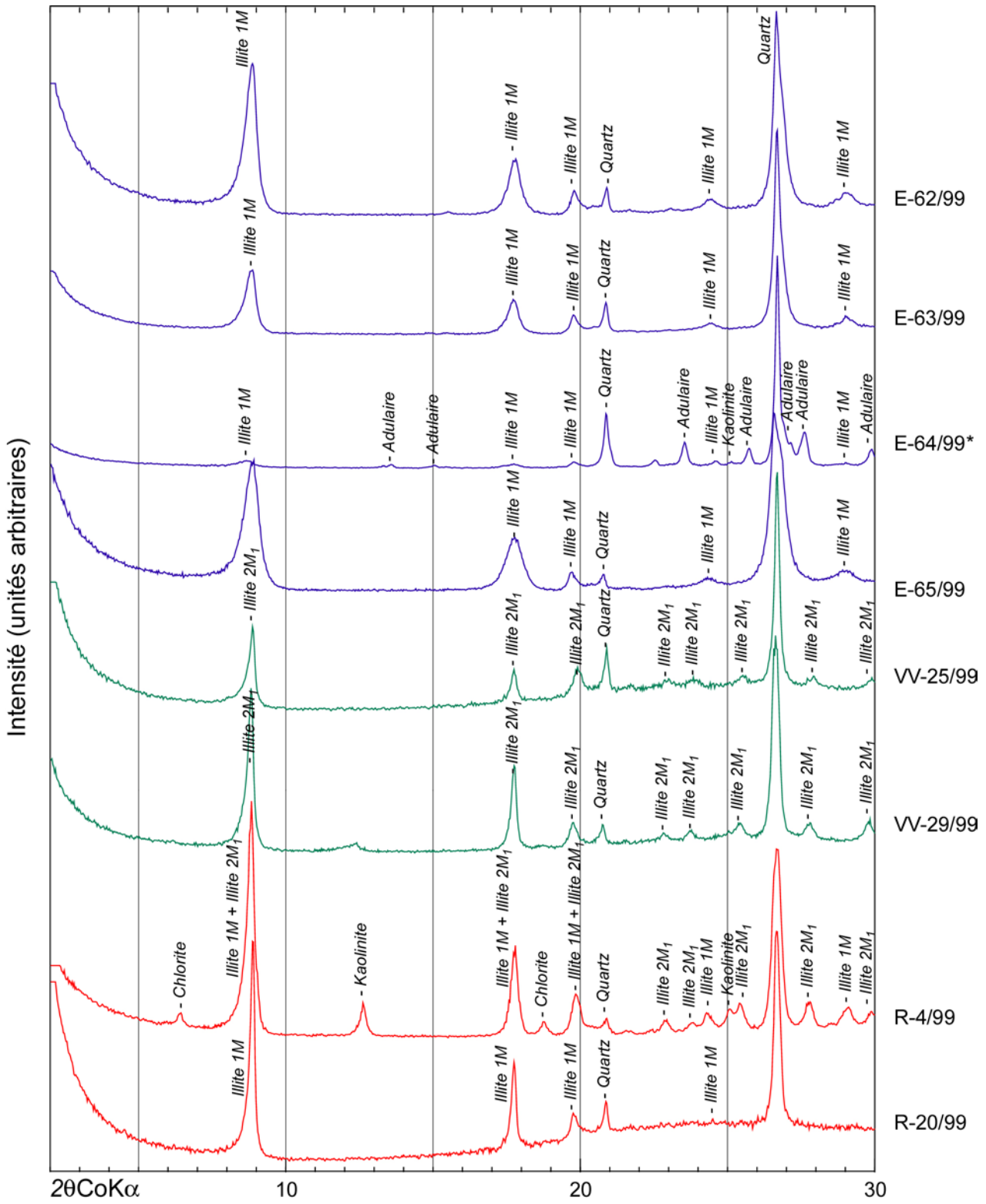


Figure 36 : Spectres de diffraction de rayons X des séparations d'illites des altérations. En bleu – gisement d'Elshitsa nord ; en vert - gisement d'Elshitsa sud ; en rouge – gisement de Radka. (*) – séparation non traitée avec du polytungstate de sodium.

partie nord d'Elshitsa (échantillons E-62 à 65/99) et l'illite $2M_1$ – de la partie sud (échantillons VV-25/99 et VV-29/99). Les deux échantillons de Radka contiennent l'un le polytype 1M et l'autre un mélange des deux polytypes 1M + $2M_1$ (Fig. 36). Les analyses DRX de la fraction « lourde »,

obtenue après décantation, ont révélé la présence d'anatase, minéral omniprésent déterminé comme « oxyde de Ti » lors de l'étude pétrographique (Fig. 37). L'étude DRX confirme la présence d'adulaire en quantité importante pour l'échantillon E-64/99 (Figs. 36 et 37). La kaolinite détectée dans cet échantillon est probablement d'origine superficielle. La présence d'autres minéraux d'altération superficielle n'a pas été détectée dans les échantillons d'Elshitsa. On remarque dans l'ensemble des échantillons une tendance à la corrélation entre le polytype 1M de l'illite et la pyrite. La pyrite n'a pas été détectée dans les échantillons d'Elshitsa sud, où l'illite est sous forme de $2M_1$ (Fig. 37).

Les analyses de l'adulaire à la microsonde électronique indiquent la présence de Na et Ba (Annexe 4 – Tab. 4.1). Les teneurs en Na varient très peu, tandis que celles en Ba varient entre 1,44 et 4,44 % pds. Le remplacement de K par ces deux éléments est à l'origine de la corrélation négative Ba - K et Na - K (Fig. 38).

La présence de l'anatase dans les assemblages étudiés, déterminé préalablement par DRX uniquement sur la base de sa raie la plus intense (d_{101}=3,52 Å ; Fig. 37), a été confirmée par microspectrométrie Raman (Fig. 39).

L'étude détaillée de la composition de l'illite a été effectuée à la sonde électronique. Quatre-vingt six analyses d'illite des altérations d'Elshitsa nord et sud et de Radka, ainsi que des illites de la minéralisation économique (en paragenèse avec la pyrite à Elshitsa et l'énargite à Radka) ont été réalisées (Annexe 4 – Tab. 4.2).

La couche octaédrique de l'illite contient 4 Al a.p.u.f. comme dans la muscovite, et l'excès de charge des composants tétraédriques, dû au rapport Si/Al élevé, est compensé par un déficit de K dans la couche interfoliaire (K < 2 a.p.u.f. : Deer *et al*., 1992). La phengite est aussi un minéral avec un rapport Si/Al très élevé, mais la compensation des charges s'effectue dans ce cas par la substitution $Al^{3+} \leftrightarrows (Mg, Fe)^{2+}$ dans les sites octaédriques.

Projetées sur le diagramme $[R^{2+}+(Si-6)]$ *vs.* Al_{total}, les compositions des illites analysées tombent dans un champ intermédiaire entre la muscovite et la phengite, sur le joint indiquant la solution solide muscovite – céladonite (Fig. 40). Reportées sur le diagramme $[Al^{IV}+Al^{VI}]$ *vs.* $[(Si^{4+})^{IV}+(R^{2+})^{VI}]$ des principales substitutions dans l'illite, les points analytiques montrent une tendance très bien définie : les illites 1M de la partie nord d'Elshitsa et de l'échantillon R-20/99 de Radka sont enrichies en Si et R^{2+}, tandis que les illites $2M_1$ d'Elshitsa nord sont riches en Al (Fig. 41). L'échantillon R-4/99 de Radka avec les deux polytypes ($1M+2M_1$) a une composition intermédiaire entre ces deux pôles. L'illite de la minéralisation économique de Radka a une composition qui correspond à la composition du polytype $2M_1$ d'Elshitsa sud, tandis que l'illite en paragenèse avec la pyrite d'Elshitsa montre une composition intermédiaire, correspondant à un mélange $1M+2M_1$ (Fig. 41).

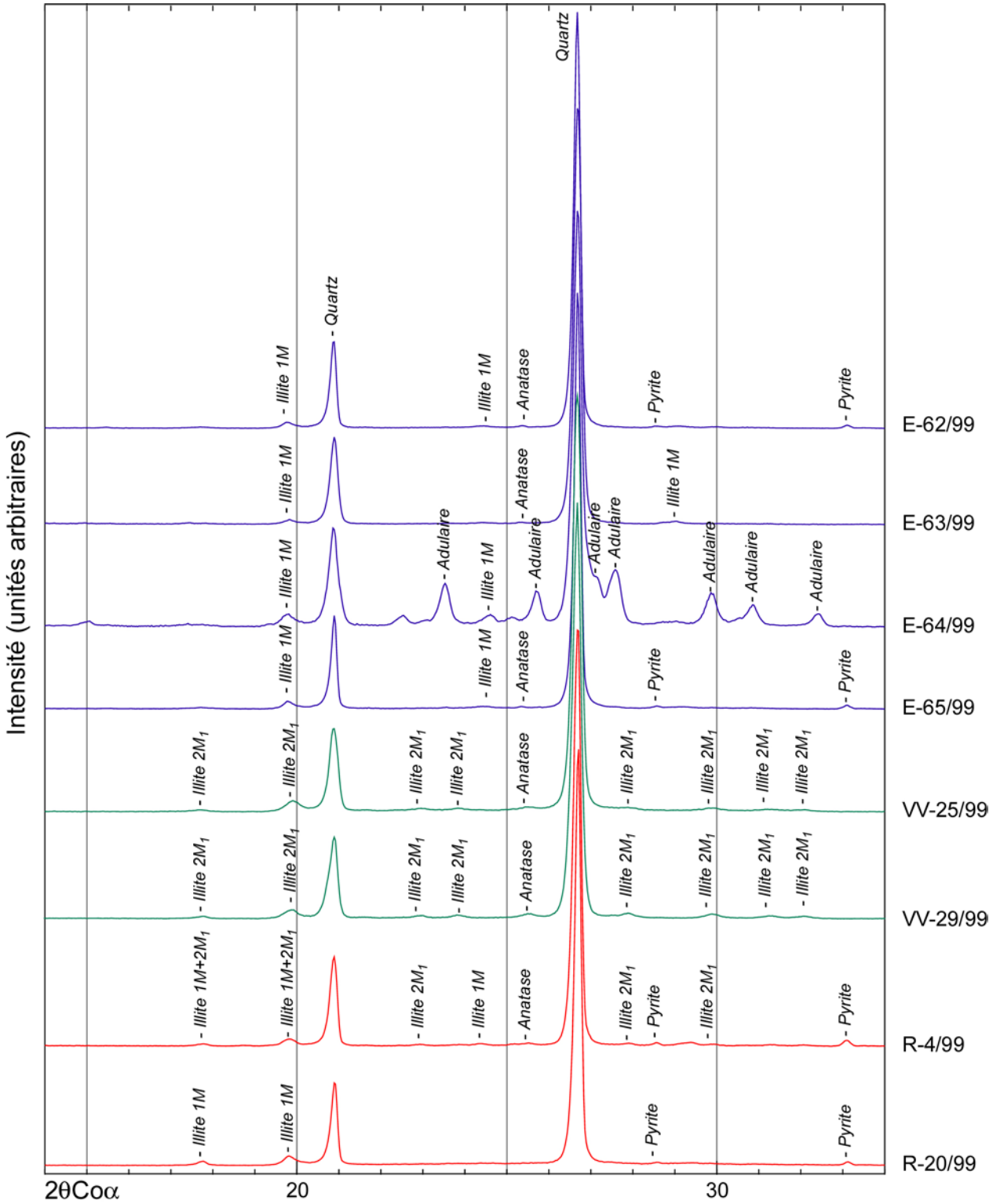


Figure 37 : Spectres de diffraction de rayons X de la fraction « lourde » après décantation (sans traitement avec du polytungstate de sodium). En bleu – gisement d'Elshitsa nord ; en vert - gisement d'Elshitsa sud ; en rouge – gisement de Radka.

Les analyses d'illite déterminent ainsi deux dérives en fonction de leur polytypisme (Fig. 42). Sur le diagramme [M+Al^{IV}] *vs.* [Si-R^{2+}+Ti] de Piantone *et al*. (1994), ces dérives tendent vers la composition phengitique et sont parallèles à la droite □ + Si = K + Al^{IV} qui caractérise la substitution principale de la solution solide muscovite – pyrophyllite.

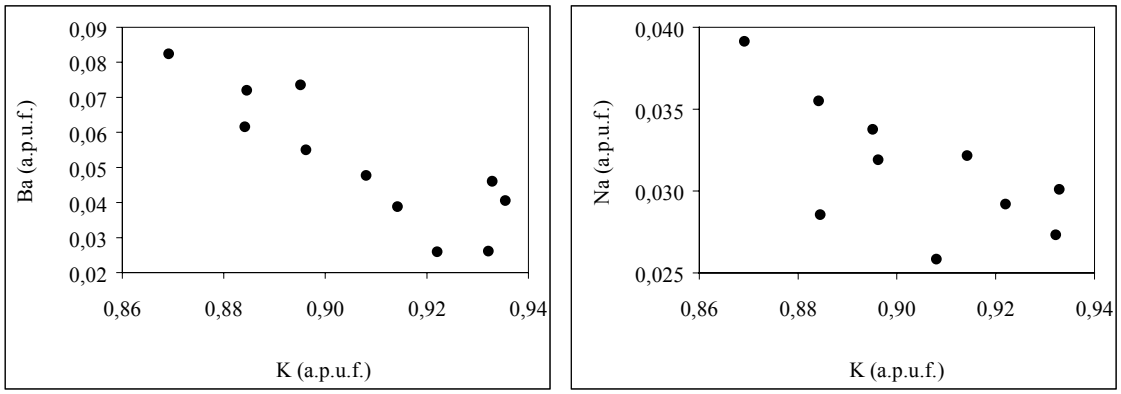


Figure 38 : Corrélations Ba – K et Na – K dans les adulaires (échantillon E-64/99)

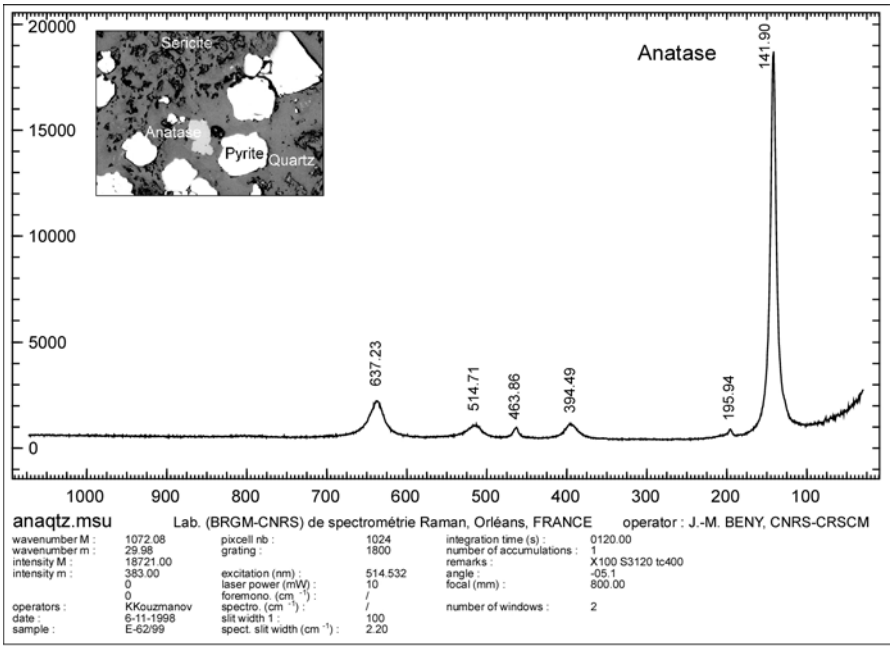


Figure 39 : Spectre Raman de l'anatase du faciès d'altération à quartz-séricite d'Elshitsa (échantillon E-62/99)

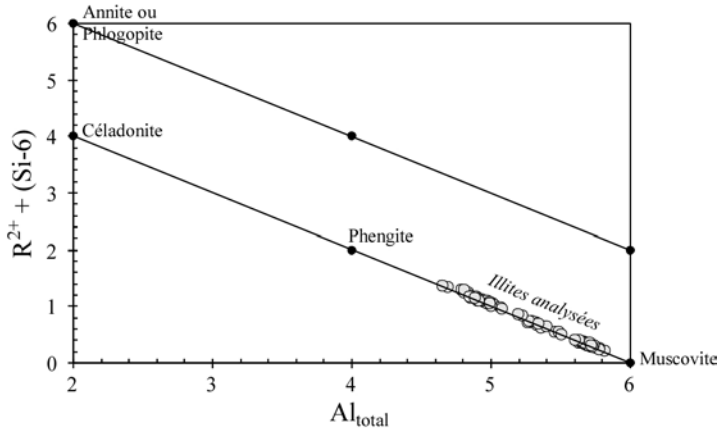


Figure 40 : Compositions des illites analysées, projetées sur le diagramme [R^{2+}+(Si-6)] *vs*. Al_{total} (d'après Guidotti, 1984)

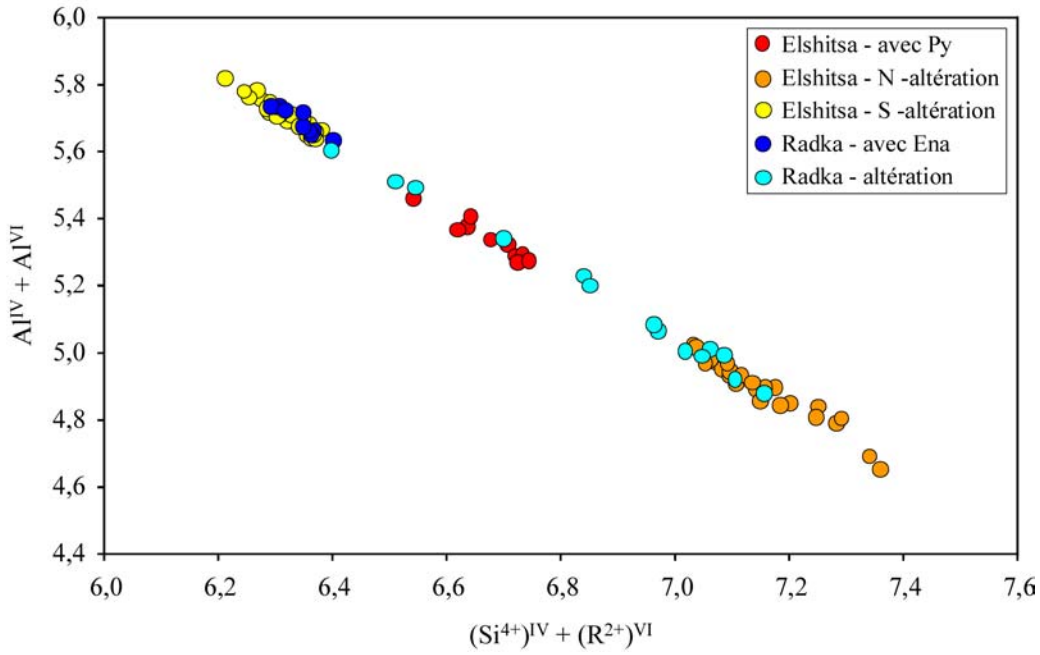


Figure 41 : Corrélation $[Al^{IV} + Al^{VI}]$ - $[(Si^{4+})^{IV} + (R^{2+})^{VI}]$ dans les illites

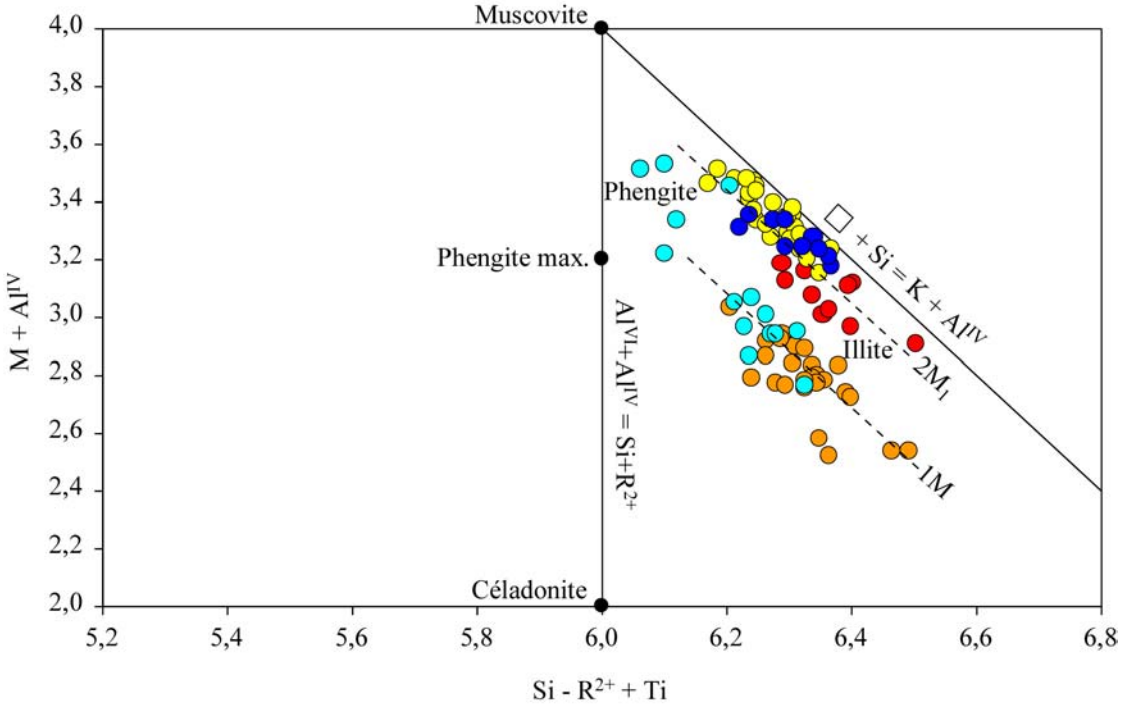


Figure 42 : Diagramme $[M + Al^{IV}]$ *vs.* $[Si – R^{2+} + Ti]$ (d'après Piantone *et al.*, 1994).
M = K + Na + 2x(Ca + Ba) ; R^{2+} = Fe + Mg + Mn. La légende – comme sur la Figure 41.

L'illite, dont la formule cristallochimique générale est (Srodon et Eberl, 1984) :

$(Si_{8-x}Al_x)^{IV}(Al_{4-y}R^{2+}{}_y)^{VI}O_{20}(OH)_4K^+{}_{x+y}$,

peut avoir une composition très variable entre le pôle illite pur et les interstratifiés illites/smectites (I/S). Les analyses à la sonde électronique indiquent que les illites hydrothermales d'Elshitsa et Radka appartiennent au pôle pur illite avec une charge interfoliaire comprise entre 1,50 et 1,82 (sur la base de 20 oxygènes et 4 OH). L'absence de Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire (Annexe 4 – Tab. 4.2) est cohérente avec le manque de composante smectitique des illites étudiées.

Meunier et Velde (1989) ont proposé que les illites 1M et $2M_1$ peuvent être considérées non pas comme polytypes, mais plutôt comme deux espèces minérales avec une composition différente résultant d'une charge interfoliaire distincte. Zöller et Brockamp (1997) ont démontré par une étude au MET de la morphologie et de la composition chimique que, dans le cas des deux polytypes, il y a une corrélation très importante entre morphologie, structure cristalline et composition. Nos résultats sur les illites des altérations des gisements d'Elshitsa et de Radka sont en accord avec les conclusions de Meunier et Velde (1989) et de Zöller et Brockamp (1997), mais des analyses par microdiffraction sur monocristaux sont nécessaires pour étudier en détail la structure cristalline de ces phases.

L'application du géothermomètre de Velde (1967) sur ces illites de compositions proches de celle de la phengite donne une température de formation de l'ordre de 150-250°C pour le polytype 1M, et de 300-350°C pour le polytype $2M_1$. Ces chiffres doivent être considérés avec précaution, mais dans le cas du gisement d'Elshitsa, ils mettent en évidence une augmentation de la température de formation de l'illite du Nord vers le Sud, en se rapprochant du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah.

L'étude sur la géochimie des altérations a été menée sur six échantillons prélevés dans la coupe de la partie nord d'Elshitsa (Fig. 34a). Les éléments majeurs et en traces ont été analysés par XRF et ensuite comparés à un échantillon de dacite non altérée (VV-35/99), utilisé comme échantillon de référence. Les résultats des analyses sont présentés en annexe 4 (Tab. 4.3). Pour les éléments majeurs (Fig. 43), on observe une augmentation générale des teneurs en SiO_2 uniquement (entre 2 et 12 % pds), due au processus de silicification très intense. Une augmentation de 4 % pds K_2O est observée pour l'échantillon riche en adulaire (E-64/99), sinon pour les autres échantillons il n'y a pas de tendance bien exprimée pour cet élément. Les teneurs en TiO_2 et P_2O_5 restent constantes. Un lessivage très important de Al_2O_3, CaO et Na_2O est constaté, ce qui est cohérent avec le fait que les feldspaths sont les premières phases affectées par l'altération hydrothermale. La baisse des teneurs en Fe_2O_3, MgO et MnO (Fig. 43) est due à la transformation des minéraux ferro-magnésiens (essentiellement biotite) en illite. L'enrichissement en Fe_2O_3 de l'échantillon E-62/99 est dû probablement à la présence de pyrite disséminée plus abondante dans cet échantillon.

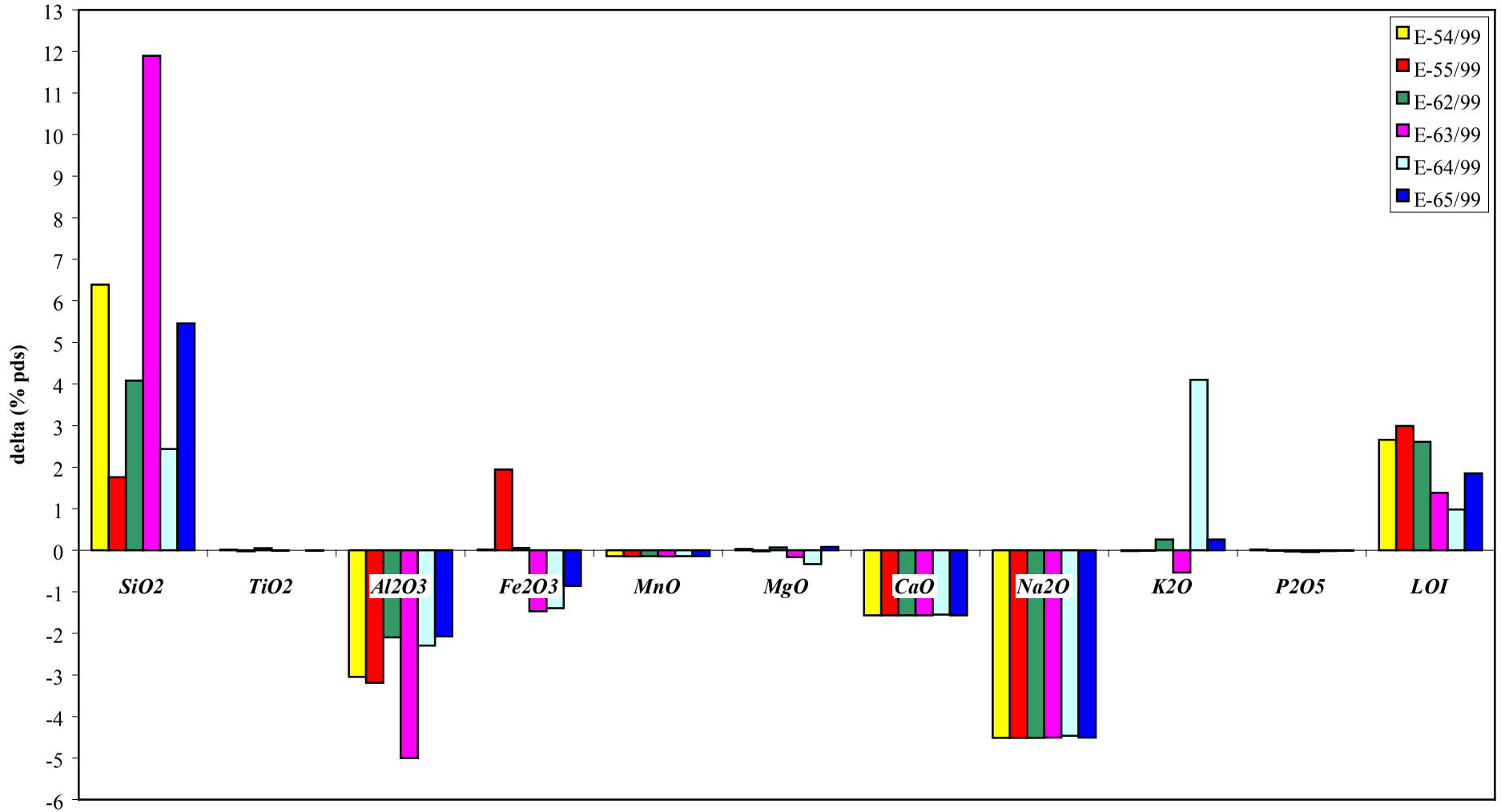


Figure 43: Géochimie des éléments majeurs des dacites altérées (LOI – perte au feu). Delta (% pds) - par rapport à l'échantillon de référence VV-35/99

Les éléments-traces ont un comportement géochimique qui est influencé par le comportement des éléments majeurs. Le Sr est soumis à un fort lessivage lors de l'altération des dacites, il enregistre une baisse jusqu'à 400 ppm (Fig. 44a). Le Rb est légèrement enrichi pour tous les échantillons analysés. Le Ba, tout comme le K, ne montre pas un comportement régulier, une augmentation très importante est enregistré pour l'échantillon enrichi en adulaire. En ce qui concerne les éléments « économiques » Pb, Zn, Cu et S, une augmentation des teneurs est enregistrée pour tous les échantillons (Fig. 44b), celle en S étant la plus importante. Il n'existe pas de corrélation entre l'augmentation d'un des trois métaux par rapport à l'augmentation du S.

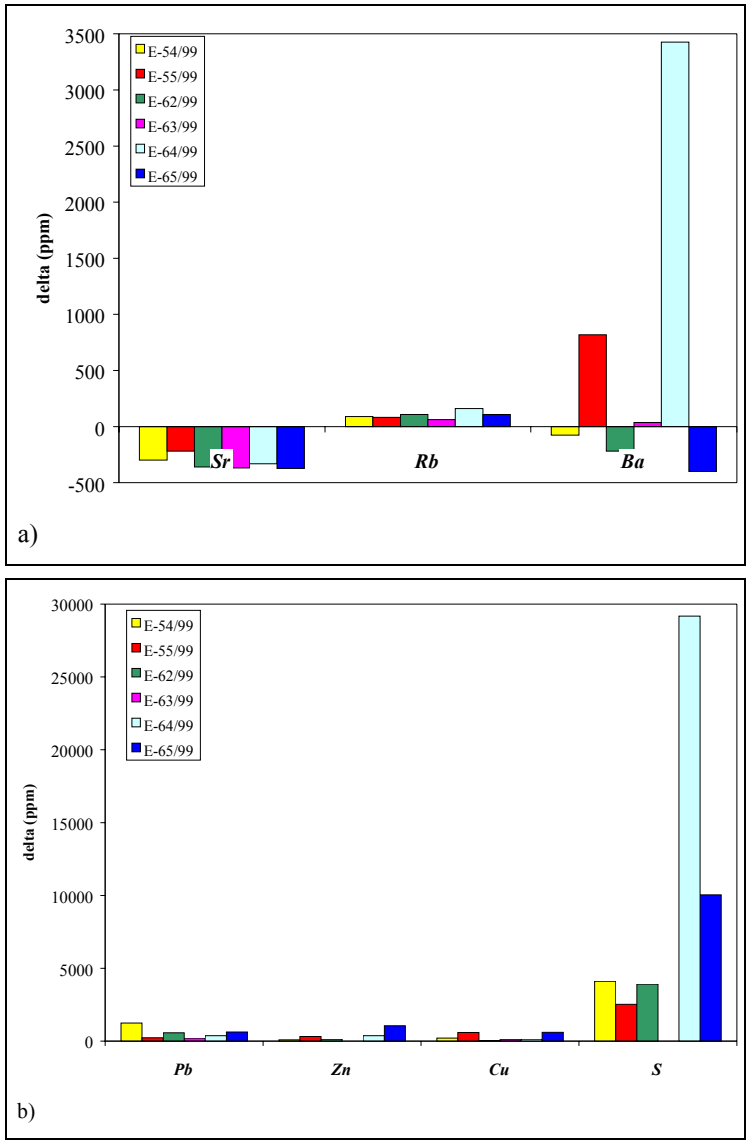


Figure 44 : Géochimie des éléments traces des dacites altérés : a) Sr, Rb et Ba ; b) Pb, Zn, Cu et S. Delta (ppm) – calculé par rapport à l'échantillon de référence VV-35/99.

Le comportement géochimique des éléments majeurs et en traces observés dans la zone d'altération à quartz – séricite d'Elshitsa est tout à fait classique pour ce type d'altération (Lesher *et al.*, 1986 ; Piantone *et al.*, 1994). Les données géochimiques viennent compléter les résultats sur la minéralogie du faciès étudié.

I. 4. 3. Minéraux de la gangue

La gangue du gisement d'Elshitsa est constituée essentiellement de quartz et d'anhydrite. De l'illite, de la barytine et de la calcite sont aussi présentes, mais en quantités beaucoup moins importantes.

L'anhydrite est un minéral qui précipite vers la fin de l'activité hydrothermale. Elle forme des filons jusqu'à quelques dizaines de centimètres d'épaisseur qui recoupent l'encaissant (Fig. 45a) et les corps minéralisés. Dans ces filons, l'anhydrite est parfois accompagnée par de la pyrite disséminée. L'anhydrite remplit les cavités de tous les stades minéralisés précédents (Fig. 33h), ce qui confirme son caractère tardif par rapport à la minéralisation économique. L'anhydrite est souvent remplacée par du gypse, ce remplacement est très intense dans les niveaux plus superficiels. La couleur de l'anhydrite varie du blanc au violet clair. D'après Tokmakchieva (1979) la couleur violette est due à la présence de centres de coloration d'origine radioactive ; des teneurs de 4 à 40 ppm U et 2-3 ppm Th sont rapportées. Lors de cette étude, la concentration en Sr de l'anhydrite provenant de différents niveaux d'exploitation à Elshitsa a été analysée par absorption atomique. Les résultats sont présentés en Annexe 4 (Tab. 4.4). Les teneurs varient entre 945 et 1456 ppm. Le gypse remplaçant l'anhydrite est beaucoup moins riche en Sr (593 ppm). Les résultats des analyses isotopiques de l'anhydrite (isotopes du strontium et de l'oxygène) seront présentés dans le chapitre VII.

La barytine d'Elshitsa est génétiquement associée à la minéralisation polymétallique. Elle précipite dans la partie centrale des filons symétriques à quartz – sphalérite – galène – chalcopyrite (Fig. 45b), ou en cristaux automorphes dans des agrégats massifs de sphalérite, galène et tétraèdrite en grains fins. Les analyses à la microsonde électronique ne révèlent pas la présence d'éléments-traces en quantité importante (Annexe 4 – Tab. 4.5). Le Sr a été détecté dans deux analyses en concentrations de 1,08 et 1,74 % pds (LD du Sr : 0,5 % pds ; Fig. 45c). Deux analyses par absorption atomique indiquent des concentrations de 1076 et 1689 ppm Sr respectivement (Annexe 4 – Tab. 4.4).

La calcite, tout comme la barytine, est associée au stade polymétallique. Elle forme des cristaux scalénoédriques de taille millimétrique dans des veines de quartz, galène, sphalérite et chalcopyrite. Les analyses à la sonde électronique (Annexe 4 –Tab. 4.6) montrent qu'il s'agit de calcite avec des teneurs en Mn entre 2,86 et 5,20 % pds et de très basses teneurs en Mg (0,11-0,52 % pds ; Fig. 45d). Les concentrations en FeO, SrO et BaO sont en-dessous des limites de détection (0,22, 0,27 et 0,37 % pds respectivement). Deux analyses par absorption atomique indiquent des concentrations en Sr de 622 et 642 ppm.

Le quartz est un minéral omniprésent. Il précipite tout au long de l'activité hydrothermale. Il présente rarement des cristaux bien formés. Il forme le plus souvent des agrégats cryptocristallins

ou à grains fins (Fig. 45e, f). On le trouve également en veines en association avec la pyrite (Fig. 33g) ou avec les minéraux du stade polymétalliques.

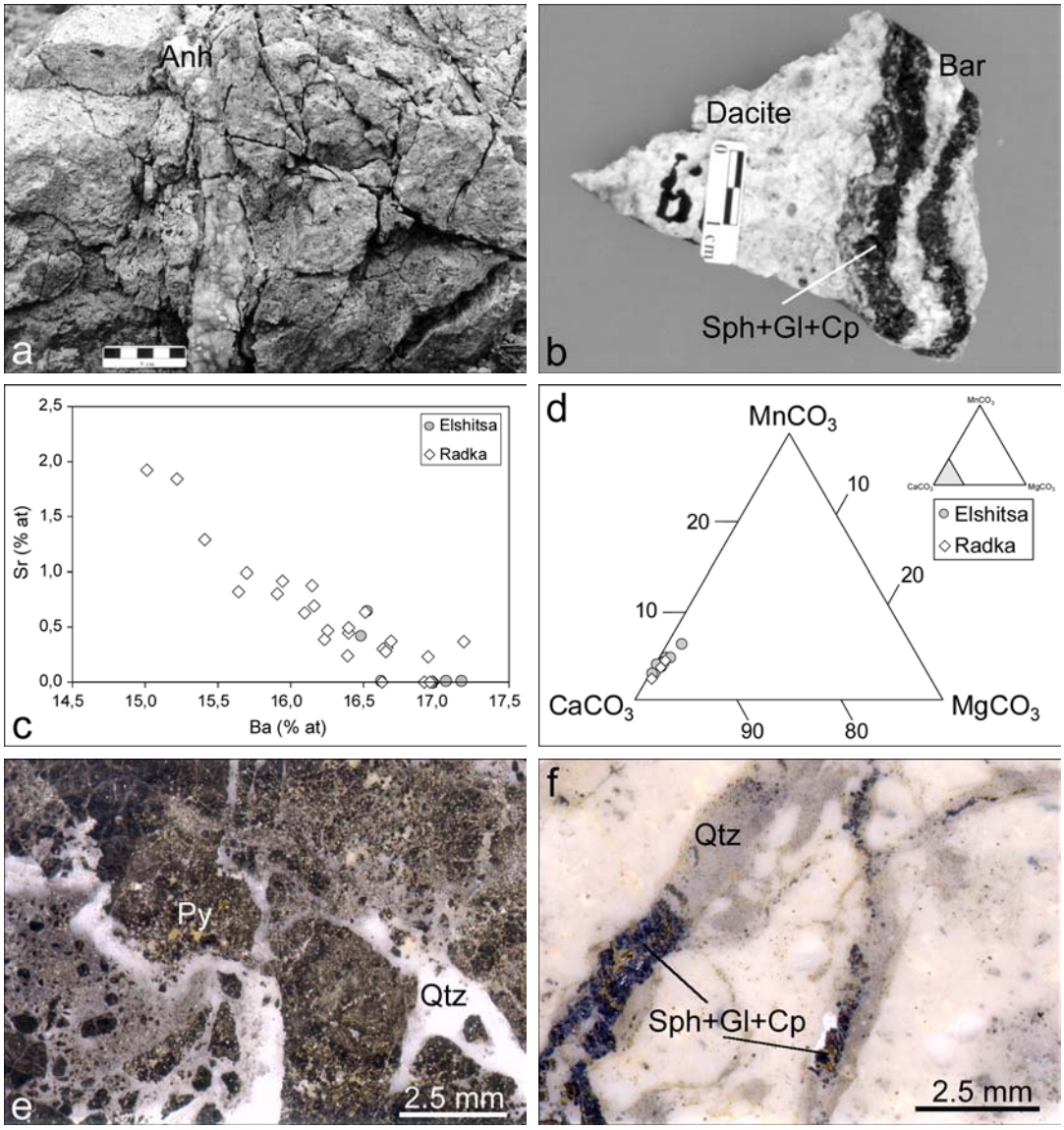


Figure 45 : Minéralogie de la gangue d'Elshitsa : a) Veine d'anhydrite recoupant une dacite altérée dans un faciès à quartz – séricite ; b) Barytine associée à la minéralisation polymétallique ; c) Corrélation entre les teneurs en Ba et Sr (% at) des barytines d'Elshitsa et de Radka ; d) Composition des calcites d'Elshitsa et de Radka projetées sur le diagramme $CaCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$; e) Quartz cryptocristallin en texture bréchique avec de la pyrite (E-15/00) ; f) Quartz cryptocristallin associé à des veines polymétalliques recoupant la dacite silicifiée (E-34/98).

I. 4. 4. Minéraux métalliques

Parmi les principaux minéraux constitutifs de la minéralisation d'Elshitsa, tous les minéraux identifiés avec certitude par les anciens auteurs ont été retrouvés. Cette étude n'a pas permis de retrouver certains minéraux tels que l'anilite, l'annivite, l'arsénosulvanite, la bismuthinite, l'emplectite, la hessite, la krennérite, la kawazulite, la sulvanite, la tellurobismuthite, le tellure natif et la weissite, cités tous comme accessoires (Tab. 2 ; Popov *et al*., 2000). Pour la plupart de ces minéraux, nous considérons leur identification comme à confirmer, en l'absence de données quantitatives publiées. D'autre part, nous avons pu rajouter à la liste des minéraux recensés auparavant à Elshitsa un certain nombre d'espèces : bismuth natif, tétraédrite, stannoïdite et buckhornite, cette dernière n'étant connue jusqu'à présent que dans trois localités dans le monde.

L'étude au microscope métallographique nous a permis d'identifier cinq associations minérales principales : 1) association à pyrite massive (± As, Te) ; 2) association à Cu (± Bi, Te, Se, As, Pb) ; 3) association à Zn-Pb-Cu (polymétallique) ; 4) association à quartz – pyrite (filons) ; 5) association à anhydrite – pyrite. Les résultats de l'étude des espèces minérales constituant ces associations sont présentés dans ce paragraphe.

I. 4. 4. 1. Eléments natifs

Bismuth natif - Bi

Le bismuth natif est un minéral rare à Elshitsa. On le rencontre uniquement dans l'association à Cu en inclusions d'un à quelques microns dans la galène (Fig. 46a), ou comme une phase formée lors du remplacement de l'aïkinite par un mélange microcristallin de lillianite et heyrovskyite ou galène (Fig. 46b).

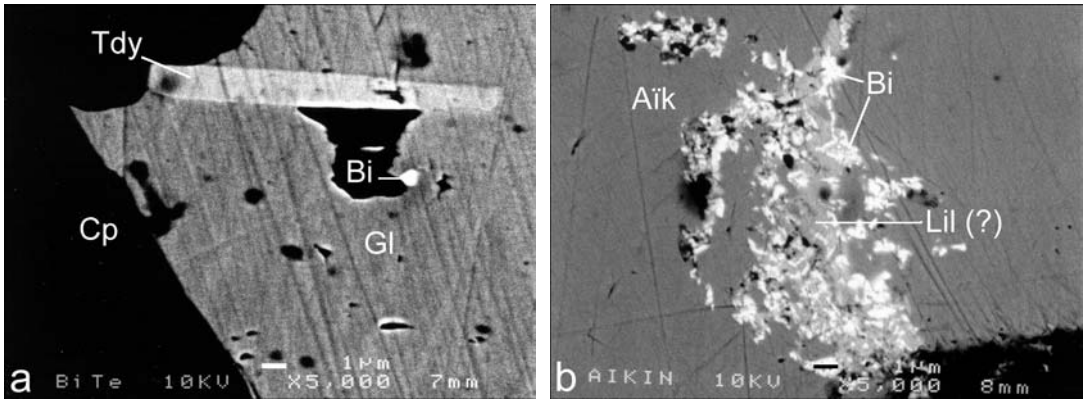


Figure 46 : Association du bismuth natif à Elshitsa : a) Bismuth natif en inclusion automorphe dans la galène (E-35/98), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Bismuth natif comme produit de réaction de remplacement de l'aïkinite par un mélange de lillianite avec de la heyrovskyite ou de la galène (E-95 K2), image MEB en électrons rétrodiffusés.

L'analyse à la microsonde électronique des cristaux de bismuth natif n'a pas été possible vu leur très petite taille. Seuls des spectres qualitatifs EDS au MEB ont été réalisés (Fig. 47). Les raies très intenses du Pb et du S de la matrice de galène ont été détectées malgré les faibles tension d'accélération et intensités du courant utilisées lors de l'analyse.

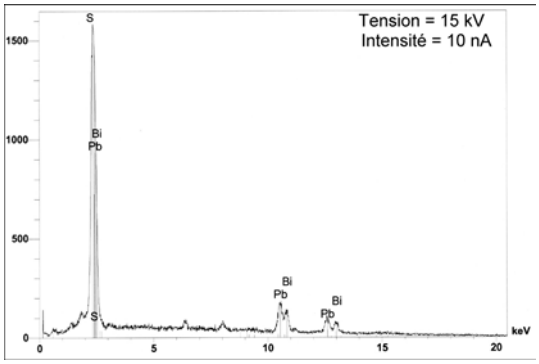


Figure 47 : Spectre EDS du bismuth natif de la Figure 46a

La température de fusion du bismuth natif est bien connue (271 °C : Bothorel *et al.*, 1958). La morphologie des cristaux de Bi peut être utilisée ainsi comme géothermomètre (Ramdohr, 1969). Quand le bismuth se présente sous forme de globules à texture interne microcristalline, cela traduit un dépôt à l'état liquide (formation au-dessus de 271 °C). Dans le cas contraire, déposé sous forme de cristaux automorphes, on considère sa formation comme au-dessous de la température de fusion. Les cristaux automorphes pseudohexagonaux de bismuth observés dans la galène de l'association à Cu indiquent ainsi une température de formation inférieure à 271 °C.

Le deuxième type de structure dans laquelle on trouve le bismuth natif à Elshitsa, est le remplacement de l'aïkinite par un mélange probable de lillianite et heyrovskyite (ou galène). Les petits cristaux noirs, visibles sur la Figure 46b, correspondent à un sulfure du cuivre dont la nature n'a pu être bien identifiée. On peut proposer un schéma idéalisé pour ce remplacement qui résulte en la formation de bismuth et de ce sulfure du cuivre comme des produits « secondaires » :
$2\ CuPbBiS_3 + S_2 = Pb_3Bi_2S_6 + Bi + Cu_2S$. Vue la taille très fine des cristaux des différentes phases et la complexité de leur relations mutuelles, il est difficile de déterminer avec précision la composition des phases en question. Les compositions de l'aïkinite et de la « lillianite » seront discutées dans la partie consacrée à la cristallochimie des sulfosels.

Argent natif - Ag, or natif - Au et « électrum » - (Au, Ag)

Il existe dans la nature 26 minéraux d'or (phase minérales officiellement reconnues par l'IMA) et plus d'une quinzaine d'espèces non nommées (Harris, 1990). Parmi ces phases, l'or natif est la plus abondante. L'or est rarement pur, dépourvu d'éléments-traces, il est souvent allié avec l'argent, en solution solide. La taille de la maille cristalline de ces phases montre un minimum à 20 % pds Ag correspondant à l'électrum. L'électrum a une composition qui varie entre 20 et 40 % pds

Ag (Au : Ag = 1 : 1 pour 35,39 % pds Ag). Au-dessus de 40 % pds Ag, le minéral est nommé argent aurifère (Harris, 1990). Ushko-Zaharova *et al*. (1986) ont proposé l'existence d'un champ d'immiscibilité discrète dans les intervalles 70-85 et 43-65 % pds Ag pour les compositions Au-Ag naturelles.

Un autre terme souvent utilisé pour caractériser la composition de l'or est sa pureté (« fineness »). La pureté est calculée sur la base des teneurs en % pds des deux éléments Au et Ag, sans tenir compte des concentrations des autres éléments-traces possibles (Henley, 1975), suivant la formule proposée par Harris (1990): Pureté = 1000 x Au % pds / (Au % pds + Ag % pds).

Les trois phases (argent natif, électrum et or natif) ont été déterminées à Elshitsa. Leurs particularités ont fait l'objet à deux articles successifs (Bogdanov et Kouzmanov, 1996 ; Bogdanov *et al*., 1997, cf. Annexe 8). Seul un résumé des résultats sera présenté ici.

L'argent natif est un minéral rare à Elshitsa, il a été observé en association avec de la bornite et de la tennantite (Fig. 48a) et en inclusions dans la galène du stade polymétallique (Fig. 48b).

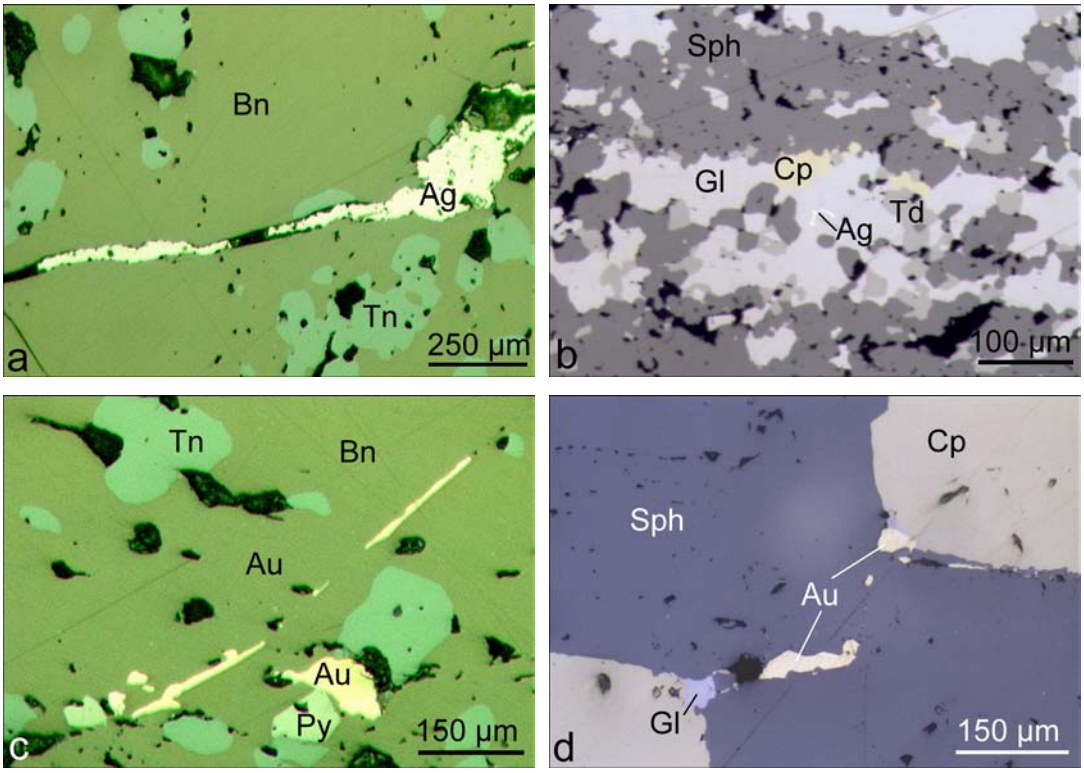


Figure 48 : Associations minérales de l'argent et de l'or à Elshitsa : a) Veinules d'argent recoupant un agrégat de bornite et tennantite (E-500) ; b) Inclusion d'argent dans la galène du stade polymétallique (E-253/54) ; c) Inclusions d'or dans la bornite (E-500) ; d) De l'électrum formé au joint de grains de deux cristaux de sphalérite pendant le stade polymétallique (E-92-J).

La composition de l'argent est très homogène (Annexe 4- Tab. 4. 7). L'argent associé à la bornite est plus riche en Cu (jusqu'à 1,86 % pds) et Fe (jusqu'à 0,25 % pds) que à l'argent associé

au stade polymétallique (< 0,72 % pds Cu ; Fig. 49). D'autres éléments-traces n'ont pas été détectés, à part le mercure dans une analyse (0,46 % pds).

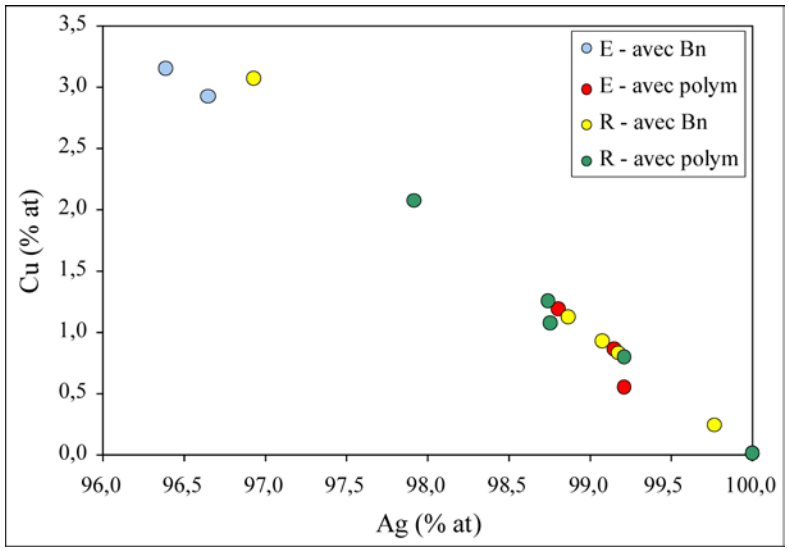


Figure 49 : Projection des compositions de l'argent natif d'Elshitsa et Radka sur le diagramme Ag – Cu (% at).

L'or est un minéral relativement abondant à Elshitsa par rapport à l'argent natif. Il a été observé dans les cinq principales associations minérales. Il a été identifié dans la pyrite massive en microinclusions de taille < 1µm à 1-2 µm (Bogdanov et Kouzmanov, 1996 ; Bogdanov *et al*., 1997). La taille des grains d'or en association avec la chalcopyrite varie entre 2 et 12 µm. En inclusions dans la bornite, l'or forme des grains qui atteignent 100 µm et plus (Fig. 48c). L'or est contemporain de cette association, comparativement à l'argent qui est relativement tardif par rapport à la bornite et à la tennantite. A Elshitsa l'or est plus fréquemment observé en association avec les minéraux du stade polymétallique (Fig. 48d ; Kouzmanov, 1995 ; Bogdanov *et al*., 1997). Dans cette association, l'or est de taille microscopique (2-60 µm), avec plus de 60 % des grains étudiés présentant une taille dans l'intervalle 2-12 µm. Une étude statistique sur l'association, *sensu stricto*, de l'or de ce stade a démontré son affinité très bien exprimée avec la sphalérite . La fréquence des différentes associations (les minéraux voisins) de l'or de ce stade est comme suit :

Association	Minéraux	Fréquence
Au-Zn-Cu	Au – Sph – Cp ± Td	33,3 %
Au-Zn	Au – Sph	29,5 %
Au-Zn-Pb	Au – Sph – Gl	17,2 %
Au-Zn-Pb-Cu	Au – Sph – Gl – Cp	16,2 %
Au-Fe	Au – Py	3,8 %

Ces données sur la granulométrie de l'or et la nature de ses « voisins » sont très importantes pour le processus d'extraction (Gasparrini, 1993). Quand l'or est présent sous forme d'inclusions dans un sulfure, il est souvent plus difficile de le libérer lors de l'extraction par broyage ou par

cyanuration, comparativement à l'or présent aux joints de grains entre deux minéraux ou en microfissures. Dans ce contexte, quatre groupes de structures de l'or à Elshitsa peuvent être définis : 1) Or aux joints de grains d'un même minéral (Fig. 48d) ; 2) Or en inclusions dans un minéral ; 3) Or au contact de deux ou plusieurs phases minérales ; 4) Or dans des microfissures. Ces groupes sont schématiquement présentés sur la Figure 50.

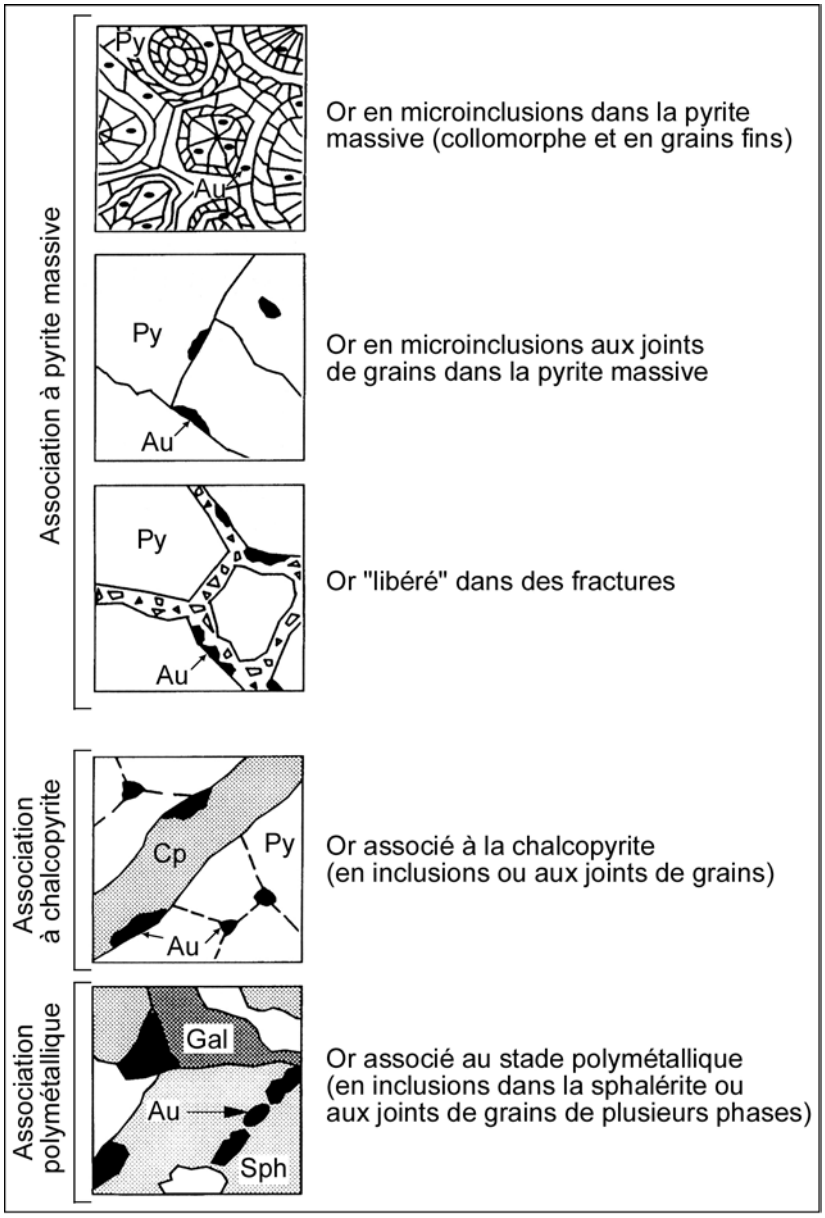


Figure 50 : Différentes associations de l'or dans le minerai d'Elshitsa

Lors des observations au microscope métallographique, on n'a pas constaté d'hétérogénéité de l'or des différents stades. L'attaque acide avec des vapeurs d'eau régale (Ramdohr, 1969) n'a pas révélé non plus de zonation de croissance ou d'autre hétérogénéité. Les analyses à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.8) montrent que l'or formé en association avec la bornite (analyses n° 1-3) a la composition de l'électrum (22-24 % pds Ag), tandis l'or en association avec la chalcopyrite (analyses n° 4-6) et dans l'association polymétallique (analyses n° 7-41) possède la

composition de l'or natif (< 20 % pds Ag ; Fig. 51). Cu et Fe sont en général en traces en quantités < 1 % pds, à l'exception de l'or associé à la bornite ou à la tétraédrite (jusqu'à 4 % pds Cu). Sb a été détecté dans deux analyses (or associé à la tétraédrite).

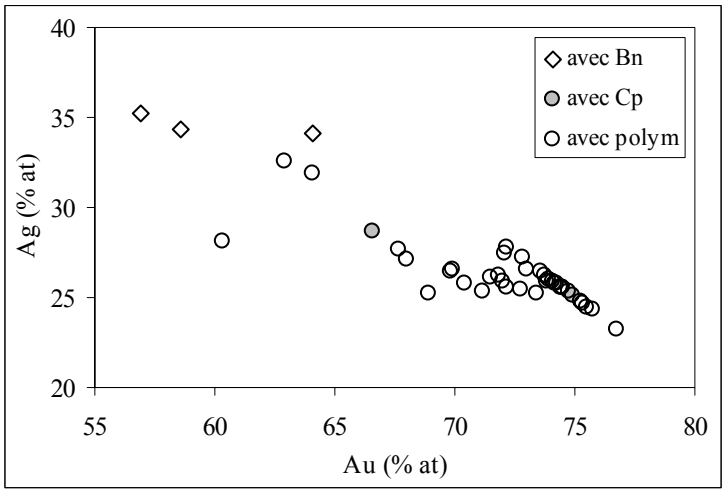


Figure 51 : Projection des compositions de l'or natif et de l'électrum d'Elshitsa sur le diagramme Au – Ag (% at).

D'après les résultats de Bogdanov *et al.* (1997) et de Tsonev et Bogdanov (2000) sur la pureté de l'or et de l'électrum d'Elshitsa, complétés par les nouvelles données rapportées en Annexe 4 – Tab. 4.8, la pureté de l'or pour ce gisement est dans l'intervalle 747-992. Morrison *et al*. (1991) ont proposé une classification des gisements d'or en fonction de la pureté de l'or. D'après cette classification, la pureté de l'or d'Elshitsa correspond à la fois à celle des épithermaux neutres et acides et, partiellement, à l'or associé aux porphyres cuprifères.

Les résultats des analyses en Ag par absorption atomique et en Au par analyse chimico-spectrale des échantillons représentatifs des différentes associations à Elshitsa sont présentés en annexe 4 (Tab. 4. 9) et sur la Figure 52. On observe une augmentation progressive des teneurs en Au et Ag dans le temps, avec un maximum bien exprimé pour les deux éléments pour le stade polymétallique.

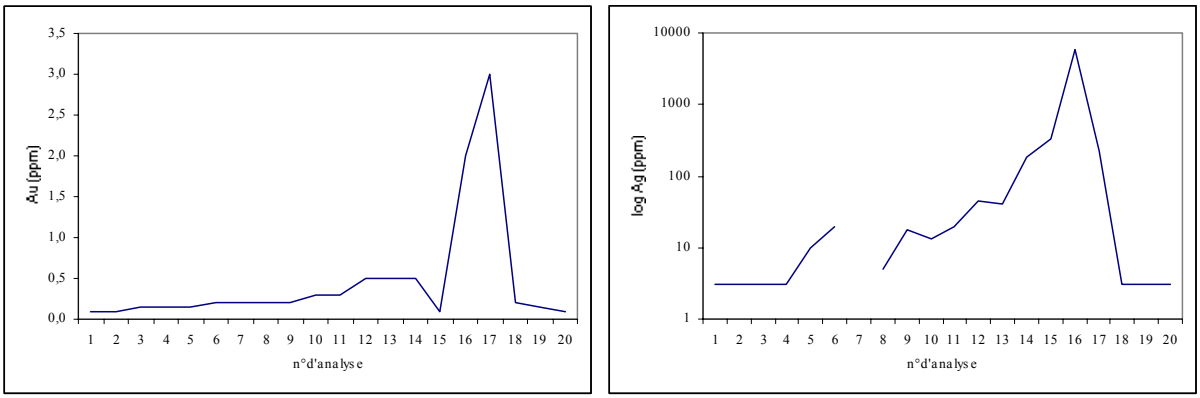


Figure 52 : Concentrations en Au (par analyse chimico-spectrale) et en Ag (par AA) des différentes associations minéralogiques à Elshitsa : pyrite massive (n° 1-6), association à Cu (n° 7-14), association polymétallique (n° 15-17), association anhydrite-pyrite (n° 18-20).

Ces résultats confirment, conformément à l'étude microscopique, que l'or à Elshitsa est associé surtout à la minéralisation polymétallique. Ils révèlent en outre que l'argent dans le minerai est surtout sous forme de minéraux-porteurs tels que la galène, la tétraédrite et la bornite (comme on le verra plus tard) et non pas sous forme d'argent natif, qui est un minéral rare à Elshitsa.

Les teneurs en métaux précieux dans le minerai d'Elshitsa ne sont pas très élevées, mais présentent un intérêt économique. Eliopoulos *et al*. (1995) ont rapporté des teneurs de 380-7100 ppb Au, < 10 ppb Pt et 2-5 ppb Pd pour les corps minéralisés en cuivre. Todorov (1991) a rapporté des teneurs de 0,1-1,7 ppm Au dans des séparations monominérales de pyrite et de 0,4 ppm Au dans la chalcopyrite.

I. 4. 4. 2. Sulfures et sulfosels

Pyrite – FeS_2

La pyrite est le principal sulfure d'Elshitsa, et peut constituer jusqu'à 99 % du minerai. Tous les auteurs qui ont travaillé sur la minéralogie d'Elshitsa (Bogdanov et Bogdanova, 1973, 1974a ; Tzonev, 1982a ; Popov *et al*., 2000) ont noté la texture collomorphe et/ou à grains fins de la pyrite massive, qui précipite précocement et forme des corps massifs de remplacement dont la taille atteint 40 m de long. Radonova et Boyadjieva (1961, 1963) notent la présence de 72-254 ppm Se, 10-69 ppm Te et 4-53 ppm Tl dans les pyrites des niveaux superficiels du gisement. Pendant les stades postérieurs, cette première génération de pyrite est remplacée partiellement ou totalement par d'autres sulfures et sulfosels (Popov *et al.*, 2000). Les générations de pyrite formées postérieurement présentent toujours des structures de recristallisation. Tzonev (1982a, 1986) lance l'hypothèse d' « autolyse » de la pyrite pendant les différents stades (purification des éléments-traces par recristallisation) et propose un dépôt de pyrite pratiquement pure dans les veines tardives, en association avec de l'anhydrite.

Dans ce travail, seules les nouvelles données sur la géochimie de la pyrite d'Elshitsa seront présentées. On va concentrer notre attention sur la première génération de pyrite, qui forme soit des corps massifs, soit une minéralisation disséminée dans les dacites altérées.

L'étude au MEB des échantillons de pyrite massive a révélé le caractère micro- voire cryptocristallin de ses agrégats (Fig. 53a). Les individus, dont la taille n'est que parfois de 1-2 μm, ont souvent des formes légèrement arrondies, qui résultent de processus de dissolution partielle sous l'influence de fluides postérieurs. Les différents grains ne sont pas consolidés et présentent une texture très poreuse. Cette texture faciliterait la circulation des fluides et le remplacement subséquent de la pyrite. Certains des grains ont une morphologie asymétrique, allongée suivant l'axe ternaire. Cette asymétrie est très bien exprimée dans les parties à structure collomorphe (Fig.

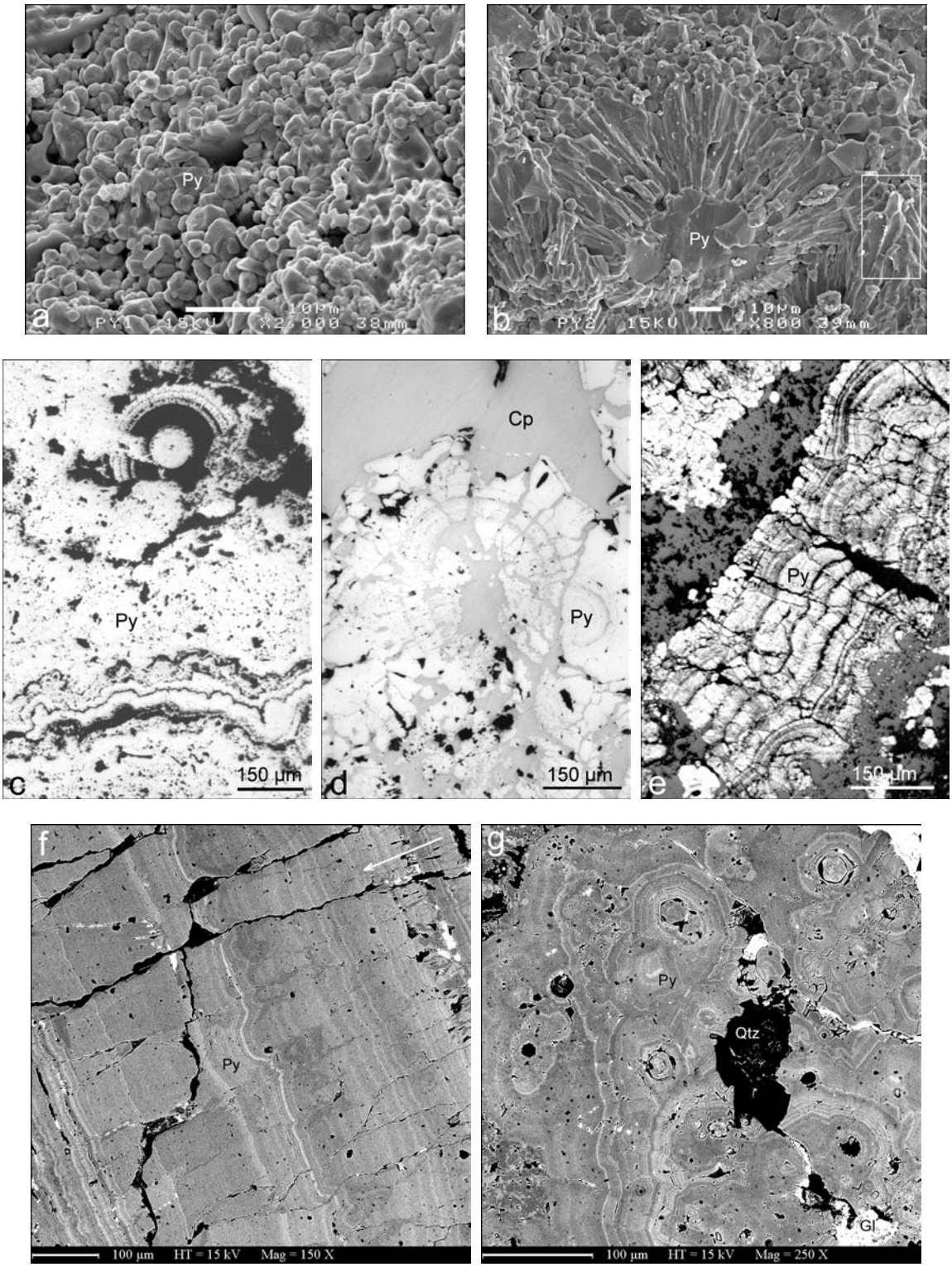


Figure 53 : Structures de la pyrite collomorphe à Elshitsa : a) Pyrite massive micro- à cryptocristalline (E-58/97), image MEB en électrons secondaires ; b) Agrégat de pyrite « collomorphe », formé d'individus allongés parallèlement à l'axe ternaire, bien visibles dans le petit rectangle (E-58/97), image MEB en électrons secondaires ; c) Pyrite collomorphe avec des structures de recristallisation (E-58/97) ; d) Pyrite collomorphe remplacée par de la chalcopyrite (E-35/98) ; e) Veine de pyrite collomorphe recoupant une dacite subvolcanique (E-D1, attaque acide par HNO_3) ; f) Zonation de croissance d'une structure collomorphe, marquée par des bandes enrichies en As, coupe parallèle à l'allongement des individus. La flèche indique la direction de croissance (E-D13), image MEB en électrons rétrodiffusés ; g) Comme f), mais la coupe est perpendiculaire à l'allongement.

53 b). Les structures collomorphes consistent en un développement radial de plusieurs individus de pyrite, allongés selon l'axe ternaire. La pyrite collomorphe peut germer soit sur un autre grain de pyrite (Fig. 53b), soit sur un grain ou une couche de composition différente (quartz par exemple, cf. Fig. 53e). Le substratum présente toujours une surface très irrégulière, ce qui facilite la germination. Il existe une évolution très nette lors de la croissance d'une telle structure : à la base de la structure, en contact avec le substratum, le nombre de germes est plusieurs fois plus grand que le nombre d'individus finaux, formés pendant les derniers stades de l'évolution de la structure (Fig. 53f). Sur cette figure, grâce à la zonation de croissance très bien marquée par la présence d'As (jusqu'à 2,5 % pds), on distingue cette évolution de la croissance cristalline dans le temps, définie par Grigoriev (1961) comme « sélection géométrique ». Cette sélection se produit lors d'une croissance rapide (due à une « supersaturation », Sunagawa, 1994) à partir d'un substratum très irrégulier. En fonction de leur orientation par rapport au substratum, uniquement les individus dont une des directions de croissance minérale est perpendiculaire à la base, pourraient « survivre » et continuer leur croissance, tandis que les autres individus (obliques par rapport à la base) termineront leur croissance au contact des premiers.

Les principaux résultats de l'étude morphogénétique de la pyrite collomorphe à Elshitsa sont les suivants :

1) Les structures collomorphes se forment par une croissance rapide de certains individus de pyrite après sélection géométrique des germes, ayant comme base un substratum de surface très irrégulière. La croissance s'effectue dans la direction de l'axe ternaire. Le plan (111) serait le plan avec la croissance la plus rapide car, dans la structure de la pyrite c'est celui qui présente la densité atomique absolue la plus élevée, soit 2,34 atomes par 10 nm, par rapport à (100), (210) et (110) avec 2,03, 1,81 et 1,43 atomes/10 nm respectivement (Evzikova, 1984), en condition de sursaturation (« supersaturation », d'après Sunagawa, 1994). Ce phénomène général explique la structure radiale de la pyrite collomorphe à Elshitsa.
2) Les structures collomorphes, interprétées auparavant comme formées à partir de gels (cf. Bogdanov *et al.* 1997) par analogie avec la « melnicovite » (Ramdohr, 1969 ; Picot et Johan, 1977), sont en fait des structures typiques de croissance cristalline résultant d'une zonation oscillatoire marquée par la présence d'As.

Dans certaines bandes de ces structures collomorphes, des signes de recristallisation sont visibles (Fig. 53c). Comme cela a été noté, la porosité des structures collomorphes et à grains fins favorise le remplacement relativement facile de la pyrite par des minéraux tels que la chalcopyrite (Fig. 53d). Le remplacement commence par les joints de grains et dans la partie centrale la plus poreuse de ces agrégats. Parfois le remplacement s'effectue suivant certaines zones de croissance

marquées soit par une composition particulière, soit par des inclusions d'autres phases minérales (Fig. 53d).

Une attention particulière a été portée sur la composition de cette pyrite. Bogdanov et Bogdanova (1973, 1974a) et Bogdanov (1987) ont noté la présence d'une zonation de la pyrite à Elshitsa, révélée après une attaque de la surface des sections polies à l'acide nitrique. Bogdanov (1987) rapporte des teneurs en Ni et Co de ces pyrites comprises dans la gamme 10-100 ppm (analyses spectrales par émission). Il en déduit que la zonation observée est probablement due à ces deux éléments, en expliquant la présence de bandes de croissance rythmiques à pouvoir réflecteur différent par la présence de zones de composition proche de celle de la bravoïte (Picot et Johan, 1977).

La composition de la pyrite à Elshitsa a été minutieusement analysée à la microsonde électronique. Plus d'une centaine d'analyses des différents faciès de la pyrite ont été réalisées : pyrite des clastes de pyrite massive dans les brèches dacitiques, pyrite massive de texture collomorphe, pyrite disséminée associée à l'altération à quartz – séricite ; pyrite à grain fin – massive et en veinules ; veines de pyrite collomorphe recoupant le corps subvolcanique, etc. Lors de ces analyses, uniquement As, Sb et Cu ont été détectés comme éléments-traces. Tous les autres éléments étaient en teneur inférieure à leur seuil de détection (en % pds) : Co (0,02) ; Se (0,02) ; Ni (n.d.) ; Bi (0,04) ; Ag (0,02) ; Au (n.d.). Les conditions analytiques étaient comme suit : tension d'accélération 25 kV, intensité du courant 40 nA ; temps de comptage sur les pics des éléments traces 20 s (sauf Fe et S : 10 s). Les teneurs en As, Cu et Sb varient entre 0,05 et 4,77 % pds, 0,06 et 1,61 % pds et 0,07 et 1,07 % pds, respectivement. Normalement, la pyrite massive a des teneurs plus élevées en éléments-traces que à la pyrite disséminée.

La distribution de As, Sb et Cu de la pyrite a été étudiée en détail dans un cristal dont la section est // (100) et présente une remarquable zonation oscillatoire selon les secteurs de croissance <100> et <111> (Fig. 54a). L'image MEB en électrons rétrodiffusés a permis dans un premier temps de lier la zonation observée au microscope métallographique (alternance de bandes de croissance de pouvoirs réflecteurs différents) à une différence de composition. La cartographie X de la distribution de As et Sb a démontré que la zonation observée est due surtout à la présence de As (Fig. 54c). Quant à Sb, ses teneurs sont beaucoup moins élevées, mais il montre aussi un enrichissement dans certaines zones de croissance riches en As (Fig. 54d). Soixante-trois analyses ponctuelles ont été effectuées sur deux traversées (Annexe 4 – Tab. 4. 10) : la première dans le secteur <100>, perpendiculairement à cette face et la deuxième dans le secteur <111>, perpendiculairement à la face (111). Plus de 27 zones successives de croissance ont été dénombrées dans les deux secteurs (Fig. 54a). Les teneurs en As (0,05-4,57 % pds) et en Sb (0,07-1,07 % pds) dans ces 27 zones de croissance sont présentées sur les Figures 54e et 54f respectivement, pour

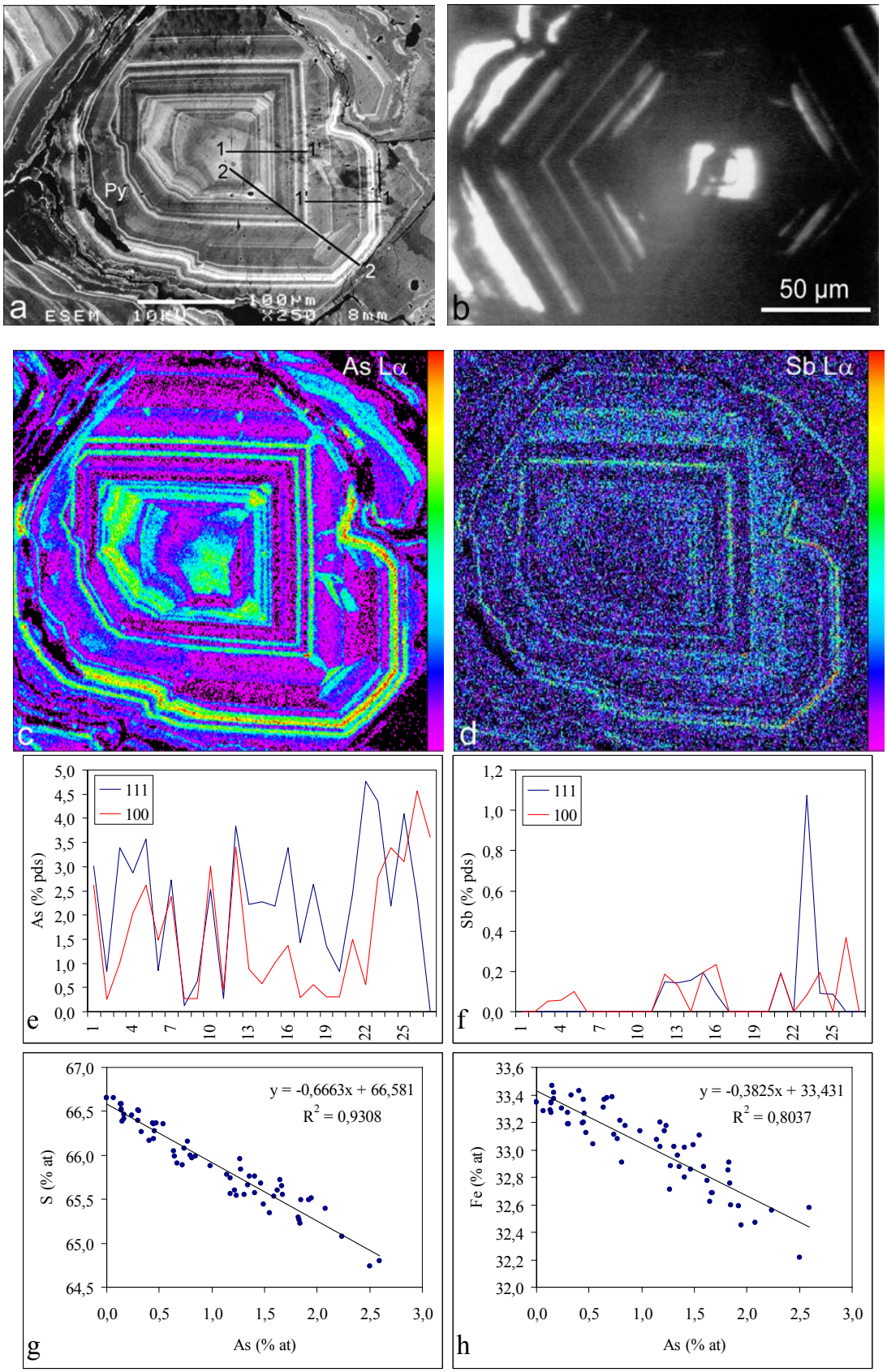


Figure 54 : Composition de la pyrite arsénifère d'Elshitsa : a) Zonation oscillatoire de croissance (E-II-13), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Image au microscope IR (lumière transmise) d'une pyrite arsénifère zonée ; c) et d) Cartographies X de la répartition de As et Sb dans le cristal zoné de a), conditions analytiques : 20 kV, 51 nA ; e) et f) Distribution de As et Sb suivant les traversés 1-1 ⊥ (100) et 2-2 ⊥ (111) ; g) et h) Compositions de la pyrite zonée, projetées sur les diagrammes As-S (% at) et As-Fe (% at) respectivement.

chacun des deux secteurs. On remarque une incorporation préférentielle de As dans le plan (111) par rapport au plan (100), par contre la répartition de Sb entre les deux plans ne suit pas de règle définie. Cette tendance à l'incorporation de As dans le plan (111) a été discutée par Sunagawa (1957). Il note que cela est typique de la pyrite formée à une température < 250°C, à partir d'une solution riche en alcalins, avec des concentrations en As importantes, en association avec de l'énargite, de la stibine et/ou du réalgar. Effectivement, dans certains échantillons d'Elshitsa, la pyrite massive collomorphe est associée à l'énargite.

Les analyses le long des deux traversées, reportées sur les diagrammes As-S (% at) et As-Fe (% at) montrent une corrélation négative de As avec les deux éléments (Fig. 54g, h). Cette corrélation est mieux exprimée pour As-S, avec un coefficient de corrélation de 0,93. Elle montre qu'approximativement 75% de As est en substitution du soufre.

Il existe plusieurs études sur l'incorporation de As dans la structure de la pyrite. Clark (1960) reporte que 0,5% pds est la limite de la solubilité de As dans la pyrite. Cette « limite » a été contestée par Fleet et Mumin (1997) qui ont synthétisé de la pyrite avec des teneurs de 9,3 % pds As (5,0 % at). Fleet *et al*. (1989, 1993) ont rapporté des teneurs jusqu'à 8 % pds As dans des pyrites naturelles et, sur la base de la corrélation négative de l'arsenic avec le soufre, ils ont proposé que l'arsenic est incorporé dans le réseau de la pyrite et n'est pas présent sous forme d'inclusions d'arsenic natif. Simon *et al.* (1999a) ont démontré par analyses SIMS que l'arsenic dans la pyrite a une distribution homogène à faible échelle et non pas hétérogène, comme ce serait le cas si l'éléments était sous forme d'inclusions. Finalement, Simon *et al.* (1999b) ont déterminé par spectroscopie XANES que la plupart de l'arsenic dans la pyrite est sous forme de As^{1-} et est concentré dans des « couches » d'épaisseur de quelques angströms, de structure de type marcasite ou arsénopyrite, et qui ont une répartition aléatoire. Par analogie avec la structure de l'arsénopyrite, où l'arsenic est sous forme de As^{1-} et forme des clusters AsS^{2-}, Simon *et al.* (1999b) supposent que l'arsenic dans la pyrite a un comportement similaire. Il se substitue au soufre des groupements S_2^{2-}, formant des paires AsS^{2-}. Cook et Chryssoulis (1990), sur la base d'une structure de la pyrite $[Fe]^{2+}[S_2]^{2-}$ discutée par Wood et Strens (1979), proposent que l'incorporation de As dans les sites du soufre provoquerait le remplacement de certains atomes de Fe^{2+} par un atome trivalent (As^{3+}, Sb^{3+}). La corrélation négative entre S et As observée pour les pyrites d'Elshitsa montre bien qu'il s'agit d'un remplacement du soufre par l'arsenic, mais la corrélation avec le fer indique que probablement une partie de l'arsenic est sous forme de As^{3+} dans les sites de Fe^{2+}. Le fait que les rayons ioniques de As_{VI}^{3+} et Fe_{VI}^{2+} soient très proches - 0,58 et 0,61 Å respectivement (Shannon, 1976) est en faveur de cette hypothèse. Une autre hypothèse aussi plausible pourrait être lancée. Il s'agit de la formation de clusters de type $[AsS]^{2+}$ où l'arsenic est sous forme de As^{3+} en substitution du soufre. L'incorporation de tels clusters dans la structure provoquerait un excès de Fe^{2+} et la

formation de certaines lacunes dans la structure de la pyrite, ce qui pourrait expliquer la corrélation négative entre As et Fe (Fig. 54h). Une étude spectroscopique EXAFS permettrait de tester ces deux hypothèses, en particulier, la présence ou non de As^{3+} dans les sites octaédriques en remplacement de Fe^{2+}.

En lumière transmise IR, cette génération de pyrite reste opaque, à l'exception de certaines zones de croissance très fines de quelques micromètres d'épaisseur (Fig. 54b). Cette zonation, ainsi que les particularités du comportement de la pyrite en lumière IR en fonction de sa composition (teneurs en éléments-traces), seront discutées en détail dans le paragraphe traitant des résultats de la microthermométrie IR de la pyrite de Radka.

En conclusion, on peut résumer que la pyrite collomorphe et à grains fins formée lors du premier stade à pyrite massive à Elshitsa est arsénifère. Elle est formée par cristallisation à partir d'un fluide hydrothermal et non pas à partir d'un gel. Le fait qu'on ait observé des filons de cette pyrite collomorphe recoupant les corps de dacites subvolcaniques indique qu'elle a été déposée après la mise en place de ces derniers, et non pas avant comme cela a été supposé par Bogdanov (1980, 1987). Cet auteur avait distingué sur cette base un stade de type « amas sulfuré » synchrone du volcanisme dacitique, et antérieur à la mise en place des dacites subvolcaniques ainsi qu'à la minéralisation à Cu. Nos résultats montrent plutôt une relation génétique entre la pyrite arsénifère et la minéralisation à Cu, et indiquent que les deux événements minéralisateurs ont eu lieu après la mise en place des corps subvolcaniques.

Marcasite – FeS_2

La marcasite est un minéral relativement rare à Elshitsa. Elle se forme pendant le stade à Cu. Elle apparaît uniquement en association avec la pyrite recristallisée et la chalcopyrite (Fig. 55). On la trouve aussi bien dans la minéralisation massive qu'en veines. L'analyse à la sonde électronique n'a pas révélé la présence d'éléments-traces. La composition de la marcasite est quasi - stœchiométrique (Fe/S = 0,501).

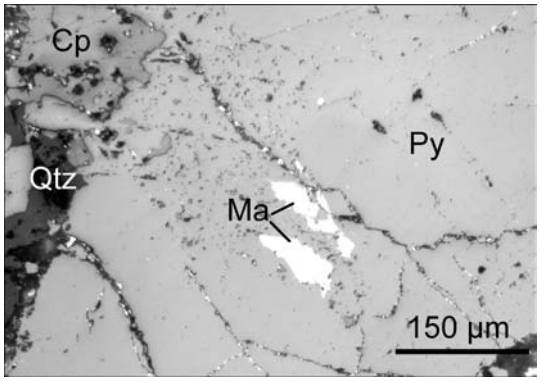


Figure 55 : Marcasite en association avec de la chalcopyrite et de la pyrite recristallisée (E-236), (+N)

Vu que la marcasite est observée toujours en grains qui ont la même orientation (même anisotropie lors des observations en lumière polarisée analysée ; Fig. 55) et qui sont toujours inclus dans de la pyrite « poreuse », on peut supposer un remplacement d'une marcasite précoce, dont on

n'observe maintenant que les reliques, par cette génération de pyrite recristallisée (Murowchick, 1992). Cette hypothèse est basée aussi sur le fait que, dans la pyrite poreuse remplaçant la marcasite, on observe toujours de petites inclusions de chalcopyrite (contemporaine de la marcasite), piégées lors de la recristallisation de la pyrite. La texture poreuse de la pyrite est provoquée par une contraction en volume de 2,6 % lors de la transformation Ma => Py (Murowchick, 1992). On peut reconstituer ainsi la géométrie primaire des grains de marcasite en suivant les contours de la pyrite poreuse.

La présence de marcasite dans la paragenèse à chalcopyrite peut être utilisée comme indication de formation à une température < 240 °C et à partir d'un fluide légèrement acide avec un pH < 5 (Murowchick et Barnes, 1986).

Chalcopyrite – $CuFeS_2$

La chalcopyrite est le deuxième minéral métallique le plus abondant à Elshitsa après la pyrite, et constitue le porteur principal du cuivre dans le gisement. Les minéralisations les plus riches en chalcopyrite sont liées aux corps massifs, mais on trouve également ce minéral en filons ou disséminé. Radonova et Boyadjieva (1961, 1963) rapportent des teneurs de 48-150 ppm Se, 140-260 ppm Te et 190-790 ppm Bi pour la chalcopyrite massive qui remplace la pyrite des corps métasomatiques. Le minéral est bien caractérisé par tous les anciens auteurs. Ses particularités texturales et chimiques vont être présentées brièvement.

Quatre générations de chalcopyrite peuvent être distinguées en fonction de leur texture : 1) la chalcopyrite en microinclusions dans la pyrite massive (celles-ci sont cogénétiques de la pyrite, puisqu'elles en soulignent les bandes de croissance) ; 2) la chalcopyrite massive et/ou remplaçant la pyrite massive (Figs. 53d et 56a) ; 3) la chalcopyrite en association avec la sphalérite et la galène du stade polymétallique (Fig. 56b) ; 4) de rares cristaux automorphes {112} de chalcopyrite dans les veines tardives à quartz-pyrite.

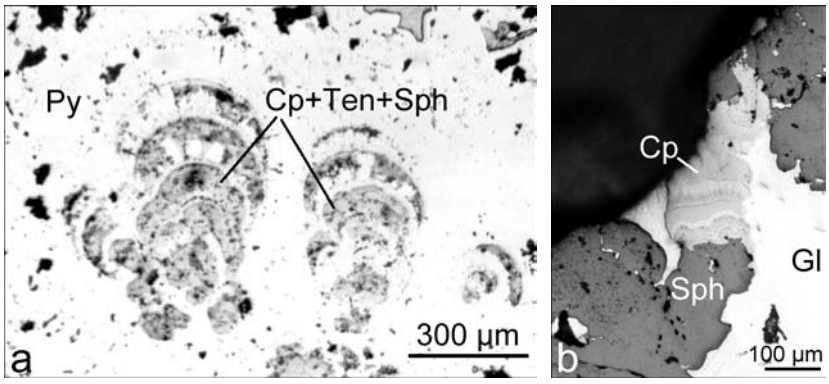


Figure 56 : Associations de la chalcopyrite à Elshitsa : a) Chalcopyrite en association avec la tennantite et la sphalérite remplaçant la pyrite massive collomorphe, formant des structures de type atoll (E-92-T) ; b) Chalcopyrite collomorphe en surcroissance sur la sphalérite du stade polymétallique, surface oxydée (E-1/94), photos en lumière réfléchie.

Une trentaine d'analyses à la microsonde électronique ont révélé la composition assez homogène des quatre générations de chalcopyrite, proche de la formule théorique. Les seuls éléments-traces détectés au-dessus de la limite de détermination sont : As (0,04-0,09 % pds), Bi (0,05-0,11 % pds) et Zn (0,06-0,24 % pds). Les teneurs en As sont plus ou moins constantes pour les quatre générations. Bi est présent uniquement dans la deuxième génération de chalcopyrite remplaçant la pyrite massive. Quelques minéraux de Bi (Bi natif, aïkinite, tétradymite, buckhornite), ainsi que des minéraux contenant du Bi (tennantite, galène) précipitent avec cette génération de chalcopyrite. Zn est détecté en traces uniquement dans la chalcopyrite associée à la sphalérite du stade polymétallique. Cette chalcopyrite a une structure collomorphe ; elle précipite après la sphalérite et est déstabilisée lors de la précipitation de la galène (Fig. 56b). Toutes les générations de chalcopyrite se caractérisent par une légère déviation de la composition stœchiométrique : Fe/Cu = 0,94-0,99, traduisant un faible excès en Cu.

Bornite – Cu_5FeS_4

La bornite n'a été observée que dans deux échantillons, toujours associée à la tennantite (Fig. 48a, c), avec des inclusions de pyrite. La bornite se forme par remplacement de la chalcopyrite massive. Des reliques de chalcopyrite non totalement remplacée ainsi que la fausse anisotropie de la bornite sous forme de lamelles (observée en lumière polarisée analysée), typiques de la chalcopyrite, témoignent d'un tel remplacement. Quatre analyses à la microsonde électronique montrent une composition proche de la stœchiométrie (Cu/Fe = 5,01-5,02), avec Ag faible teneur (0,24-1,28 % pds). Aucun autre élément en traces n'a été détecté. De l'argent natif est observé dans des fissures recoupant la bornite et n'est associé à aucun autre minéral (Fig. 48a). On peut supposer qu'il s'est formé pendant un stade de remobilisation de la bornite, après une déformation cassante favorisant la circulation de fluides tardifs.

Covellite – CuS

La covellite a été observée en inclusions primaires dans la pyrite massive et collomorphe. La covellite primaire a été signalée pour la première fois par Tzonev (1982a). Elle forme de petits cristaux prismatiques, inclus dans la pyrite massive en association avec l'énargite, (Fig. 57).

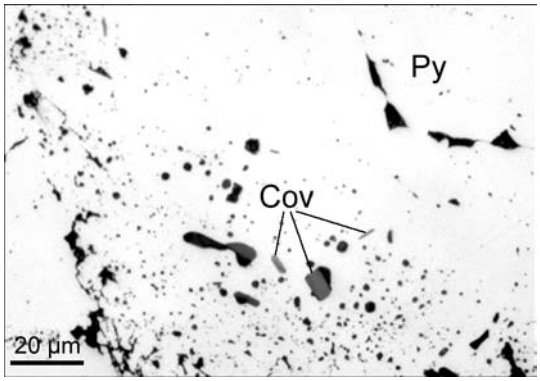


Figure 57 : Inclusions de covellite primaire dans la pyrite massive (E-58/97)

Enargite – Cu_3AsS_4

L'énargite a été observée à Elshitsa uniquement dans des échantillons provenant des parties supérieures des corps minéralisés à pyrite massive. Elle forme des plages irrégulières (Fig. 58a) et des cristaux automorphes (Fig. 58c) inclus dans la pyrite microcristalline et collomorphe. Dans ces échantillons l'énargite est associée à la covellite primaire (Fig. 57) et contient de rares inclusions de tennantite riche en Te et de sphalérite (Fig. 58b). Le polymorphe de l'énargite, la luzonite, avec des macles polysynthétiques très caractéristiques (Ramdohr, 1969, Picot et Johan, 1977) n'a jamais été observé à Elshitsa.

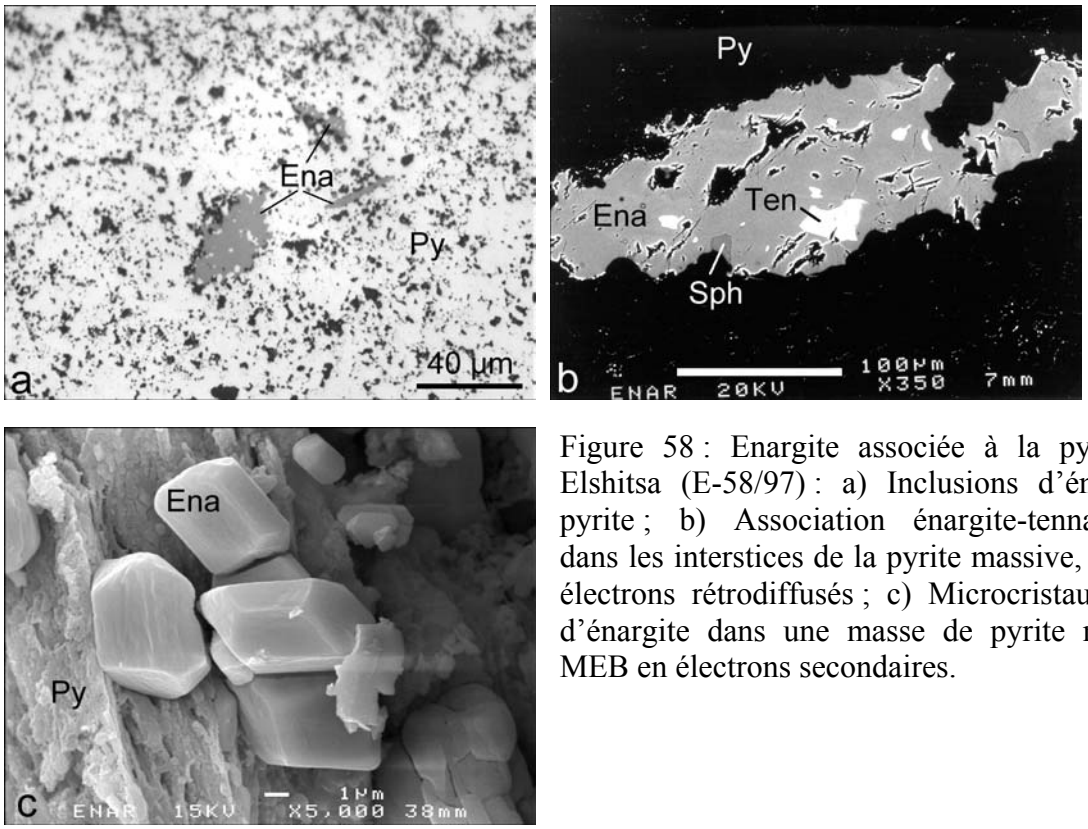


Figure 58 : Enargite associée à la pyrite massive à Elshitsa (E-58/97) : a) Inclusions d'énargite dans la pyrite ; b) Association énargite-tennantite-sphalérite dans les interstices de la pyrite massive, image MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Microcristaux automorphes d'énargite dans une masse de pyrite massive, image MEB en électrons secondaires.

La composition de l'énargite a été étudiée à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4. 11). Certaines compositions sont caractérisées par un léger excès de S corrélativement à un appauvrissement en Cu. Fe, Sb, Zn et Sn ont été détectés comme éléments-traces. Sb (0,55-2,86 % pds) se substitue à As dans la structure de l'énargite (Fig. 59a). Les teneurs en Sb varient dans l'intervalle 1,8 - 9,9 % mol. Cu_3SbS_4, avec une moyenne de 5,4 % mol. Fe, en teneurs de 0,12-1,54 % pds, est en substitution à Cu (Fig. 59b). Les teneurs en Sn (0,14-0,34 % pds) sont relativement constantes. Zn est en faible teneur – 0,05-0,11 % pds. L'hétérogénéité de l'énargite, observée au MEB, est provoquée essentiellement par la substitution As ↔ Sb.

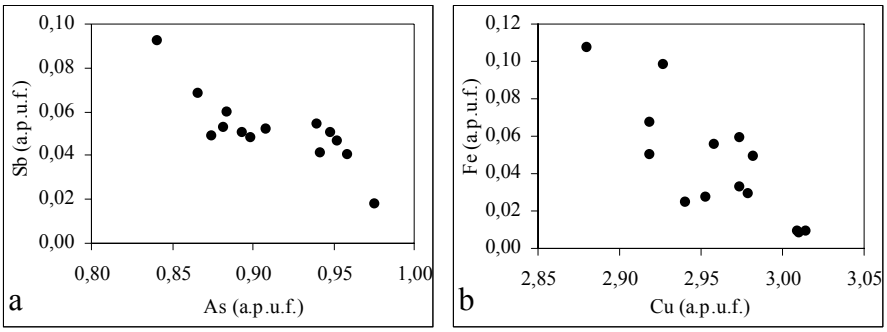


Figure 59 : Compositions des énargites d'Elshitsa en association avec la pyrite massive : a) Sb *vs.* As (a.p.u.f.) ; b) Fe *vs.* Cu (a.p.u.f.).

L'énargite est le polymorphe orthorhombique de Cu_3AsS_4 stable à haute température (> 280 °C ; Skinner, 1960). Sb peut remplacer As dans la structure de l'énargite jusqu'à 20 % mol. Cu_3SbS_4 (Springer, 1969), tandis qu'il existe une solution solide entre la luzonite (le dimorphe tétragonal de Cu_3AsS_4 de basse température) et la famatinite Cu_3SbS_4 (Gaines, 1957). Souvent la luzonite remplace l'énargite (Ramdohr, 1969) par une transformation structurale à l'état solide. Le processus inverse est en revanche peu probable, puisqu'on trouve l'énargite cristallisée normalement en cristaux automorphes ayant une symétrie orthorhombique apparente (Fig. 58c). Donc, dans le cas de la minéralisation étudiée, on peut estimer une température de formation de l'énargite > 280 °C, comme cela a été proposé par Posfai et Buseck (1998) pour les énargites avec de faibles teneurs en Sb.

L'association de l'énargite avec la pyrite collomorphe (+covellite ± tennantite), observée dans les niveaux les plus élevés du gisement d'Elshitsa, est typique des gisements épithermaux acides (« high sulphidation epithermal deposits » ; Heald et al., 1987 ; Marcoux, 1995 ; Jannas *et al.*, 1999). Dimitrov (1985) note aussi la présence d'alunite dans les zones d'altération, développées autour des corps minéralisés en pyrite massive dans les parties superficielles du gisement. L'énargite n'a pas été observée dans les niveaux plus profonds du gisement.

Sphalérite – ZnS

La sphalérite est un des sulfures les plus fréquents du gisement étudié. Elle apparaît au cours de tous les stades de minéralisation et dans toutes les paragenèses. On peut distinguer trois générations principales de sphalérite : 1) la sphalérite associée à la pyrite collomorphe, l'énargite et la covellite ; 2) la sphalérite associée à la chalcopyrite et à des minéraux du Bi ; 3) la sphalérite de l'association polymétallique (sphalérite-galène-tétraédrite-barite).

La première génération de sphalérite n'a été observée qu'en petites inclusions dans l'énargite (Fig. 58b). Elle est plutôt rare dans cette association dominée par la pyrite collomorphe. *La deuxième génération* de sphalérite est observée en agrégats xéno- à automorphes, en association avec la chalcopyrite, les minéraux de Bi, la galène riche en Bi, Ag et Se et le quartz (Fig. 60a). Elle

est contemporaine de la chalcopyrite, et probablement légèrement précoce par rapport à elle. On observe parfois dans cette sphalérite des microinclusions de chalcopyrite de type « chalcopyrite disease » (Barton et Bethke, 1987). Cette sphalérite participe au remplacement de la pyrite massive par les minéraux du stade à Cu. *La troisième génération* de sphalérite est le sulfure principal de l'association polymétallique (Fig. 48b). On la trouve soit sous forme de veines qui recoupent les minéraux des stades précédents (Fig. 33h), soit en minéralisation massive télescopée. Dans cette paragenèse, la sphalérite est associée à la galène, la tétraédrite, la chalcopyrite, l'or (Fig. 48d) et le quartz (Fig. 45f), parfois en présence de barytine (Fig. 45b) ou de calcite. L'observation en lumière transmise de cette génération de sphalérite a révélé une texture zonée, parfois avec des structures pseudocollomorphes (Fig. 60b). La couleur bleutée des zones centrales de ces agrégats est provoquée par la présence de nombreuses microinclusions de chalcopyrite (« chalcopyrite disease »).

Comme cela a été démontré précédemment, la chalcopyrite de cette paragenèse est tardive par rapport à la sphalérite, ce qui explique le développement de la « chalcopyrite disease » : cette texture est attribuée à la transformation par remplacement d'une sphalérite précoce due à la percolation d'un fluide enrichi en Cu (Barton et Bethke, 1987). Des travaux expérimentaux ont montré que dans la « chalcopyrite disease » résulte d'une ségrégation provoquée par diffusion à l'état solide des atomes de Cu dans le réseau de la sphalérite et de la cristallisation topotaxique de microcristaux de chalcopyrite dans la matrice de sphalérite (Bente et Doering, 1993). Des agrégats de microinclusions de chalcopyrite se forment dans une matrice de sphalérite qui s'appauvrit en Fe (Barton et Bethke, 1987). Ces transformations sont facilitées par le fait que les structures des deux minéraux sont très proches - la maille élémentaire de la chalcopyrite dérive de celle de la sphalérite en multipliant par deux le paramètre *a*.

Hormis ces structures pseudocollomorphes, la sphalérite peut être observée en cristaux automorphes présentant une zonation de croissance bien marquée en lumière transmise (Fig. 60c). Cette zonation n'est pas perceptible en lumière réfléchie (Fig. 60d). Dans le cas de cette figure, on a la formation au sein du cristal de sphalérite d'un métacristal automorphe de chalcopyrite, à partir duquel la « chalcopyrite disease » se propage vers les zones externes (Fig. 60c). Les couleurs rougeâtres de certaines zones de croissance sont provoquées par la présence de Fe en faibles teneurs (discussion qui suit). Ce sont, en général, les zones non affectées par la « chalcopyrite disease » qui ont préservé leur composition initiale riche en Fe.

Par analogie avec la pyrite collomorphe du premier stade de minéralisation, la chalcopyrite (Fig. 56b) et la sphalérite (Fig. 60b) collomorphes formées pendant le stade polymétallique indiquent une précipitation à partir d'un fluide sursaturé (Barton, 1991).

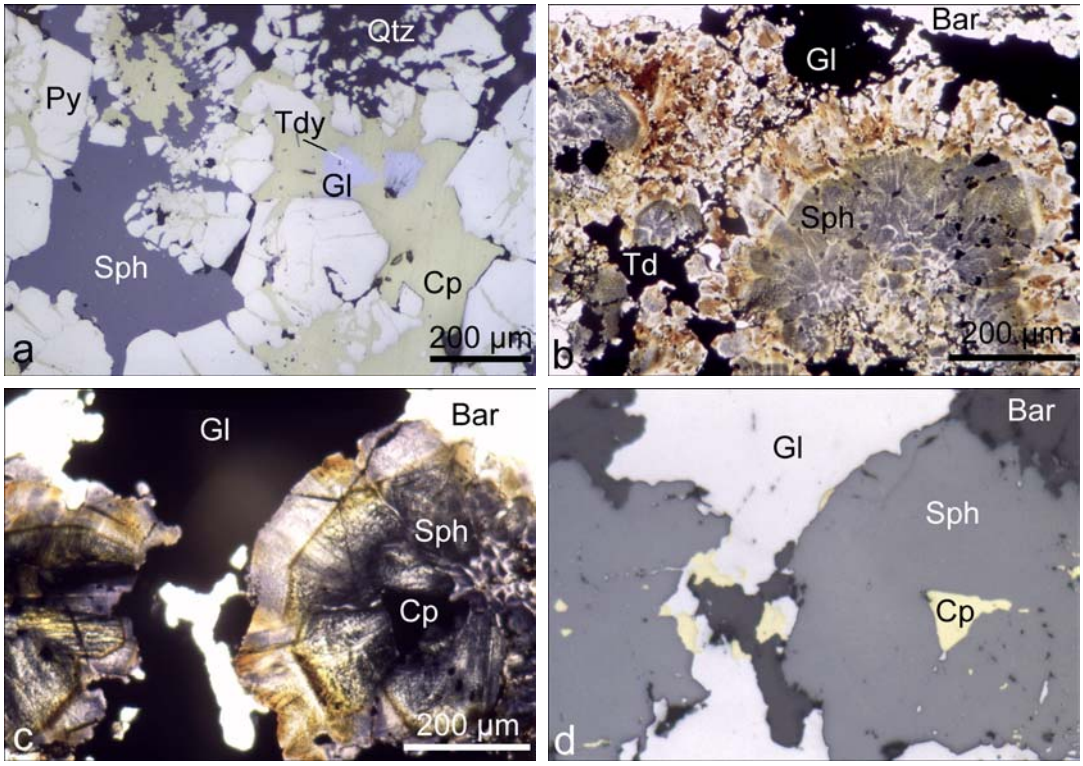


Figure 60 : Associations minérales de la sphalérite d'Elshitsa : a) Sphalérite remplaçant la pyrite massive en association avec la chalcopyrite massive et la galène à inclusions de tétradymite (E-35/98), lumière réfléchie ; b) Zonation de la sphalérite pseudocollomorphe du stade polymétallique (E-1/94), lumière transmise polarisée ; c) Zonation de la sphalérite du stade polymétallique : primaire (zonation de croissance) et secondaire (due au développement de la « chalcopyrite disease »), (E-1/94), lumière transmise polarisée ; d) Même zone que c mais en lumière réfléchie.

La composition des trois générations de sphalérite observées à Elshitsa a été étudiée à la microsonde électronique. Les résultats sont présentés en Annexe 4 (Tab. 4. 12). La première génération de sphalérite est la seule qui contienne des teneurs en In au-dessus de la limite de détermination (entre 400 et 900 ppm). L'incorporation de l'indium dans la structure de la sphalérite a été étudiée par Johan (1988) qui propose le mécanisme suivant : $In^{3+} + Cu^{+} \leftrightarrow 2\ Zn^{2+}$. Cette génération est aussi marquée par les teneurs les plus élevées en Cu (1,96-2,34 % pds ; Fig. 61b). Les teneurs en Fe et en Cd ne diffèrent pas beaucoup de celles des autres générations (Fig. 61a, c). Les trois éléments Fe, Cd et Cu remplacent isomorphiquement le Zn suivant : $M^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$. La deuxième génération a des concentrations en Cu et en Fe intermédiaires entre celles de première et de troisième génération. Finalement, la sphalérite du stade polymétallique a les teneurs en Fe et Cu les plus basses (Fig. 61a, b). On a rencontré des problèmes analytiques avec un des échantillons analysés de cette génération (E-1/94). Presque tous les points analytiques sur cet échantillon montrent un déficit d'environ 2 % pds sur la somme totale (Annexe 4 – Tab. 4.12, analyses n° 21-33). Ce manque est lié probablement à un élément en substitution de Zn, puisque le soufre ne montre pas une déviation importante de la valeur théorique. On n'a pas pu déterminer la nature de

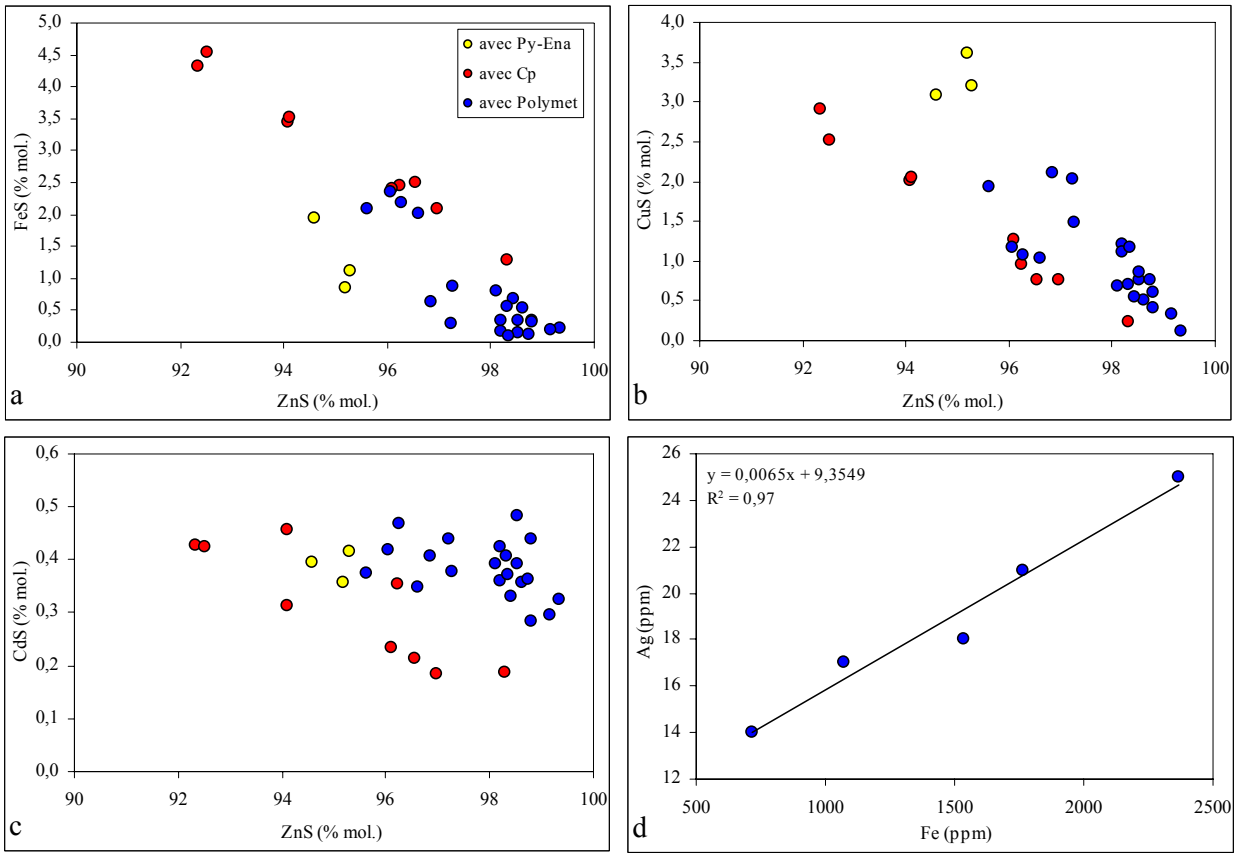


Figure 61 : Compositions de la sphalérite d'Elshitsa, projetées sur les diagrammes : a) FeS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; b) CuS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; c) CdS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; d) Ag *vs.* Fe (ppm), analyses par absorption atomique.

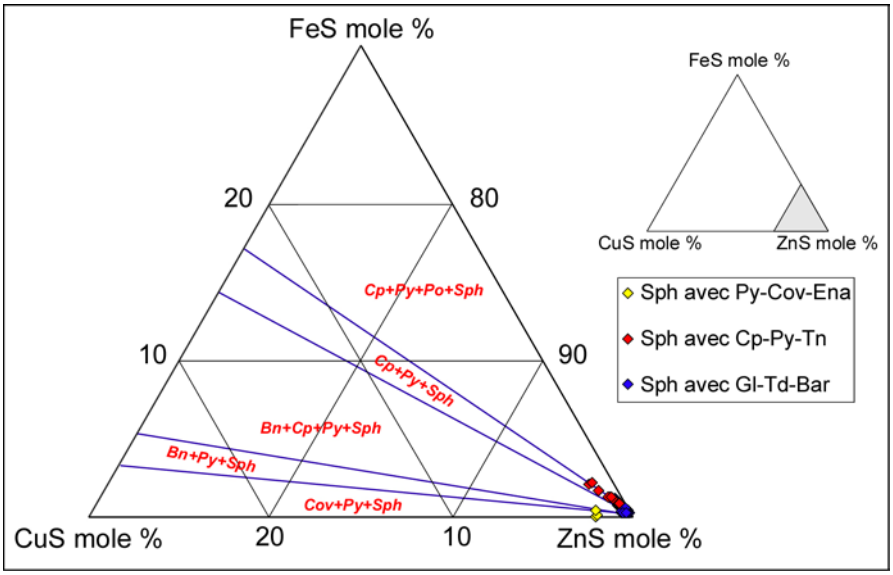


Figure 62 : Compositions de la sphalérite d'Elshitsa reportées sur le diagramme CuS-ZnS-FeS (mole %) avec les paragenèses stables de la sphalérite (d'après Kojima et Sugaki, 1985).

l'élément en question malgré les spectres WDS effectués avec un long temps de comptage.

Une série de cinq analyses par absorption atomique a été effectuée sur la sphalérite du stade polymétallique (Tab. 3). Les teneurs en Fe et Cd correspondent aux valeurs déterminées par l'analyse à la microsonde. Le manganèse est en concentration de 55-720 ppm, des teneurs largement au-dessous ou proches de la limite de détection de cet élément à la microsonde électronique. Des teneurs en Ag entre 17 et 25 ppm montrent une corrélation parfaite avec Fe (Fig. 61d). Il est possible que l'argent se trouve associé aux microinclusions de chalcopyrite (« chalcopyrite disease »), mais cette hypothèse ne peut pas être testée à cause du manque de données sur les teneurs en Cu des échantillons analysés.

Echantillon	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Cd (ppm)	Ag (ppm)
E-93-K1a	407	1070	2118	17
E-A8	234	1538	2406	18
E-D2	55	2365	3373	25
E-G7	595	718	2304	14
E-G9	720	1766	2013	21

Tableau 3 : Analyses de la sphalérite du stade polymétallique par absorption atomique.

Les compositions des trois générations de sphalérite d'Elshitsa, reportées sur le diagramme CuS-ZnS-FeS (% mol.) de Kojima et Sugaki (1985), tombent dans les champs de stabilité théorique des assemblages à sphalérite. La première génération tombe dans le champ de l'association Cov+Py+Sph, les analyses de la deuxième génération sont légèrement étirées dans le champ de la paragenèse Cp+Py+Sph, tandis que les analyses de la troisième génération sont regroupées autour du pôle pur ZnS.

Les teneurs en FeS (% mol.) de la sphalérite peuvent être utilisées pour déterminer l'intervalle de fugacité du soufre pour la formation de la minéralisation à Elshitsa, d'après le modèle de Czamanske (1974). Les moyennes de FeS (% mol.) pour les trois générations de sphalérite sont : 1,30 (1ère génération), 2,95 (2ème génération) et 0,73 (3ème génération). On détermine une fugacité du soufre comprise dans l'intervalle $-11 < \log f_{S2} < -10$ (Czamanske, 1974), en admettant une température de formation pour le stade à pyrite massive de l'ordre de 280-300 °C, une température < 240 °C pour le stade à Cu, et probablement une température inférieure pour le stade polymétallique, en tenant compte de la légère fluctuation de FeS et sur la base des critères minéralogiques discutés.

Galène – PbS

La galène apparaît en grains isolés en inclusions dans la chalcopyrite de l'association à Cu. Dans cette association elle est toujours accompagnée de minéraux de Bi : bismuth natif, tétradymite

et aïkinite (Figs. 46a, 60a). Elle n'est pas un minéral principal de cette association, mais elle est toujours présente en faible quantité. Une deuxième génération de galène est observée dans la paragenèse polymétallique, en association avec la sphalérite, la chalcopyrite, la tétraédrite, l'or et la barytine (Figs. 48b, 48d, 60d). Les plus grandes concentrations en galène ont été rencontrées dans la minéralisation polymétallique massive.

La composition chimique de la galène a été étudiée à la microsonde électronique. Les résultats analytiques sont présentés en annexe 4 (Tab. 4. 13). Les deux générations de galène sont très bien différenciées par leurs teneurs en éléments-traces. La galène du stade polymétallique est pratiquement dépourvue d'éléments traces (cf. Annexe 4 – Tab. 4. 13 ; Fig. 63), tandis que la première génération de galène en association avec la chalcopyrite est riche en Se (jusqu'à 5,71 % pds), Bi (jusqu'à 2,62 % pds) et Ag (jusqu'à 0,98 % pds). Dans quelques analyses, des teneurs en Te allant jusqu'à 0,37 % pds ont été détectées. Des concentrations en Fe (jusqu'à 2,08 % pds) et en Cu (jusqu'à 2,83 % pds) ont été dosées.

Différentes substitutions sont connues dans la galène naturelle (Moëlo, 1983). Le soufre peut être remplacé par du tellure ou par du sélénium (Ramdohr, 1969). La corrélation négative Se *vs.* S observée (Fig. 63a) indique l'incorporation du Se jusqu'à 8,51 % at à la place du soufre dans la galène du stade à Cu. La corrélation positive Ag *vs.* Bi (Fig. 63b) est en faveur d'une substitution hétérovalente :

$$2\ Pb^{2+} \leftrightarrow\ 1\ Ag^{+}\ +\ 1\ Bi^{3+}$$

La concentration en Bi excède légèrement celle en Ag (Ag : Bi < 1), ce qui traduit un remplacement possible du plomb par Bi seul (Craig, 1967).

La corrélation positive Cu *vs.* Fe (Fig. 63c), avec un rapport Fe : Cu proche de 1 est due très certainement à une contamination des analyses par la matrice de chalcopyrite, étant donné que la galène de l'association à Cu est toujours observée en inclusions de taille variable dans la chalcopyrite.

Minéraux de la série Tennantite – Tétraédrite $(Cu,Ag)_{10}(Zn,Fe,Cu)_2(As,Sb,Te,Bi)_4S_{13}$

Les minéraux de la série tennantite-tétraédrite (Tn-Td_{ss}) se sont formés lors de différents épisodes minéralisateurs, et présentent de ce fait des caractéristiques morphologiques et des compositions chimiques très variées. *Une première génération* est associée à l'énargite en inclusions dans la pyrite massive (Fig. 58b). La taille de ces inclusions varie entre 10 et 50 µm. On les observe uniquement dans les parties centrales des agrégats d'énargite en association avec de la sphalérite. Il n'existe pas de critère de remplacement entre la tennantite et l'énargite, ce qui indique une coprécipitation. *Une deuxième génération* se forme en association avec la chalcopyrite et les minéraux associés du stade à Cu (Figs. 64 et 65a).

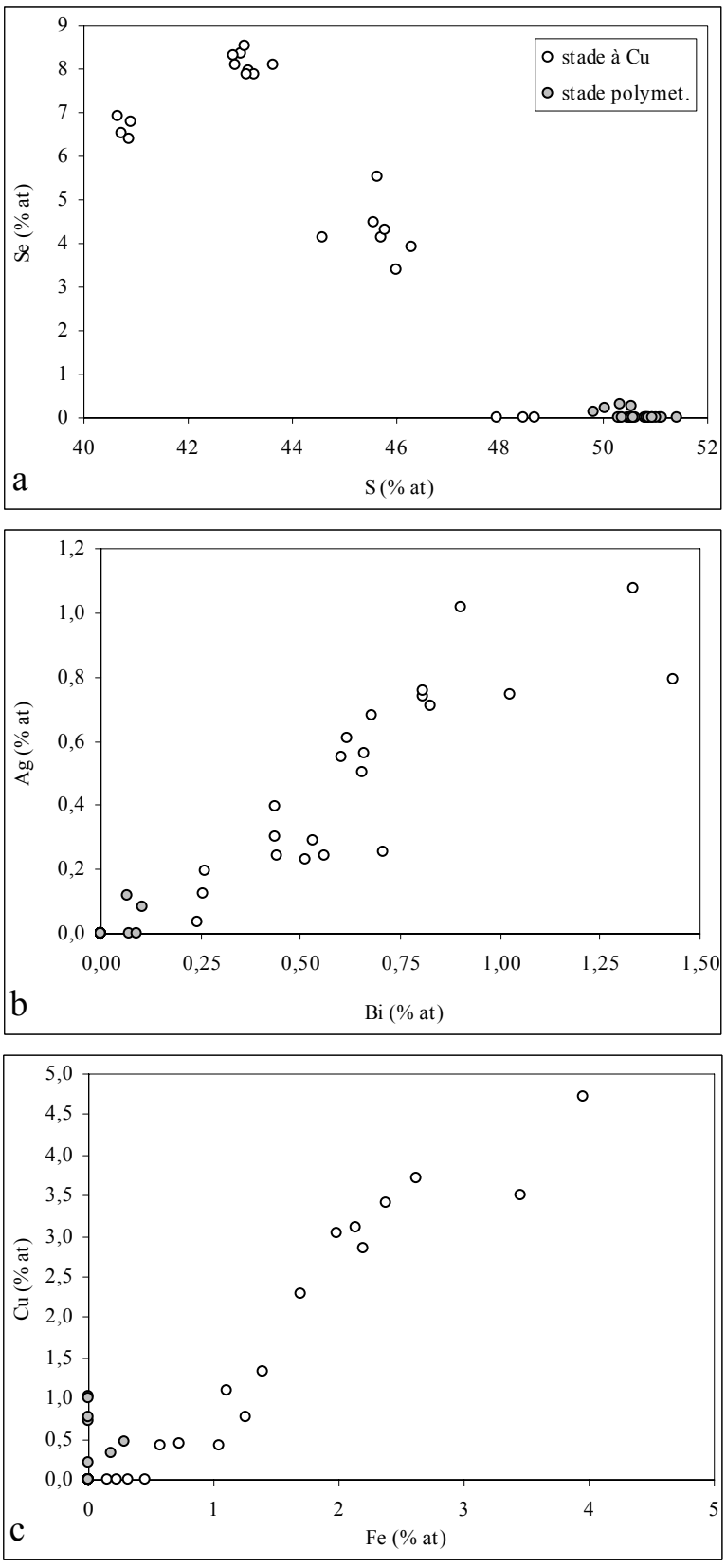


Figure 63 : Compositions de la galène d'Elshitsa : a) Se *vs.* S (% at) ; b) Ag *vs.* Bi (% at) ; c) Cu *vs.* Fe (% at).

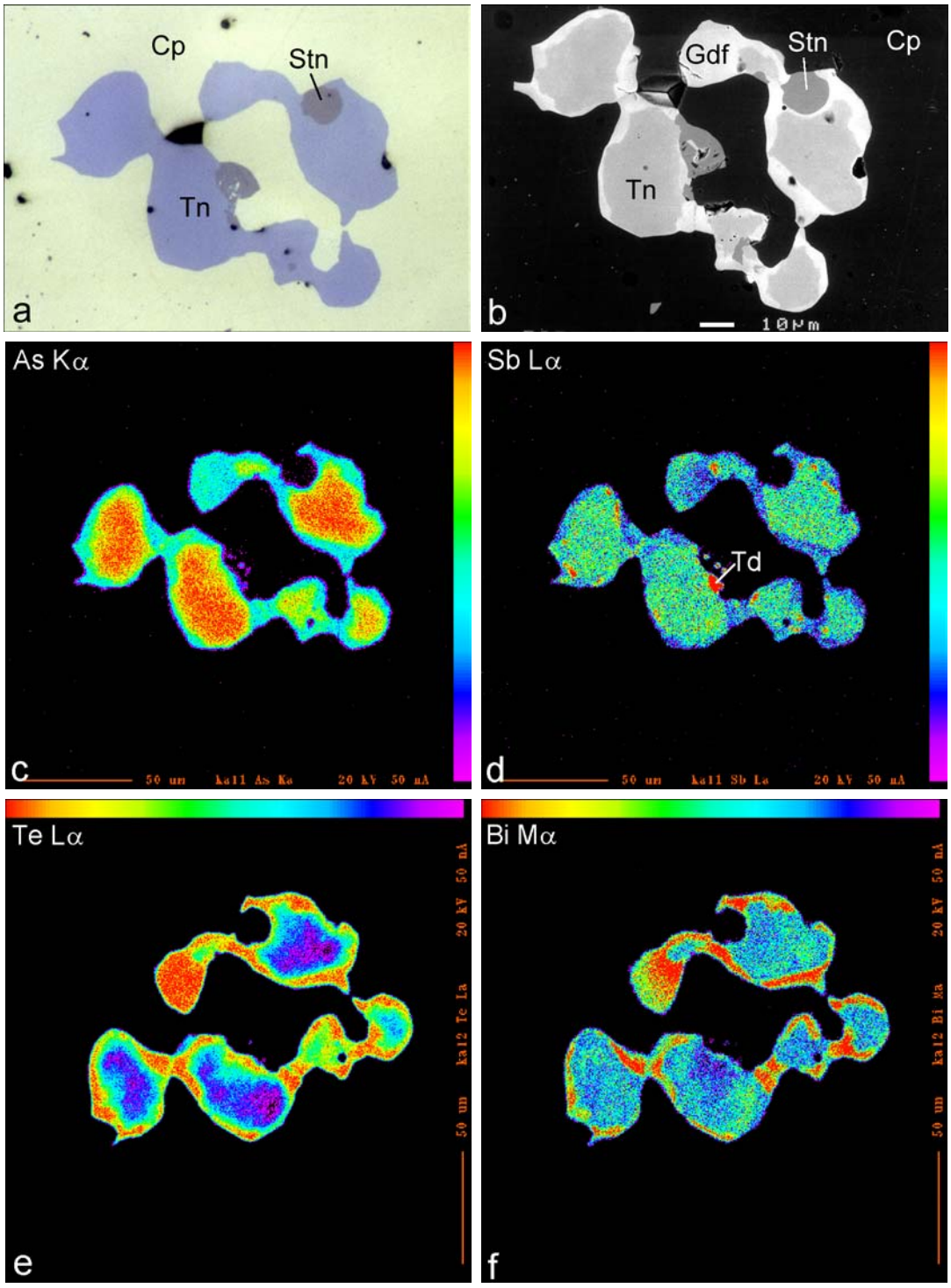


Figure 65 : Association chalcopyrite – stannoïdite – tennantite – goldfieldite - tétraédrite du stade à Cu à Elshitsa (E-364-III) : a) Image en lumière réfléchie au microscope optique ; b) Image MEB en électrons rétrodiffusés ; c), d), e) et f) Cartographies X de la distribution de As, Sb, Te et Bi, respectivement (20 kV, 50 nA).

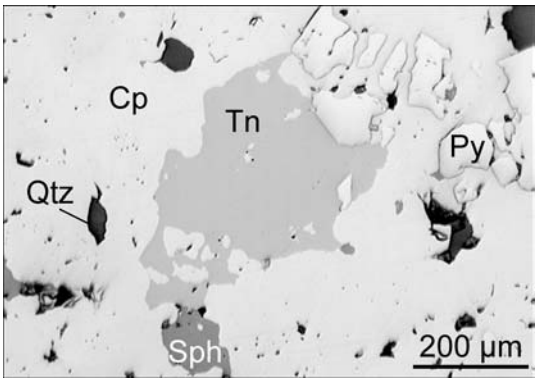


Figure 64 : Tennantite en paragenèse avec de la chalcopyrite et de la sphalérite du stade à Cu (E-93-K12), image en lumière réfléchie au microscope optique.

Dans cette association, la Tn-Td$_{ss}$ forme des plages atteignant jusqu'à quelques centaines de microns de diamètre. Les observations au MEB ont montré que cette génération est généralement assez homogène mais, dans deux échantillons où la Tn-Td$_{ss}$ est associée à la stannoïdite, on a observée des structures zonées (Fig. 65b). *Une troisième génération* de Tn-Td$_{ss}$ apparaît en association avec de la bornite (Fig. 48a, c). Cette génération forme des cristaux automorphes, homogènes au MEB, d'une taille de 100-150 µm, irrégulièrement répartis dans la matrice de bornite. *Une quatrième génération* (la plus abondante) est liée au stade polymétallique (Fig. 48b). On la rencontre sous forme de cristaux xénomorphes à automorphes dans les interstices de la sphalérite et du quartz, ou en inclusions dans la galène. Dans cette paragenèse la Tn-Td$_{ss}$ précipite un peu après la sphalérite et en même temps que la chalcopyrite et la galène. Elle est souvent associée à l'or. Cette génération possède une remarquable zonation, révélée par les observations au MEB (Fig. 66). Sur la Figure 66a on observe deux zones essentielles dans un agrégats de Tn-Td$_{ss}$: une zone périphérique qui tapisse le paroi du filon (plus sombre sur la figure) et une zone centrale (plus claire). La zone périphérique est elle-même hétérogène, et possède une zonation oscillatoire (Fig. 66b). Les deux zones principales sont recoupées par un réseau de veinules très fines de composition intermédiaire (Fig. 66a, b).

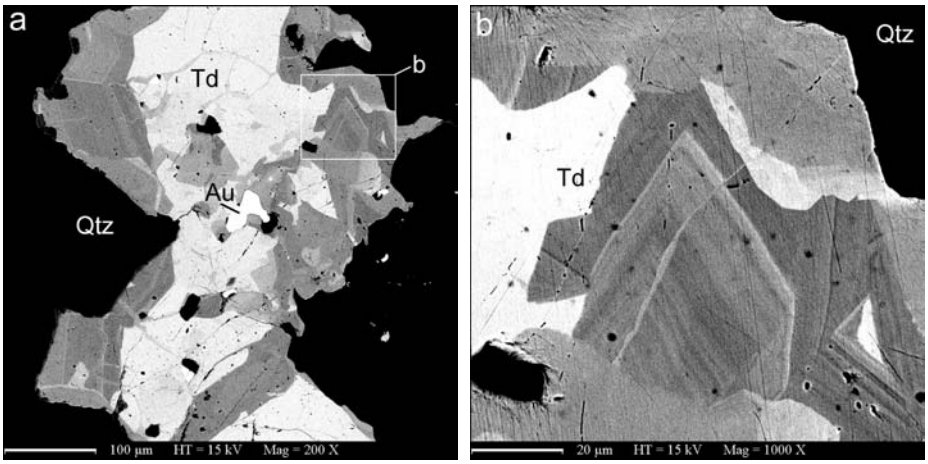


Figure 66 : a) Zonation de croissance de la tétraédrite du stade polymétallique à Elshitsa, associée à l'or et au quartz (E-92-L), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Détail de a).

La série tennantite-tétraédrite peut être présentée par la formule générale $\boldsymbol{M^{+}_{10}M^{2+}_{2}X^{3+}_{4}S_{13}}$, où M^{+} = Cu, Ag ; M^{2+} = Fe, Zn, Mn, Cd, Hg ; X = As, Sb, Bi, Te^{4+}. D'après Mozgova et Tsepin (1983), cinq pôles existent dans la série : Tétraédrite – $M_{12}(Sb_{\geq 3}\ldots)_4S_{13}$; Tennantite – $M_{12}(As_{\geq 3}\ldots)_4S_{13}$; Goldfieldite – $M_{10}(Te_{\geq 3}\ldots)_4S_{13}$; Annivite – $M_{12}(Bi_{\geq 3}\ldots)_4S_{13}$ et Freibergite – $M_2(Ag_{\geq 4}\ldots)_{10}Sb_4S_{13}$, dont la détermination des deux derniers en tant qu'espèces minérales reste encore discutable. La composition des Tn-Td_{ss} naturelles peut varier beaucoup. Les substitutions entre les semi-métaux sont les plus fréquentes. La solution solide complète $As^{3+} \leftrightarrow Sb^{3+}$ est connue (Charlat et Lévy, 1974). L'incorporation de Te^{4+} à la place des semi-métaux trivalents s'effectue suivant la substitution : $Te^{4+} + \square \leftrightarrow Sb^{3+} + Cu^{+}$. Ceci provoque l'incorporation uniquement de Cu^{+} en site M^{+} avec la création de deux sites vacants pour le pôle pur goldfieldite (Pattrick *et al.*, 1993 ; Trudu et Knittel, 1998). La nomenclature des phases de la série Tn-Td_{ss} est très difficile à cause des multiples substitutions. Mozgova et Tsepin (1983) ont proposé une classification qui est assez alourdie par de nombreux préfixes indiquant les différents types de substitution dans les sites M^{+}, M^{2+} et X. Pour cette étude, on va se référer plutôt à la classification proposée par Trudu et Knittel (1998), qui est basée sur les règles de nomenclature des solutions solides en minéralogie résumées par Nickel (1992). Pour cette classification, les formules structurales sont calculées sur la base de $\Sigma_{(As+Sb+Bi+Te)} = 4$.

La composition chimique des minéraux de la Tn-Td_{ss} a été déterminée par une série d'analyses à la microsonde électronique. Les résultats sont présentés en annexe 4 (Tab. 4. 14). *La première génération* de Tn-Td_{ss}, associée à l'énargite, est enrichie en Te (12,39-12,71 % pds) et Bi (1,71-2,48 % pds). Projetées sur le diagramme Sb-As-Te, les compositions tombent dans le champs de la tennantite tellurifère (Fig. 67a). Cette génération est assez homogène en composition. *La deuxième génération* de Tn-Td_{ss} possède une composition beaucoup plus variable. Dans les échantillons où la Tn-Td_{ss} est associée à la chalcopyrite et à la stannoïdite (Fig. 65), on peut observer trois compositions contrastées. Les cartographies X de la plage hétérogène présentées sur la Figure 65b révèlent une partie centrale enrichie en As (Fig. 65c) et une zone périphérique enrichie en Te (Fig. 65e) et Bi (Fig. 65f). La cartographie X de la distribution de Sb a montré que la partie centrale est relativement un peu plus riche en Sb que la zone externe. Quelques grains de composition très riche en Sb se forment à la limite entre les deux zones (Fig. 65d). Les analyses à la microsonde électronique de ces trois phases (Annexe 4 – Tab. 4.14, analyses n° 7-21) indiquent que la partie centrale a une composition de tennantite tellurifère et la zone externe une composition de goldfieldite arsénifère. Les petits grains isolés au contact des deux zones sont de la tétraédrite tellurifère (Fig. 67b). La tennantite est enrichie en Te (6,84-9,65 % pds), Bi (3,29-4,79 % pds) et Se (0,05-0,10 % pds). La goldfieldite est enrichie en Bi (7,07-9,64 % pds) et Se (0,07-0,18 % pds) par rapport à la tennantite. La tétraédrite contient des teneurs en Bi et Se intermédiaires.

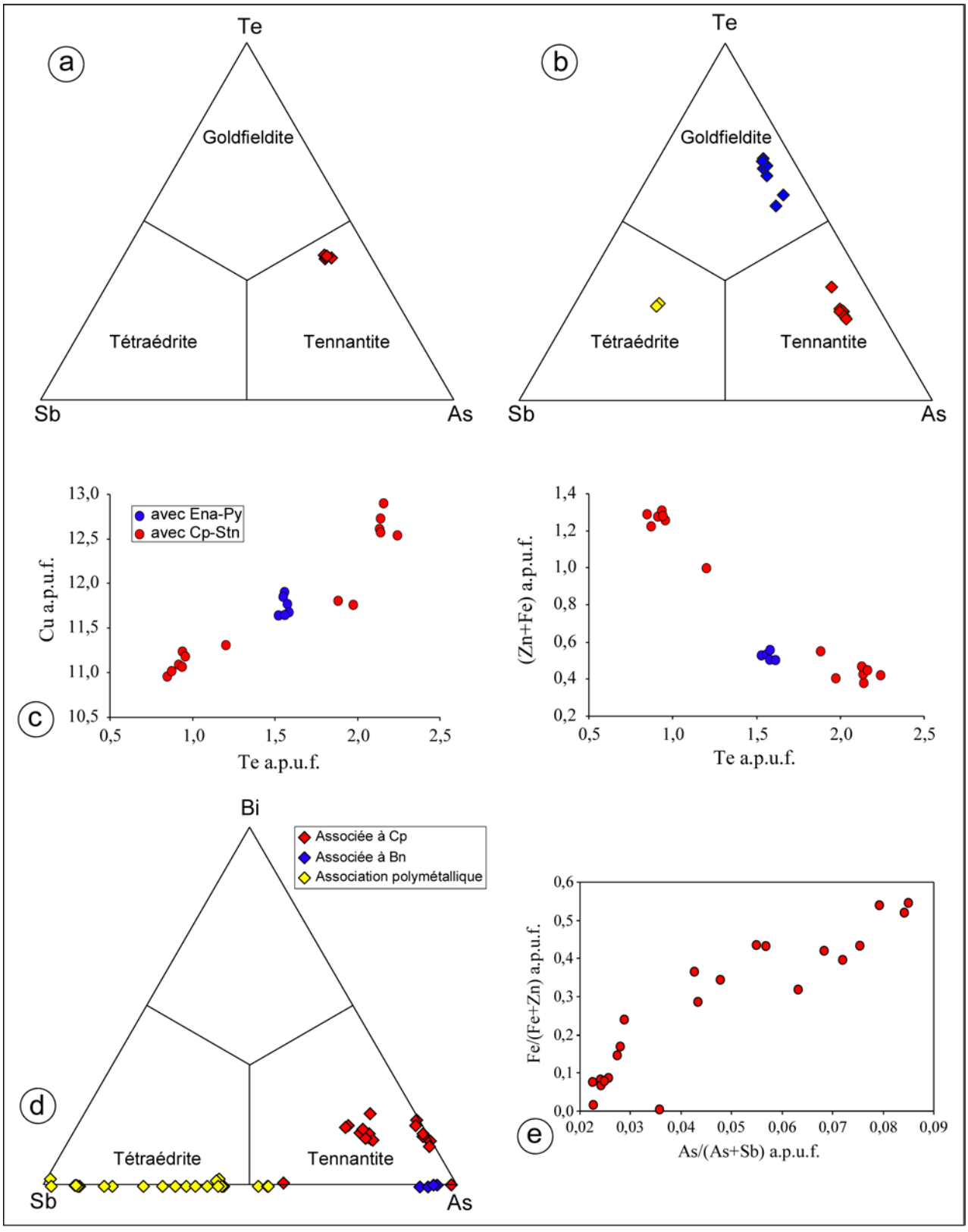


Figure 67 : Compositions des minéraux de la série tennantite-tétraédrite d'Elshitsa : a) Association Ena-Py ; b) Composition des phases de la série Tn-Td$_{ss}$ de la Figure 65 ; c) Compositions des phases enrichies en Te, projetées sur les diagrammes Cu *vs.* Te et (Fe+Zn) *vs.* Te (a.p.u.f.) ; d) Compositions des phases associées à la chalcopyrite, à la bornite et à la minéralisation polymétallique, projetées sur le diagramme ternaire Sb-As-Bi ; e) Corrélation positive entre les semi-métaux et les métaux divalents des tennantite-tétraédrites du stade polymétallique.

Les concentrations en métaux bivalents diminuent et celles de Cu^{+} augmentent parallèlement à l'augmentation de Te^{4+} (Fig. 67c). Cette tendance correspond parfaitement au mécanisme de substitution proposé par Pattrick *et al.* (1993). Kovalenker *et al*. (1987) ont rapporté déjà la présence de goldfieldite à Elshitsa en association avec la chalcopyrite et le tellure natif. Ils ont noté que la goldfieldite est remplacée par la tennantite, avec formation corrélative de tellure natif et de pyrite souvent associés à l'altaïte. Dans les échantillons étudiés, on observe plutôt le processus inverse, c'est-à-dire le remplacement de la tennantite par la goldfieldite (Fig. 65b). Puisque l'affinité géochimique entre Sb et Te est moins forte qu'entre As et Te, l'antimoine de la tennantite précipite sous forme de grains isolés de tétraédrite lors de ce remplacement (Fig. 65d). Il faut noter que d'autres minéraux de Te – la tétradymite et la buckhornite - participent à l'association de la goldfieldite étudiée. Dans d'autres échantillons où la Tn-Td_{ss} est associée à la chalcopyrite, les compositions se projettent dans le champ de la tennantite pure (Fig. 67d). Pour toutes les compositions de Tn-Td_{ss} de ce stade, il faut noter l'omniprésence de Bi (en concentrations variables), associé à Te dans la plupart des cas.

La troisième génération de Tn-Td_{ss}, associée à la bornite, est caractérisée par une composition homogène proche du pôle tennantite (Fig. 67d). *La quatrième génération*, associée au stade polymétallique, a des compositions qui se projettent sur le joint tennantite- tétraédrite (Fig. 67d), mais qui restent concentrées pour la majorité d'entre elles dans le champ de la tétraédrite (< 50 % mol. tennantite). Pour cette génération, il faut noter la présence de Ag en concentrations 0,37-0,91 % pds. En ce qui concerne les métaux divalents, Zn est l'élément dominant (Zn >> Fe). Il existe une bonne corrélation entre les métaux divalents et les semi-métaux (Fig. 67e). Les cartographies X effectuées sur la « micro-veine » zonée de la Figure 66 ont révélé que la partie externe est enrichie en As (correspondant à une tétraédrite arsénifère ; Fig. 68a), tandis que la composition de la partie centrale, qui s'est formée en dernier (croissance centripète), tend plus vers le pôle tétraédrite (enrichie en Sb ; Fig. 68b). La partie externe est légèrement enrichie en Fe (Fig. 68c) et Zn montre une concentration constante dans les deux zones (Fig. 68d). Bien que Cu soit un élément majeur et qu'il sature lors de l'enregistrement, on note un faible enrichissement en Cu dans la zone externe (Fig. 68e). Finalement, Ag qui a une affinité avec Sb dans les Tn-Td_{ss} (Charlat et Lévy, 1974 ; O'Leary et Sack, 1987), se trouve enrichi dans la partie centrale (Fig. 68f).

Une particularité des minéraux de la série Tn-Td_{ss} d'Elshitsa est la présence de Cu en excès (Cu* d'après Charlat et Lévy, 1974) pour les générations associées à la bornite et au stade polymétallique. Pour étudier ce phénomène, les formules structurales ont été recalculées sur la base de $\Sigma_{Met} = 12$ (Annexe 4 – Tab. 4. 14a), comme cela est recommandé par Charlat et Lévy (1974). Le Cu en excès (Cu*) est calculé par soustraction de 10 (Cu+Ag) pour $\Sigma_{Met} = 12$. Ce terme représente

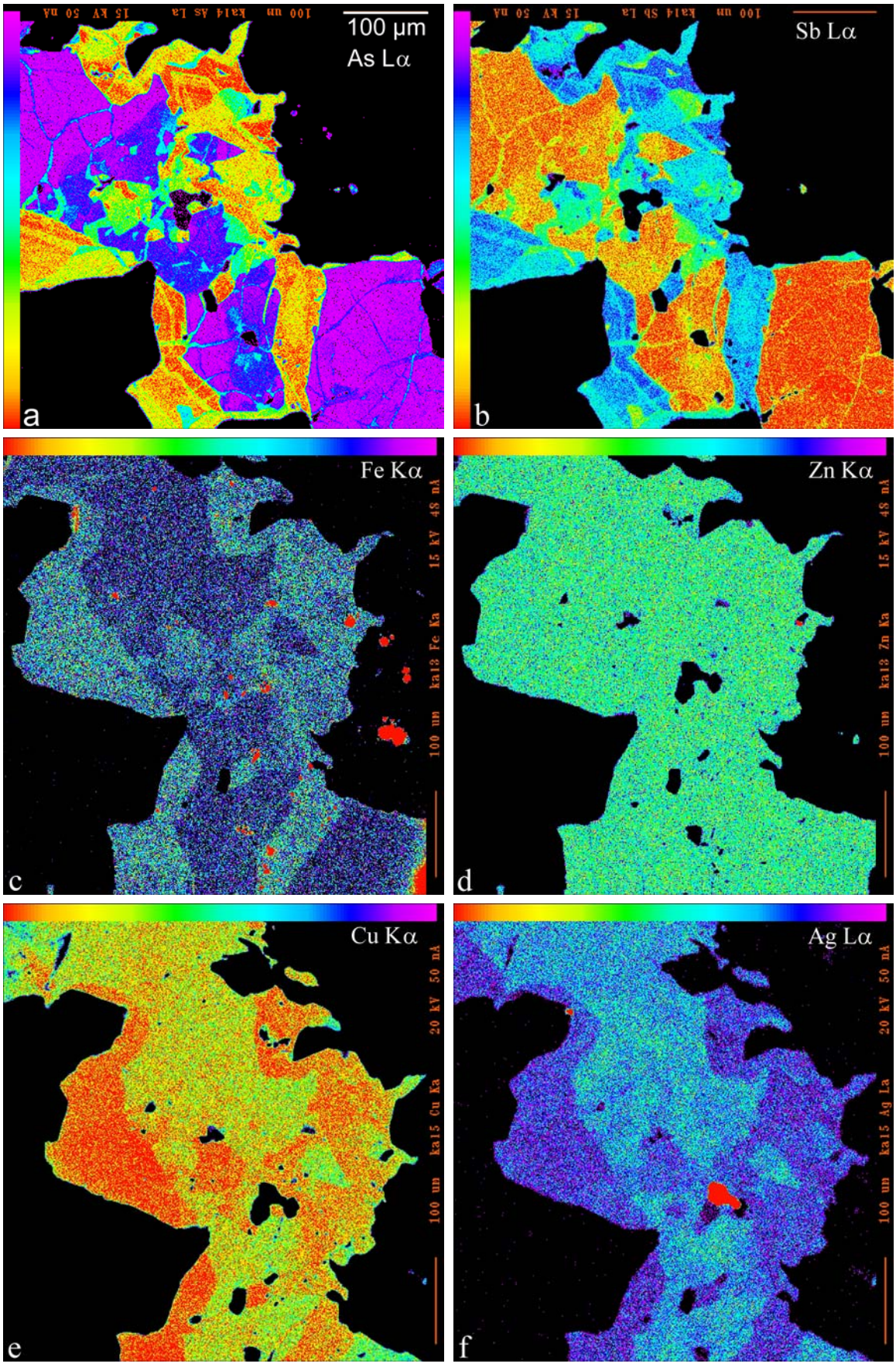


Figure 68 : Cartographies X du filon zoné de tétraédrite de la Figure 66a (20 kV, 50 nA): a) As ; b) Sb ; c) Fe ; d) Zn ; e) Cu ; f) Ag.

le cuivre en substitution des métaux divalents (Marcoux *et al.*, 1994). Les résultats sont présentés sur la Figure 69. Pour compenser la charge Cu^{+} en site M^{2+}, le Fe est incorporé dans la structure sous forme Fe^{3+} (Charnock et al., 1989 ; Makovicky *et al*., 1990). Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} calculé dans la Tn-Td_{ss} de l'ordre de 0,01 à 2,46 traduit des conditions plus oxydantes lors de la formation de la minéralisation à bornite et du stade polymétallique.

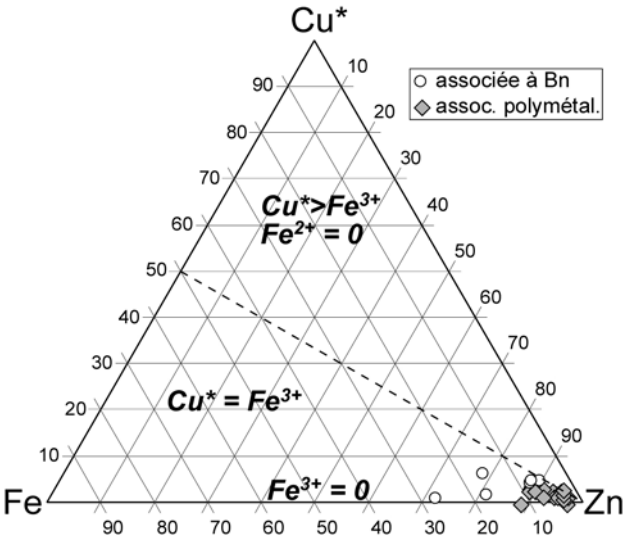


Figure 69 : Projection sur le diagramme Cu*-Fe-Zn (% at) de Charlat et Lévy (1974) des compositions excédentaires en Cu des Tn-Td_{ss} associées à la bornite et de la paragenèse polymétallique. Cu* = Cu en excès après soustraction de 10 atomes de (Cu+Ag) pour $\Sigma_{Met} = 12$.

Les nouveaux résultats sur la composition des minéraux de la série tennantite-tétraédrite à Elshitsa indiquent une formation des tennantites « normales » et de la goldfieldite pendant les premiers stades de la minéralisation (stades à Fe (±As) – Cu (±As, Bi)), puis de tétraédrite en fin de séquence paragénétique (le stade polymétallique). Ceci correspond bien au schéma général de l'évolution chimique des fluides minéralisateurs liés génétiquement à une intrusion granitoïde (Marcoux *et al*., 1994). L'oxydation relative des fluides minéralisateurs au cours du temps (apparition de Fe^{3+} dans la structure des Tn-Td_{ss} des derniers stades) est bien corrélée avec la diminution de l'activité en soufre établie par le changement de X_{Fe} dans la sphalérite.

Aïkinite – $CuPbBiS_3$

L'aïkinite à Elshitsa a été établie pour la première fois par Kouzmanov (1995). Elle est associée uniquement au stade à Cu. On la trouve soit en agrégats xénomorphes remplaçant la pyrite arsénifère et associée à la chalcopyrite (Fig. 70a), soit en inclusions dans la galène riche en Bi, Se et Ag de ce stade (Fig. 70b).

L'aïkinite fait partie de la série aïkinite (A) – bismuthinite (B), dont la formule générale s'écrit $Cu_xPb_yBi_{8-½(x+y)}S_{12}$, où x ≈ (dans le cas idéal =) y et $0 \leq ½(x+y) \leq 4$ (Makovicky et Makovicky, 1978). La série représente des dérivés de la bismuthinite, obtenus par une combinaison entre le remplacement de Bi et l'occupation des positions tétraédriques vacantes par Cu :

$$Cu^{+} + Pb^{2+} \leftrightarrow \square + Bi^{3+}.$$

Cette série se subdivise en deux sous-séries à ½(x+y) = 2, composition qui correspond à la krupkaïte (K): K-A et B-K. On connaît trois types de rubans structuraux qui correspondent aux pôles A, B et K (Mumme *et al*., 1976). La proportion de rubans krupkaïte, n_k, peut s'exprimer (en %) : 100 - $|25(x+y)-100|$. L'autre type de ruban, (100-n_k) %, dépend de la position de la phase dans la série aïkinite – bismuthinite, qui s'exprime par n_a (12,5(x+y), en %) et qui va de 0 (B) à 100 (A). Il existe ainsi une solution solide entre les deux pôles (Harris et Chen, 1976 ; Mozgova *et al*., 1990).

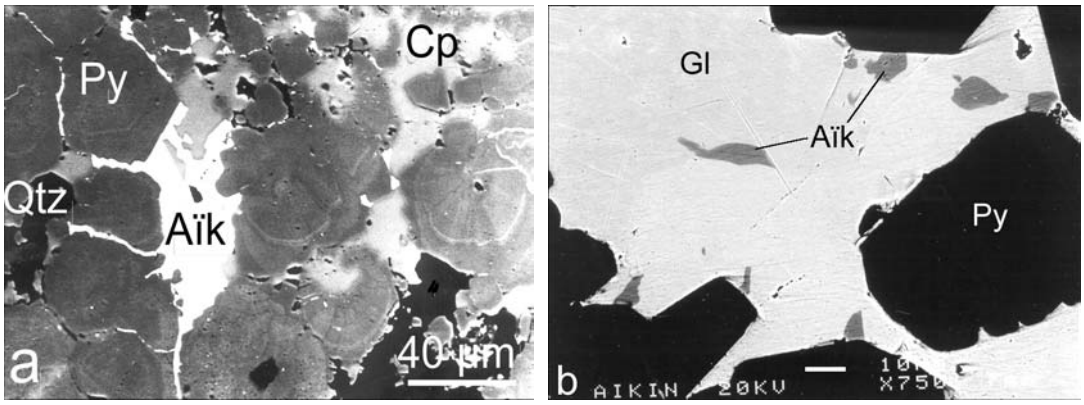


Figure 70 : Associations de l'aïkinite du stade à Cu à Elshitsa : a) En remplacement de la pyrite arsénifère (E-3-II) ; b) En inclusions dans la galène (E-93-K12), images MEB en électron rétrodiffusés.

La composition de l'aïkinite d'Elshitsa a été étudiée à la microsonde électronique. Les résultats des analyses sont présentés en annexe 4 (Tab. 4. 15). Projetées sur le diagramme Cu_2S-Pb_2S_2-Bi_2S_3, les analyses tombent dans le champ de l'aïkinite pure (Fig. 71). Les aïkinites analysées contiennent du fer et du sélénium comme éléments-traces. L'antimoine n'a pas été détecté lors des analyses. La corrélation positive entre Fe et Pb suppose une substitution de type $Fe^{2+} \leftrightarrow Pb^{2+}$. Il n'y a pas de corrélation bien définie entre la teneur en Fe et les deux types d'association de l'aïkinite, car les deux types d'aïkinites contiennent du fer en teneur variable. Par contre, les teneurs en Se sont plus élevées pour l'aïkinite associée à la chalcopyrite que pour celle associée à la galène (Fig. 72). La corrélation Se-S n'est pas bien définie (Fig. 72) bien que Se remplace S dans la structure de l'aïkinite.

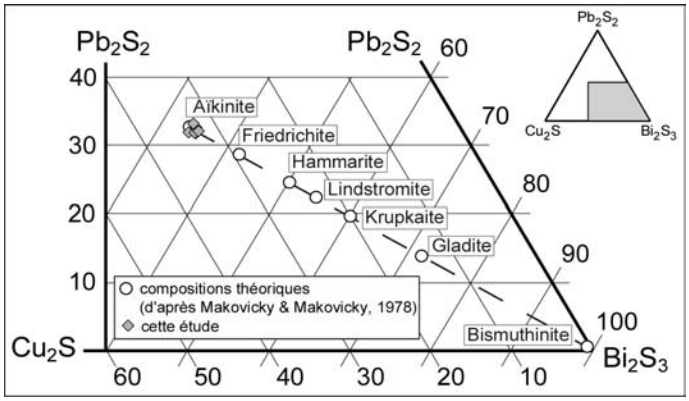


Figure 71 : Projection des compositions de l'aïkinite d'Elshitsa sur le diagramme Cu_2S-Pb_2S_2-Bi_2S_3.

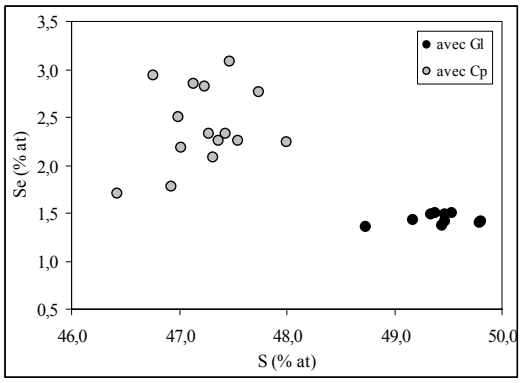


Figure 72 : Projection des compositions de l'aïkinite d'Elshitsa sur le plan Se *vs.* S (% at)

Dans un échantillon, on a observé le remplacement de l'aïkinite par une phase dont la composition est très proche de celle décrite par Marcoux *et al*. (1996) comme un mélange de lillianite et heyrovskyite ou galène (Fig. 46b ; analyse n° 23, Tab. 4.05 – Annexe 4). Ce remplacement provoque la formation de Bi natif et de sulfure de Cu (cf. discussion dans le paragraphe sur le bismuth natif).

Tétradymite – Bi_2Te_2S

La tétradymite, tout comme l'aïkinite, est un minéral dont la formation est étroitement liée au stade minéralisateur à Cu. C'est un minéral fréquent qu'on trouve en différentes associations avec les minéraux de ce stade. On l'observe toujours en cristaux automorphes de morphologie tabulaire, inclus dans la pyrite recristallisée, la galène (Fig. 46a), la chalcopyrite (Fig. 73a) ou la stannoïdite (Fig. 73b). La taille des cristaux varie de quelques microns à quelques dizaines de micromètres.

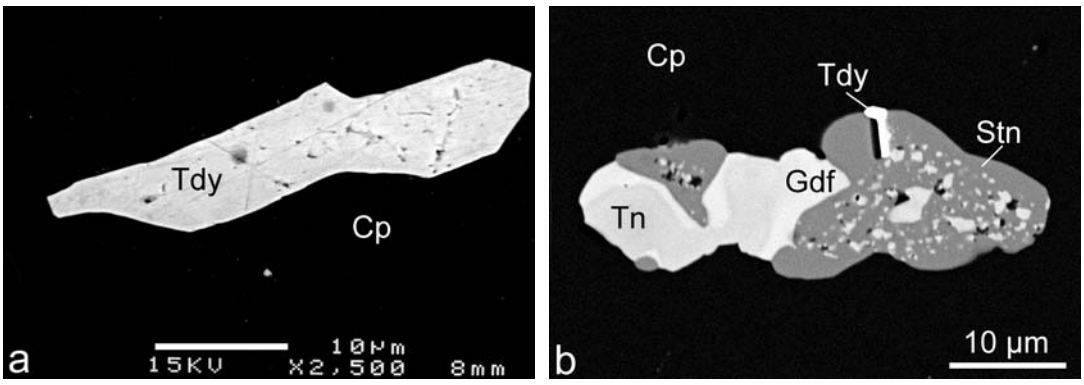


Figure 73 : Association minérale de la tétradymite d'Elshitsa : a) Inclusion automorphe de tétradymite dans la chalcopyrite (E-95/K2), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Inclusion automorphe de tétradymite associée à la stannoïdite, la chalcopyrite et la tennantite (E-364-III), image MEB en électrons rétrodiffusés.

La composition chimique de la tétradymite a été étudiée à la microsonde électronique. Les résultats analytiques sont donnés en Annexe 4 (Tab. 4. 16). Vue la petite taille des cristaux analysés, les concentrations élevées en Fe et Cu sont dues à une pollution de l'analyse par la matrice, pyrite ou chalcopyrite. Le rapport Fe/Cu qui est ≈ 1 est caractéristique des tétradymites en inclusions dans

la chalcopyrite, tandis que les cristaux inclus dans la pyrite possèdent des teneurs élevées en Fe, sans Cu (Fig. 74a). On remarque des teneurs en Sb relativement constantes dans toutes les analyses (0,11-0,22 % pds). On peut supposer un remplacement de type $Sb^{3+} \leftrightarrow Bi^{3+}$. Comme pour les autres minéraux de l'association (par exemple la galène et l'aïkinite), on observe des concentrations en Se relativement élevées dans la tétradymite (jusqu'à 5,93 % pds). Le sélénium est corrélé négativement au soufre (Fig. 74b), d'où, on peut conclure qu'il est incorporé dans la structure de la tétradymite en tant qu'anion à la place du soufre.

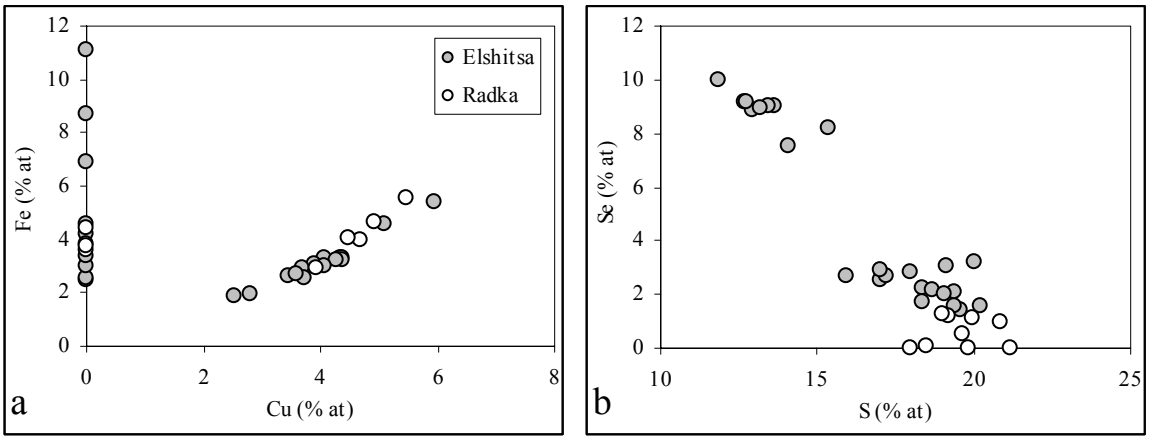


Figure 74 : Compositions de la tétradymite d'Elshitsa et de Radka, projetées sur les diagrammes Fe *vs.* Cu (% at) et Se *vs.* S (% at).

Stannoïdite – $Cu_8Fe_3Sn_2S_{13}$

La stannoïdite est une nouvelle espèce minérale dans le gisement d'Elshitsa. C'est un minéral rare qui n'a été trouvé que dans deux échantillons. On l'observe en association avec la chalcopyrite, la tennantite et la goldfieldite du stade à Cu. Elle forme des cristaux automorphes associés à la tennantite et à la chalcopyrite (Fig. 65b) et des symplectites avec la tennantite (Fig. 75a). Ces dernières représentent une syncristallisation des deux phases avec des éléments de topotaxie – les « inclusions » de tennantite sont orientées suivant des directions cristallographiques de la stannoïdite (Fig. 75a). Parfois, on observe la stannoïdite sous forme d'inclusions très fines, de l'ordre du micromètre, régulièrement dispersées dans la matrice de chalcopyrite (Fig. 75b).

La stannoïdite est un minéral de composition stœchiométrique $Cu_8(Fe, Zn)_3Sn_2S_{12}$, selon Kudoh et Takéuchi (1976), qui ont déterminé que la maille élémentaire de la stannoïdite contient 25 atomes. Le rapport Fe/Zn peut varier de 2:1 à 3:0. L'étude de la stannoïdite par spectroscopie Mössbauer (Yamanaka et Kato, 1976) a démontré que la formule structurale du minéral est : $Cu^{+}_{8}Fe^{3+}_{2}Fe^{2+}Sn^{4+}_{2}S^{2-}_{12}$. Le zinc remplace uniquement Fe^{2+}, de 0 à 100 %.

La composition chimique de la stannoïdite d'Elshitsa est présentée dans le Tableau 4. 17 en Annexe 4. Les deux types de stannoïdite (en grains automorphes et en symplectite avec la tennantite) montrent une composition similaire.

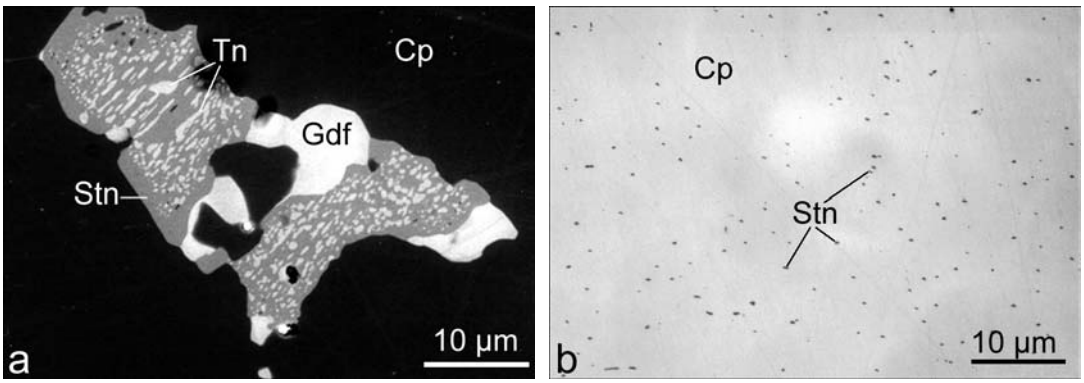


Figure 75 : Association minérale de la stannoïdite à Elshitsa : a) Stannoïdite en symplectite avec la tennantite (E-364-III), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Microinclusions de stannoïdite régulièrement dispersées dans la chalcopyrite (E-364-III), photo en lumière réfléchie.

Les grains sont homogènes, sans zonation chimique. La stannoïdite contient de l'antimoine en traces (jusqu'à 0,32 % pds), de l'arsenic (jusqu'à 0,18 % pds) et du sélénium omniprésent (0,12-0,30 % pds). Les teneurs en Zn varient entre 3,57 et 3,86 % at, ce qui correspond à 0,89-0,97 a.p.u.f. pour une formule calculée sur la base de 25 atomes. Ainsi, le Zn^{2+} est le métal divalent prédominant. Il occupe presque 100 % de la position de Fe^{2+}. Une formule moyenne de la stannoïdite d'Elshitsa sur la base de 20 analyses est :

$$Cu^{+}_{8,08}Fe^{3+}_{2,01}(Zn^{2+}_{0,92}, Fe^{2+}_{0,08})_{1,00}(Sn^{4+}_{2,05}, Sb^{3+}_{0,01})_{2,06}(S^{2-}_{11,81}, Se^{2-}_{0,03})_{11,91}.$$

Cette formule est très proche de la formule théorique. Les rapports moyens Cu/(Cu+Sn) et Fe/(Fe+Zn) sont de 0,80 et 0,69 respectivement, et correspondent aux rapports théoriques pour une stannoïdite où Fe^{2+} est presque complètement substitué par Zn^{2+} (Moore et Howie, 1984). Le sélénium remplace le soufre et une corrélation négative existe entre les concentrations de ces deux éléments.

Des minéraux du groupe de la stannite sont connus dans les autres gisements épithermaux du district de Panagyurishte, mais c'est la première observation à Elshitsa. Terziev et Dimitrov (1968) ont décrit de la stannite dans le gisement de Radka associée à la chalcopyrite, la tennantite et la bornite. Kovalenker *et al*. (1986) ont décrit de la mawsonite à Chelopech en association avec la tennantite et la chalcopyrite. Plus tard, Petrunov (1994) a rapporté la présence de stannoïdite associée à l'énargite et la goldfieldite à Chelopech.

Buckhornite – $Pb_2AuBiTe_2S_3$

La buckhornite est identifiée pour la première fois dans le gisement d'Elshitsa. C'est la première occurrence en Bulgarie et la quatrième dans le monde.

La buckhornite est le deuxième sulfotellurure de plomb et d'or découvert dans la nature, après la nagyagite avec laquelle elle forme une série homologue (Effenberger *et al*., 2000). Elle a été décrite comme une nouvelle espèce par Francis *et al*. (1992), et a été découverte à la mine de

Buckhorn, au Colorado, associée à l'aïkinite, la tétradymite, la calavérite, l'or, la chalcopyrite et la pyrite. Johan *et al*. (1994) ont caractérisé la buckhornite du gisement aurifère de Jilové, République tchèque, associée à la pyrite, la nagyagite, la tellurobismuthite, l'altaïte, la galène, la calavérite et l'or natif. Kovalenker *et al*. (1990) ont rapporté la présence dans le gisement de Megradzorsk, Arménie, d'un minéral avec une composition et des propriétés physiques qui correspondent à celles de la buckhornite, formé dans une association similaire à celle décrite pour les gisements de Buckhorn et Jilové.

A Elshitsa, on a trouvé la buckhornite associée aux autres minéraux du bismuth et du tellure du stade à Cu. Elle forme des cristaux automorphes d'une dizaine de micromètres de diamètre en surcroissance sur la galène ou en inclusions dans la chalcopyrite, mais toujours associée à la tétradymite (Fig. 76a). Il n'a pas été possible d'effectuer des analyses correctes à la microsonde électronique à cause de la petite taille des cristaux. Ici sont présentés les résultats de l'analyse EDS, effectuée au MEB (Fig. 76b).

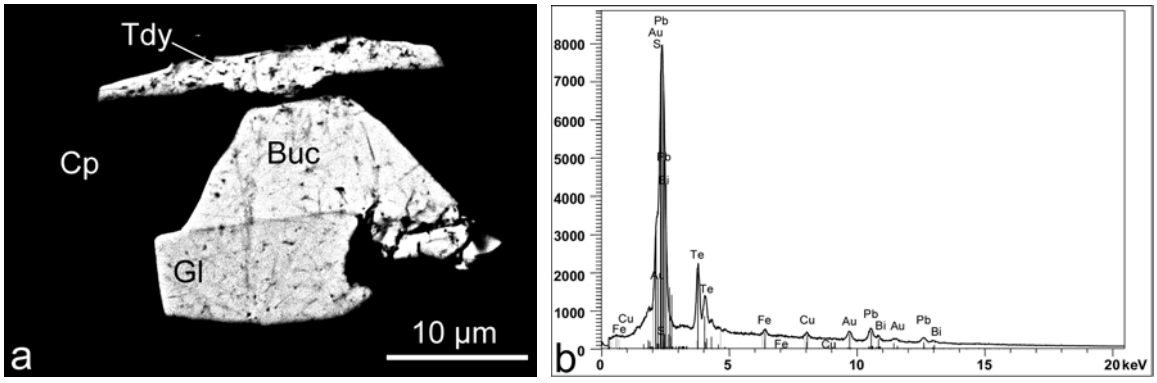


Figure 76 : a) Buckhornite en association avec de la galène, de la tétradymite et de la chalcopyrite du stade à Cu (E-364-III), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Spectre EDS de la buckhornite (tension d'accélération 20 kV, temps d'acquisition 50s).

L'analyse révèle des teneurs en Cu et en Fe en proportions équivalentes (2,31 et 2,50 % at respectivement), qui sont dues à une pollution de l'analyse par la matrice de chalcopyrite (Tab. 4). Après soustraction de Fe et Cu et recalcul des pourcentages atomiques, on a obtenu la formule suivante, calculée sur la base de $\Sigma_{S+Te} = 5$: $Pb_{2,18}Au_{1,04}Bi_{1,02}Te_{1,96}S_{3,04}$, très proche de la formule théorique $Pb_2AuBiTe_2S_3$ (Francis *et al*., 1992).

Elément	**S**	**Fe**	**Cu**	**Te**	**Au**	**Pb**	**Bi**	**Total**
% pds	7,82	1,01	1,24	20,09	16,38	36,30	17,15	100,00
% at	31,30	2,31	2,50	20,20	10,67	22,48	10,53	100,00

Tableau 4 : Analyse EDS de la buckhornite d'Elshitsa

Vu la petite taille des inclusions de buckhornite d'Elshitsa, il est impossible d'en déterminer les paramètres cristallographiques et les propriétés physiques pour les comparer aux données publiées. La paragenèse minérale de la buckhornite à Elshitsa (chalcopyrite, galène, tétradymite, goldfieldite, tennantite et stannoïdite) diffère un peu de ses paragenèses dans les autres gisements connus.

I. 5. Etude des inclusions fluides à Elshitsa

Il existe très peu de données sur les inclusions fluides dans les gisements épithermaux du district de Panagyurishte. Cela est dû au fait que les minéraux classiquement utilisés pour ce genre d'étude sont peu présents dans ces gisements ou bien, s'ils le sont, on les trouve en général dans un faciès cryptocristallin qui n'est pas favorable à la formation des inclusions fluides.

Les seules données qui existent sur l'étude des inclusions fluides dans les différents stades de minéralisation à Elshitsa sont reportées par Strashimirov et Kovachev (1992). Ils ont mesuré des températures d'homogénéisation de l'ordre de 390–400°C pour le quartz des altérations pré-minéralisation ; 240-250°C pour le quartz du premier stade à pyrite ; 220-240°C pour le quartz du stade à Cu et 210-220°C pour le stade polymétallique. Kuikin *et al.* (1996) dans un article général sur les complexes aurifères en Bulgarie ont reporté 210-250 °C comme intervalle de températures d'homogénéisation (Th) pour les inclusions fluides à Elshitsa et une salinité moyenne de 4,5 % pds NaCl eq.

Lors de cette étude, on a essayé de compléter les données sur la nature des fluides minéralisateurs d'Elshitsa. Les résultats de l'analyse microthermométrique des inclusions fluides sont données en Annexe 6 et sont présentés sur la Figure 78. On n'a pas pu trouvé d'inclusions fluides convenables pour une étude microthermométrique dans le quartz associé à l'altération à séricite (Fig. 35c), ni dans le quartz cryptocristallin des générations suivantes.

Quelques mesures ont pu être faites sur des inclusions fluides dans des cristaux de quartz automorphes, associés à la pyrite arsénifère du premier stade de minéralisation. La plupart des inclusions fluides observées sont monophasées. Les rares inclusions biphasées possèdent une morphologie qui indique des processus de recristallisation et/ou déformation post-formation (Fig. 77b ; Roedder, 1984). Cela se confirme par l'hétérogénéité des résultats de la microthermométrie. Les mesures de Th varient dans un intervalle très large entre 145 et 266 °C (Fig. 78a). Lors de l'analyse cryométrique la plupart des inclusions fluides ont eu un comportement métastable : la bulle de gaz disparaît au moment de prise en glace de l'inclusion et réapparaît à une température inférieure à 0°C. La température de fusion de la glace (Tfg) a pu être mesurée uniquement pour

deux inclusions à –1,7 et –1,8 °C. D'après l'équation de Bodnar (1993) ces températures correspondent à une salinité de 2,90 et 3,06 % pds éq. NaCl, respectivement.

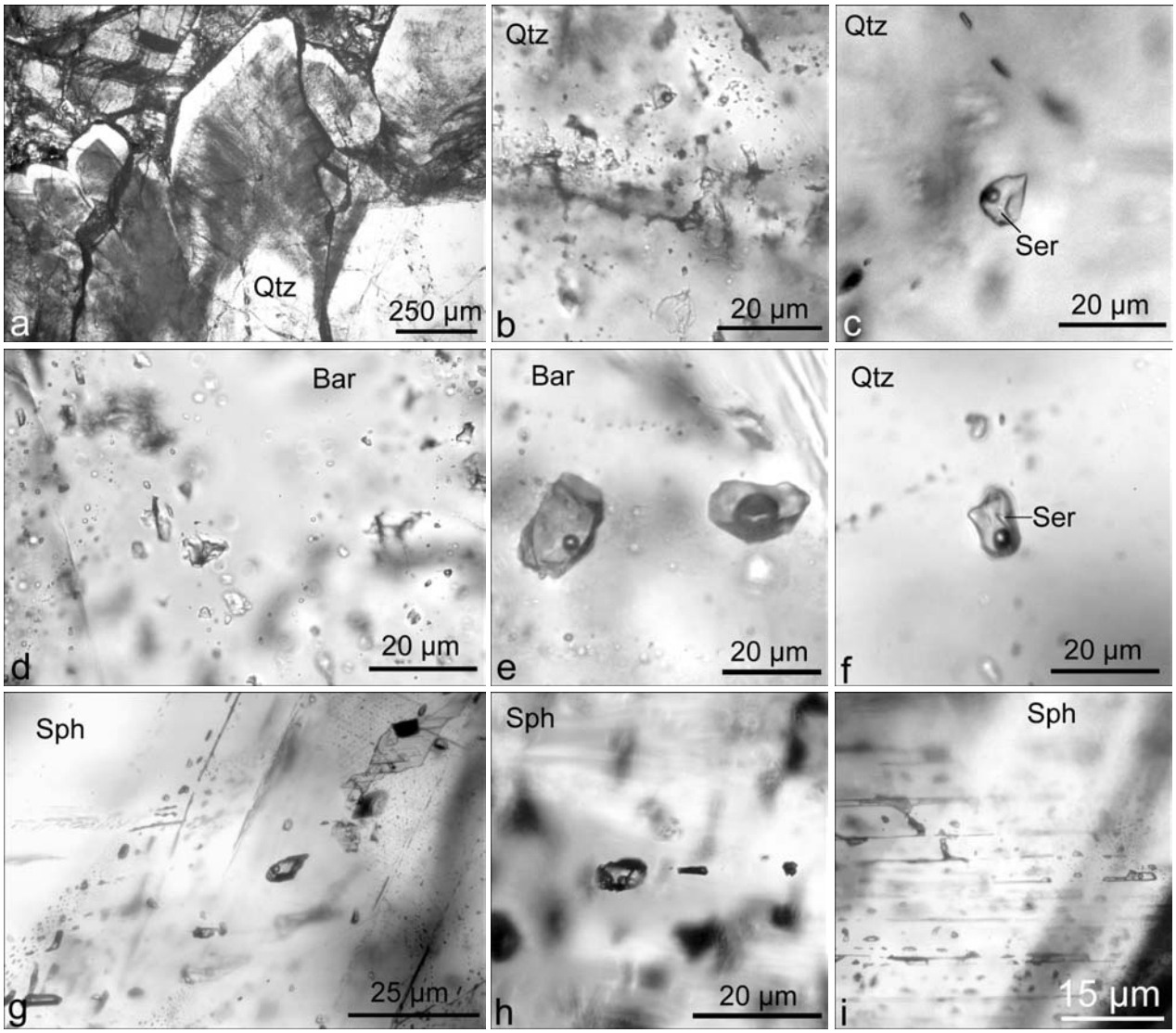


Figure 77 : Inclusions fluides dans le quartz, la barytine et la sphalérite du gisement d'Elshitsa : a) Cristaux de quartz zoné des filons à quartz – chalcopyrite – pyrite du stade à Cu (E-36/99) ; b) Inclusion fluide biphasée entourée d'inclusions monophasés submicroscopiques dans le quartz du stade à pyrite (E-PI-534) ; c) Inclusion fluide avec de la séricite fibreuse piégée dans le quartz du stade à Cu (E-13/94) ; d) Inclusions fluides monophasées dans la barytine du stade polymétallique (E-I-360) ; e) Inclusions fluides biphasées avec des rapports liquide / vapeur différents, barytine du stade polymétallique (E-I-360) ; f) Inclusion fluide avec de la séricite piégée dans le quartz du stade polymétallique (E-G 8) ; g) Inclusions fluides primaires (?) dans la sphalérite du stade polymétallique (E-G 2) ; h) Inclusion fluide, parallèle aux bandes de croissance de la sphalérite du stade polymétallique (E-12/00) ; i) Plan d'inclusions fluides secondaires biphasées recoupant les zones de croissance de la sphalérite du stade polymétallique (E-G 2).

Dans certains échantillons des veines à quartz – chalcopyrite – pyrite du stade à Cu, on a observé des cristaux automorphes de quartz marqués par une zonation de croissance due à la présence de microinclusions fluides (Fig. 77a). Les inclusions fluides qui apparaissent dans ces bandes de croissance sont monophasées et la majorité d'entre elles ont une taille de 1-2 µm. On a observé rarement des inclusions biphasées d'une taille de 4-5 à 10 µm maximum. Dans certains cas,

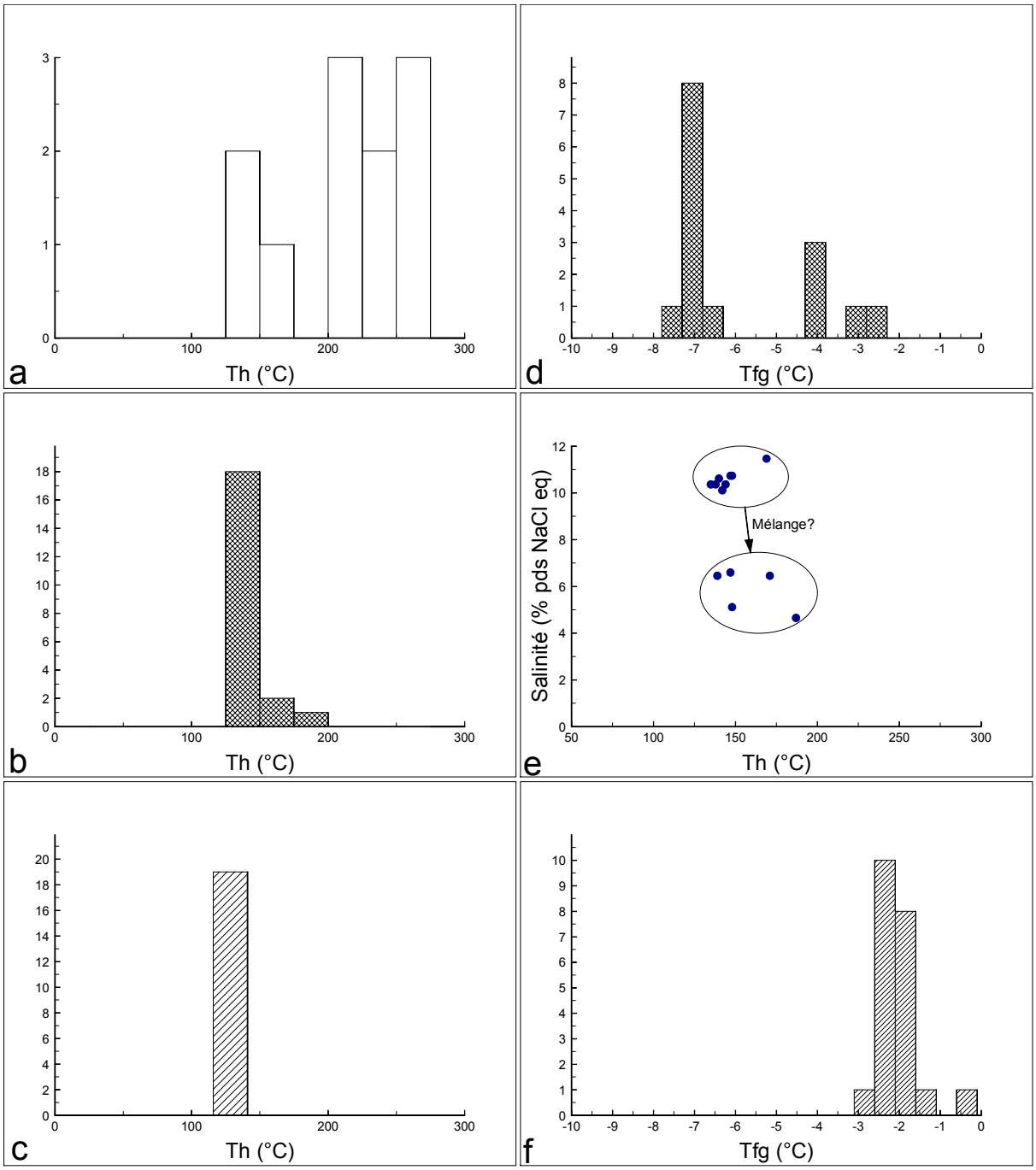


Figure 78 : Résultats de la microthermométrie des inclusions fluides à Elshitsa : a) Histogramme des Th (°C) des inclusions fluides dans le quartz du stade à pyrite massive ; b) Histogramme des Th (°C) des inclusions fluides dans le quartz du stade à Cu ; c) Histogramme des Th (°C) des inclusions fluides dans la sphalérite du stade polymétallique ; d) Histogramme des Tfg (°C) des inclusions fluides dans le quartz du stade à Cu ; e) Diagramme Th – salinité pour les inclusions fluides du stade à Cu ; f) Histogramme des Tfg (°C) des inclusions fluides dans la barytine du stade polymétallique.

ces inclusions contiennent une phase solide biréfringente qui forme des cristaux fibreux de 2-3 µm de long (Fig. 77c). L'analyse par microspectrométrie Raman (cf. Annexe 5 – Fig. 5. 1) nous a permis d'identifier les phases piégées comme un minéral du groupe de la muscovite (Tlili *et al.*, 1989). Probablement il s'agit d'illite qu'on a pu identifier lors de l'étude sur les altérations à Elshitsa (cf. paragraphe I.4.2. de ce chapitre). Pour la description de ces phases micacées on va utiliser le terme « séricite ». Dans une inclusion on a identifié de l'anatase (Annexe 5 – Fig. 5.1a ; Ohsaka *et al.*, 1978) qui est aussi un minéral associé à la séricite des altérations. La présence de ces phases solides piégées est un critère pour l'origine primaire des inclusions, mais tout comme les inclusions décrites précédemment, celles-ci possèdent aussi des structures indiquant une déformation post-formation. Les Th sont comprises entre 135 et 171 °C, avec un maximum entre 135 et 150°C (Fig. 78b). Certaines de ces inclusions sont aussi métastables à basse température. Les Tfg mesurées varient dans l'intervalle de –7,8 à –2,8 °C (Fig. 78d) et correspondent à des salinités entre 11,46 et 4,65 % pds éq. NaCl.

Dans la barytine du stade polymétallique, les inclusions fluides sont monophasées. Souvent on observe des structures de « stretching » (Fig. 77d). Très rarement on a pu observer des inclusions biphasées avec des rapports liquide/vapeur très différents (Fig. 77e) qui sont interprétées comme résultat de ce « stretching », phénomène très courant pour la barytine (Ulrich et Bodnar, 1988). Il est difficile de déterminer l'origine des inclusions fluides dans la barytine. Ces inclusions sont considérées comme secondaires en l'absence de critère indiquant leur formation lors de la croissance de la barytine (Roedder, 1984). Les seules mesures qui ont été possibles sont les mesures de Tfg, après surchauffe des inclusions pour créer la bulle de gaz comme cela est décrit par Goldstein et Reynolds (1994). Les Tfg varient entre -3,1 et –0,6 °C avec un maximum entre –2,5 et –1,5 °C (Fig. 78f). Ces températures correspondent à une salinité entre 5,11 et 1,05 % pds éq. NaCl. Dans un échantillon de veine polymétallique, on a observé dans le quartz laiteux des inclusions à séricite (Fig. 77f), métastables à basse température, avec une Th entre 140 et 143 °C. Dans la sphalérite de ces veines, on peut souvent observer des inclusions secondaires dans des plans obliques par rapport aux bandes de croissance (Fig. 77g, i). Des structures de « necking-down » (Roedder, 1984) sont typiques (Fig. 77i). Certaines des inclusions fluides dans la sphalérite possèdent la morphologie des cristaux négatifs (Fig. 77g, h), mais comme cela a été démontré par Bonev et Kouzmanov (sous presse), ce n'est pas un critère pour leur origine primaire. Toutes les inclusions fluides dans la sphalérite se sont montrées métastables à basse température. Les Th mesurées tombent dans un intervalle restreint (116-130°C).

Les résultats de l'étude des inclusions fluides à Elshitsa ne peuvent pas être utilisés pour estimer une température de formation de la minéralisation. Les Th mesurées sont influencées par des processus de déformation post-formation des inclusions fluides. Par contre, les salinités

estimées à partir des Tfg indiquent probablement un mélange de fluides pendant le stade à Cu – deux groupes d'inclusions fluides de salinité différente peuvent être distingués : 4-6 et 10-12 % pds éq. NaCl (Fig. 78e). Les salinités de 10-12 % pds NaCl eq. sont relativement élevées pour un épithermal neutre (Bodnar *et al.*, 1985) et reflètent probablement un apport de fluide d'origine magmatique. La salinité des fluides associés au stade polymétallique diminue par rapport à celle du stade précédent, ce qui traduit un apport important lors de ce stade de fluides dilués, très probablement d'origine météorique. Une telle évolution de la salinité des fluides est cohérente avec l'hypothèse de la relation génétique de la minéralisation à Elshitsa avec le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah. Dans les systèmes porphyriques on observe souvent un apport de fluides météoriques pendant les derniers stades minéralisateurs, souvent de nature polymétallique (Beane et Titley, 1981).

I. 6. Succession minéralogique et paragénétique à Elshitsa et conditions physico-chimiques de formation

L'étude de la minéralisation d'Elshitsa a permis de distinguer une succession de paragenèses, formées au cours de plusieurs épisodes minéralisateurs successifs. Les cinq associations minérales définies par l'étude au microscope métallographique correspondent plus ou moins à cinq stades minéralisateurs : 1) *Fe (±As, Cu)* ; 2) *Cu (±Bi, As, Te, Se, Pb)* ; 3) *Zn-Pb-Cu (±Sb, Au)* ; 4) *Si-Fe (±Cu)* ; 5) *Ca (±Fe)*. On peut définir aussi un dernier *stade de remobilisation-surimposition* dont les éléments métalliques existaient déjà antérieurement sous forme de sulfures et ont été remobilisés sous l'effet de fluides tardifs. Les minéraux qui se forment au cours de ces stades forment cinq paragenèses principales comme cela a été démontré lors de la description des différents minéraux.

I. 6. 1. Stade à Fe (± As, Cu)

La paragenèse la plus répandue dans le gisement est ***la paragenèse pyriteuse*** (à pyrite massive et/ou disséminée), avec très peu de quartz, illite, anatase, et de rares inclusions de covellite, énargite, chalcopyrite et tennantite, observées uniquement dans des échantillons provenant des niveaux plus élevés du gisement. Cette paragenèse constitue le premier stade de minéralisation. La pyrite massive et disséminée (collomorphe ou en grains fins) constitue des corps minéralisés lenticulaires dont la taille peut atteindre 30-40 m de long. La pyrite se forme lors du remplacement des dacites volcaniques (laves, brèches volcaniques et tufs) fortement altérées par un faciès à quartz-séricite (Bogdanov et Bogdanova, 1973). La textures collomorphe de la pyrite massive traduit une croissance en milieu sursaturé en Fe et S (voir le paragraphe sur la pyrite à Elshitsa). Le fait que des veines de cette génération de pyrite recoupent les dacites subvolcaniques indique que ce

stade a eu lieu après la mise en place de ces dernières. Ces observations confirment le caractère épigénétique de la minéralisation à pyrite massive et contredisent l'interprétation de Bogdanov (1980, 1984, 1986) d'une activité hydrothermale synchrone du volcanisme dacitique.

La pyrite de ce stade (collomorphe ou en cristaux automorphes) est riche en As (jusqu'à 4 % pds). D'autres minéraux d'As (énargite et tennantite tellurifère) cristallisent dans les interstices de cette pyrite. Le fait qu'on ait trouvé de l'énargite et non pas son polymorphe de basse température (la luzonite) indique une température de formation > 280 °C. Les différents minéraux observés dans cette paragenèse sont très sensibles aux changements de la fugacité en soufre du milieu et indiquent une diminution progressive de la dernière au cours de ce stade. Ainsi, les rares inclusions de covellite dans la pyrite collomorphe témoignent d'une très forte fugacité en soufre (log $a_{S2} \geq -6,9$; Heald *et al*., 1987) qui baisse progressivement (log $a_{S2} = -9,8$, équilibre énargite-tennantite ; Fig. 79 ; Heald *et al*., 1987) jusqu'à atteindre des valeurs de log $a_{S2} = -10,5$ (cristaux automorphes de sphalérite à FeS = 1,3 % mol inclus dans l'énargite ; Scott et Barnes, 1971 ; Czamanske, 1974). La présence de l'illite indique des conditions de dépôt légèrement acides – pH = 4,5-5,5 (Heald *et al*., 1987). Dans les parties les plus élevées des corps à pyrite massive (le stock à pyrite - Dimitrov, 1985), où de l'alunite a été décrite comme minéral d'altération, l'acidité des fluides était probablement encore plus élevée (jusqu'à pH = 2,5, voire inférieur ; Fig. 80 ; Heald *et al*., 1987). La microthermométrie des inclusions fluides indique une salinité des fluides d'environ 2,9-3 % pds NaCl eq. Strashimirov et Kovachev (1992) ont reporté pour les inclusions fluides dans le quartz des Th de l'ordre de 240-250 °C.

I. 6. 2. Stade à Cu (± Bi, As, Te, Se, Pb)

La paragenèse qui se forme lors de ce stade de minéralisation possède une signature géochimique très particulière. Les minéraux qui constituent la paragenèse sont : chalcopyrite, tennantite, goldfieldite, sphalérite, galène, aïkinite, tétradymite, bismuth natif, marcasite, stannoïdite, buckhornite, or, peu de quartz et de séricite. La majorité de ces minéraux forme des structures de remplacement de la pyrite massive du premier stade qui est déstabilisée et partiellement dissoute. Le soufre et le fer passent en solution. La majorité du soufre est utilisée pour le dépôt des sulfures de ce stade, une partie du Fe aussi, mais la majorité du Fe reste probablement en solution sous forme de complexes chlorurés ($FeCl_n^{2-n}$, Barnes 1979) et est évacué du système.

La plupart des minéraux métalliques contiennent Bi, Te et Se comme éléments majeurs ou traces, ce qui traduit l'originalité de cette paragenèse. La présence de Bi natif en cristaux automorphes témoigne d'une formation au dessous de l'équilibre Bi-bismuthinite en présence de soufre à une température < 270 °C. La séricite (illite) continue à être stable pendant ce stade, ce qui traduit une acidité du fluide de l'ordre de pH = 4,5-5,5. La présence de marcasite restreint encore

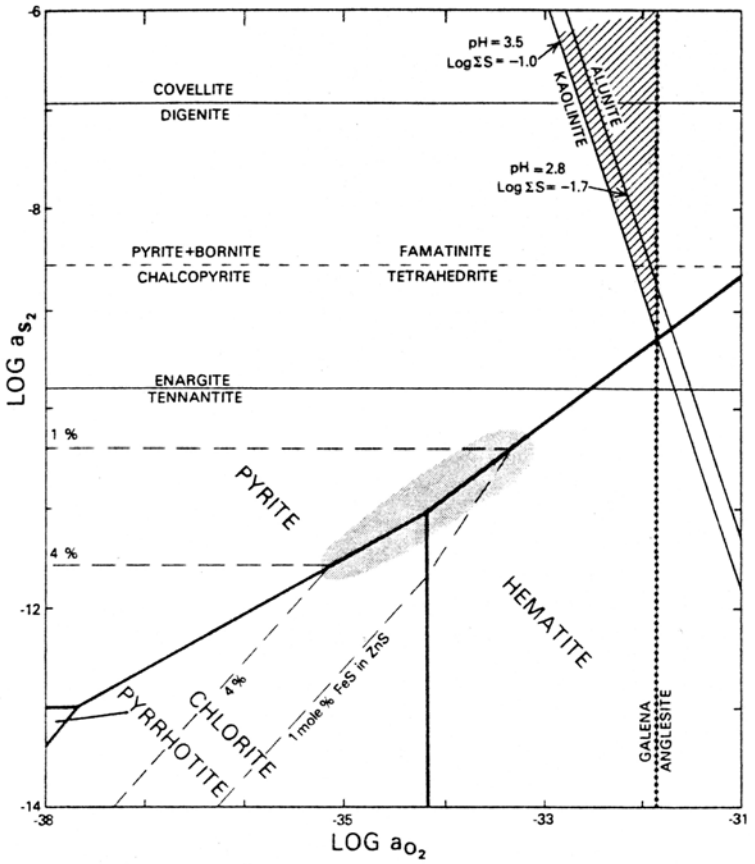


Figure 79 : Diagramme log a_{S2}-a_{O2} avec les champs de stabilité des différentes paragenèses minérales des gisements épithermaux à 250 °C (Heald *et al*., 1987).

———— - champs de stabilité de la pyrite, de la pyrrhotite, de la chlorite et de l'hématite.

– – – – – – – – - Teneurs en FeS (% mol) de la sphalérite

——/- - - - Equilibres : covellite – digénite ; enargite – tennantite et chalcopyrite – pyrite + bornite.

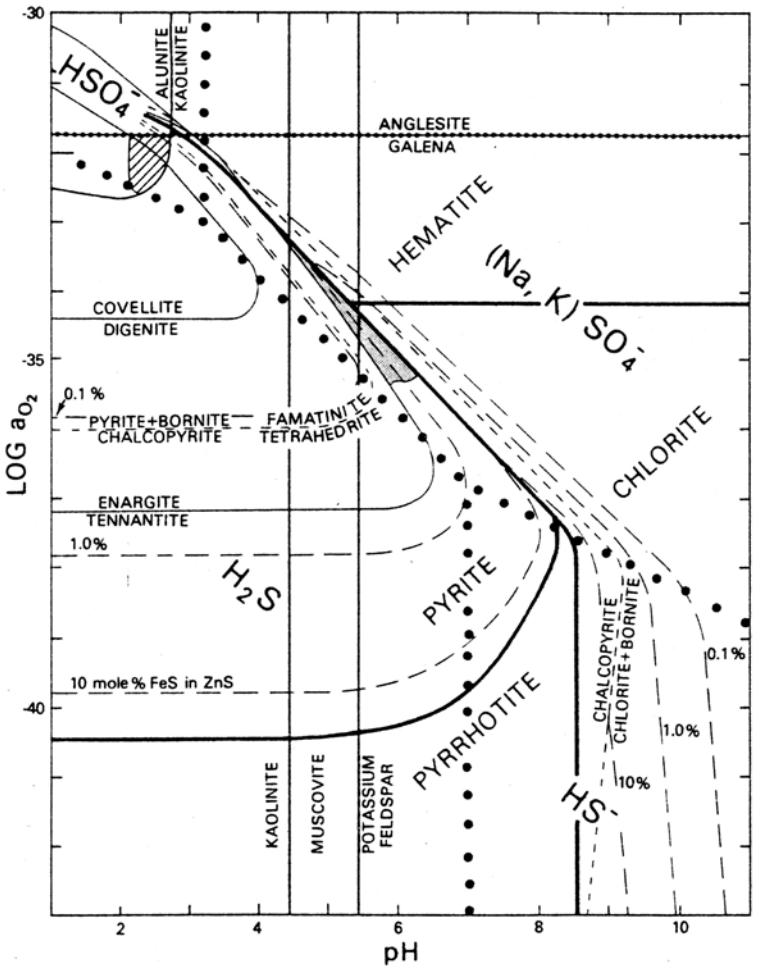


Figure 80 : Diagramme log a_{S2}-pH à 250 °C, ΣS = 0.02 mol (log ΣS = -1,7) et salinité = 1 mol, avec Na/K = 9 (Heald *et al*., 1987). Les champs marqués par les points noirs – champs des espèces du soufre, les autres symboles - comme Figure 79.

cet intervalle (pH < 5) et indique une température < 240 °C (Murowchick et Barnes, 1986). La fugacité en soufre continue à diminuer pendant ce stade, puisque la sphalérite de composition moyenne en FeS de l'ordre de 2,95 % mol. indique une fugacité en soufre de log a_{S2} = -11,3 (Hayba *et al*., 1985).

L'études des inclusions fluides de ce stade révèle une augmentation de la salinité des fluides par rapport au stade précédent, jusqu'à 11,46 % pds éq. NaCl. Cette augmentation des teneurs en Cl dans le fluide est cohérente avec l'hypothèse d'une déstabilisation de la pyrite et l'évacuation du fer sous forme de complexes chlorurés. D'autre part, cela traduit un apport de fluides de salinité élevée, très probablement d'origine magmatique. Les Th enregistrées par Strashimirov et Kovachev (1992) pour ce stade (220-240°C) sont cohérentes avec les températures de formation obtenues à partir des thermomètres minéralogiques.

L'association à bornite qui a été observée dans deux échantillons est formée lors du remplacement de la chalcopyrite du stade à Cu. Bogdanov et Bogdanova (1974a), Tzonev (1986) et Popov *et al*. (2000) définissent une paragenèse à bornite-tennantite. Malgré le nombre limité d'échantillons étudiés où cette paragenèse a été observée, on a déterminé une signature géochimique très proche de celle du stade à Cu. Cela nous permet de rapporter cette paragenèse à la fin du stade à Cu, formée dans des condition physico-chimiques différentes. Ces conditions se traduisent par une augmentation de l'activité en soufre jusqu'à $10^{-8,5}$ (Fig. 79 ; Hayba *et al*., 1985), conformément à l'équation 5 $CuFeS_2 + S_2 \Rightarrow Cu_5FeS_4 + 4\ FeS_2$. L'apparition de Fe^{3+} dans la structure de la tennantite (Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,01-1,24) traduit des conditions de formation plus oxydantes vers la fin du stade à Cu.

Il faut noter l'omniprésence de l'or dans les deux échantillons étudiés où l'association à bornite est présente, l'or étant un minéral plutôt rare dans la paragenèse à chalcopyrite. Cette observation confirme les prévisions de Hannington et Scott (1989) sur l'enrichissement des solutions en or (complexe $Au(HS)_2^-$) pour une augmentation de l'activité en soufre et une oxydation du système à pH constant.

I. 6. 3. Stade à Zn-Pb-Cu (± Sb, Au)

Ce stade est caractérisé par la formation d'une paragenèse polymétallique à sphalérite, galène, chalcopyrite, or, tétraédrite, quartz, barytine, calcite. La séquence de précipitation quartz → sphalérite → chalcopyrite → galène → tétraédrite reflète l'évolution de la saturation de la solution en ces minéraux successivement. Après précipitation massive de sphalérite, la solution s'est enrichie en Cu, qui a précipité sous forme de chalcopyrite en créant ainsi des structures de type « chalcopyrite disease » dans la sphalérite précoce. La texture parfois collomorphe de la sphalérite et de la chalcopyrite traduit une sursaturation du fluide en Zn et Cu. La tétraédrite forme des

agrégats zonés dont la composition évolue depuis la tétraédrite arsénifère vers la tétraédrite pure. Ceci est en accord avec le modèle de formation du pôle antimonifère de la série tennantite-tétraédrite pendant les derniers stades de l'évolution d'un système hydrothermal lié génétiquement à une intrusion de granitoïde (Marcoux *et al*., 1994). La sphalérite de ce stade possède les teneurs les plus basses en FeS (jusqu'à 0,10 % mol.), ce qui indique une activité en soufre élevée (jusqu'à $10^{-8,4}$; Hayba *et al*., 1985). L'or dans cette paragenèse est un minéral fréquent (Bogdanov et Kouzmanov, 1996 ; Bogdanov *et al*., 1997). Il se forme en inclusions dans la sphalérite et la tétraédrite ou sous forme de veinules recoupant la sphalérite, associée à la tétraédrite et à la galène.

L'étude cryométrique des inclusions fluides indique un apport de fluides dilués, probablement d'origine météorique, pendant le stade polymétallique. Les Th mesurées par Strashimirov et Kovachev (1992) pour ce stade sont comprises entre 210 et 220 °C.

I. 6. 4. Stade à Si-Fe (± Cu)

Ce stade donne naissance à une paragenèse à quartz-pyrite (avec de rares cristaux automorphes de chalcopyrite) qui forme des veines de 1-2 cm de large qui recoupent l'encaissant et les paragenèses précoces (Fig. 33g). Cette paragenèse n'a aucune importance économique. L'observation pétrographique des lames minces en lumière visible (pour le quartz) et IR (pour la pyrite) n'a pas permis de localiser des inclusions fluides convenables pour une étude microthermométrique.

I. 6. 5. Stade à Ca (± Fe)

Ce stade tardif est caractérisé par une paragenèse à anhydrite (parfois avec de la pyrite disséminée) en filons atteignant jusqu'à 1-2 m de large ou qui se dépose dans les interstices de tous les stades précédents. Cette paragenèse marque une oxydation extrême du système hydrothermal à la fin de son évolution qui se traduit par la précipitation du soufre qui reste en solution sous forme de sulfate.

I. 6. 6. Stade de remobilisation-surimposition

C'est un stade de remobilisation de certains métaux qui existaient déjà antérieurement sous forme d'éléments majeurs ou traces dans les sulfures et sulfosels. Cette remobilisation se fait sous l'effet de fluides tardifs dont la température n'est pas connue. Durant ce stade, le dépôt des minéraux ne suit aucun ordre, leur formation reflète uniquement le chimisme des minéraux remobilisés dans leur environnement immédiat.

Lors du remplacement de l'aïkinite par une phase de composition proche de celle de la lillianite le bismuth est « libéré » sous forme de bismuth natif qui précipite au contact entre les deux

premières. Un deuxième exemple d'une telle remobilisation est le dépôt de l'argent natif en veinules recoupant la bornite qui était originellement enrichie en Ag (jusqu'à 1,3 % pds).

Pour reconstituer **l'ordre de cristallisation** des minéraux dans les différentes paragenèses, on s'est servi de l'examen des textures permettant de voir les relations entre les différents minéraux, telles que l'inclusion mutuelle des phases, les textures de remplacement et également le degré d'automorphie des cristaux. L'établissement de l'ordre de cristallisation des minéraux qui ne sont pas en contact direct entre eux est plus difficile. Dans ce cas, on a utilisé l'appartenance de ces minéraux aux différentes associations qui peuvent avoir des relations directes. La Figure 81 récapitule les différentes associations minérales observées sur l'ensemble du gisement, formées lors de six stades consécutifs.

Stades de minéralisation	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**
Minéraux	***Fe (±As,Cu)***	***Cu(±Bi,Te…)***	***Zn-Pb-Cu***	***Si-Fe (±Cu)***	***Ca (±Fe)***	***Remobilisation***
Quartz	----------	----------	----------	----------		
Illite	--------	-----	--			
Anatase	---	--				
Pyrite	----------	------	--	----------	--	
Chalcopyrite	--	----------	-----	--		
Covellite	--					
Enargite	---					
Tennantite	-	------ --	-			
Sphalérite	-	-------	-------			
Or	-	- -	- --			
Aïkinite		---				
Galène		----	-----			
Tétradymite		---				
Bismuth		-				→-
Marcasite		---				
Lillianite						→-
Goldfieldite		--				
Stannoïdite		--				
Buckhornite		-				
Bornite		--				
Argent			-			→--
Tétraédrite			-------			
Barytine			-----			
Calcite			--			
Anhydrite					----------	
log a_{S2}	-6,9↘ -9,8↘ -10,5↘	↘ -11,3 ↗ -8,5	↗ -8,4			
$T_{formation}$*	>280	<240<270				
Th (°C) **	250-240	240-220	220-210			
Salinité (% pds NaCl eq)	~2,9-3	↗ 4,65-11,46	↘ 1,05-5,11			
pH	2,5 ↗ 4,5-5,5	4,5-5				

Figure 81 : Succession paragénétique et évolution géochimique de la minéralisation à Elshitsa. *Stades de minéralisation* : **I** – *Fe (±As, Cu)* ; **II** – *Cu (±Bi, Te, Se, As, Pb)* ; **III** – *Zn-Pb-Cu (±Sb, Au)* ; **IV** – *Si-Fe (±Cu)* ; **V** – *Ca (±Fe)* ; **VI** – *Remobilisation-surimposition*.
* - température estimée à partir d'un thermomètre minéralogique ;
** - Th d'après Strashimirov et Kovachev (1992).

II. Le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah

Le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah est situé à moins d'un kilomètre au sud-est du gisement d'Elshitsa, dans la partie sud du champs minéralisé d'Elshitsa (Fig. 26). Ce gisement a été exploité dans les années 1960 et 1970 et son exploitation est terminée depuis 1979. La production totale de la mine est évaluée à 9,793 Mt de minerai à 0,46 % Cu, soit 44933 t Cu métal (Milev *et al*., 1996).

Dans ce paragraphe, la géologie, les associations minérales et le caractère des inclusions fluides à Vlaikov Vrah seront présentés brièvement afin de donner une base de discussion sur la liaison génétique entre le système porphyrique et le système épithermal d'Elshitsa.

II. 1. Géologie et structure du gisement de Vlaikov Vrah

L'encaissant du gisement de Vlaikov Vrah est un petit porphyre de composition granodioritique, mis en place au contact des roches du socle avec les roches volcaniques et subvolcaniques de la bande volcanique d'Elshitsa (Fig. 82 ; Bogdanov *et al*., 1972a).

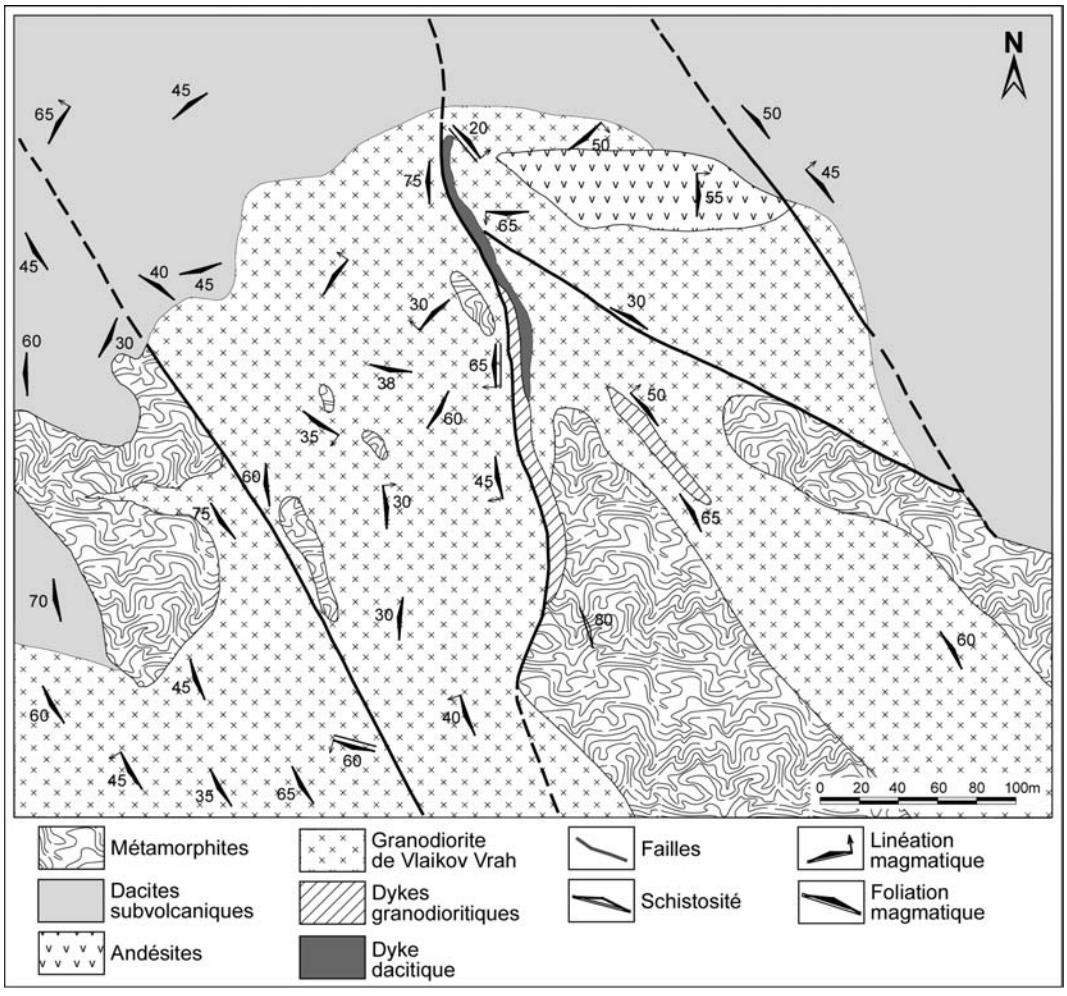


Figure 82 : Carte géologique du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah (d'après Bogdanov *et al*., 1972a)

Dans le cadre de ce gisement, on observe toutes les variété lithologiques décrites dans la partie sur la géologie du gisement d'Elshitsa : dacites volcaniques et subvolcaniques, andésites volcaniques, gneiss à biotite. Ces roches sont recoupées par des dykes tardifs de composition granodioritique et dacitique dont la mise en place est contrôlée par des failles (Fig. 82 ; Bogdanov *et al*., 1972a ; Popov *et al*., 2000). Les compositions de la granodiorite de Vlaikov Vrah et des dacites subvolcaniques de la bande d'Elshitsa sont péralumineuses (cf. Chapitre IV), ce qui confirme l'hypothèse d'une transition faciale entre eux (Bogdanov *et al*., 1972a, 1972b ; Kolkovski *et al*., 1977 ; Ignatovski *et al*., 1990). Une datation K-Ar sur roche totale (Lilov et Chipchakova, 1999) donne un âge de 86 Ma pour la granodiorite.

L'étude structurale du gisement a été faite par Bogdanov *et al*. (1972a). Ils définissent trois systèmes principaux de failles. Le premier système a une direction 320-330° vers le NW et borde parfois la granodiorite. D'après Bogdanov *et al*. (1972a) ces failles ont joué le rôle de canaux pour l'injection du magma granodioritique. Le deuxième système de failles a une direction subméridionale (350°). Les dykes tardifs qui recoupent l'intrusion sont liés à ce système (Fig. 82). Le troisième système comprend des failles d'une orientation 300-305° qui recoupent le corps intrusif dans sa partie centrale (Fig. 82).

II. 2. Minéralisation économique et altérations à Vlaikov Vrah – synthèse bibliographique

La minéralisation économique à Vlaikov Vrah est typique d'un gisement de type porphyre cuprifère. Elle forme un corps minéralisé en stockwerk (Popov *et al*., 2000). La texture principale est disséminée. La minéralisation la plus intense est développée autour les failles et dans les contacts bréchifiés des xénolithes de gneiss. Des zones d'oxydation et d'enrichissement secondaire sont bien développées dans les parties supérieures du stockwerk (Bogdanov *et al*., 1972a).

Popov *et al*. (2000), sur la base des travaux de Chipchakova et Stefanov (1971), résument les altérations à Vlaikov Vrah comme étant liées à trois faciès différents : *altération potassique précoce* dont la paragenèse (feldspath potassique, biotite, magnétite, quartz, apatite) affecte les roches subvolcaniques et les gneiss ; *un faciès à quartz-séricite* qui est décrit dans les parties centrales et plus élevées du gisement et *un faciès propylitique* (à chlorite-épidote) qui est le plus répandu et le mieux développé vers la périphérie du gisement.

Popov *et al*. (2000) décrivent six associations minérales à Vlaikov Vrah dont la composition est comme suit :

- *Quartz-magnétite-hématite* : magnétite, rutile, hématite, quartz (Th = 370-390 °C) ;
- *Quartz-pyrite-chalcopyrite* : quartz, pyrite, chalcopyrite, bornite, tennantite, tétraédrite, aïkinite, tétradymite (Th = 270-300 °C) ;
- *Quartz-molybdénite* : quartz, molybdénite, pyrite ;

- *Quartz-galène-sphalérite* : quartz, sphalérite, galène, pyrite, chalcopyrite, tennantite ;
- *Bornite-chalcocite-covellite* : bornite, chalcocite, covellite (association de la zone d'enrichissement secondaire) ;
- *Goethite-malachite* : malachite, goethite, hydrogoethite, azurite (association de la zone d'oxydation).

Bogdanov *et al*. (1972a) décrivent aussi des veinules de calcite tardive qui recoupent la granodiorite et les veines de toutes les association minérales précoces.

II. 3. Nouveaux résultats sur la minéralisation à Vlaikov Vrah

L'étude minéralogique a été menée sur des échantillons provenant du niveau +440 de la bordure sud de la carrière de Vlaikov Vrah, le seul qui soit encore accessible. Douze échantillons de la collection de Professeur B. Bogdanov, collectés entre 1970 et 1972 pendant l'exploitation du gisement, ont été aussi utilisés (cf. Annexe 1).

II. 3. 1. Associations minérales

Lors de cette étude, on a déterminé quatre associations minérales qui se rapprochent plus ou moins des associations déterminées par Popov *et al*. (2000) : 1) quartz-molybdénite-rutile ; 2) quartz-pyrite-chalcopyrite-magnétite ; 3) quartz-sphalérite-chalcopyrite-galène-pyrite ; 4) quartz-pyrite-chlorite. Concernant les altérations, on a observé des veinules de quartz-feldspath potassique-magnétite recoupant les gneiss à biotite qui correspondent à l'altération potassique précoce, et une altération de type propylitique où de la chlorite et de l'épidote remplacent les minéraux ferro-magnésiens de la granodiorite.

II. 3. 1. 1. Association quartz-molydbénite-rutile

Cette association a été observée dans deux échantillons sous forme de veines recoupant des aplites tardives dans la granodiorite (Fig. 83a). L'association est constituée de quartz, molybdénite, rutile, chalcopyrite et muscovite.

La molybdénite apparaît en intercroissance avec le rutile (Fig. 83b) ou forme des inclusions à structures lamellaires dans le quartz (Fig. 83c). Les analyses à la microsonde électronique ne révèlent pas de présence d'autres éléments-traces que le rhénium (cf. Annexe 4 – Tab. 4. 18). Les teneurs en Re sont basses, généralement au-dessous du seuil de détection (0,14 % pds), mais parfois peuvent atteindre 0,93 % pds (Fig. 83e). Des datations Re-Os ont été réalisées sur cette molybdénite. Les résultats des analyses sont présentés dans le Tableau 5.

n°	Re total (ppm)	^{187}Os radiogénique (ppb)	Age Re-Os (Ma)	Age moyen (Ma)
VV-1	863,9	741	82,2 ± 0,8	
VV-2	1888,6	1641	82,0 ± 0,8	82,1 ± 0,6

Tableau 5 : Résultats des datations Re-Os sur la molybdénite de Vlaikov Vrah.

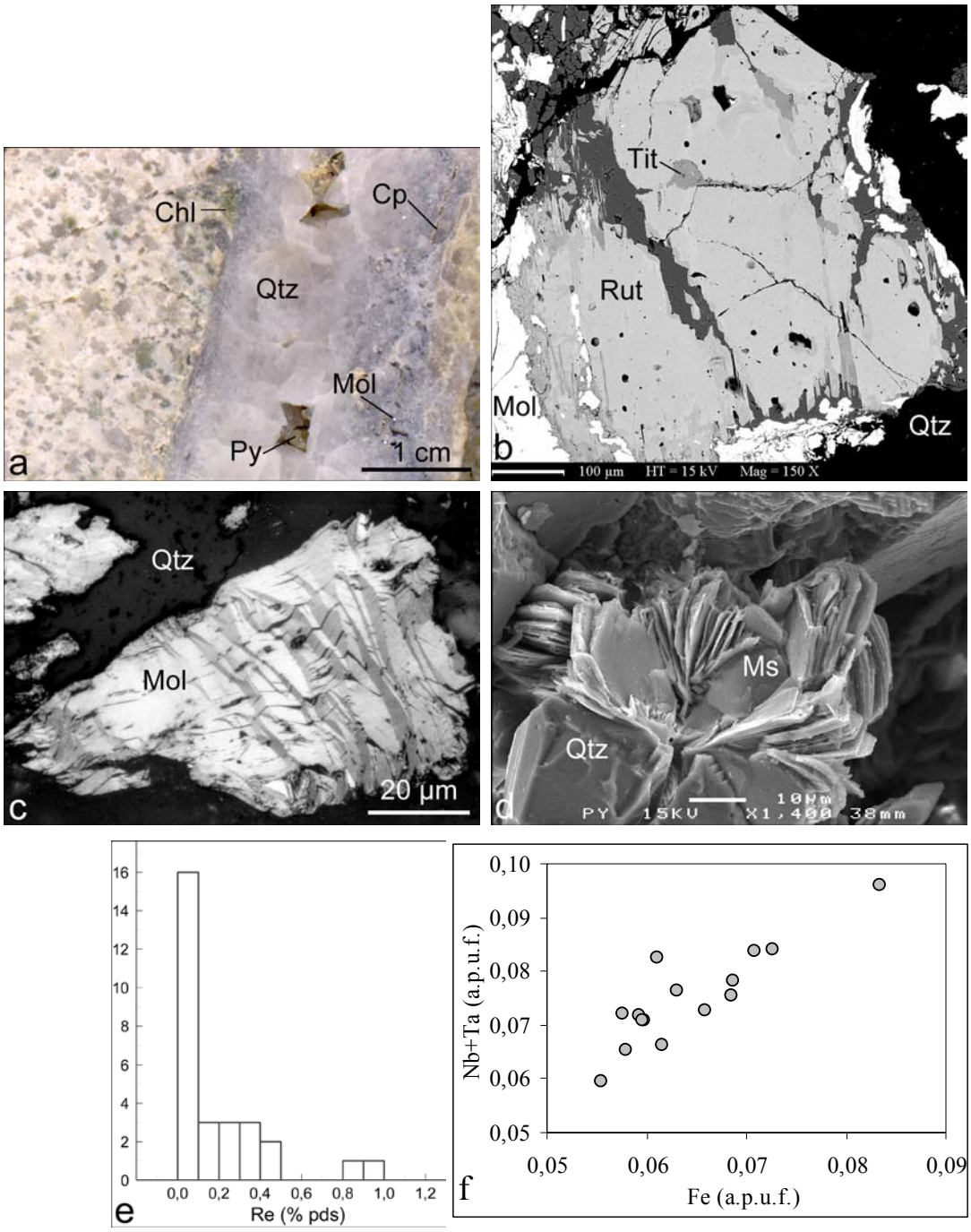


Figure 83 : Minéralogie de l'association quartz-molybdénite-rutile de Vlaikov Vrah (VV-46/99) : a) veine de quartz-molybdénite-chalcopyrite, avec des cristaux automorphes de pyrite de la paragenèse suivante dans la partie centrale ; b) Rutile en association avec de la molybdénite et du quartz ; de la titanite tardive remplace le rutile, image MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Structure lamellaire de la molybdénite en inclusions dans le quartz, photo en lumière réfléchie (+N) ; d) Cristaux de muscovite en rosette, associés au quartz automorphe, image MEB en électrons secondaires ; e) Teneurs en Re (% pds) de la molybdénite ; f) Composition du rutile, reportée sur le diagramme (Nb + Ta) *vs.* Fe (a.p.u.f.).

L'âge de 82,1 ± 0,6 Ma déterminé sur la molybdénite de Vlaikov Vrah est le premier âge de haute précision reporté pour un système hydrothermal de la partie sud du district de Panagyurishte. Les données existantes (Lilov et Chipchakova, 1999) reposent sur des résultats des datations K-Ar sur roches totales (dont le degrés d'altération n'est pas indiqué) ou des séparations de « séricite ». Ils montrent de très fortes variations, même pour un même gisement. Un des avantages du chronomètre Re-Os consiste en ce que les résultats obtenus sont valables même si les minéraux analysés ont subi un « métamorphisme » post-formation de haute température (Stein *et al*., 2001). Les datations Rb-Sr, K-Ar et $^{40}Ar/^{39}Ar$ sont en revanche très sensibles à des changements chimiques et/ou thermiques post-formation et peuvent refléter des événements postérieurs. L'âge de 82,1 ± 0,6 Ma est de 4 Ma plus jeune que l'âge K-Ar reporté par Lilov et Chipchakova (1999) pour la granodiorite de Vlaikov Vrah. Des datations U-Pb sur des minéraux hydrothermaux (rutile de Vlaikov Vrah et anatase d'Elshitsa et de Radka) sont en cours (collaboration avec A. Von Quadt, ETH-Zurich, Suisse). Ces datations permettront de déterminer avec précision l'âge des minéralisations de la partie sud du district et de tester l'hypothèse de l'origine contemporaine des système porphyriques et épithermaux.

Le rutile est toujours associé à la molybdénite. Il forme des cristaux automorphes (Fig. 83b). L'étude par microspectrométrie Raman (Annexe 5 – Fig. 5.2a) a confirmé qu'il s'agit bien du rutile, le polymorphe de haute température de TiO_2, et non pas de l'anatase comme c'est le cas dans le gisement d'Elshitsa. Dans certains cas, on observe de la titanite en remplacement du rutile (Fig. 83b ; Annexe 5 – Fig. 5.2b). Les analyses de rutile à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.19) ont révélé des teneurs élevées en Nb (4,64-7,21 % pds Nb_2O_5). Les teneurs en fer varient entre 2,40 et 3,51 % pds FeO, celles en aluminium entre 0,11 et 0,32 % pds Al_2O_3 et celles en tantale entre 0,13 et 0,92 % pds Ta_2O_5. La corrélation positive entre les teneurs en Fe et les teneurs en Ta et Nb (Fig. 83f) peut être expliquée par la substitution $(Nb, Ta)^{5+} + Fe^{3+} \rightarrow 2Ti^{4+}$. La présence de Fe^{3+} indique des conditions de formation oxydantes pour cette association.

La chalcopyrite forme des inclusions dans le quartz (Fig. 83a). Aucun élément-trace n'a été détecté à la sonde électronique. La composition de la chalcopyrite est proche de la stœchiométrie, avec un rapport Fe/Cu = 0,99.

La muscovite cristallise dans des cavités des veines sous forme de rosettes et est associée au quartz automorphe (Fig. 83d). On l'observe parfois en inclusions dans les bandes de croissance du quartz.

La chlorite qui se forme au contact entre les veines à quartz-molybdénite et l'aplite montre d'importantes variations en Fe et Mg (Annexe 4 – Tab. 4. 20). Cette chlorite présente les teneurs en Mg les plus élevées enregistrées parmi les différentes générations à Vlaikov Vrah (Fig. 84a), ainsi que les teneurs en Al en position octaédrique les plus basses (Fig. 84b).

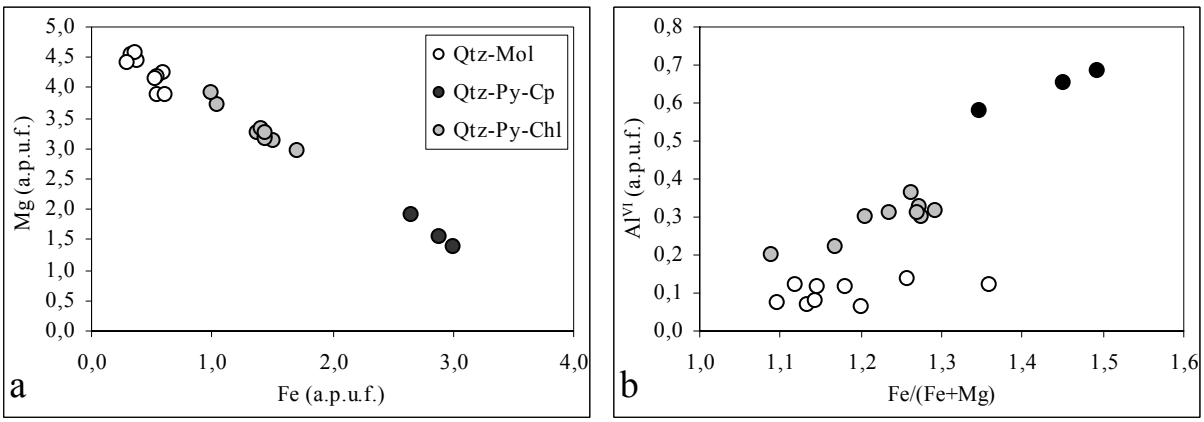


Figure 84 : Composition de la chlorite de Vlaikov Vrah : a) Projection sur le plan Mg *vs.* Fe (a.p.u.f.) ; b) Projection sur le plan Al^{VI} *vs.* Fe/(Fe+Mg).

II. 3. 1. 2. Association quartz-pyrite-chalcopyrite-magnétite

Cette association a été observée dans deux échantillons sous forme de veines qui recoupent la granodiorite. Elle est constituée de quartz, pyrite, chalcopyrite, magnétite, pyrrhotite, hématite, chlorite et muscovite.

La pyrite forme des cristaux automorphes (Fig. 85a), parfois avec des inclusions biphasées de pyrrhotite et chalcopyrite (Fig. 85b). Aucun élément-trace n'a été détecté à la microsonde électronique.

La chalcopyrite cristallise dans les interstices du quartz et est étroitement associée à la magnétite et la pyrrhotite (Fig. 85c). Sa composition est stœchiométrique, dépourvue d'éléments-traces.

La pyrrhotite apparaît en inclusions dans la pyrite et la chalcopyrite (Fig. 85b, c). Trois analyses à la microsonde électronique révèlent une composition moyenne de $Fe_{0,89}S_{1,00}$. Aucun élément-trace n'a été détecté.

La magnétite est un des minéraux principaux de cette association. Elle apparaît dans les interstices du quartz. Le seul élément-trace détecté au-dessus du seuil de détection est le titane (0,09-0,16 % pds TiO_2). La magnétite est parfois remplacée par de l'hématite tardive (Fig. 85d).

La chlorite cristallise dans les interstices du quartz en association avec la pyrite et la muscovite (Fig. 85a). Sa composition est la plus riche en Fe (Fig. 84a) et la plus riche en Al^{VI} (Fig. 84b) de toutes les générations de chlorite à Vlaikov Vrah.

La muscovite est observée en cristaux allongés en intercroissance avec la chlorite (Fig. 85a). Les analyses à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4. 21) révèlent une composition intermédiaire entre celle de la muscovite et de la phengite (Fig. 85e).

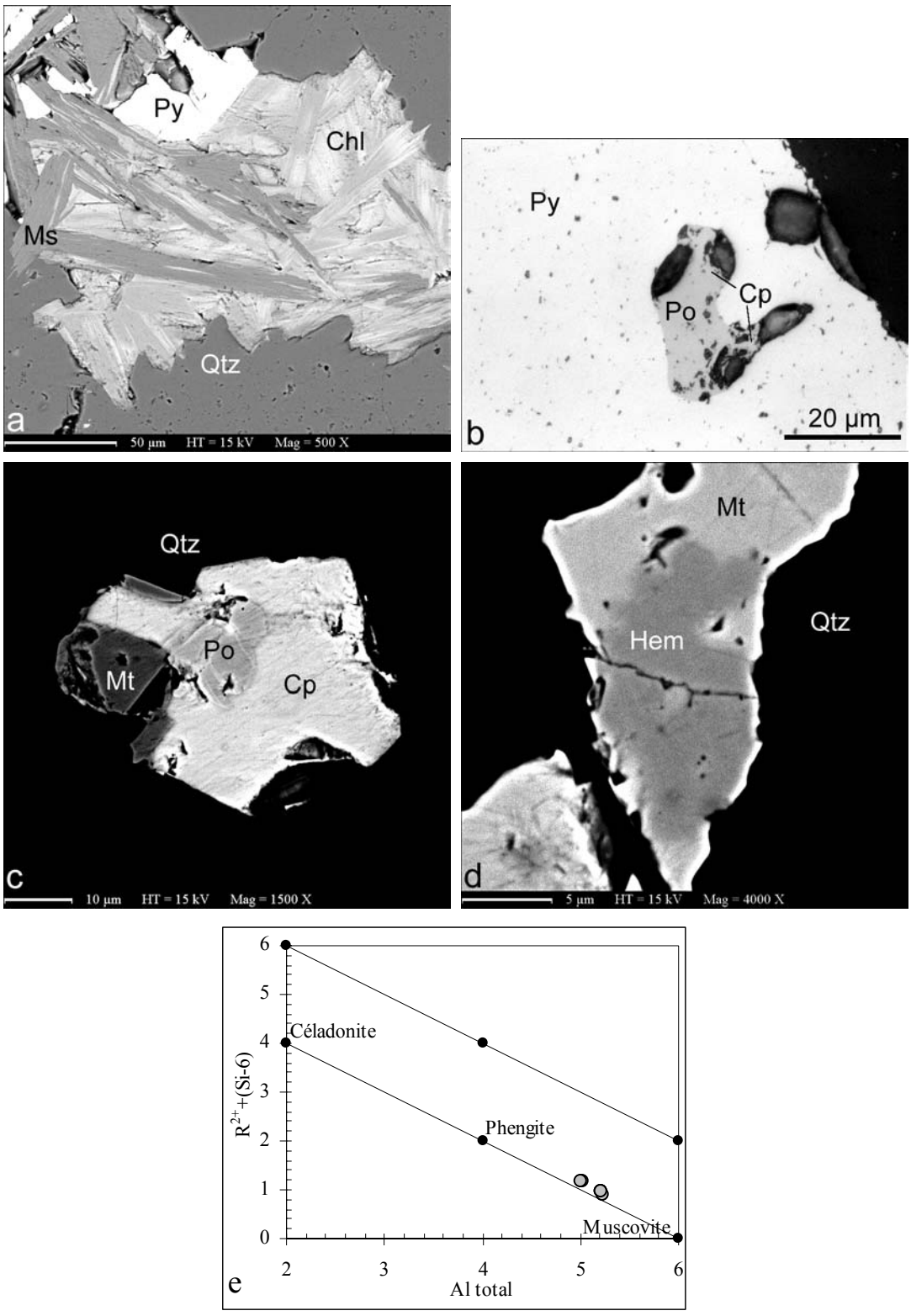


Figure 85 : Minéralogie de l'association quartz-pyrite-chalcopyrite-magnétite : a) Pyrite associée à la chlorite et à la muscovite (VV-7a/1972), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Inclusions biphasées de pyrrhotite et de chalcopyrite dans la pyrite (VV-46/99), photo en lumière réfléchie ; c) Inclusion de pyrrhotite dans la chalcopyrite associée à la magnétite (VV-7a/1972), image MEB en électrons rétrodiffusés ; d) Hématite en remplacement de la magnétite (VV-7a/1972), image MEB en électrons rétrodiffusés ; e) Projection des compositions de la muscovite sur le diagramme [R^{2+} + (Si-6)] *vs.* Al_{total}.

II. 3. 1. 3. Association quartz-sphalérite-chalcopyrite-galène-pyrite

Cette association forme des textures caverneuses. Elle est constituée de quartz automorphe, sphalérite, galène, chalcopyrite et pyrite. On a observé aussi des veines de barytine avec des microinclusions de chalcopyrite qu'on associe à cette paragenèse. Les sulfures dans cette association forment toujours des cristaux automorphes qui sont souvent en intercroissance, indiquant une précipitation synchrone.

La chalcopyrite est proche de la stœchiométrie avec un rapport Fe/Cu de 0,98-0,99. Dans deux analyses on a détecté As en teneurs 0,08 et 0,14 % pds (LD = 0,04 % pds). *La pyrite* est complètement dépourvue d'éléments-traces et a une composition stœchiométrique. *La galène* possède une signature proche de la galène du stade à Cu d'Elshitsa (Annexe 4 – Tab. 4. 13): elle contient du Se (0,08-0,22 % pds) et du Bi (0,16-0,31 % pds). Ag a été détecté uniquement dans une analyse en teneur de 0,17 % pds. Le Se se trouve en substitution du soufre, tandis que le bismuth remplace le plomb probablement suivant le schéma : $3\ Pb^{2+} \rightarrow 2\ Bi^{3+} + \square$. *La sphalérite* forme des cristaux automorphes de taille millimétrique. Elle contient de Fe et de Cd en teneurs équivalentes (Annexe 4 – Tab. 4. 12) . Dans la plupart des analyses, Cu est au-dessous du seuil de détection. La teneur moyenne en FeS et de 0,71 % mol., proche de la valeur de 0,73 % mol. pour la sphalérite du stade polymétallique à Elshitsa.

II. 3. 1. 4. Association quartz-pyrite-chlorite

Cette association formes des filons jusqu'à 10 cm de large (Fig. 86a) et apparaît comme matrice dans des textures bréchiques des dacites subvolcaniques (Fig. 86b).

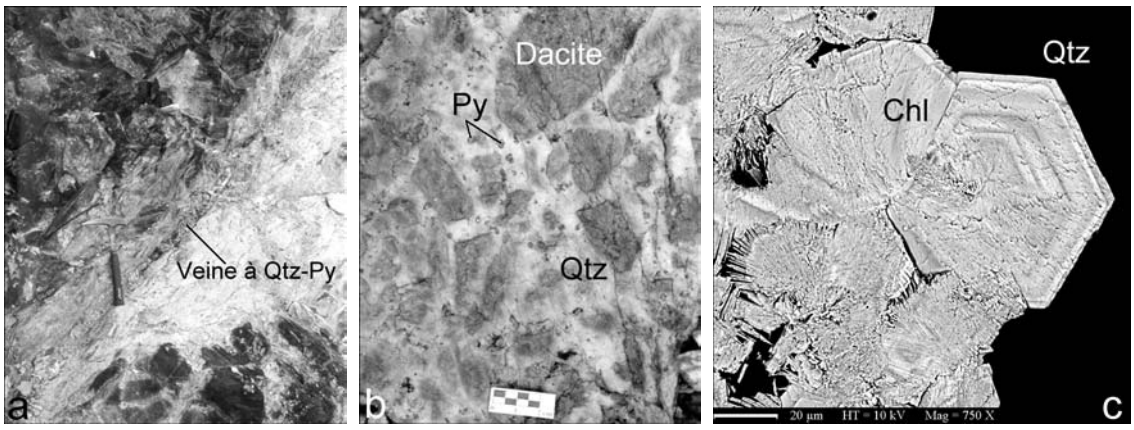


Figure 86 : Textures et minéralogie de l'association quartz-pyrite-chlorite à Vlaikov Vrah : a) Veine à quartz-pyrite-chlorite recoupant la granodiorite ; b) Texture bréchique de la dacite subvolcanique, l'association quartz-pyrite-chlorite constitue la matrice de la brèche ; c) Cristaux automorphes zonés et en gerbe de chlorite dans une matrice de quartz (VV-21/99), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Le quartz est soit massif, soit il forme des cristaux automorphes millimétriques. *La pyrite* est disséminée dans le quartz massif (Fig. 86b). Elle ne contient pas d'éléments-traces en teneurs

détectables. *La chlorite* est observée sous forme d'inclusions dans le quartz. Elle forme des cristaux automorphes hexagonaux marqués par une zonation de croissance ou des cristaux allongés en gerbe (Fig. 86c). L'analyse de cette génération de chlorite (Annexe 4 – Tab. 4. 20) indiquent que le Mg et l'élément majeur dans les sites octaédriques (Fig. 84a). Concernant l'incorporation de Al dans ces sites, cette chlorite a une composition intermédiaire comparée aux générations précédentes (Fig. 84b).

II. 3. 2. Etude des inclusions fluides

On a étudié les inclusions fluides associées aux paragenèses à quartz-molybdénite-rutile et à quartz-pyrite-chlorite. Dans les échantillons des autres associations étudiés, on n'a pas trouvé d'inclusions fluides convenables pour une étude microthermométrique.

II. 3. 2. 1. Inclusions fluides de l'association quartz-molybdénite-rutile

L'étude pétrographique a été réalisée sur des lames orientées, coupées parallèlement à l'axe c du quartz. Les cristaux étudiés montrent une zonation de croissance bien marquée surtout par la présence d'inclusions solides – muscovite, chlorite, chalcopyrite, molybdénite (Fig. 87a). On n'a pas trouvé d'inclusions fluides associées à ces bandes. Toutes les inclusions fluides étudiées sont liées à des fractures secondaires. On a identifié deux types d'inclusions dont la taille varie de 2-3 à 10 μm au maximum:

- *type 1* : inclusions polyphasées (NaCl, anhydrite, hématite) avec une bulle de gaz relativement petite (Fig. 87b) ;
- *type 2* : inclusions triphasées (liquide, vapeur, petits cristaux automorphes de chalcopyrite) avec une bulle de gaz dont le volume peut atteindre 40 % du volume de l'inclusion (Fig. 87b, c).

La nature des phases solides a été identifiée à l'aide de la microspectrométrie Raman (Annexe 5 – Fig. 5.3a, b). Les deux types d'inclusions ont montré un comportement différent lors de l'étude microthermométrique (cf. Annexe 6). Les inclusions fluides de *type 1* ont des Th de la phase gaz dans l'intervalle 169-199 °C, mais l'homogénéisation totale s'effectue par la fusion du cristal de NaCl (Tf_{NaCl} = 293-421 °C ; Fig. 87g). La morphologie complexe de ces inclusions (Fig. 87b) indique probablement des processus de déformation post-formation, ce qui pourrait aussi expliquer ce large intervalle de Tf_{NaCl}. Les salinités calculées à l'aide de l'équation de Sterner *et al*. (1988) varient entre 37,6 et 49,8 % pds éq. NaCl. Les inclusions fluides de *type 2* s'homogénéisent par la disparition de la bulle de gaz (V→L) à des Th de l'ordre de 261-371 °C. Les Tfg mesurées sont dans l'intervalle –2,5 à –3,1 °C et correspondent à des salinités de 4,2 à 5,1 % pds éq. NaCl respectivement (Bodnar, 1993). Sur la Figure 87h sont présentés les modes d'homogénéisation des

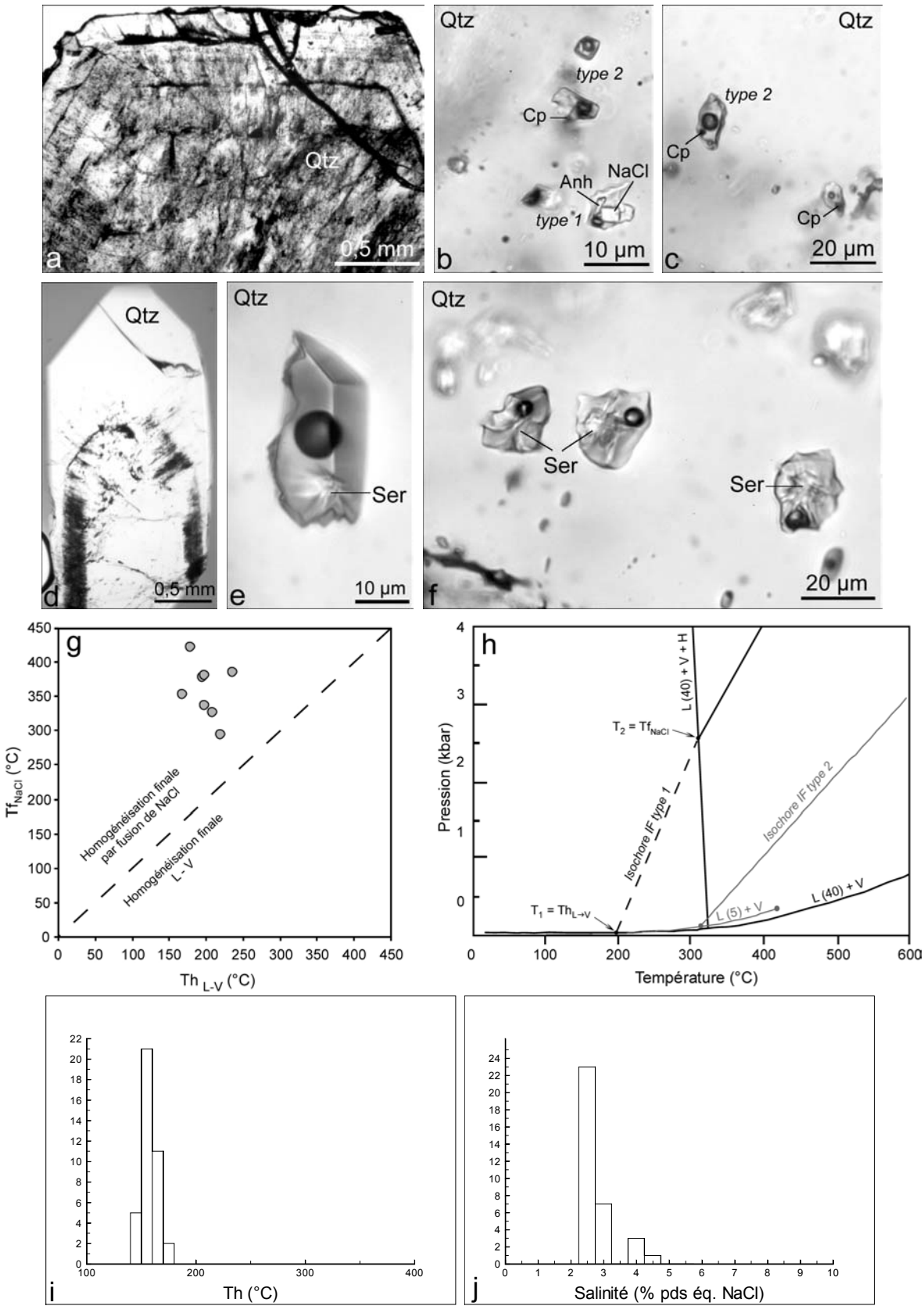


Figure 87 : L'étude des inclusions fluides à Vlaikov Vrah : a) Quartz zoné de l'association quartz-molybdénite-rutile (VV-46/99) ; b) et c) Inclusions fluides types 1 et 2 de l'association quartz-molybdénite-rutile; d) Quartz zoné de l'association quartz-pyrite-chlorite (VV-21/99) ; e) et f) Inclusions fluides à séricite de l'association quartz-pyrite-chlorite ; g) Mode d'homogénéisation des inclusions fluides de type 1 de l'association quartz-molybdénite-rutile ; h) Diagramme P-T représentant les modes d'homogénéisation des inclusions fluides de types 1 et 2 ; i) et j) Histogrammes des Th et des salinités des inclusions fluides de l'association quartz-pyrite-chlorite.

deux types d'inclusions fluides observés. L'isochore pour l'inclusion de *type 1* a été construite sur la base des données de Bodnar (1994) et celle pour le *type 2* – sur la base des données de Khaibullin et Borisov (1966). La pression de l'ordre de 2,5 kbar qui correspond à la Th totale d'une inclusion de *type 1* (Fig. 87h) n'est pas réaliste pour une minéralisation de type porphyre cuprifère comme celle de Vlaikov Vrah, appartenant plutôt à un niveau de formation subvolcanique. Ceci confirme notre hypothèse d'un changement du volume de ces inclusions. Malgré cela, les résultats obtenus sur les inclusions fluides de ce stade indiquent clairement qu'il s'agit d'un processus de séparation de phase (ébullition), probablement à une température > 300 °C, très typiques pour les porphyres cuprifères (Ramboz, 1979 ; Reynolds et Beane, 1985 ; Fournier, 1987). Lors de cette ébullition le fluide hydrothermal est séparé en deux : une phase liquide, dense, de forte salinité (correspondant aux inclusions fluides de *type 1*) et une phase vapeur, peu dense et peu salée (les inclusions de *type 2*). Dans la phase gaz des inclusions de *type 2*, on a détecté des traces de SO_2 par microspectrométrie Raman (Annexe 5 – Fig. 5.3c). Cela, plus le fait qu'on a observé de l'anhydrite dans certaines des inclusions fluides et du Fe^{3+} dans le rutile, révèle le caractère oxydé des fluides qui ont formé les premières paragenèses à Vlaikov Vrah.

II. 3. 2. 2. Inclusions fluides de l'association quartz-pyrite-chlorite

Dans des monocristaux de quartz des veines à quartz-pyrite-chlorite (Fig. 87d), on a observé des inclusions fluides qui possèdent les caractéristiques d'inclusions primaires suivant les critères de Roedder (1984). Elles apparaissent dans des bandes de croissance, le plus souvent liées au secteur de croissance du rhomboèdre. Leur taille peut atteindre quelques dizaines de micromètres. La plupart des inclusions sont triphasées. Elles contiennent une bulle de gaz qui occupe généralement ~10 % du volume de l'inclusion, une phase liquide et une phase solide qui forme des cristaux aciculaires en gerbe (Fig. 87e). La phase solide a été identifiée par microspectrométrie Raman comme un minéral du groupe de la muscovite (Annexe 5 – Fig. 5.4 ; Tlili *et al*., 1989). Il s'agit probablement de l'illite piégée lors de la formation de ces inclusions, mais on va utiliser le terme descriptif « séricite ». La taille des agrégats de séricite piégés varie beaucoup (Fig. 87f) et peut atteindre jusqu'à 50 % du volume de l'inclusion. Les résultats microthermométriques de ces inclusions sont illustrés sur la Figure 87i, j. Les Th (V→L) tombent dans un intervalle restreint – entre 150 et 174 °C (Fig. 87i). Les Tfg sont entre –1,3 et –2,6 °C et correspondent à des salinités de 2,24 à 4,34 % pds éq. NaCl (Fig. 87j ; Bodnar, 1993). Ces résultats montrent que vers la fin du processus minéralisateur à Vlaikov Vrah la température des fluides ainsi que leur densité baissent, indiquant probablement un mélange avec des fluides météoriques. L'omniprésence de séricite piégé dans ces inclusions fluides indique que le fluide était saturé par rapport à l'illite ce qui est en accord

avec les modèles existant sur le développement d'une paragenèse à quartz-pyrite-séricite pendant les stades tardifs de l'évolution des systèmes porphyriques (Hedenquist *et al*., 1998).

Une analyse PIXE d'une inclusion fluide de cette association a révélé des teneurs en Cl de 16300 ppm, Br – 30 ppm (= LOD) et Ca – 3590 ppm dans le fluide (Fig. 88 ; Tab. 6). Les concentrations en Cu, Zn et Fe sont au-dessous des limites de détection (30, 40 et 600 ppm, respectivement). Les teneurs en K (29500 ppm) et Sr (300 ppm) peuvent être attribuées aux cristaux piégés de séricite. Le germanium (50 ppm) est incorporé probablement dans la matrice de quartz. Les pics de Nd ainsi que d'autres terres rares détectés, pourraient traduire la présence de terres rares adsorbées sur la surface des cristaux de la séricite. Le rapport Br/Cl = $1{,}84.10^{-3}$ est proche des valeurs obtenues sur les fluides associés à d'autres porphyres cuprifère (Irwin et Roedder, 1995), mais à cause du manque de plusieurs données sur Vlaikov Vrah cette valeur ne pourrait pas être utilisée pour des conclusions génétiques.

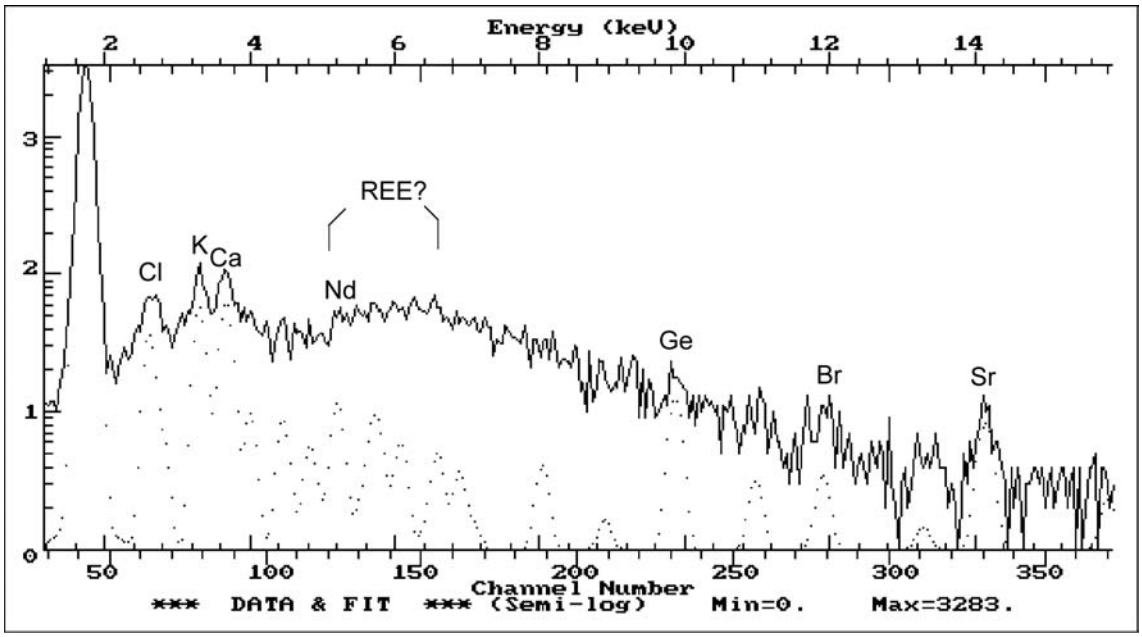


Figure 88 : Spectre PIXE d'une inclusion fluide à séricite piégée (VV-24/99).

Elément	Concentration (ppm)
Cl	16300 ± 2900 (5100)
Br	= LOD (30)
Ca	3590 ± 500 (830)
Cu	< LOD (30)
Zn	< LOD (40)
Fe	< LOD (600)
Ge	50 ± 10 (20)
K	29500 ± 3800 (6500)
Sr	340 ± 90 (110)
Nd	< LOD (4400)

Tableau 6 : Analyse PIXE d'une inclusion fluide à séricite de l'association quartz-pyrite-chlorite, LOD – limite de détection, indiqué entre parenthèses.

En conclusion, on peut considérer que le système hydrothermal de Vlaikov Vrah est de type porphyre cuprifère, caractérisé par une paragenèse minérale indiquant des conditions de formation oxydantes. L'ébullition enregistrée pour les stades initiaux de son évolution est probablement à l'origine de la précipitation de la molybdénite et de la chalcopyrite pendant le stade à quartz-molybdénite-rutile. Les fluides tardifs témoignent d'un mélange avec des fluides superficiels vers la fin de l'activité hydrothermale.

III. Comparaison des processus de minéralisation entre l'épithermal d'Elshitsa et le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah

Les associations minérales observées dans les deux gisements possèdent des caractéristiques très proches (Tab. 7). Cette similarité peut être utilisée comme un argument de plus pour l'origine commune des deux systèmes minéralisateurs – le système porphyrique à Vlaikov Vrah et le système épithermal à Elshitsa.

Stades minéralisateurs	Porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah	Epithermal d'Elshitsa
Stade I	- Altération potassique (veinules de KFs-Qtz-Mt-Bio) ; - Veines à Qtz-Mol-Rut (± Cp)	- Altération potassique « massive » (Qtz-Ser-Py-Ana) ; - Formation de pyrite massive (± Ena, Cov, Cp, Au)
Stade II	***Stade à Cu***	
	Veines à Qtz-Cp-Py-Mt (± Po), avec des minéraux de Bi (Aïk, Tdy) en inclusions	Remplacement de la pyrite massive du stade I par sulfures de Cu (essentiellement Cp) + sulfures et sulfosels de Bi, Te, As, Sn, Pb
Stade III	***Stade polymétallique***	
	Veines de Qtz-Sph-Gl-Cp-Py (± Bar)	Association Sph-Gl-Td-Au-Qtz-Bar-Cc en remplacement ou en veines
Stade IV	***Stade à Qtz-Py (filonien)***	
	Veines de Qtz-Py-Chl-Ser (± Cp)	Veines de Qtz-Py (± Cp, Ser)
Stade V	Veines à carbonates-zéolites	Anhydrite (± Py disséminée) en veines et en remplacement
Stade VI	Stade d'enrichissement secondaire et d'oxydation	Stade de remobilisation

Tableau 7 : Tableau comparatif des associations minérales au porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et à l'épithermal d'Elshitsa

L'étude des inclusions fluides dans les deux gisements n'a pas fourni de renseignements clairs sur l'évolution des paramètres T-X des fluides minéralisateurs. Tout de même, les résultats obtenus indiquent une ébullition précoce à Vlaikov Vrah (> 300 °C), qui résulte en une séparation du fluide en deux pôles : le premier correspondant à un fluide dense et salé et le deuxième – à un fluide peu dense et dilué (Fig. 89). Dans le deuxième type d'inclusions fluides on a enregistré la présence de SO_2 dans la phase gaz. Ce fait est en faveur de l'hypothèse d'une liaison génétique

entre les deux systèmes, puisque cela pourrait expliquer la présence à Elshitsa d'un assemblage d'altération (illite ± alunite ± dumortiérite ± diaspore), formé par des fluides relativement acides, et établi dans les parties superficielles du gisement autour les corps minéralisés à pyrite massive (Radonova, 1967a, 1967b ; Dimitrov, 1985 ; Chipchakova et Stefanov, 1974 ; cette étude). L'acidité des fluides est provoquée par la transformation du SO_2 en H_2SO_4 lors du mélange avec des eaux météoriques suivant la réaction : $4\ SO_2 + 4\ H_2O = 3\ H_2SO_4 + H_2S$ (Hedenquist et Arribas, 1999).

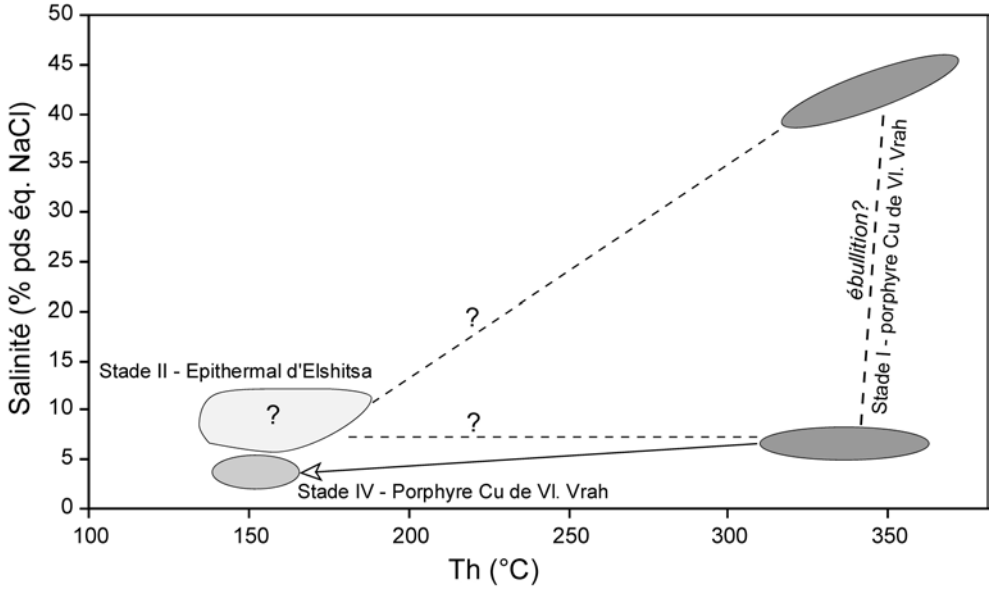


Figure 89 : Diagramme Th-Salinité avec les résultats de l'étude des inclusions fluides à Vlaikov Vrah et à Elshitsa

Les salinités intermédiaires (jusqu'à 11 % pds éq. NaCl) enregistrées dans les inclusions fluides du stade à Cu à Elshitsa indiquent la participation d'un fluide d'origine magmatique en mélange soit avec des eaux météoriques peu denses, soit avec un fluide provenant de la condensation de vapeurs magmatiques de faible salinité (Fig. 89). Les fluides tardifs associés au stade à quartz-pyrite-chlorite de Vlaikov Vrah et au stade polymétallique d'Elshitsa sont de basse température et faible salinité, et reflètent une participation plus importante des eaux météoriques vers la fin de l'activité hydrothermale.

Avec l'étude isotopique des deux systèmes, porphyrique et épithermal (cf. Chapitre VII), on essayera de trouver des arguments géochimiques complémentaires en faveur ou à l'encontre de l'hypothèse d'une origine contemporaine des deux gisements.

Chapitre VI

Géologie du gisement épithermal de Radka. Etude minéralogique et des inclusions fluides

Chapitre VI – Géologie du gisement épithermal de Radka. Etude minéralogique et des inclusions fluides.

La mine de Radka est une des premières mines exploitées dans le district de Panagyurishte. Le gisement a été découvert en 1928, mais son exploration et son exploitation n'ont commencé qu'en 1934 par la société française « Company Orient », plus tard renommée en « Luda Yana ». Une exploitation intensive débuta en 1942 et continua jusqu'à 1995, date de la fermeture définitive du gisement. En plus de 50 ans, la production totale de la mine s'est élevée à :

- 6,389 Mt de minerai à Cu, avec 1, 06 % Cu, soit une production totale de 68 006 t en Cu métal ;
- 0,28 Mt de minerai à pyrite, avec 28,6 % S, soit une production en S de 78 924 t (Milev *et al*., 1996).

Les teneurs moyennes en métaux précieux sont du même ordre qu'à Elshitsa : 1,5-2 g/t Au et 25-30 g/t Ag, mais les chiffres sur la production totale ne sont pas disponibles.

I. Cadre géologique

Le gisement de Radka est situé dans la partie sud-est du district de Panagyurishte (Fig. 14) et occupe la partie centrale du champ minéralisé de Radka (Fig. 90). Ce dernier est défini pour la première fois par Obretenov et Popov (1973) comme une bande volcanique de 2-3 km de large et environ 10 km de long, au sud des villages de Popinci et Svoboda, allongée vers le NW, où sont concentrés plusieurs gisements et indices minéralisés : Radka, Razdola, Chervena Mogila, Stipcata etc. (Fig. 90). Tsonev *et al*. (2000) élargissent les limites du champ minéralisé de Radka et y incluent le porphyre cuprifère de Tsar Assen, situé à ~ 4 km au SE de Radka (Fig. 14). Ignatovski *et al*. (1990) décrivent dans le cadre du champ de Radka plusieurs indices minéralisés de type porphyre cuprifère et épithermal mais sans importance économique.

De point de vue structural, la bande volcanique de Radka constitue le flanc nord-est de la structure volcano-plutonique d'Elshitsa (Bogdanov *et al*., 1970b ; Fig. 27). Ici, on retrouve les mêmes lithologies que celles décrites dans la bande volcanique d'Elshitsa : andésites (laves, tufs et brèches volcaniques), dacites (laves, tufs et brèches volcaniques) et des rhyodacites subvolcaniques recoupant les séquences volcaniques (Fig. 90). D'après le modèle de Bogdanov *et al*. (1970b) illustré sur la Figure 27, les roches volcaniques de la bande de Radka ont préservé leur position primaire avec un pendage de 30-40° vers le NE.

La bande volcanique de Radka est bordée au sud par *la faille de Stéfancho* (Obretenov et Popov, 1973) qui la sépare du granite d'Elshitsa et des gneiss situés au sud (Fig. 90). Une autre faille importante, *la faille normale de Varnitsa*, coupe la bande volcanique en son milieu et la

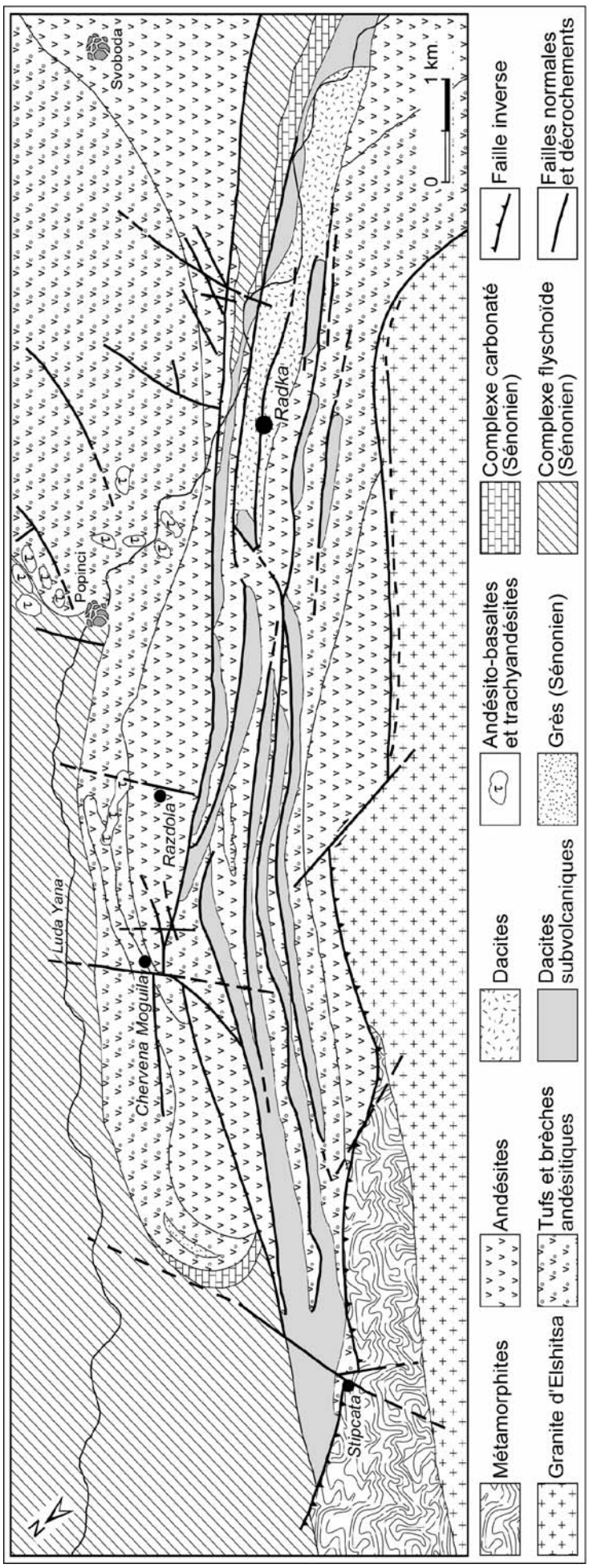


Figure 90: Carte géologique du champ minéralisé de Radka avec la localisation des principaux gisements et indices minéralisés (d'après Obretenov et Popov, 1973)

sépare en deux blocs : un bloc nord constitué des andésites des structures volcaniques de Pessovets (dans la partie nord), Svoboda (dans la partie centrale) et Ovchihalm (dans la partie sud de la bande), et un bloc sud constitué des produits extrusifs de l'appareil volcanique d'Elshitsa (Tsonev *et al*, 2000, Fig. 90). Des corps volcaniques de composition trachyandésitique à trachybasaltique d'une orientation E-SE recoupent les andésites du bloc nord (Fig. 90). Les rhyodacites subvolcaniques sont observées uniquement dans le bloc sud de la bande volcanique.

Comme dans le champ minéralisé d'Elshitsa, la localisation des gisements et des indices minéralisés épithermaux est contrôlée par des failles (Fig. 90). Les corps minéralisés sont du même types que ceux du champ d'Elshitsa, disséminés et massifs. La minéralisation est sous forme de veines à quartz-pyrite-chalcopyrite qui recoupent les andésites à Razdola uniquement (Obretenov et Popov, 1973).

Sur la base de l'analyse structurale, Obretenov et Popov (1973) distinguent quatre systèmes de failles dans la bande volcanique de Radka : un premier système de direction 120-130° vers le NW, qui est le mieux développé et qui contrôle les minéralisations et la mise en place des dykes rhyodacitiques (Fig. 90) ; un deuxième système E-NE (60-80°) qui a été réactivé plus tard pendant la phase laramienne ; un troisième système N-NW (150-170°), et enfin un quatrième système N-NE (20-40°).

II. Géologie et structure du gisement de Radka

Radonova (1962) définit la structure du gisement comme un synclinal de vergence NE, constitué de dacites volcaniques, avec des andésites sur les deux flancs. La structure la plus importante dans le contour du gisement est la faille de Varnitsa (200-220°, avec un pendage vers le SW sous un angle de 50-80° ; Radonova, 1962). Tsonev *et al.* (2000) décrivent la mise en place d'un corps subvolcanique rhyodacitique le long de cette faille (Fig. 91). Les andésites sont plus abondantes dans la partie sud du gisement, où elles forment une épaisse séquence de laves, de brèches volcaniques et de tufs (jusqu'à 20-30 m d'épaisseur) avec un pendage vers le NE (45-52° avec un plongement de 20-48° ; Radonova, 1962 ; Fig. 91). Les brèches volcaniques (Fig. 92a) représentent le faciès dominant des roches andésitiques. Les andésites situées au nord de la faille de Varnitsa ont une orientation différente (pendage vers le N-NW 350-10° sous un angle de 40-70°) et, d'après Tsonev *et al*. (2000), elles appartiennent aux produits extrusifs de la structure volcanique de Svoboda.

Tous les auteurs (Radonova, 1962 ; Tokmakchieva et Velchev, 1970 ; Obretenov et Popov, 1973 ; Angelkov et Staykov, 1980 ; Tsonev *et al*., 2000) notent que les corps minéralisés de Radka sont localisés uniquement dans les volcanites dacitiques, brèches volcaniques (Fig. 92b) et laves, avec de rares couches de tufs, qui sont répandues dans la partie centrale du gisement (Fig. 91). Les

volcanites dacitiques ont une texture porphyrique très typique, avec des porphyres de quartz et de plagioclase. Le quartz forme des phénocristaux qui peuvent atteindre 1 cm en diamètre (3-4 mm en moyenne). La fraction porphyrique peut atteindre 25 % du volume de la roche (Radonova, 1962). Le contact entre les dacites et les andésites est tectonique (Fig. 91). Les dacites ont un pendage vers le NE (26-54°) sous un angle de 32-60° (Radonova, 1962).

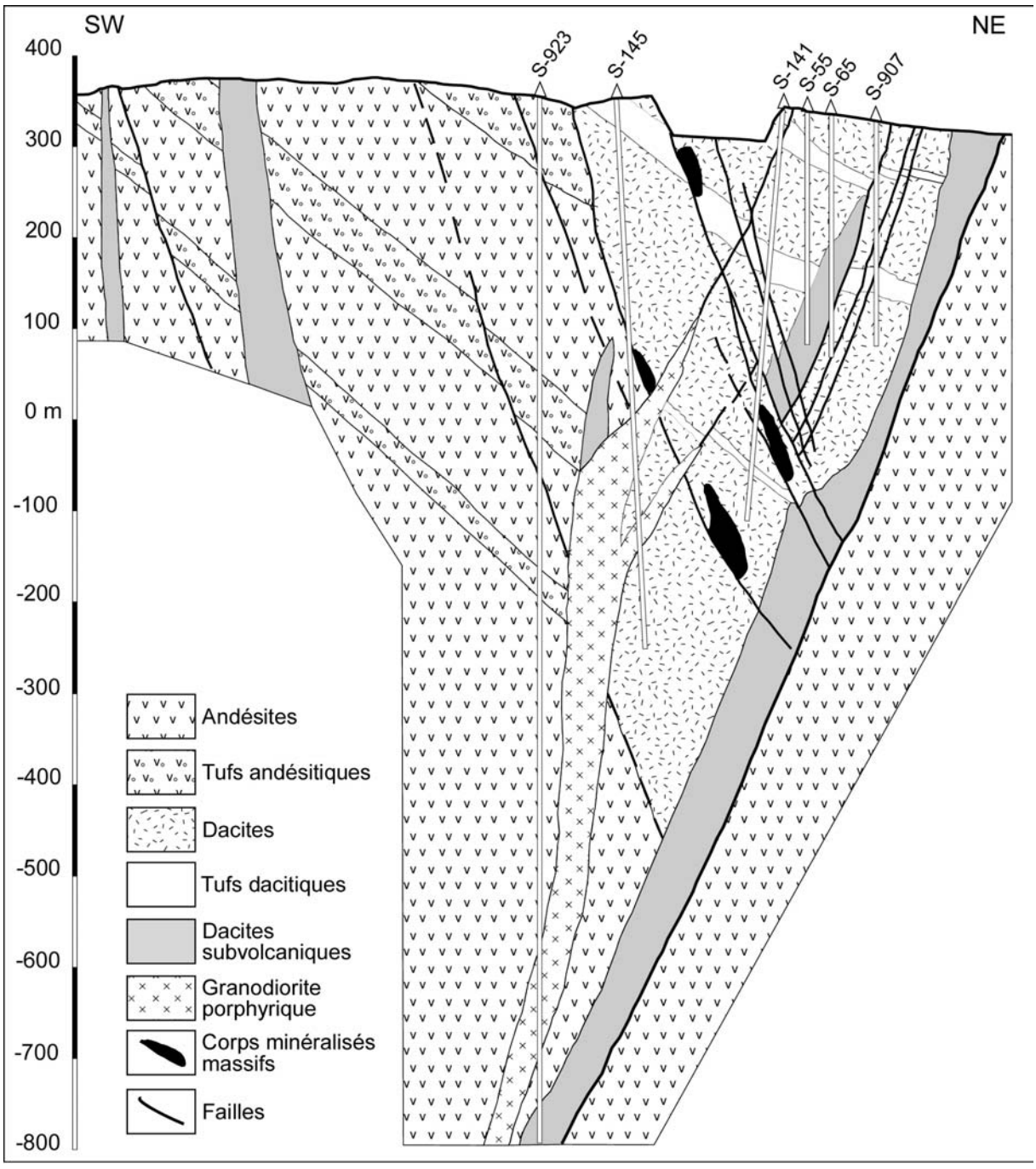


Figure 91 : Coupe transversale du gisement de Radka
(d'après Popov et Popov, 1997 ; Tsonev et al., 2000)

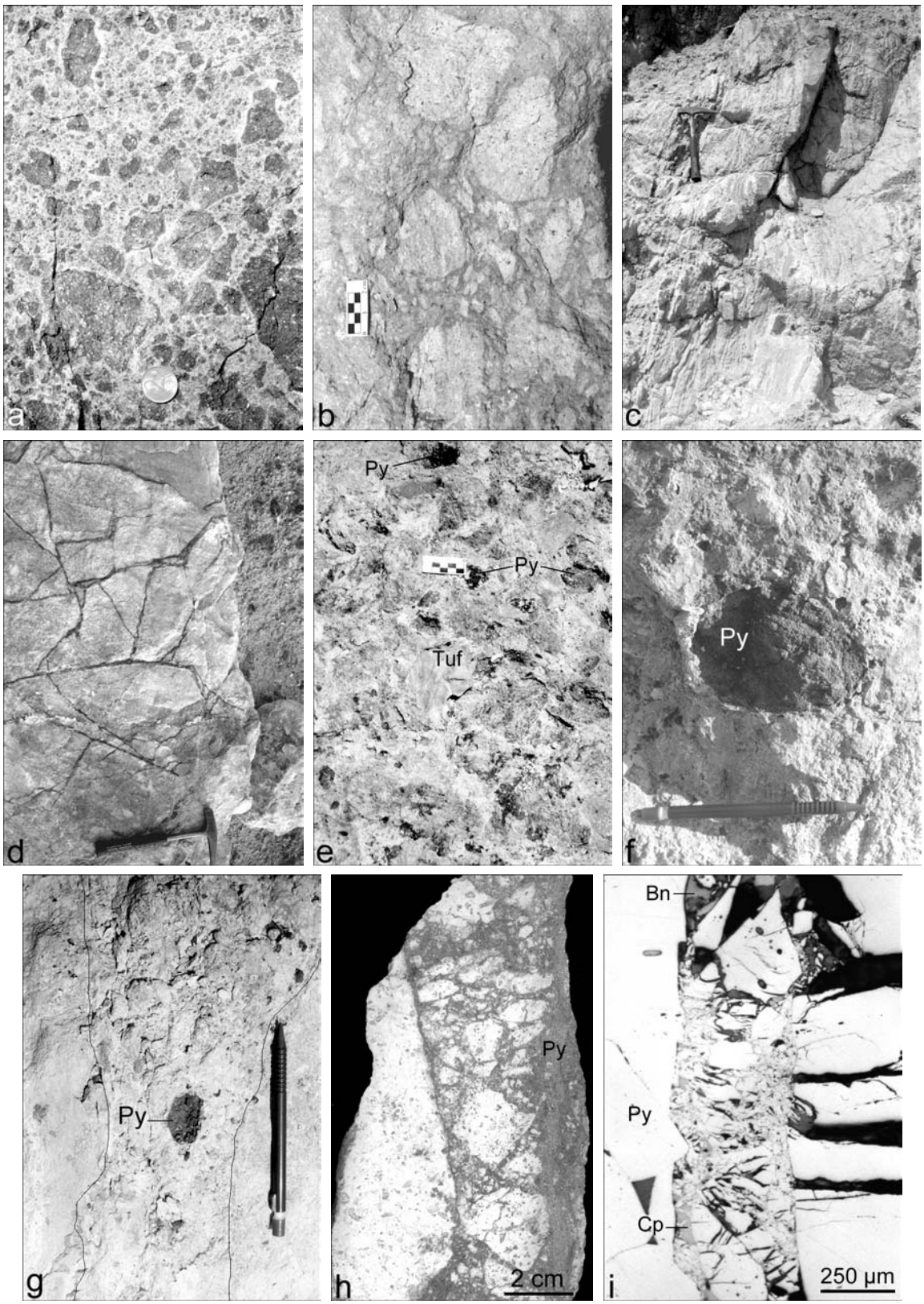


Figure 92 : Faciès lithologiques à Radka : a) Brèche volcanique de composition andésitique, altération propylitique ; b) Brèche dacitique, altération à quartz-séricite (± chlorite dans la matrice) ; c) Texture fluidale d'un dyke rhyodacitique altéré ; d) Fracturation de la dacite volcanique (association pyrite-quartz) ; e) Brèche dacitique polygénique avec des clastes de pyrite massive, de tuf dacitique et de dacite volcanique ; f) Claste de pyrite massive dans une brèche dacitique ; g) « Filon » bréchique avec des clastes de pyrite massive recoupant la dacite volcanique, structure de type « breccia pipe » ; h) « Filon » bréchique dont la matrice est remplacée par la pyrite ; i) « Filon » bréchique de type « breccia pipe » à l'échelle microscopique (R-214/92).

Les dykes rhyodacitiques recoupent la séquence volcanique. Leur direction varie entre 270 et 340° et leur pendage est soit vers le SW, soit vers le NE, conformément aux deux systèmes de failles observés dans le gisement (Fig. 91 ; Radonova, 1962). L'altération hydrothermale fait apparaître la texture fluidale de ces dykes (Fig. 92c), très typiques des corps subvolcaniques riches en silice.

Tsonev *et al*. (2000) décrivent la présence d'un corps de granodiorite porphyrique en profondeur. D'après la coupe transversale présentée dans leur travail (Fig. 91) ce corps subvolcanique est relativement tardif et recoupe les failles contrôlant la position des corps minéralisés.

Deux types de corps minéralisés sont connus à Radka : massifs et disséminés (Radonova, 1962 ; Bogdanov et Bogdanova, 1974b ; Tzonev, 1982b). Les corps massifs ont une morphologie lenticulaire. La minéralisation disséminée forme de corps isolés, ou alors se développe comme une auréole autour des corps massifs. En ce qui concerne leur composition minéralogique, les corps minéralisés de Radka se divisent en deux groupes : corps à pyrite massive et corps à cuivre (où la pyrite est remplacée par des minéraux du cuivre – chalcopyrite, bornite, chalcocite etc. ; Tzonev, 1982b ; Tsonev *et al*., 2000). Tous les anciens auteurs insistent sur la formation de ces corps minéralisés par remplacement des dacites volcaniques. L'étude pétrophysique des différentes lithologies à Radka (Kozhouharov et Iliev, 1984) confirme la plus grande perméabilité des roches dacitiques par rapport à celle des andésites et des rhyodacites subvolcaniques, ce qui explique pourquoi les corps minéralisés sont formés préférentiellement par remplacement des faciès extrusifs des dacites.

Comme cela a été noté dans le paragraphe sur la géologie du gisement d'Elshitsa (cf. paragraphe I. 2. du chapitre V), des clastes de pyrite massive dans une matrice de brèche dacitique ont été décrits dans les gisements d'Elshitsa et de Radka (Fig. 32 ; Bogdanov *et al*., 1970c). Lors de cette étude, de tels clastes ont été observés dans la carrière de Radka. Dans la carrière les textures bréchiques sont toujours associées à une forte fracturation des laves dacitiques (Fig. 92d), qui d'après la classification de Jébrak (1992 et 1997) correspond à une bréchification hydraulique. Les brèches elles-mêmes ont une composition polygénique (Fig. 92e) : les clastes de pyrite massive sont associés à des clastes de laves dacitiques et de tufs dacitiques. La matrice des brèches a une composition dacitique, marquée par la présence de phénocristaux de quartz, et est fortement altérée. La morphologie des clastes de pyrite varie beaucoup : la plupart sont angulaires (Fig. 32b), mais parfois on observe des formes plus arrondies (Fig. 92f). La taille des clastes varie aussi de 1-2 cm à 10-12 cm. Bogdanov *et al*. (1970c) notent que de tels clastes sont observés uniquement dans des brèches au-dessus des corps minéralisés à pyrite massive. L'observation des structures de type « breccia pipe » (ou pipe bréchique) avec des clastes de pyrite massive, sous forme de filon

recoupant les dacites massives (Fig. 92g), indique qu'il s'agit de structure formée lors d'une activité phréatomagmatique intra-minéralisation (Norton et Cathles, 1973 ; Sillitoe, 1985). A l'échelle macro- et microscopique on a observé des structures qui témoignent d'une telle activité. Sur la Figure 92h la matrice de la structure de type pipe bréchique est constituée de pyrite finement cristallisée et du quartz cryptocristallin. Les clastes sont essentiellement des laves dacitiques, mais on observe aussi des clastes de tufs dacitiques. La Figure 92i présente une structure similaire, mais à l'échelle microscopique, qui affecte les corps minéralisés : un filon bréchique de 200 à 500 µm d'épaisseur recoupe l'échantillon. Les clastes sont constitués uniquement de pyrite, tandis que la matrice est remplacée par des sulfures de cuivre postérieurs : chalcopyrite et bornite.

Les nouvelles observations sur les clastes de pyrite massive et les structures associées indiquent le rôle important des fluides minéralisateurs et surtout la présence de vapeur magmatique (Norton et Cathles, 1973) lors de la formation de ces filon de type pipe bréchique à Radka et probablement à Elshitsa. C'est un processus intra-minéralisation très typique des parties supérieures des systèmes porphyriques (Sillitoe, 1985) et ne peut pas être interprété comme étant lié à une destruction de corps de type amas sulfuré (Bogdanov *et al*., 1970c). Les nouvelles données sont en faveur de l'hypothèse d'une liaison génétique entre la formation des épithermaux d'Elshitsa et de Radka et l'évolution d'un système de type porphyre cuprifère associé.

III. Altérations hydrothermales et minéralisation à Radka – données bibliographiques

Les altérations hydrothermales de Radka ont été étudiées par Radonova (1962), Radonova et Velinov (1974) et Chipchakova *et al*. (1981). Tous les auteurs notent le contrôle des failles sur la zonation des altérations. La zonation observée est la même qu'à Elshitsa, sauf qu'à Radka, la dumortiérite et le diaspore n'ont pas été observés. La zonation est comme suit : roche non altérée, zone propylitique (quartz-chlorite-épidote-albite), zone à quartz-séricite-albite, zone à quartz-séricite, corps minéralisé (Radonova, 1962 ; Radonova et Velinov, 1974). Chipchakova *et al.* (1981) décrivent aussi une zone à quartz-adulaire-séricite dans la périphérie des corps minéralisés, à la transition vers la zone propylitique. Tous les auteurs notent l'absence de kaolinite et d'alunite comme minéraux d'altération. Radonova (1962) remarque la présence de kaolinite, halloysite et montmorillonite comme minéraux supergènes. Lilov et Chipchakova (1999) rapportent un âge de 77-78 Ma pour les altérations, en se basant sur des datations K-Ar sur la « séricite ».

L'étude géochimique sur le comportement des éléments-traces à Radka a été effectuée par Tokmakchieva (1972). Le travail de Radonova (1962), ainsi que les travaux de Radonova et Boyadjieva (1961 et 1963) présentent des données sur les teneurs en éléments-traces dans les principaux sulfures : pyrite, chalcopyrite, sphalérite et galène. Plusieurs travaux existent sur la composition minéralogique et les schémas des successions paragénétiques à Radka (Radonova,

1962 ; Bogdanov et Bogdanova, 1974a ; Tzonev, 1974, 1982b, 1986 ; Tsonev *et al*., 2000). Tzonev (1982b et 1986) présente des données sur la chimie des phases minérales. Comme pour le gisement d'Elshitsa, Bogdanov et Bogdanova (1974a) distinguent deux étapes de minéralisation : à pyrite et à cuivre - pyrite. Tsonev *et al*. (2000) définissent cinq stades de minéralisation : sulfuré à Fe ; sulfuré à Cu ; sulfuré à Pb-Zn ; sulfaté et à Au-Ag. Dans le stade sulfuré à Cu, ils déterminent quatre paragenèses différentes : à énargite, à chalcopyrite-tennantite, à bornite et à chalcocite-bétékhtinite. La liste complète des minéraux reconnus jusqu'à présent dans le gisement de Radka est présentée dans le Tableau 8.

Minéral	**Formule cristallochimique***	**Minéral**	**Formule cristallochimique***
Aïkinite	$CuPbBiS_3$	Idaïte	Cu_3FeS_4
Anhydrite	$Ca[SO_4]$	Kestérite	$Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$
Argent	Ag	Krennerite	$AuTe_2$
Arsenosulvanite	$Cu_3(As, V, Sn)S_4$	Laumontite	$CaAl_2Si_4O_{12}.4H_2O$
Barytine	$Ba[SO_4]$	Marcasite	FeS_2
Betekhtinite	$(Cu, Fe)_{21}Pb_2S_{15}$	Mawsonite	$Cu_6Fe_2SnS_8$
Bismuthinite	Bi_2S_3	Nowackiite	$Cu_6Zn_3As_4S_{12}$
Bornite	Cu_5FeS_4	Or	Au
Briartite	$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	Proustite	Ag_3AsS_3
Calavérite	$AuTe_2$	Pyrite	FeS_2
Calcite	$CaCO_3$	Quartz	SiO_2
Chalcocite	Cu_2S	Rathite	$Pb_7As_9S_{20}$
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	Réniérite	$Cu_3(Fe, Ge)S_4$
Clausthalite	PbSe	Roquésite	$CuInS_2$
Covellite	CuS	Sphalérite	ZnS
Colusite	$Cu_3(As, Sn, V)S_4$	Stannite	Cu_2FeSnS_4
Digénite	Cu_9S_8	Stannoïdite	$Cu_8Fe_2(Fe, Zn)Sn_2S_{12}$
Electrum	(Au, Ag)	Sulvanite	Cu_3VS_4
Enargite	$CuAsS_4$	Tennantite	$Cu_{10}(Fe, Zn)_2(As, Sb)_4S_{13}$
Fluorine	CaF_2	Tétradymite	Bi_2Te_2S
Galène	PbS	Tétraèdrite	$Cu_{10}(Fe, Zn)_2(Sb, As)_4S_{13}$
Gallite	$CuGaS_2$	Vinciennite	$Cu_{10}Fe_4Sn(As, Sb)S_{16}$
« Ge-colusite »	$Cu_3(Ge, As, Sn, V)S_4$	Vulcanite	CuTe
Germanite	$Cu_{13}Fe_2Ge_2S_{16}$	Weissite	Cu_2Te
Gypse	$Ca[SO_4].2H_2O$	Wittichénite	Cu_3BiS_3

* d'après Kostov (1993)

Tableau 8 : Liste des minéraux établis dans le gisement de Radka (d'après Tsonev *et al*., 2000)

Les données sur les inclusions fluides de Radka sont très limitées. Strashimirov et Kovachev (1992) reportent des Th de 225-244°C pour des inclusions dans le quartz associé à la pyrite du stade à pyrite massive, et de 180-230°C pour l'anhydrite du stade sulfaté. Ils notent la présence d'une zonation verticale concernant les Th des inclusions dans l'anhydrite dans l'intervalle 265 à 800 m de la surface, les températures les plus élevées correspondant au niveau le plus profond.

IV. Nouvelles données sur la minéralogie du gisement de Radka

IV. 1. Textures du minerai

A Radka on observe les mêmes textures de minerai qu'à Elshitsa (Fig. 93). Les deux textures principales sont massive et disséminée. Les textures de remplacement des dacites volcaniques sont très fréquentes (Fig. 93a, b). Le télescopage des différents stades de minéralisation résulte aussi en des textures de remplacement (Fig. 93c, e). Les veines et les filons sont relativement rares (Fig. 93d, f), mais ils sont très importants pour déterminer la séquence de formation des différentes associations minérales.

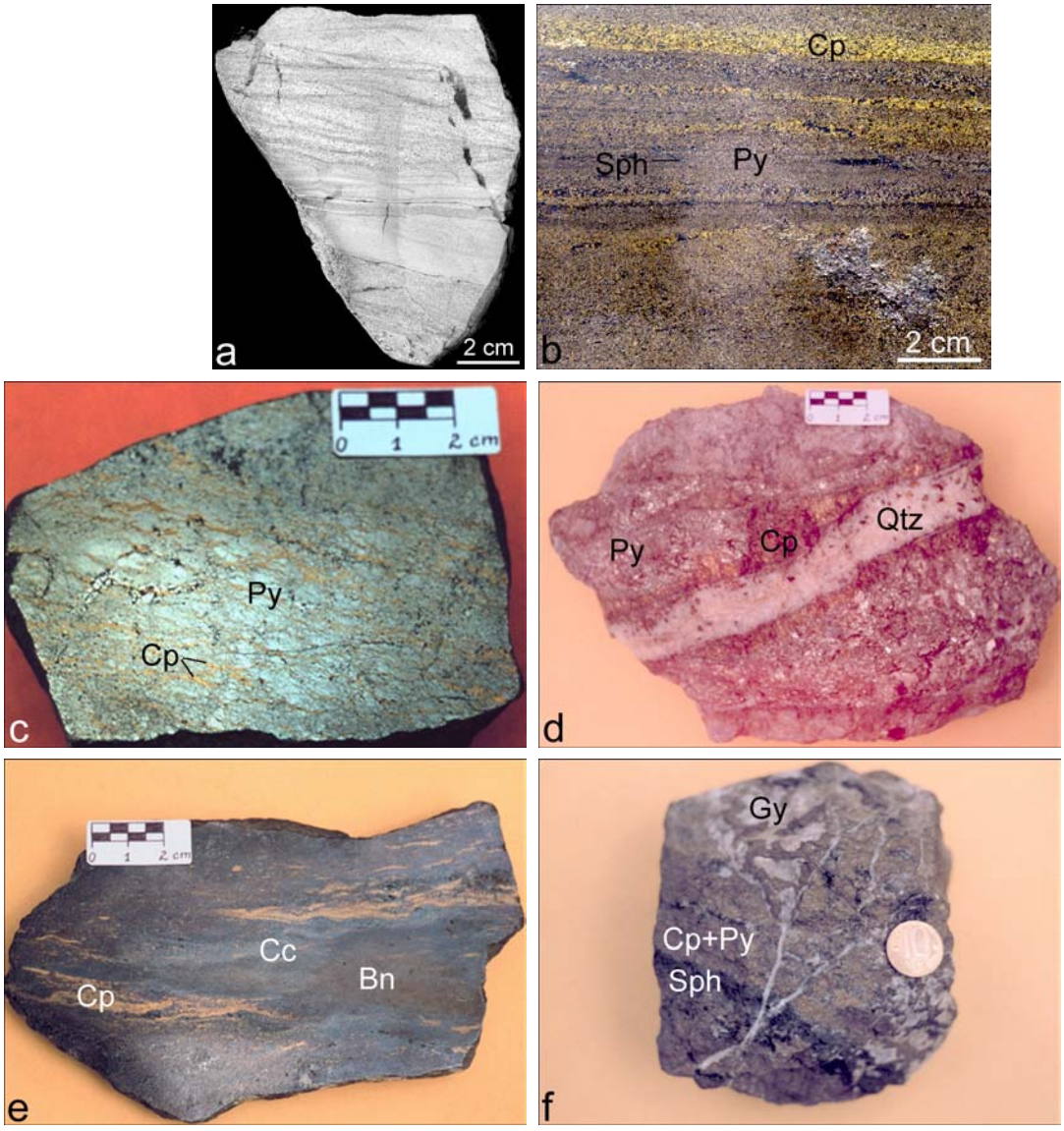


Figure 93 : Textures typiques du minerai de Radka : a) Tuf dacitique de texture rythmique (R-3/99); b) Texture rythmique formée par remplacement de tuf dacitique (R-692/96) ; c) Texture massive et cataclastique (pyrite massive bréchifiée et remplacée par la chalcopyrite) ; d) Filon de pyrite massive dans la dacite, recoupée par un filon à quartz-chalcopyrite ; e) Texture de remplacement de la chalcopyrite massive par de la bornite et de la chalcocite ; f) Veinules de gypse tardif recoupant le minerai massif à chalcopyrite-pyrite-sphalérite.

IV. 2. Minéraux de la gangue

La gangue du gisement de Radka est constituée de quartz, illite, anhydrite, barytine et calcite. Radonova (1962) et Tzonev (1982b) décrivent aussi de la fluorine dans des veines d'anhydrite avec de la pyrite disséminée, mais lors de cette étude celle-ci n'a pas été observée. Tzonev (1982b) décrit aussi de la laumontite en veinules recoupant la minéralisation polymétallique.

L'illite est le minéral principal de l'altération à quartz-séricite à Radka (cf. paragraphe I.4.2.), mais elle se forme aussi au cours de tout le processus de minéralisation. Elle a été observée dans l'interstice de la pyrite massive sous forme de cristaux automorphe d'une taille de 2-3 µm (Fig. 94a) ou de structures en rosette (Fig. 94b). La morphologie pseudohexagonale des cristaux témoigne que l'illite de cette association appartient au polytype $2M_1$ (Zöller et Brockamp, 1997). L'illite associée à la tennantite et à l'énargite forme des agrégats en éventail d'environ 20 µm de diamètre (Fig. 94c). La composition de l'illite a été discutée dans le paragraphe sur les altérations à Elshitsa.

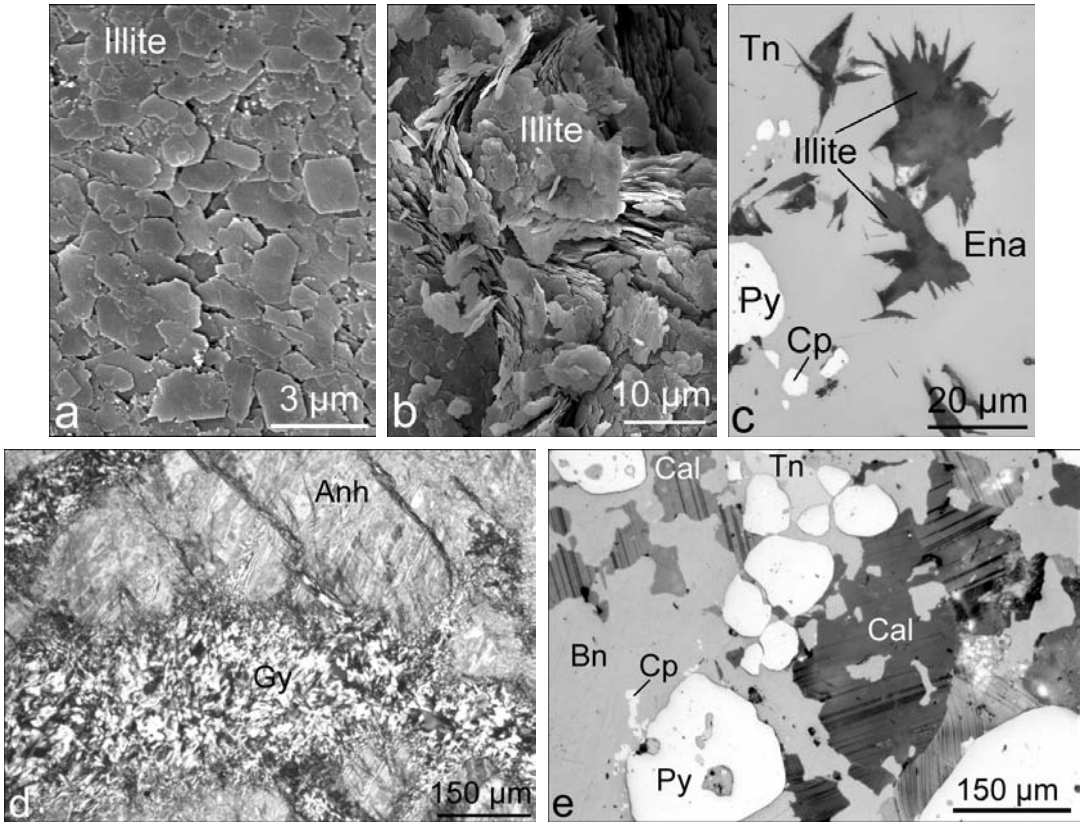


Figure 94 : Minéralogie de la gangue à Radka : a) Cristaux pseudohexagonaux d'illite en interstice dans la pyrite massive (R-10/97), image MEB en électrons secondaires ; b) Cristaux d'illite en rosette en interstice dans la pyrite massive (R-10/97), image MEB en électrons secondaires ; c) Cristaux d'illite en éventail, en association avec la tennantite et l'énargite (R-26/98), photo en lumière réfléchie ; d) Gypse en remplacement de l'anhydrite (le remplacement s'effectue le long des fractures ou des plans de clivage), photo en lumière transmise ; e) Calcite avec des macles polysynthétiques caractéristiques, en association avec la bornite et la tennantite (R-11/92), photo en lumière réfléchie (+N).

L'anhydrite précipite vers la fin de l'activité hydrothermale, comme à Elshitsa. Elle forme rarement des filons, dans la plupart des cas, elle remplit les cavités de tous les stades précoces. Comme à Elshitsa, l'anhydrite est remplacée par du gypse dans les niveaux plus superficiels. Le remplacement s'effectue le long des fractures ou des plans de clivage (Fig. 94d) et peut être total. Il est possible que le gypse précipite ultérieurement par des fluides tardifs (d'origine superficielle ?) car on l'observe parfois en veinules et incrustations recoupant la minéralisation massive (Fig. 93f). Les analyses par absorption atomique de l'anhydrite (Annexe 4 – Tab. 4.4) révèlent des teneurs en Sr de 1273-1640 ppm, dans la même gamme que l'anhydrite d'Elshitsa.

La barytine est un minéral beaucoup plus commun à Radka qu'à Elshitsa. Elle précipite en association avec l'énargite et la tennantite, avec la minéralisation polymétallique et avec la bornite. Elle forme toujours des cristaux automorphes tabulaires d'une taille de quelques microns à quelques millimètres. La composition de la barytine a été étudiée à la sonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.5). Le seul élément-trace en quantité importante est le Sr (jusqu'à 5,32 % pds). Il existe une corrélation négative entre le strontium et le baryum (Fig. 45c). La barytine associée à la minéralisation polymétallique et à la bornite est plus riche en Sr que la barytine associée à la tennantite et à l'énargite.

La calcite a été observée dans un seul échantillon, associée à la bornite et à la tennantite. Elle forme des structure d'intercroissance avec la bornite (Fig. 94e). Sa composition (Annexe 4 – Tab. 4.6) est très proche de celle de la calcite d'Elshitsa (Fig. 45d), avec de faibles teneurs en Mn (2,78-4,25 % pds MnO) et en Mg (0,20-0,31 % pds MgO).

Le quartz est un minéral omniprésent. Il se forme tout au long de l'activité hydrothermale. Il précipite sous forme d'agrégats cryptocristallins, en filons massifs ou en cristaux automorphes jusqu'à quelques millimètres de long.

L'anatase a été observée associée à l'altération à quartz-séricite, comme à Elshitsa. Le spectre Raman de l'anatase de Radka est présenté en Annexe 5 (Fig. 5. 5a). Une datation U-Pb de cette anatase est en cours (collaboration avec A. von Quadt, ETH-Zurich, Suisse). L'objectif de cette étude est de dater avec précision la formation de la minéralisation épithermale à Radka pour pouvoir la comparer avec celle d'Elshitsa et Vlaikov Vrah et établir la chronologie de la mise en place des minéralisations épithermales et porphyriques de la partie sud du district de Panagyurishte par rapport au magmatisme néocrétacé.

IV. 3. Minéraux métalliques

Tous les principaux minéraux constitutifs de la minéralisation de Radka, identifiés avec certitude par les anciens auteurs, ont été retrouvés. Pour certains minéraux qui figurent dans le Tableau 8 et qui sont cités par Tsonev *et al*. (2000), il n'existe pas de données quantitatives publiées. Tels sont : la bismuthinite, la calavérite, la clausthalite, la kestérite, la krennérite, la mawsonite, la nowackiite, la proustite, la stannoïdite, la tétradymite, la vulcanite et la weissite. Cette étude a permis de rajouter à la liste des minéraux recensés auparavant à Radka un certain nombre d'espèces : soufre natif, stromeyérite, emplectite, friedrichite-hammarite et miharaïte, cette dernière n'étant connue que dans six localités dans le monde.

L'étude au microscope métallographique nous a permis d'identifier les associations minérales suivantes : 1) association à pyrite massive (Fe ± As) ; 2) association à chalcopyrite (Cu ± Bi, Te, Se, As, Pb) ; 3) association à tennantite-énargite (Cu, As ± Au, Sn, Fe) ; 4) association à bornite (Cu, Fe, Pb ± As, Ge, Sn, Zn, Ag, Au) ; 5) association polymétallique (Zn, Pb, Cu, Sb ± Au, Ge, As) ; 6) association à quartz-pyrite (filons) ; 7) association à anhydrite (± pyrite). Les résultats de l'étude minéralogique de ces associations sont présentés ci-dessous.

IV. 3. 1. Eléments natifs

Soufre natif – S

Le soufre natif est observé pour la première fois à Radka. Ce minéral a été confirmé par microspectrométrie Raman (cf. Annexe 5 – Fig. 5.5b ; Bény *et al.*, 1982). Il forme des structures zonées dans les interstices de la pyrite massive (Fig. 95). Le minéral a été observé dans deux échantillons seulement et peut être considéré comme rare.

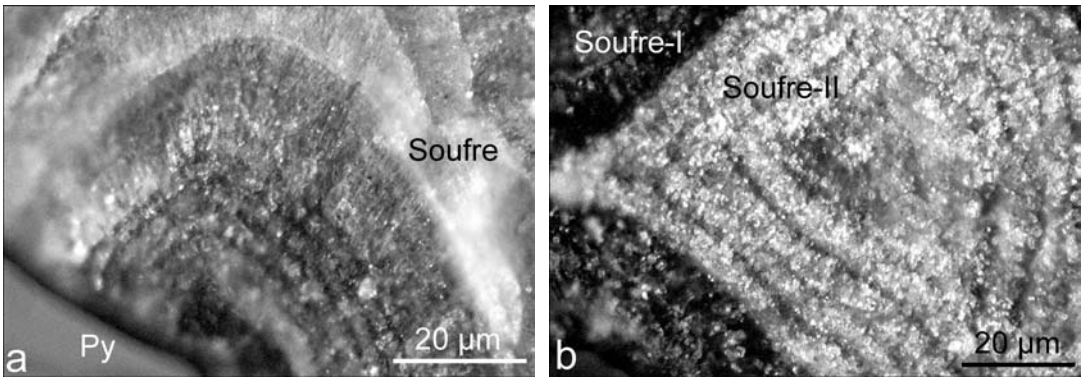


Figure 95 : Soufre natif dans les interstices de la pyrite massive (R-81/0967) : a) Agrégats aciculaires zonés ; b) Agrégat concentrique zoné, la taille des cristaux est de l'ordre de 1 µm. Photos en lumière réfléchie (+N).

Deux types de structures sont identifiées : une structure en éventail, formée de cristaux aciculaires (Fig. 95a) et une structure concentrique, formée de cristaux microscopiques (1-2 μm de diamètre ; Fig. 95b). Les deux structures possèdent une zonation de croissance marquée par une différence de couleur. Les spectres Raman obtenus dans les différentes zones sont identiques. La nature de cette zonation n'a pu être identifiée ni au MEB, ni à la sonde électronique, puisque le soufre natif est très instable sous le faisceau d'électrons et se sublime, même si on travaille à de très faibles tension et intensité.

Le soufre natif a été décrit uniquement à Chelopech (Petrunov, 1994) et n'était pas connu dans les gisements épithermaux de la partie sud du district de Panagyurishte. Le fait qu'on l'observe uniquement dans les interstices de la pyrite massive indique son origine tardive par rapport à la minéralisation sulfurée. Comme d'autres phases (jarosite, par exemple) n'ont pas été identifiées en association avec le soufre et la pyrite massive, le soufre natif ne semble pas être un minéral d'altération, ce qui témoigne son origine « primaire ». La présence de soufre natif indique la participation de H_2S aux processus de minéralisation à Radka. Les réactions, les plus probables, ayant comme résultat l'oxydation de H_2S (Machel, 1992) sont :

$H_2S + 1/2O_2 \rightarrow S^o + H_2O$

$3H_2S + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 4S^o + 4H_2O$

Ces observations indiquent des émanations tardives de type fumerolle post-minéralisation à l'échelle locale à Radka, qui sont très typiques des zones de volcanisme actif sub-aérien (Hedenquist et Arribas, 1999).

Argent natif – Ag, Or natif – Au et « Electrum » – (Au, Ag)

L'argent natif est un minéral relativement commun à Radka. Il a été observé dans deux associations : avec la bornite et avec l'association polymétallique. L'argent associé à la bornite apparaît le plus souvent sous forme de veinules recoupant la bornite en fractures. Les observations au MEB ont révélé une texture très poreuse, formé d'un agrégat de microcristaux de morphologie squelettique (Fig. 96a, b). Cette texture poreuse a été masquée par le polissage et n'a pas été observée au microscope métallographique en sections polies (Fig. 96e, f). Souvent l'argent est associée à la stromeyérite avec laquelle il forme des structures d'intercroissance ou de remplacement (Fig. 96c, d). L'argent a rarement été observé en inclusions dans les minéraux de l'association polymétallique, surtout la galène (Fig. 96g).

La compositions chimique de l'argent natif a été analysée à la sonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.7). Comme pour l'argent d'Elshitsa, le seul élément-trace détecté au-dessus de LD est le cuivre. Ses teneurs sont légèrement plus élevées pour l'argent associé à la bornite. Comparé à l'argent d'Elshitsa, l'argent natif de Radka est moins riche en Cu (Fig. 49).

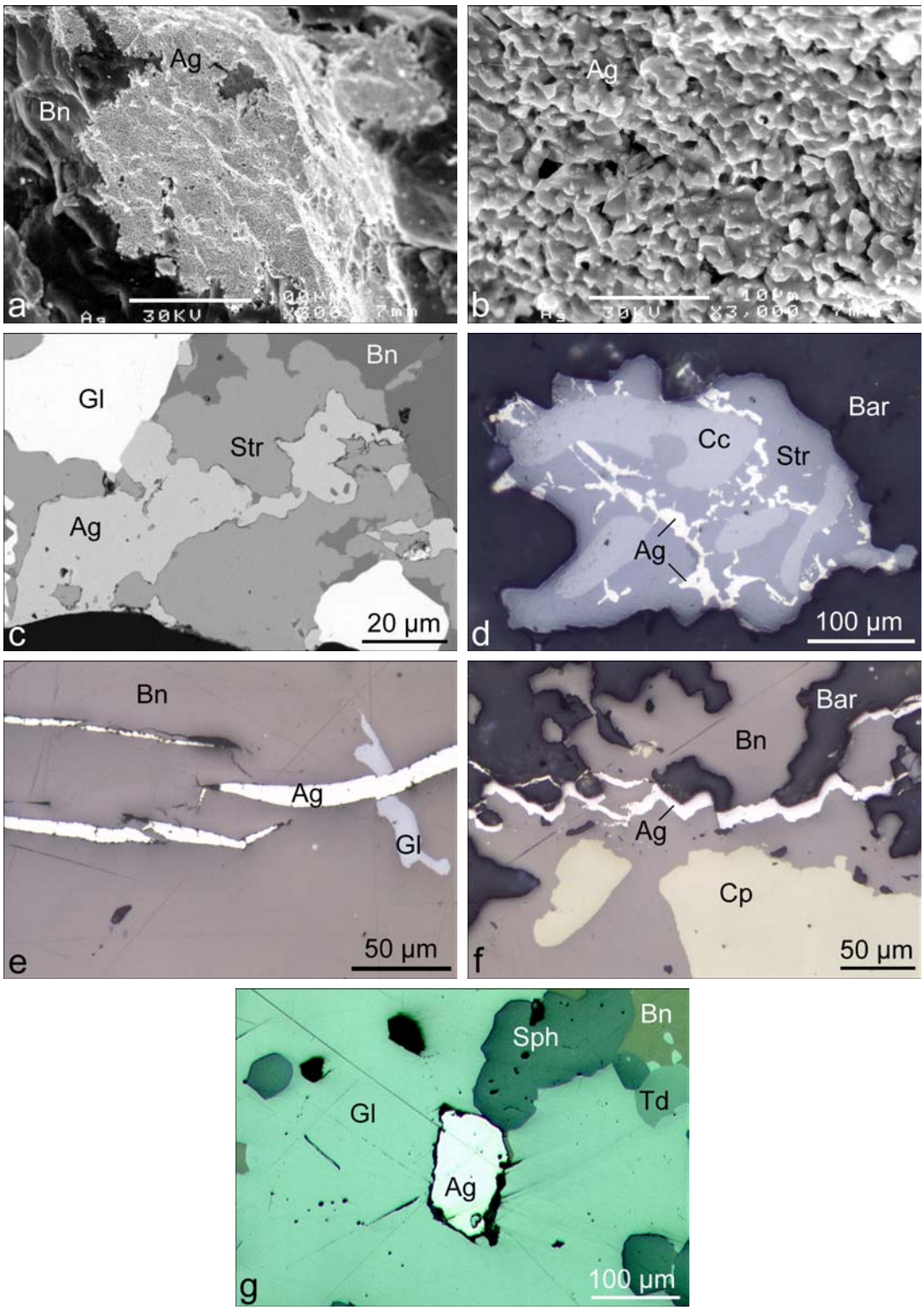


Figure 96 : Associations de l'argent natif de Radka : a) Fracture dans la bornite, tapissée par de l'argent natif (R-110), image MEB en électrons secondaires ; b) Texture poreuse de l'argent natif, détail de a ; c) Argent en association avec la stromeyérite, la bornite et la galène (R-11/97), image MEB en électrons rétrodiffusés ; d) Argent associé à la stromeyérite et à la chalcocite, en inclusion dans la barytine (R-11/97), photo en lumière réfléchie ; e) Veinules d'argent recoupant la bornite massive à inclusions de galène (R-11/97), photo en lumière réfléchie ; f) Veinules anastomosées d'argent natif recoupant un agrégat de barytine et de bornite remplaçant la chalcopyrite (R-110), photo en lumière réfléchie ; g) Inclusion d'argent dans la galène du stade polymétallique (R-111), photo en lumière réfléchie.

Tzonev (1972) décrit à Radka de l'argent mercurifère, en association avec la bornite. Cette étude n'a pas confirmé sa présence. Dans toutes les analyses à la microsonde électronique Hg est au-dessous de la limite de détection (0,36 % pds).

L'or a été observé dans presque toutes les associations minérales de Radka. C'est un minéral rare dans l'association à chalcopyrite (Fig. 97a). Il est toujours présent dans l'association à tennantite-énargite. Il apparaît en inclusions dans l'énargite (Fig. 97b) ou se dépose aux joints de grains de la tennantite (Fig. 97c). L'or est le plus souvent observé dans l'association à bornite où il forme des inclusions irrégulières dans la bornite (Fig. 97d), ou bien il précipite avec la galène et la chalcocite de cette paragenèse en veinules recoupant la tennantite précoce (Fig. 97e). On l'observe rarement en inclusions dans la tennantite, mais toujours associé à la chalcocite (Fig. 97f). Comme à Elshitsa, l'or de l'association polymétallique est toujours associé à la sphalérite et se forme soit aux joints entre la sphalérite et d'autres sulfures (Fig. 97g), soit en inclusions dans la sphalérite (Fig. 97h).

Les dimensions des grains d'or à Radka varient plus qu'à Elshitsa. On observe souvent des grains qui atteignent 50 μm de diamètre (Fig. 97). Des grains d'un diamètre < 10 μm sont observés surtout en inclusions dans la sphalérite du stade polymétallique ou dans la bornite. Du point de vue technologique, on distingue les mêmes groupes de structures de l'or qu'à Elshitsa : or aux joints de grains d'un même minéral, or en inclusions dans un minéral, or au contact de deux ou plusieurs phases minérales et or dans des microfissures (cf. Fig. 97).

Lors des observations au microscope métallographique, on a constaté que la majorité de l'or de Radka est homogène. Dans deux échantillons où l'or est associé à la bornite, on a observé des structures hétérogènes dans lesquelles l'or possède un pouvoir réflecteur différent (Fig. 98a). L'hétérogénéité est très prononcée et on l'observe même sans appliquer une attaque acide avec des vapeurs d'eau régale (Ramdohr, 1969). Les cartographies X (Fig. 98b, c, d) et les analyses à la microsonde électronique (Tab. 9) ont révélé la nature de cette hétérogénéité. Les zones marquées par un pouvoir réflecteur élevé sont enrichies en Ag et appauvries en Au. Le cuivre est le seul élément-trace détecté. Les teneurs en Cu changent parallèlement aux concentrations en Ag. Les teneurs les plus élevées sont enregistrées dans la périphérie du grain (Fig. 98d). La texture observée témoigne d'un remplacement d'un grain d'or précoce de structure en mosaïque (Fig. 98b) par de l'électrum. Le remplacement commence par les bords et par les joints de grains entre les subgrains de l'or. Ces structures peuvent être formées par le même fluide tardif qui a déposé les veinules d'argent natif recoupant la bornite, décrites précédemment.

Les analyses de l'or des différentes associations (Annexe 4 – Tab. 4.8) n'ont pas révélé la présence d'autres éléments-traces, excepté le cuivre et le fer dans certaines analyses, contrairement aux résultats de Tsonev et Bogdanov (2000) qui ont rapporté des teneurs variables en Hg, Te, Bi, Sb

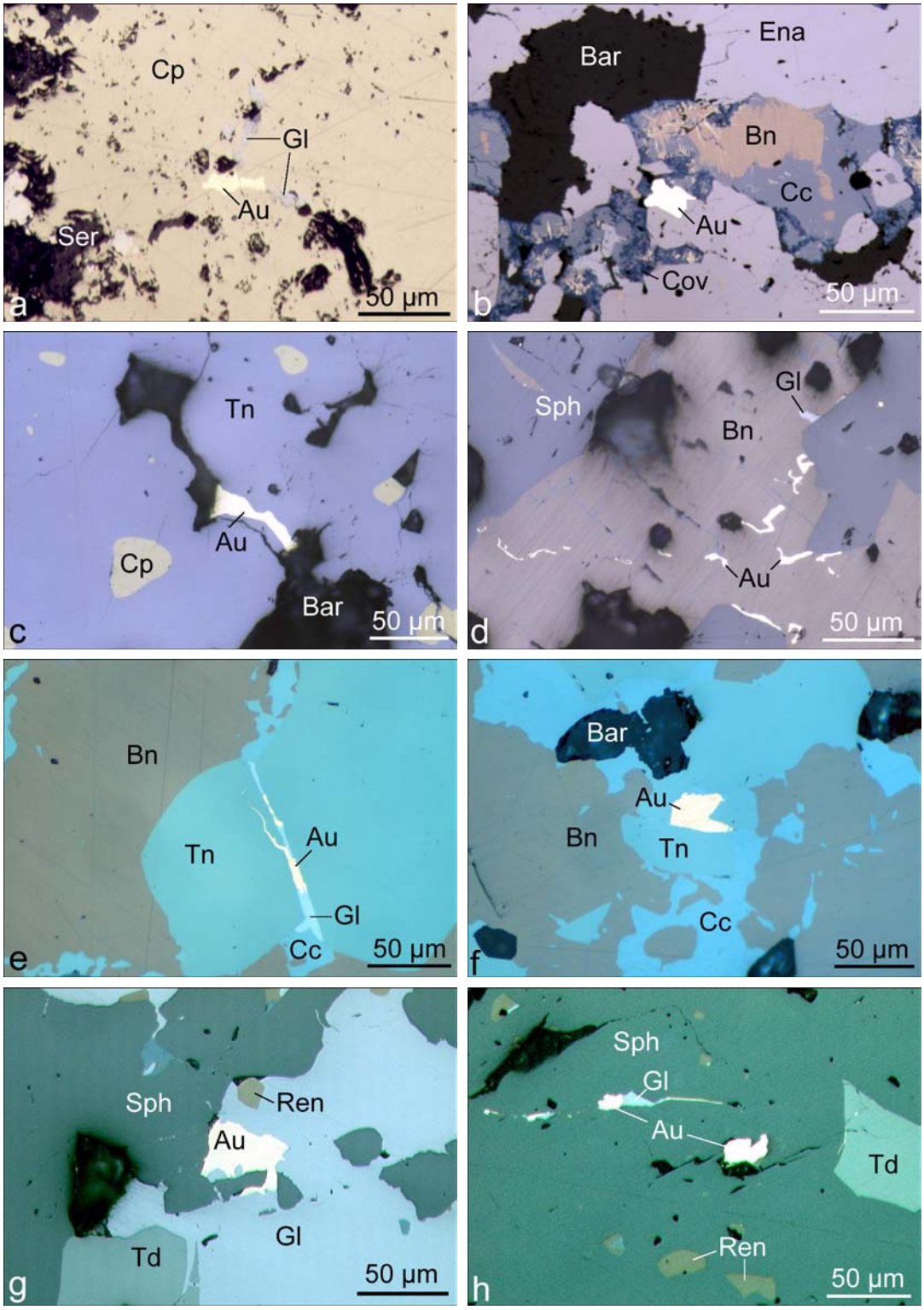


Figure 97 : Associations de l'or de Radka : a) Or en inclusion dans la chalcopyrite massive (R-2/97) ; b) Or en inclusion dans l'énargite (R-614) ; c) Or associé à la tennantite (R-I-h300) ; d) Inclusions d'or dans la bornite (R-110) ; e) Or en association avec la galène et la chalcocite dans une veinule recoupant la tennantite (R-208) ; f) Or en inclusion dans la tennantite (R-208) ; g) Or de l'association polymétallique (R-213) ; h) Or en inclusions dans la sphalérite et dans des fissures, associé à la galène du stade polymétallique (R-111). Photos en lumière réfléchie (//N).

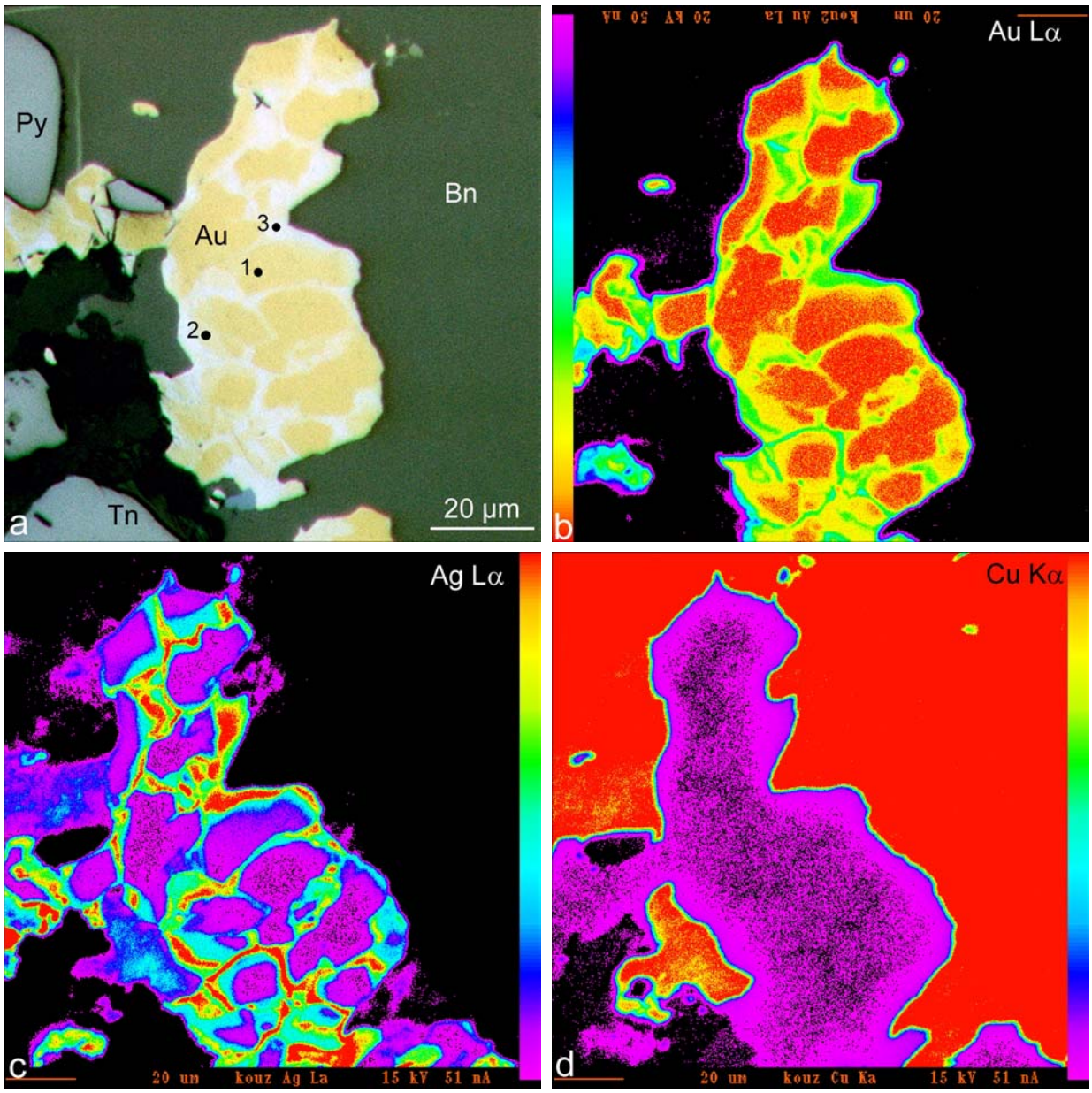


Figure 98 : Cartographies X de l'or zoné de Radka (R-11/92) : a) Photo en lumière réfléchie avec la localisation des points analytiques ; b) Au Lα ; c) Ag Lα ; d) Cu Kα.

Analyse n°	Au (% pds)	Ag (% pds)	Cu (% pds)	Total	Pureté
1	97,56	2,94	n.d.	100,50	971
2	95,33	5,92	0,30	101,56	942
3	64,36	36,17	0,63	101,16	640

Analyse n°	Au (% at)	Ag (% at)	Cu (% at)
1	94,78	5,22	
2	89,02	10,10	0,88
3	48,63	49,90	1,47

Tableau 9 : Analyses à la microsonde électronique de l'or zone de Radka (R-11/92). Les points analytiques sont indiqués sur la Figure 98a.

et As. En fonction du large intervalle des variations des teneurs en argent (Fig. 99), la pureté de l'or des différentes associations varie beaucoup : 703-724 pour l'association à chalcopyrite ; 871-925 pour l'association à tennantite-énargite ; 640-971 pour l'association à bornite et 826-833 pour l'association polymétallique.

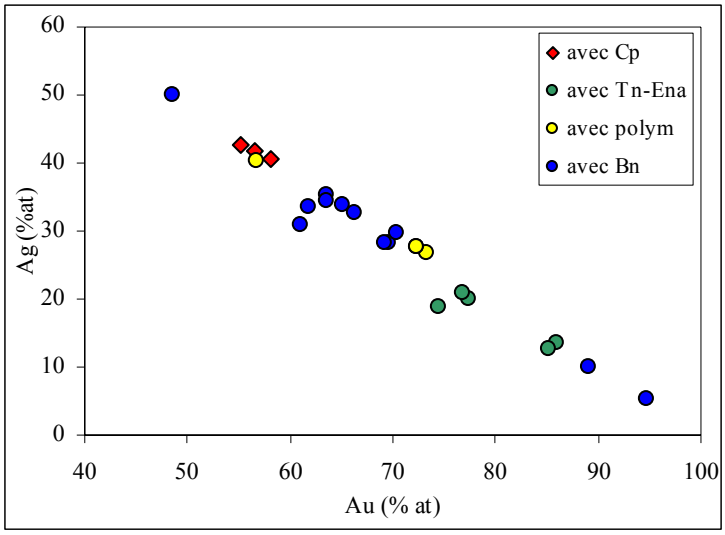


Figure 99 : Projection des compositions de l'or natif et de l'électrum de Radka sur le diagramme Au – Ag (% at).

Si on résume les données publiées et les nouveaux résultats sur la pureté de l'or à Radka, on obtient un intervalle entre 640 et 996 qui couvre l'intervalle obtenu pour le gisement d'Elshitsa. Dans les deux gisements, on a observé une précipitation tardive de l'argent par rapport à l'or qui résulte parfois en un remplacement de l'or précoce par de l'électrum. Ce processus peut être exprimé par la réaction (Huston *et al*., 1992) :

$$Au + AgCl_2^- + 2H_2S = Ag + 2Au(HS)_2^- + 2H^+ + 2Cl^-.$$

Cela implique soit une oxydation tardive du système, soit une augmentation de la température et du pH (Morrison *et al*., 1991).

IV. 3. 2. Sulfures et sulfosels

Pyrite – FeS_2

La pyrite est le principal sulfure de Radka qui, comme à Elshitsa, peut constituer plus de 90 % du minerai. Elle possède les mêmes caractéristiques que la pyrite d'Elshitsa. La première génération est enrichie en As et apparaît en faciès à grains fins ou en textures collomorphes et cryptocristallines (Fig. 100a, b). Cette génération de pyrite soit recristallise sous l'effet des fluides enrichis en Cu (Fig. 100c), soit est dissoute et remplacée par les sulfures des stades suivants.

A Radka on a pu étudier en détail la pyrite tardive qui précipite vers la fin de l'activité hydrothermale et forme des filons avec le quartz. Cette génération de pyrite est cobaltifère et

possède des caractéristiques chimiques et texturales complètement différentes de celles de la pyrite précoce. Les particularités des deux générations de pyrite sont discutées dans le paragraphe traitant des résultats de la microthermométrie IR de la pyrite.

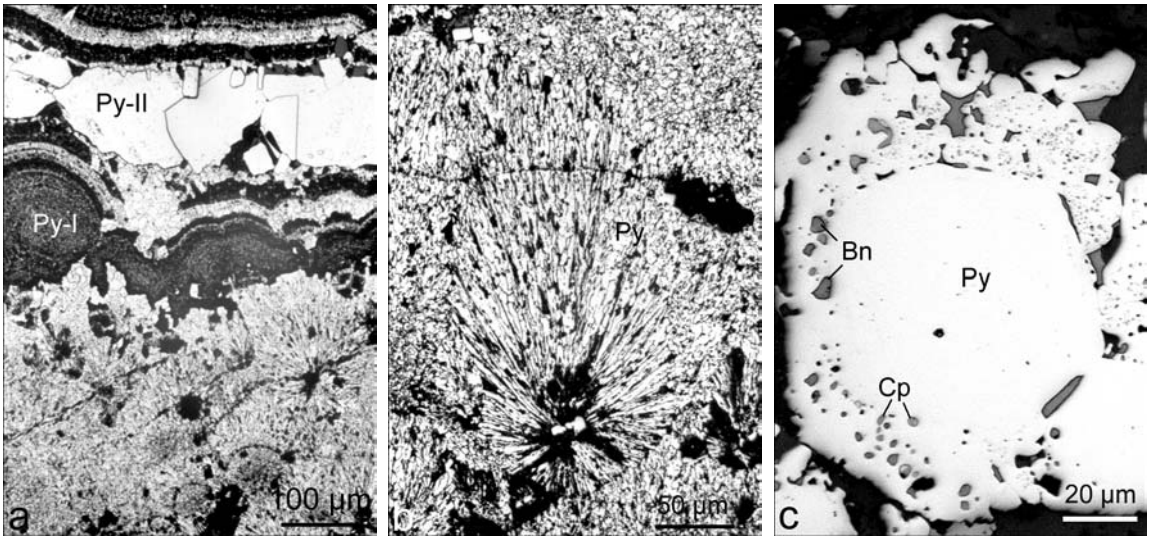


Figure 100 : Textures de la pyrite de Radka : a) Pyrite collomorphe arsénifère, dans les interstices – pyrite de deuxième génération recristallisée, en association avec la chalcopyrite (R-s152/3006), attaque à l'acide nitrique ; b) Pyrite collomorphe évoluant vers un faciès cryptocristallin (R-s153/3009) , attaque à l'acide nitrique ; c) Pyrite recristallisée à inclusions de chalcopyrite et bornite dans la périphérie néoformée (R-11/92). Photos en lumière réfléchie.

Marcasite – FeS_2

La marcasite a été observée dans deux associations : avec la chalcopyrite remplaçant la pyrite arsénifère (Fig. 101a) et dans des fractures recoupant la pyrite cobaltifère tardive (Fig. 101b).

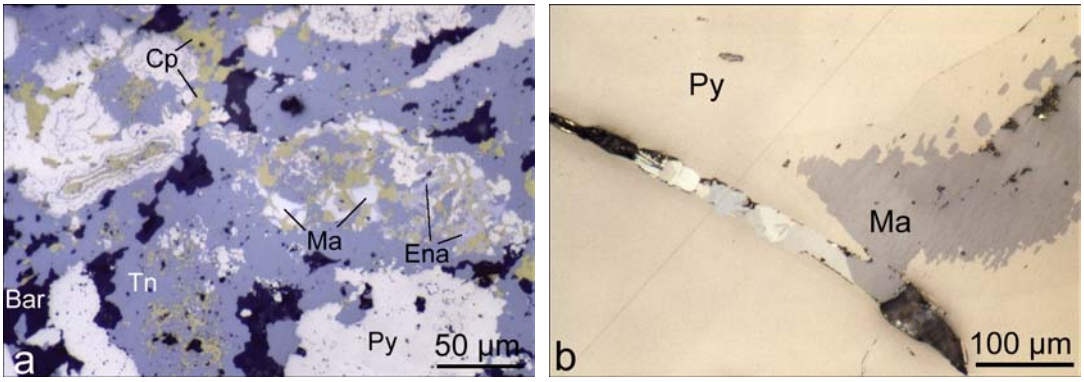


Figure 101 : Associations minérales de la marcasite de Radka : a) Association marcasite-chalcopyrite remplaçant la pyrite collomorphe, à son tour remplacée par l'association tennantite-énargite-barytine (R-87/97) ; b) Marcasite tardive dans des fractures de la pyrite cobaltifère du stade à quartz-pyrite (R-64/97), photo en lumière réfléchie (+N).

A la microsonde électronique on a détecté 0,08 % pds As et 0,12 % pds Bi dans la marcasite associée à la chalcopyrite. La marcasite tardive est pratiquement dépourvue d'éléments-traces. Les deux générations ont une composition proche de la stœchiométrie. Comme à Elshitsa, on retrouve dans le gisement de Radka la paragenèse à marcasite-chalcopyrite qui est indicatrice d'une

formation à partir d'un fluide légèrement acide (pH < 5) à une température ≤ 240°C (Murowchick et Barnes, 1986).

Chalcopyrite – $CuFeS_2$

La chalcopyrite à Radka est moins abondante qu'à Elshitsa. Cinq générations peuvent être distinguées : 1) la chalcopyrite en microinclusions dans la pyrite massive ; 2) la chalcopyrite massive et/ou remplaçant la pyrite massive (Fig. 101a) ; 3) la chalcopyrite de l'association tennantite-énargite ; 4) la chalcopyrite en association avec la sphalérite et la galène du stade polymétallique ; 5) de rares cristaux automorphes de chalcopyrite dans les veines tardives à quartz-pyrite. Les analyses à la microsonde électronique révèlent la présence de 0,04-0,14 % pds As et 0,05-0,55 % pds Bi dans la chalcopyrite massive, 0,04-0,55 % pds As dans la chalcopyrite associée à l'énargite et 0,04-0,10 % pds As et 0,08-0,24 % pds Zn dans la chalcopyrite du stade polymétallique. Les trois générations analysées montrent un faible excès en Cu (Fe/Cu = 0,94-0,98).

Bornite – Cu_5FeS_4

La bornite est un des minéraux principaux de la minéralisation de Radka. Elle forme trois générations différentes :

1) Dans l'association à chalcopyrite, elle forme des grains atteignant jusqu'à quelques centaines de microns (Fig. 102a, b). Elle est associée à la chalcopyrite, la sphalérite, la colusite et aux différents minéraux de Bi. Cette génération de bornite est riche en Bi (1500-3500 ppm) et Ag (2300-6400 ppm ; cf. Annexe 4 - Tab. 4. 22 : analyses n° 1-9). Dans la plupart des cas, on observe un remplacement lamellaire de la bornite par la chalcopyrite. Ce remplacement s'effectue soit par un réseau de lamelles très fines (< 1 µm de large) parallèlement à (100) de la bornite (Fig. 102c ; Ramdohr, 1969), soit par des lamelles plus grossières (jusqu'à 20 µm d'épaisseur), suivant (111) de la bornite (Fig. 102d). Dans le premier cas, un produit intermédiaire fortement anisotrope se forme, dont la composition correspond à celle de l'idaïte (Tab. 10 ; Fig. 102c). La formule calculée moyennant trois analyses (Tab. 10) est très proche de la formule théorique Cu_5FeS_6 (Frenzel, 1959) et montre un faible excès en Fe.

Compositions en % pds							
N°	**Cu**	**Fe**	**As**	**Bi**	**Ag**	**S**	**Total**
1	53,56	13,19	0,00	0,19	0,10	32,91	99,96
2	53,45	13,16	0,07	0,19	0,00	32,95	99,81
3	54,04	13,08	0,00	0,23	0,00	33,02	100,36
LD			0,05	0,09	0,09		
T (s)	10	10	20	20	20	10	

Compositions en % at						
Cu	**Fe**	**As**	**Bi**	**Ag**	**S**
40,00	11,21	0,00	0,04	0,05	48,70
39,94	11,19	0,04	0,04	0,00	48,79
40,20	11,07	0,00	0,05	0,00	48,68

Formules calculées sur la base de 12 atomes					
Cu	**Fe**	**As**	**Bi**	**Ag**	**S**
4,80	1,35	0,00	0,01	0,01	5,84
4,79	1,34	0,01	0,01	0,00	5,85
4,82	1,33	0,00	0,01	0,00	5,84

Tableau 10 : Composition de l'idaïte, formée comme un produit intermédiaire lors du remplacement lamellaire de la bornite par la chalcopyrite.

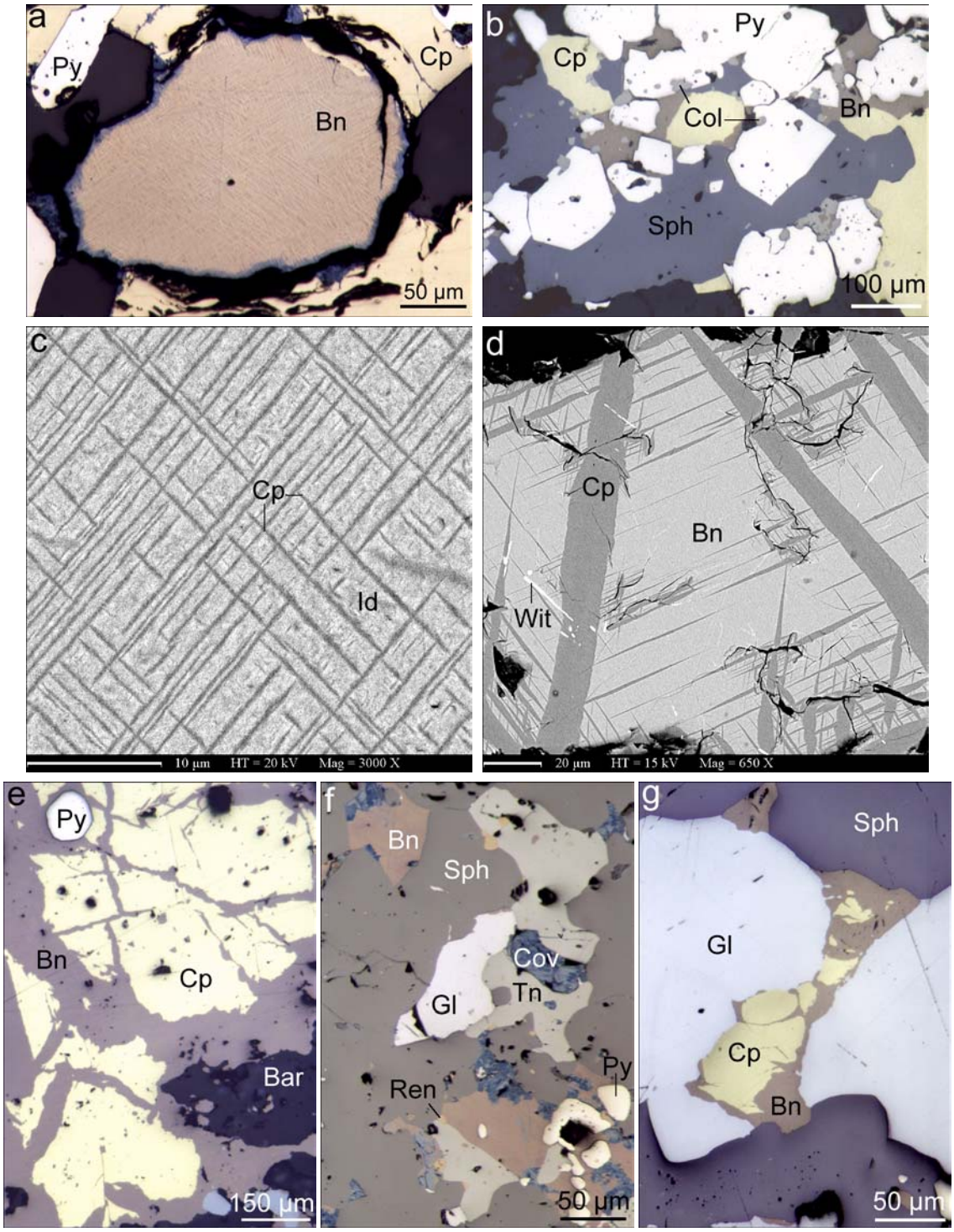


Figure 102 : Associations minérales de la bornite de Radka : a) Bornite associée à la chalcopyrite massive (R-224/92) ; b) Bornite en paragenèse avec la chalcopyrite, la sphalérite, la colusite et la pyrite du stade à chalcopyrite (R-692/69) ; c) Remplacement lamellaire de la bornite par la chalcopyrite avec de l'idaïte interstitielle (détail de a), image MEB en électrons rétrodiffusés ; d) Remplacement lamellaire de la bornite par de la chalcopyrite et de la wittichénite (R-146/92), image MEB en électrons rétrodiffusés ; e) Remplacement de la chalcopyrite massive par de la bornite et de la barytine (R-208) ; f) Bornite de l'association polymétallique (R-104) ; g) Remplacement de la chalcopyrite du stade polymétallique par de la bornite (R-158/92), photos en lumière réfléchie.

Dans le deuxième cas, les lamelles de chalcopyrite sont aussi enrichies en Bi (0,10 % pds), tout comme la matrice de bornite.

2) Dans l'association polymétallique, la bornite forme des agrégats xénomorphes associés à la sphalérite, la galène, la Tn-Td$_{ss}$ et très souvent à la réniérite (Fig. 102f). Cette génération est dépourvue d'éléments-traces (Annexe 4- Tab. 4.22, analyses n° 10-13). Elle ne montre pas non plus de textures de remplacement.
3) Une troisième génération de bornite forme des structures de remplacement de la chalcopyrite massive (Fig. 102e) et de la chalcopyrite du stade polymétallique (Fig. 102g). Ce remplacement est tellement intense que parfois la totalité de la chalcopyrite est transformée en bornite. Des reliques de chalcopyrite non remplacée et une fausse anisotropie de la bornite (en macles polysynthétiques) indiquent la nature de ce remplacement. Cette génération de bornite constitue une grande partie du minerai à Cu de Radka. Elle est très riche en Ag (jusqu'à 2,81 % pds) et possède des teneurs variables en Bi (0,13-0,22 % pds) et As (0,05-0,08 % pds). Les teneurs élevées en Ag nous permettent de supposer que l'argent natif, observé toujours en association avec cette génération de bornite (Fig. 96), est formé pendant un stade de remobilisation tardive, comme c'était le cas dans le gisement d'Elshitsa.

Chalcocite – Cu_2S

La chalcocite se forme toujours en association avec la bornite remplaçant la chalcopyrite. Elle est souvent associée à des minéraux comme la stromeyérite, l'argent natif, la galène, la bétekhtinite, la roquésite et la barytine. Sa composition varie de telle manière que parfois elle correspond au champ intermédiaire digénite-djurléite (cf. Annexe 4 – Tab. 4.23). La chalcocite est toujours enrichie en Ag, dont les concentrations atteignent 6,25 % pds. La corrélation négative Ag-Cu (Fig. 103) montre qu'il s'agit bien d'une substitution de type $Ag^+ \rightarrow Cu^+$.

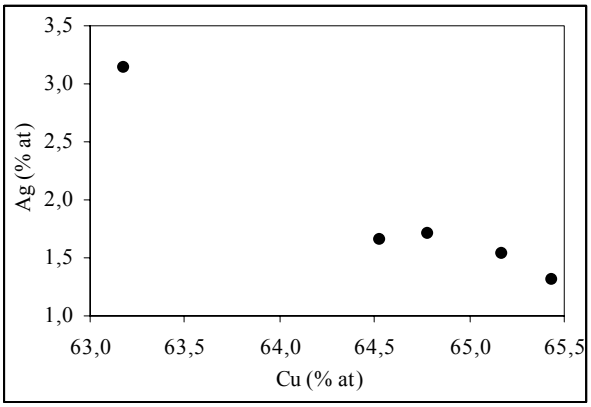


Figure 103 : Corrélation négative Ag-Cu (% at) dans la chalcocite de Radka

Covellite – CuS

La covellite primaire a été décrite par Tzonev (1982b) et Tsonev *et al.* (2000) en paragenèse avec l'énargite dans les parties superficielles du gisement. Lors de cette étude, on l'a observée en cristaux automorphes inclus dans la barytine de l'association à tennantite-énargite (Fig. 104). Comme la barytine précipite vers la fin de ce stade, la covellite est, elle aussi, légèrement plus tardive que la tennantite et l'énargite.

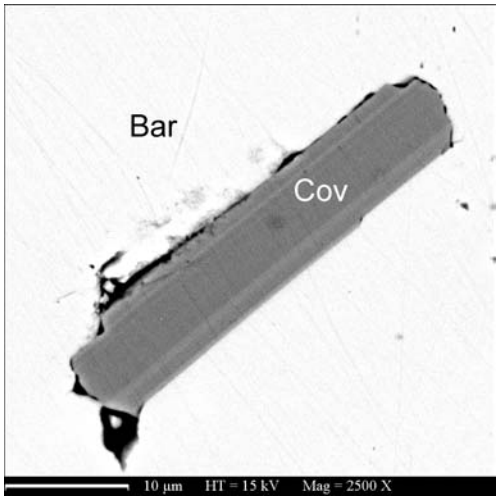


Figure 104 : Covellite primaire en cristaux automorphes inclus dans la barytine de l'association à tennantite-énargite de Radka (R-I-h300), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Stromeyérite – CuAgS

La stromeyérite est observée pour la première fois à Radka. Elle est toujours associée à la chalcocite, à l'argent natif et à la bornite remplaçant la chalcopyrite (Fig. 96c, d). Sa composition est proche de la stœchiométrie, avec un léger excès en Cu (Annexe 4 - Tab. 4. 24, analyses n° 1-2). Souvent, un minéral dont les caractéristiques optiques se rapprochent de celles de la mckinstryite apparaît en association avec la stromeyérite (Picot et Johan, 1977). Les analyses à la microsonde électronique (Annexe 4 - Tab. 4. 24, analyses n° 3-9) ont révélé une composition intermédiaire entre celle de la mckinstryite ($Ag_{1,2}Cu_{0,8}S$) et celle de la jalpaite (Ag_3CuS_2). La figure 105 illustre la large gamme de variation de la composition de cette phase. Des analyses complémentaires par DRX sont nécessaires pour en déterminer la nature exacte.

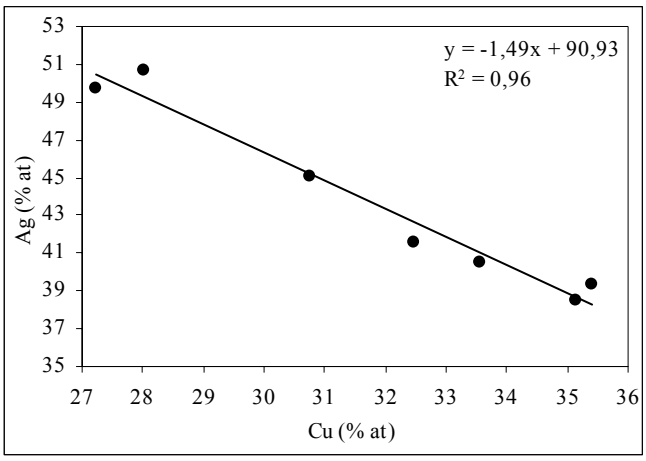


Figure 105 : Corrélation négative Cu-Ag (% at) dans la mckinstryite (?) associée à la stromeyérite

La stromeyérite, ainsi que la mckinstryite, se forment à basse température (Ramdohr, 1969 ; Picot et Johan, 1977). On les observe souvent en association avec la chalcocite dans les zones d'oxydation superficielle des gisements cuprifères et argentifères, remplaçant des minéraux tels que la tétraédrite argentifère ou d'autres minéraux d'argent (Ramdohr, 1969). A Radka, ces minéraux ne sont pas formés par remplacement d'un minéral argentifère, mais constituent une paragenèse tardive (ensemble avec la bornite, l'argent natif etc.) qui possède les caractéristiques d'une paragenèse de remobilisation.

Enargite – Cu_3AsS_4

L'énargite à Radka est un minéral relativement commun dans les parties superficielles du gisement (Tzonev, 1982b). Elle apparaît sous forme de filons de quelques centimètres de large qui recoupent les agrégats massifs de pyrite et de chalcopyrite (Fig. 106a). Elle est étroitement associée à la tennantite, la barytine, la vinciennite, la séricite, la colusite et l'or (Figs. 94c, 97b, 106b). Cette association remplace la paragenèse à chalcopyrite remplaçant la pyrite massive arsénifère (Fig. 101a). La composition chimique de l'énargite de Radka est donnée dans le Tableau 4.11 de l'Annexe 4. Comparée à l'énargite d'Elshitsa, l'énargite de Radka contient moins de Sb et de Fe. La corrélation Sb-As (Fig. 106c) est moins bien exprimée qu'à Elshitsa.

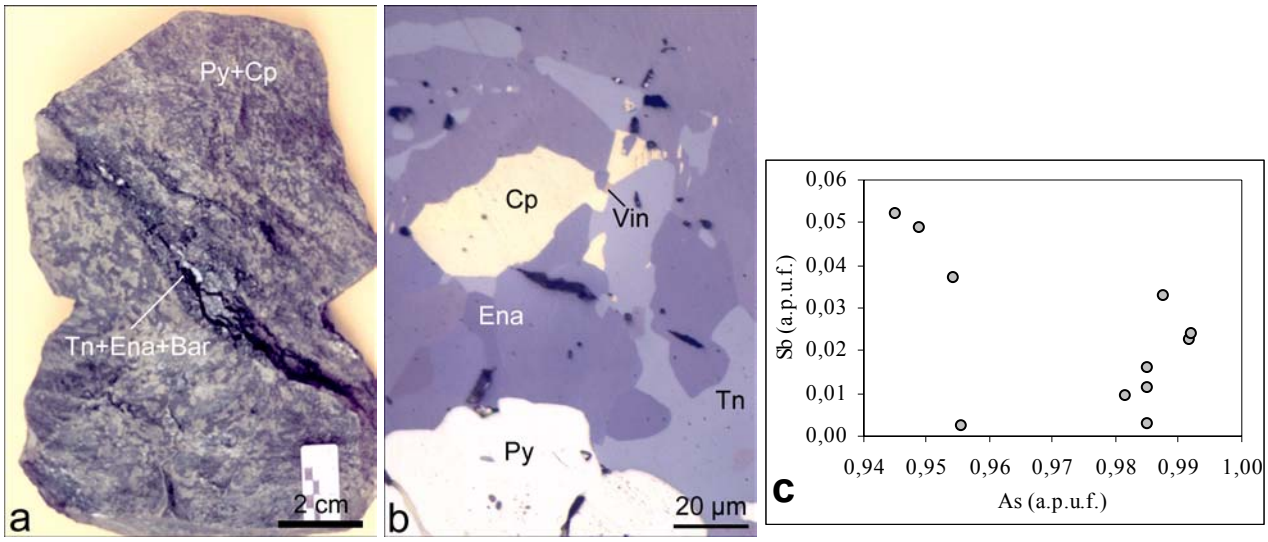


Figure 106 : Association minérale et composition de l'énargite de Radka : a) Veine de tennantite-énargite-barytine recoupant un agrégat massif de pyrite et chalcopyrite ; b) Enargite en association avec la tennantite, la chalcopyrite et la vinciennite (R-26/98), photo en lumière réfléchie (+N) ; c) Corrélation Sb-As (a.p.u.f.) dans l'énargite de Radka.

Comme à Elshitsa, on n'a pas observé la luzonite (le polymorphe de l'énargite de basse température). Les textures entre l'énargite et la tennantite indiquent une coprécipitation en équilibre et non pas de remplacement. La précipitation tardive de la covellite dans cette paragenèse témoigne d'une augmentation de la fugacité en soufre vers la fin du stade.

Sphalérite – ZnS

On peut distinguer à Radka deux générations principales de sphalérite : la première précipite avec les minéraux du stade à chalcopyrite et la deuxième au cours du stade polymétallique. La première génération possède les mêmes particularités que celle du stade à Cu à Elshitsa. Elle fait partie de la paragenèse remplaçant la pyrite arsénifère. La deuxième génération de sphalérite est le minéral principal du stade polymétallique. Elle est associée à la galène, la Tn-Td$_{ss}$, la chalcopyrite, l'or et la réniérite. Elle est transparente en lumière transmise et ses cristaux possèdent parfois une zonation de croissance (Fig. 107a). Dans deux échantillons, on a observé des structures collomorphes en lumière transmise (Fig. 107c) qui ne sont pas visibles en lumière réfléchie (Fig. 107b). Ces structures sont soulignées par la présence de sub-microinclusions de chalcopyrite. Dans des fractures de la sphalérite zonée, on trouve des inclusions de chalcopyrite qui suggèrent le développement de « chalcopyrite disease » lors d'une précipitation postérieure de chalcopyrite par rapport à la sphalérite.

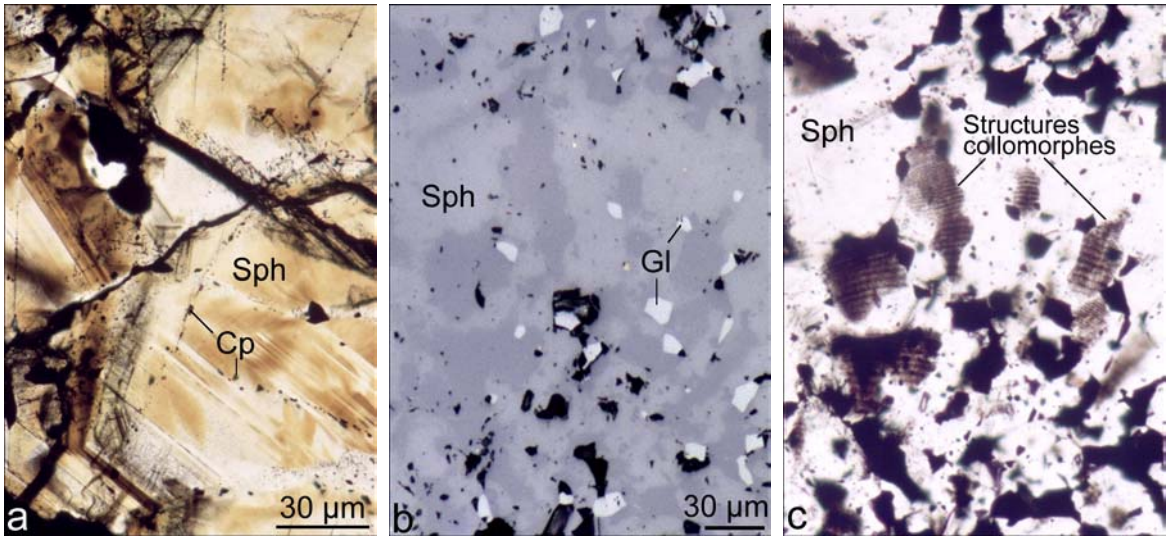


Figure 107 : Textures de la sphalérite du stade polymétallique à Radka (R-201/93) : a) Zonation de croissance des cristaux automorphes avec développement de « chalcopyrite disease » le long des fractures secondaires, photo en lumière transmise (N//) ; b) Sphalérite à inclusions de galène, lumière réfléchie (N//) ; c) La même zone que b, mais en lumière transmise ; on observe des structures collomorphes soulignées par des microinclusions de chalcopyrite (N//).

La composition de la sphalérite de Radka montre la même évolution dans le temps que la sphalérite d'Elshitsa. Les analyses à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.12) révèlent que la première génération a des teneurs en Fe, Cd et Cu plus élevées que la seconde génération (Fig. 108a, b, c). Les compositions de la première génération, reportées sur le diagramme CuS-ZnS-FeS (% mol.) de Kojima et Sugaki (1985), s'étalent dans le champ de stabilité théorique de la paragenèse Cp+Sph+Py, tandis que les compositions de la deuxième génération sont regroupées autour du pôle ZnS (Fig. 108d).

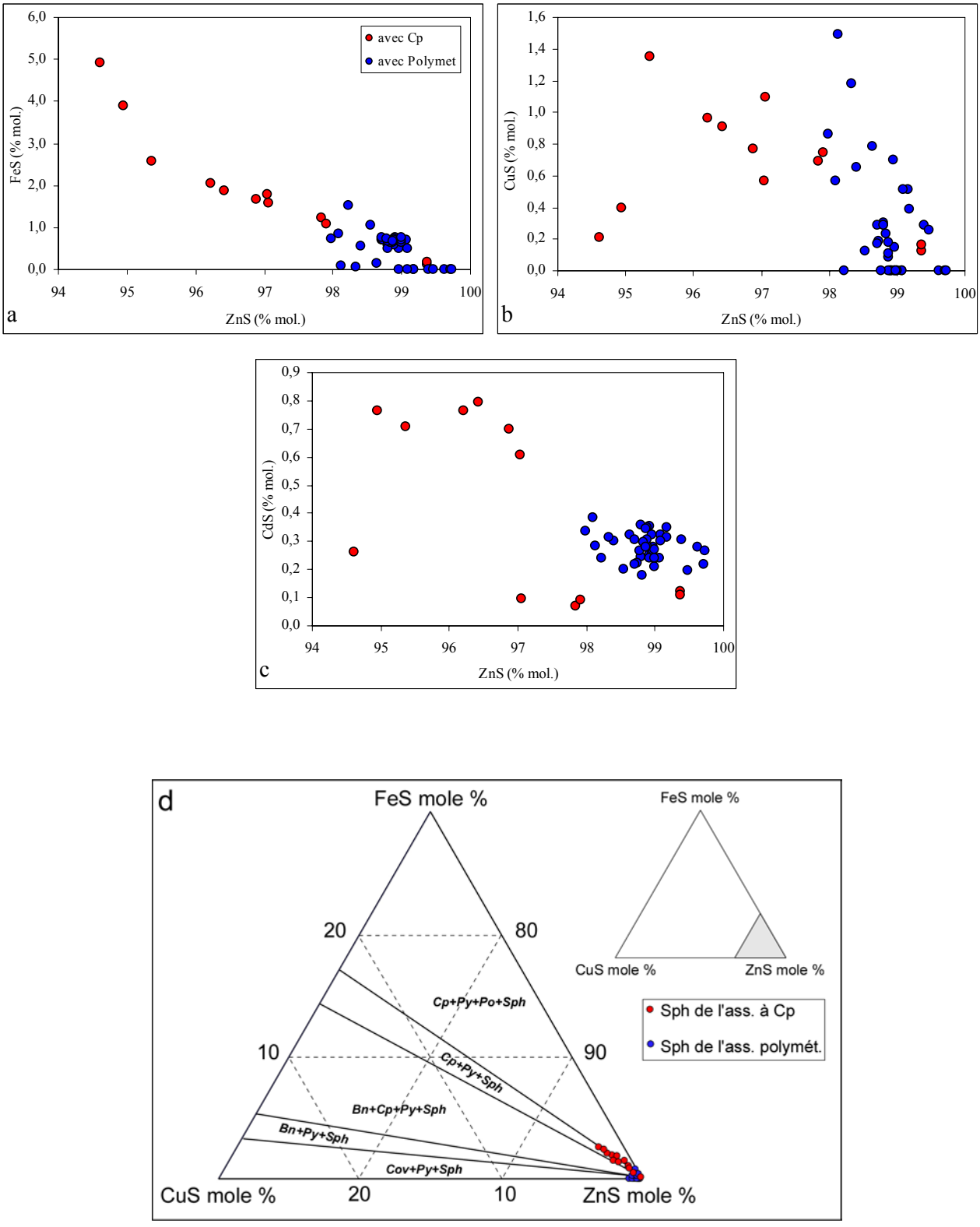


Figure 108 : Compositions de la sphalérite de Radka projetées sur les diagrammes : a) FeS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; b) CuS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; c) CdS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; d) CuS-ZnS-FeS (mole %) avec les paragenèses stables de la sphalérite (d'après Kojima et Sugaki, 1985).

La diminution dans le temps des teneurs en FeS de la sphalérite de Radka indique une augmentation de la fugacité en soufre, accompagnée d'une baisse de la température, et une oxydation parallèle du système, comme cela a déjà été discuté pour le gisement d'Elshitsa.

Galène – PbS

La galène forme trois générations bien distinctes. La première génération apparaît en grains isolés dans la chalcopyrite du stade à chalcopyrite (Fig. 97a), où elle est toujours accompagnée de minéraux de Bi et tennantite. La deuxième génération se forme lors du stade polymétallique (Fig. 107b). La troisième génération de galène est observée en association avec la bornite tardive remplaçant la chalcopyrite (Fig. 96c). Dans cette association, la galène est accompagnée de chalcocite, de bétékhtinite et d'argent natif.

Les analyses à la microsonde électronique révèlent une composition très contrastée des trois générations (Annexe 4 – Tab. 4.13). La première génération est enrichie en Bi (jusqu'à 7500 ppm), Se (jusqu'à 6300 ppm) et Ag (1200 ppm), tandis que les deux autres générations sont complètement dépourvues d'éléments-traces (Fig. 109a, b). La corrélation positive entre Cu et Fe pour la première génération de galène (Fig. 109c), avec un rapport Fe : Cu proche de 1, indique une contamination des analyses par la matrice de chalcopyrite.

La troisième génération de galène forme parfois des cristaux composites sous le faciès symplectitique avec la chalcocite et la bornite (Fig. 110). Ces structures ont été étudiées à l'aide de l'analyse d'image et par des analyses à la microsonde électronique, suivant la méthode décrite par Moëlo *et al.* (1988). L'analyse d'image[*] de la symplectite galène-chalcocite (Fig. 110a) a permis de calculer les proportions des deux espèces suivant les surfaces relatives. Dans ce cristal composite, la galène constitue 31,7 % en surface et la chalcocite 68,2 %. L'analyse à la microsonde électronique en faisceau défocalisé (balayage suivant un carré de 20 µm de côté) permet d'avoir une autre mesure du rapport volumique de ces deux constituants. Pour calculer ce rapport, on s'est servi des compositions théoriques des deux phases. On obtient un très bon accord entre les compositions obtenues par les deux comptages :

Elément	Analyse d'image	EPMA
Pb	27,5	29,5
Cu	54,5	51,7
S	18,0	18,8
Total	100 %	100 %

Ces résultats montrent que chaque cristal composite est formé d'un cristal de galène et d'un cristal de chalcocite en relation syntaxique, à raison de plus de deux volumes de chalcocite pour un de

[*] L'analyse d'image a été effectuée à l'aide du logiciel *Scion Image for Windows* (http://www.scioncorp.com) sur plusieurs images MEB à grossissements différents.

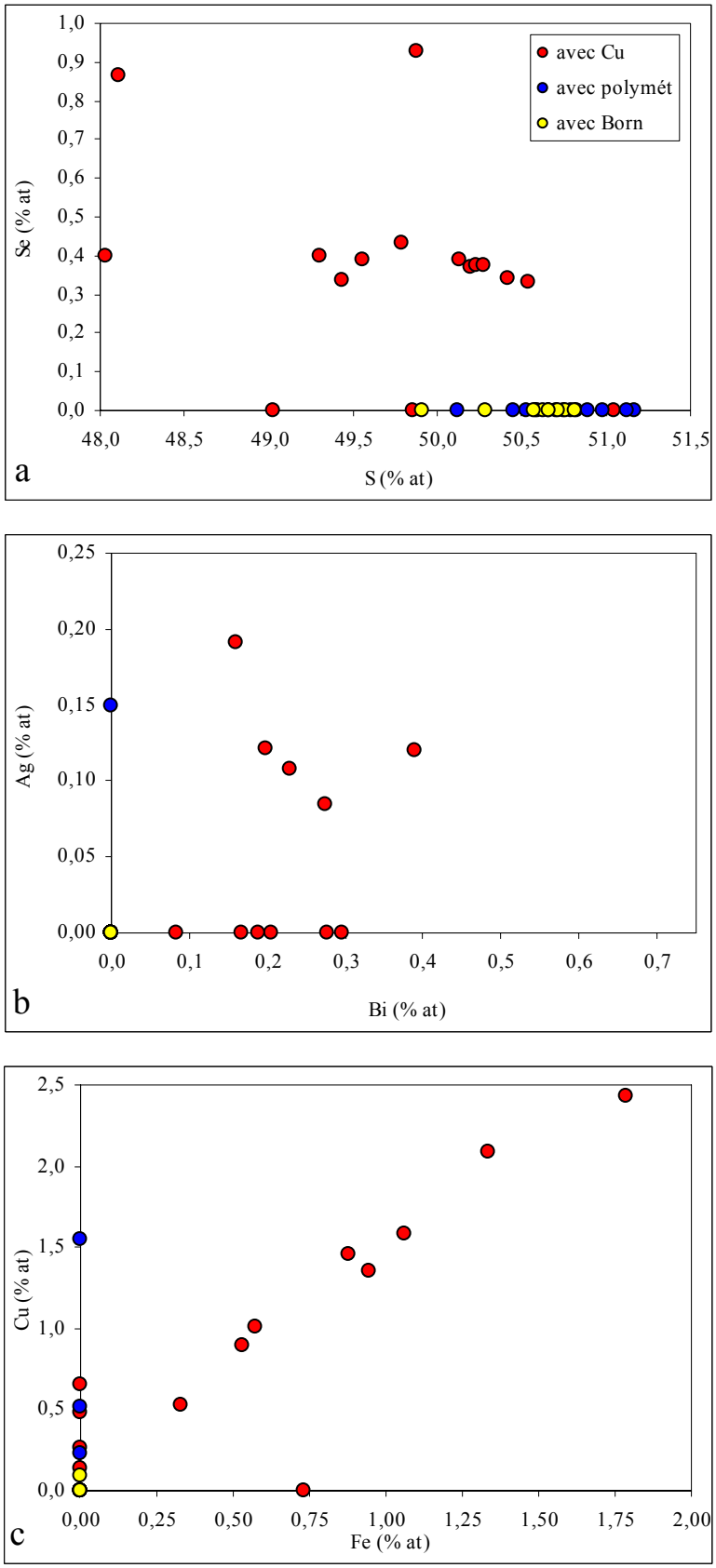


Figure 109 : Compositions de la galène de Radka projetées sur les diagrammes : a) Se *vs.* S (% at) ; b) Ag *vs.* Bi (% at) ; c) Cu *vs.* Fe (% at)

galène. Cette symplectite correspond à la pseudomorphose topotaxique d'un cristal de bétekhtinite par de la galène et de la chalcocite, avec un apport de Cu en solution, suivant la réaction :

$$Cu_{21}Pb_2S_{15} + 5Cu \rightarrow 13Cu_2S + 2PbS.$$

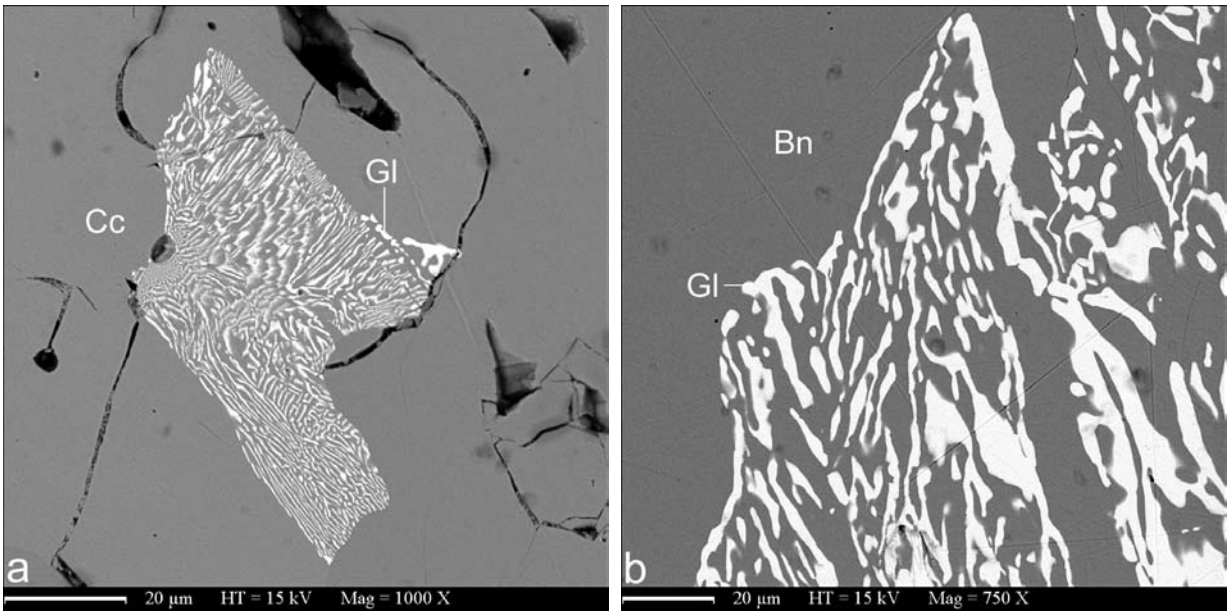


Figure 110 : Textures symplectitiques de la galène de l'association à bornite de Radka : a) Texture symplectitique constituée d'un cristal composite de galène et de chalcocite (R-112), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Texture symplectitique formée par syncroissance de galène et de bornite (R-93/30), image MEB en électrons rétrodiffusés.

La symplectite galène-bornite (Fig. 110b) est constituée de 31,8 % galène et 68,2 % bornite. En tenant compte des compositions théoriques des deux phases, on a calculé une composition de 27,5 % Pb, 43,2 % Cu, 7,6 % Fe et 21,7% S qui ne correspond à aucune espèce connue. Donc, on peut conclure que, dans ce cas il s'agit plutôt d'une structure de syncroissance (« structure myrmékitique » dans le sens de Ramdohr, 1969) entre la galène et la bornite, d'autant plus que les bordures de cette structure ne sont pas aussi bien définies que dans la symplectite précédente.

Minéraux de la série Tennantite – Tétraédrite $(Cu,Ag)_{10}(Zn,Fe)_2(As,Sb,Te,Bi)_4S_{13}$

Les minéraux de la série tennantite-tétraédrite apparaissent dans quatre associations. Les quatre générations forment des cristaux automorphes ou des structures xénomorphes. Lors de l'étude au MEB, on n'a pas observé de zonation. La première génération se forme pendant le stade à chalcopyrite et est associée à la galène riche en Bi, Ag et Se, à la chalcopyrite et aux différents minéraux de Bi. La deuxième génération est un des principaux constituants du stade à tennantite-énargite (Figs. 101a, 106b). La troisième génération précipite pendant le stade polymétallique (Fig. 97g, h). La quatrième génération est associée à la bornite massive (Fig. 97e, f).

La composition chimique des quatre générations a été étudiée à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.14). Les résultats des analyses sont illustrés sur la Figure 111. La première, la deuxième et la quatrième génération sont dans le champ du pôle pur tennantite (Fig. 111a, b et d, respectivement), tandis que les compositions de la Tn-Td$_{ss}$ du stade polymétallique se projettent sur toute la longueur du joint Tn-Td (Fig. 111c). Le membre tellurifère (la goldfieldite) n'a pas été observé à Radka. *La première génération* est enrichie en Bi (jusqu'à 3,20 % pds) et Te (jusqu'à 3,96 % pds). *La deuxième génération* a une composition très particulière. Elle est pratiquement dépourvue de Zn (Fig. 111e) contrairement aux autres générations et exceptionnellement riche en Cu. Marcoux *et al*. (1994) ont décrit une tennantite excédentaire en Cu de la même composition dans une paragenèse très similaire : tennantite – énargite – vinciennite – mawsonite du gisement épithermal acide de Layo (Pérou). *La troisième génération* a la composition la plus variable. La tétraédrite de cette génération a des teneurs en Ag jusqu'à 0,64 % pds et parfois jusqu'à 0,10 % pds Sn. La tennantite peut contenir jusqu'à 2,52 % pds Te et 0,37 % pds Bi. *La quatrième génération* contient jusqu'à 0,38 % pds Bi. Si on considère que la bornite associée s'est formée au dépense de la chalcopyrite, on peut reporter cette tennantite à l'association à chalcopyrite, puisque sa composition est très proche de celle de la première génération.

A la différence du gisement d'Elshitsa où seulement deux générations de Tn-Td$_{ss}$ sont excédentaires en Cu (Fig. 69), à Radka les quatre générations montrent une présence de Cu en excès (Fig. 111e). Cela indique des conditions de formation relativement plus oxydantes à Radka qu'à Elshitsa. Le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} varie dans un large intervalle : de 0 à 11,2. De nouveau, on observe la tendance d'une précipitation tardive du pôle antimonifère de la série tennantite-tétraédrite, caractéristique des derniers stades de l'évolution d'un système magmato-hydrothermal (Marcoux *et al*., 1994).

Minéraux de la série Aïkinite – Bismuthinite ($CuPbBiS_3 – Bi_2S_3$)

Les minéraux de la série aïkinite-bismuthinite de Radka précipitent au cours du stade à chalcopyrite. Ils apparaissent toujours en inclusions polyphasées dans la pyrite recristallisée, en association avec la chalcopyrite, la galène et l'emplectite (Fig. 112a, b). Vu la petite taille des cristaux (5-10 µm de diamètre) et l'association avec d'autres minéraux de Pb, de Bi et de Cu, il était difficile de réaliser des analyses correctes à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4. 15). Reportées sur le diagramme Cu_2S-Pb_2S_2-Bi_2S_3, elles tombent dans le champ de l'aïkinite pure et dans le champ caractérisé par une composition intermédiaire entre la friedrichite et la hammarite (Fig. 112c). Contrairement à l'aïkinite d'Elshitsa, les minéraux de la série aïkinite-bismuthinite de Radka ne contiennent pas de Se. Les teneurs élevées en Fe sont dues probablement à une contamination de l'analyse par la matrice de pyrite.

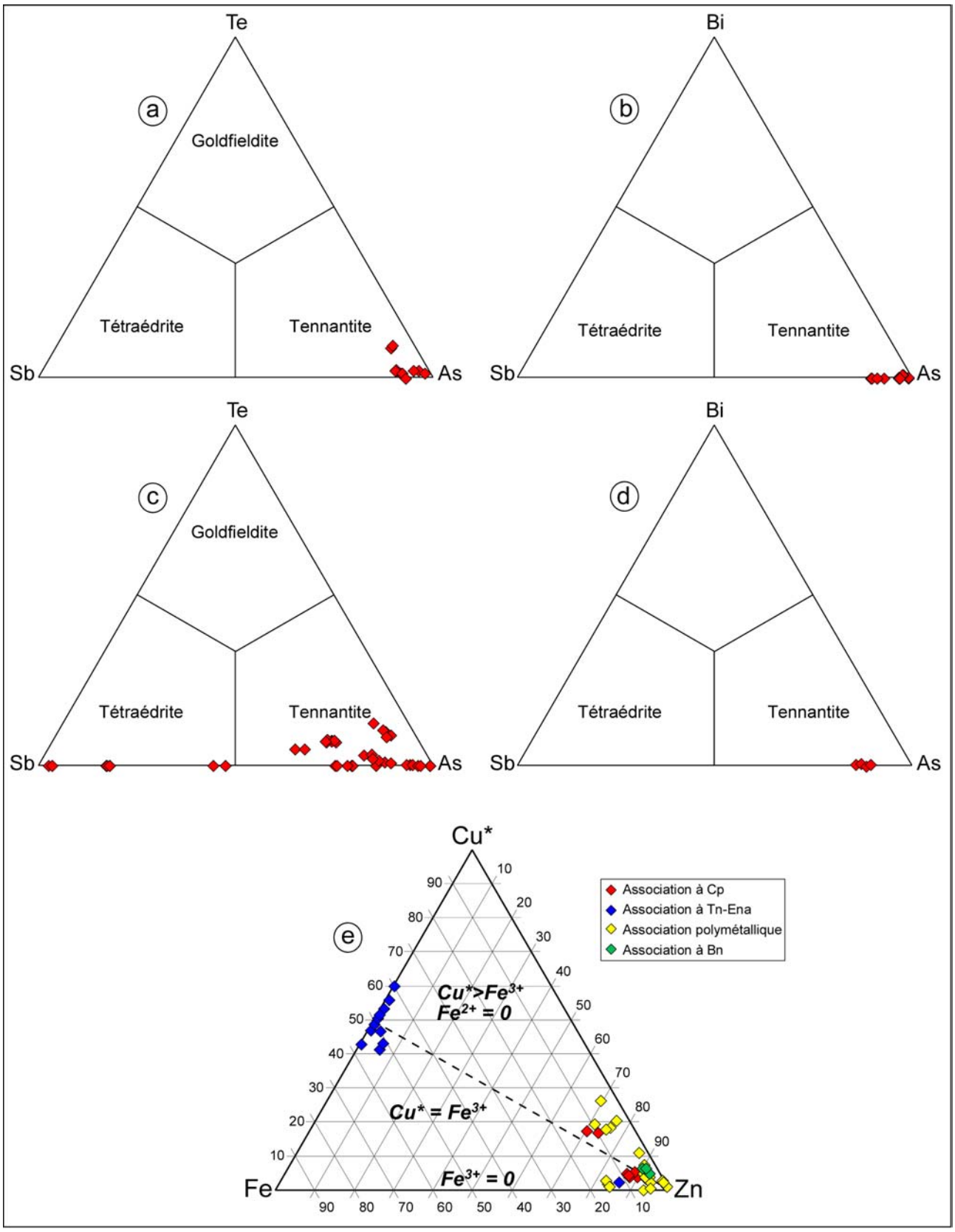


Figure 111 : Compositions des minéraux de la série tennantite-tétraédrite de Radka projetées sur les diagrammes ternaires Sb-As-Te et Sb-As-Bi: a) Association à chalcopyrite ; b) Association à tennantite-énargite ; c) Association polymétallique ; d) Association à bornite ; e) Projection sur le diagramme Cu*-Fe-Zn (% at) de Charlat et Lévy (1974) des compositions excédentaires en Cu des quatre générations de Tn-Td$_{ss}$ de Radka ; Cu* = Cu en excès après soustraction de 10 atomes de (Cu+Ag) pour Σ_{Met} = 12.

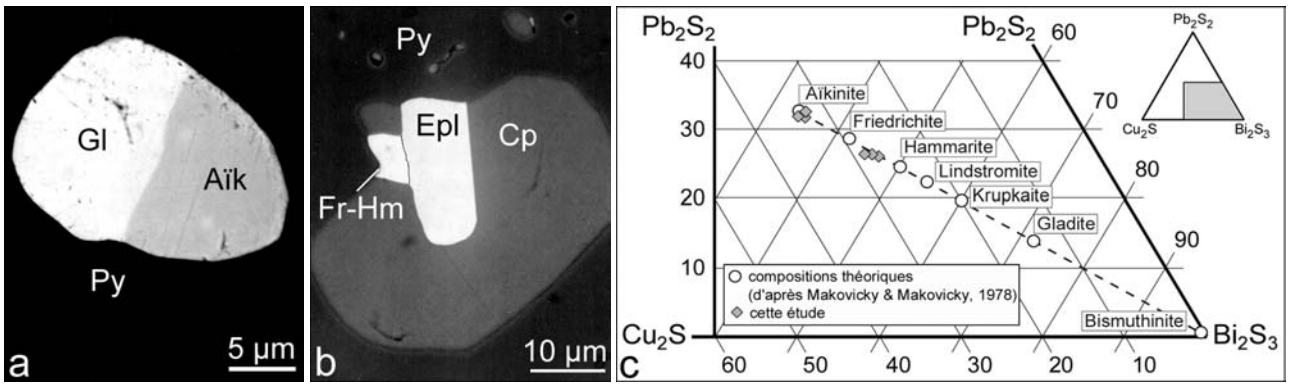


Figure 112 : Association minérale et composition des minéraux de la série aïkinite-bismuthinite de Radka : a) Grain biphasé composé de galène et d'aïkinite en inclusion dans la pyrite recristallisée du stade à chalcopyrite (R-166), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Inclusion polyphasée composée de chalcopyrite, d'emplectite et de friedrichite-hammarite dans la pyrite recristallisée (R-s152/3006), image MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Projection des compositions des minéraux de la série aïkinite-bismuthinite de Radka sur le diagramme Cu_2S-Pb_2S_2-Bi_2S_3.

Tétradymite – Bi_2Te_2S

La tétradymite est un minéral relativement rare à Radka. Elle a été observée en inclusions automorphes dans la chalcopyrite et dans la pyrite recristallisée du stade à chalcopyrite. Sa composition (cf. Annexe 4 – Tab. 4.16) est très similaire à celle de la tétradymite d'Elshitsa. Les teneurs en Sb sont dans la même gamme (0,11-0,26 % pds). Les teneurs élevées en Fe et Cu sont dues à la pollution des analyses par la matrice de chalcopyrite et pyrite (Fig. 74a, cf. la discussion sur la tétradymite d'Elshitsa). Les concentrations en Se sont nettement moins élevées qu' à Elshitsa (0,05-0,75 % pds ; Fig. 74b).

Emplectite – $CuBiS_2$ et Wittichénite – Cu_3BiS_3

L'emplectite et la wittichénite apparaissent associées aux minéraux du stade à chalcopyrite. L'emplectite est observée pour la première fois dans le gisement. Elle forme des inclusions polyphasées avec la chalcopyrite dans la pyrite recristallisée de ce stade (Figs. 112b, 113a). Les grains d'emplectite sont petits, de l'ordre de 10 µm en général. La wittichénite a été observée plus fréquemment. Elle apparaît dans deux paragenèses différentes. La première génération est associée à l'emplectite et forme des inclusions polyphasées avec la chalcopyrite et la bornite dans la pyrite du stade à chalcopyrite (Fig. 113b, d) ou bien des inclusions « en flamme » dans la chalcopyrite (Fig. 113c). La wittichénite se forme aussi lors du remplacement lamellaire de la bornite riche en Bi de ce stade par la chalcopyrite (Fig. 102d). La deuxième génération de wittichénite est associée aux minéraux du stade à bornite – la bétekhtinite, la roquésite (Fig. 113e) et la chalcocite (Fig. 113f).

Les analyses à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4. 25) révèlent la présence de Fe (jusqu'à 5,88 % pds) et Pb (jusqu'à 1,27 % pds) dans l'emplectite, et de Fe (jusqu'à 5,41 % pds) et Ag (jusqu'à 9,65 % pds) dans la wittichénite. Reportées sur le joint Cu_2S-Bi_2S_3 du diagramme

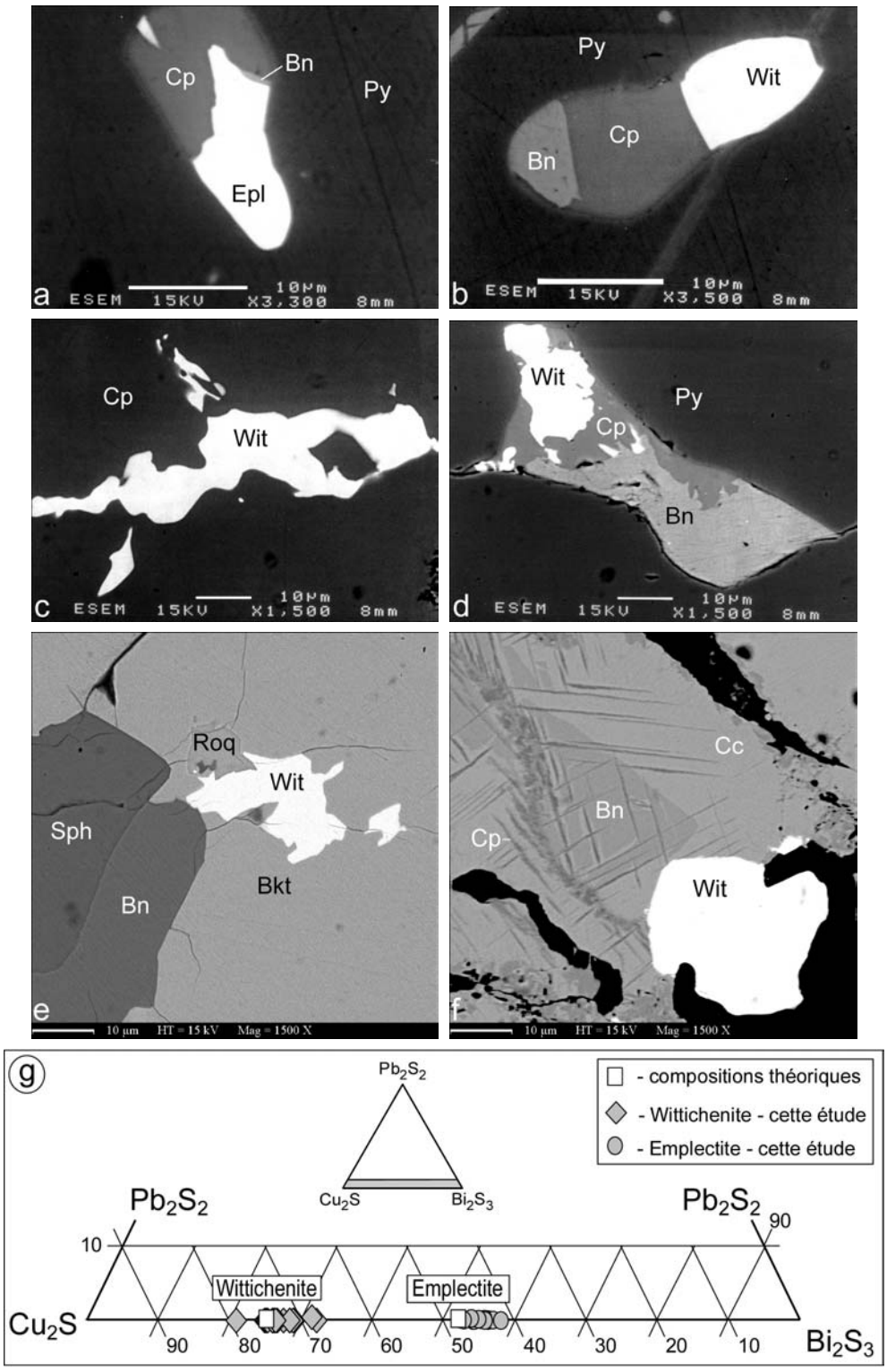


Figure 113 : Associations minérales et compositions de l'emplectite et de la wittichénite de Radka : a) Inclusion polyphasée d'emplectite, chalcopyrite et bornite dans la pyrite recristallisée du stade à chalcopyrite (R-146/92) ; b) Inclusion polyphasée de wittichénite, bornite et chalcopyrite dans la pyrite recristallisée (R-146/92) ; c) Inclusion de wittichénite « en flamme » dans la chalcopyrite (R-146/92) ; d) Inclusion polyphasée de wittichénite, bornite et chalcopyrite dans la pyrite recristallisée (R-166; e) Wittichénite en association avec la bétékhtinite, la roquésite et la bornite du stade à bornite (R-112) ; f) Wittichénite associée à la bornite remplacée par la chalcocite et la chalcopyrite (R-614), images MEB en électrons rétrodiffusés ; g) Projection des compositions de la wittichénite et de l'emplectite de Radka sur le joint Cu_2S-Bi_2S_3 du diagramme Cu_2S-Bi_2S_3-Pb_2S_2.

Cu_2S-Bi_2S_3-Pb_2S_2, leurs compositions sont légèrement décalées par rapport aux compositions théoriques (Fig. 113g), à cause de l'incorporation du Fe dans leur structure. La présence de Fe n'est pas due à une contamination de l'analyse par la matrice de pyrite. La corrélation négative observée entre Fe et Cu dans l'emplectite (Fig. 114a) témoigne du remplacement de Cu^+ par Fe^{2+}. Ce remplacement est compensé soit par le remplacement de Bi^{3+} par Pb^{2+}, soit par la création de lacune dans la structure. La wittichénite de Radka est très riche en Ag. La corrélation négative entre Ag et Cu (Fig. 114b) indique un remplacement de type $Ag^+ \rightarrow Cu^+$. Il faut noter que la wittichénite à Radka est toujours étroitement liée à la bornite. La formation de wittichénite riche en Ag formée lors de la déstabilisation et le remplacement par la chalcopyrite d'une bornite originellement riche en Ag et Bi est déjà décrit dans la nature (Oen et Kieft, 1976).

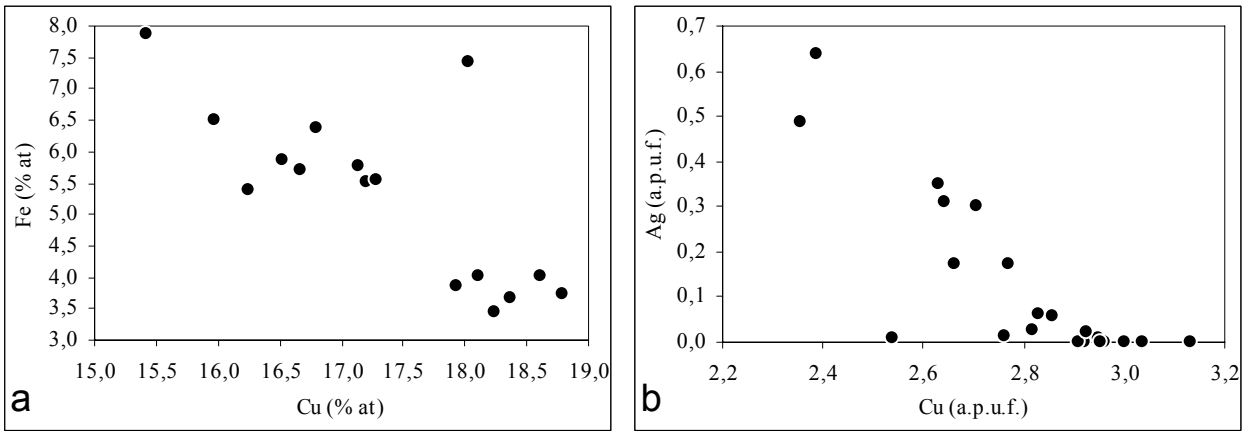


Figure 114 : Compositions de l'emplectite et de la wittichénite de Radka : a) Corrélation négative entre Fe et Cu (% at) dans l'emplectite ; b) Corrélation négative entre Ag et Cu (a.p.u.f.) dans la wittichénite.

Miharaïte – $Cu_4FePbBiS_6$

La miharaïte est identifiée pour la première fois à Radka. C'est la première occurrence en Bulgarie et la septième dans le monde.

La miharaïte a été décrite pour la première fois par Sugaki *et al*. (1980) dans la mine de Mihara, au Japon, associée à la bornite, la chalcopyrite, la galène et la wittichénite. La même paragenèse a été décrite dans les autres occurrence de l'espèce (Choi et Imai, 1983 ; Kovalenker *et al*., 1984 ; Saharova *et al*., 1985 ; Kang *et al*., 1990 ; Pinto *et al*., 1994). Sur la base des travaux de synthèse du minéral, Sugaki *et al.* (1980) suppose une température de formation inférieure à 300°C. La structure de la miharaïte a été étudiée par Petrova *et al.* (1988).

A Radka, la miharaïte apparaît en paragenèse avec la chalcopyrite, la bornite, l'aïkinite, la wittichénite et la galène du stade à chalcopyrite (Fig. 115a, b). Elle forme des cristaux xénomorphes qui atteignent jusqu'à 30 μm de diamètre. Les analyses à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.26) montrent une composition très homogène pour la miharaïte de Radka. L'argent est le seul élément-trace détecté en concentrations allant jusqu'à 0,82 % pds. La formule structurale

calculée sur la base de 13 atomes, comme moyenne de 21 analyses est : $(Cu_{3,90}Ag_{0,01})Fe_{1,11}Pb_{1,00}Bi_{0,98}S_{6,01}$. Elle correspond parfaitement à la formule théorique (Sugaki *et al.*, 1980).

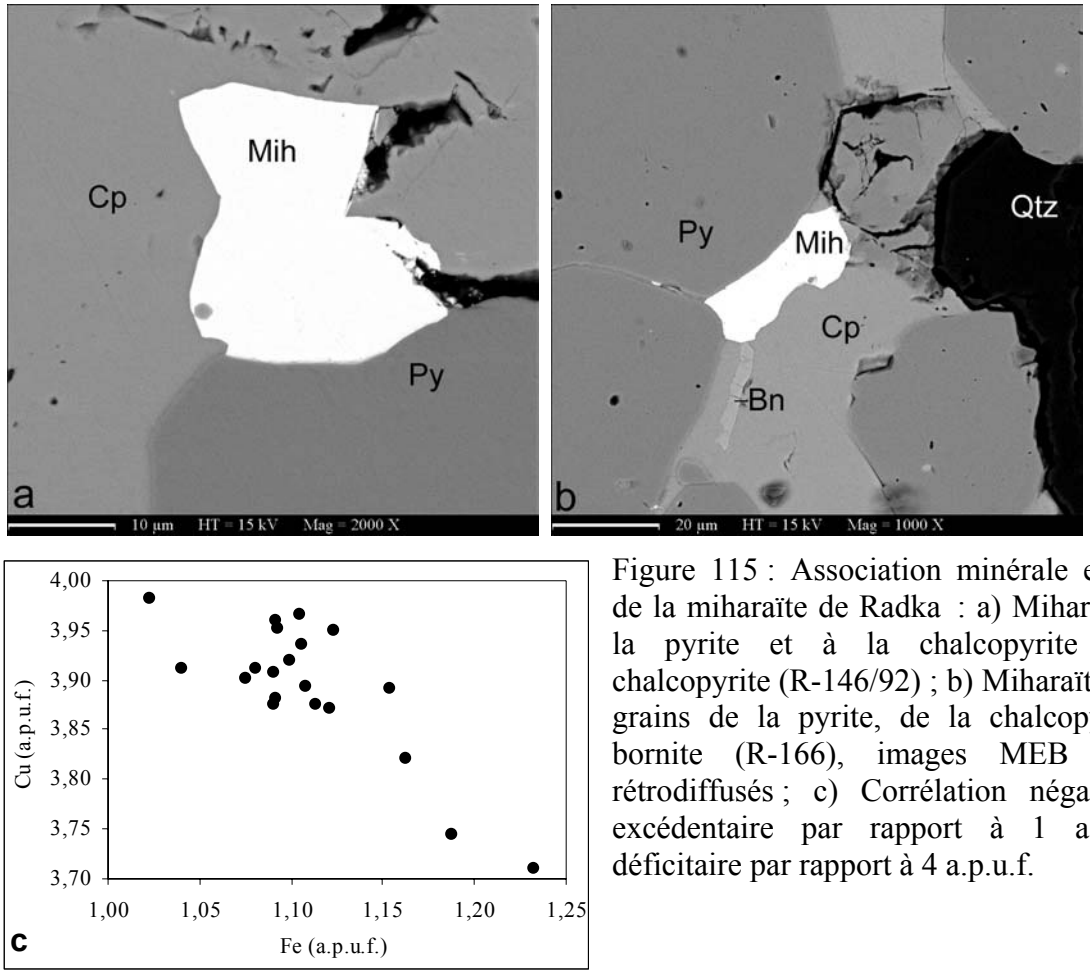


Figure 115 : Association minérale et composition de la miharaïte de Radka : a) Miharaïte associée à la pyrite et à la chalcopyrite du stade à chalcopyrite (R-146/92) ; b) Miharaïte aux joints de grains de la pyrite, de la chalcopyrite et de la bornite (R-166), images MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Corrélation négative entre Fe excédentaire par rapport à 1 a.p.u.f. et Cu déficitaire par rapport à 4 a.p.u.f.

La corrélation négative observée entre le fer en excès par rapport à 1 a.p.u.f. et le déficit en Cu par rapport à 4 a.p.u.f. (Fig. 115c) témoigne d'une substitution entre les deux éléments qui occupent les positions tétraédriques dans la structure de la miharaïte (Petrova *et al*., 1988).

Bétekhtinite – $Cu_{10}(Fe, Pb)S_6$

La bétekhtinite a été décrite pour la première fois à Radka par Tsonev *et al*. (1970). Elle se forme au cours du stade à bornite et, d'après Tsonev *et al*. (1970), elle remplace cette dernière en formant des structures xénomorphes avec la chalcocite (Fig. 116a). Elle est associée à la roquésite, la wittichénite, la galène, la barytine et la chalcocite (Figs. 113e, 116b) et souvent est remplacée par la covellite secondaire. La composition de la bétekhtinite est proche de la stœchiométrie (Annexe 4 –Tab. 4. 27). Elle contient de l'argent (0,11-0,27 % pds) et du bismuth (0,11-0,24 % pds). Les structures symplectitiques galène-chalcocite (Fig. 110a) résultant de la transformation de la bétekhtinite témoignent d'une formation à une température > 150°C (Slavskaya *et al*., 1963).

D'après les données expérimentales de Slavskaya *et al*. (1963), la bétekhtinite est stable à basse température et, à des températures supérieures à 150 °C, se transforme en cristaux composites de galène et chalcocite.

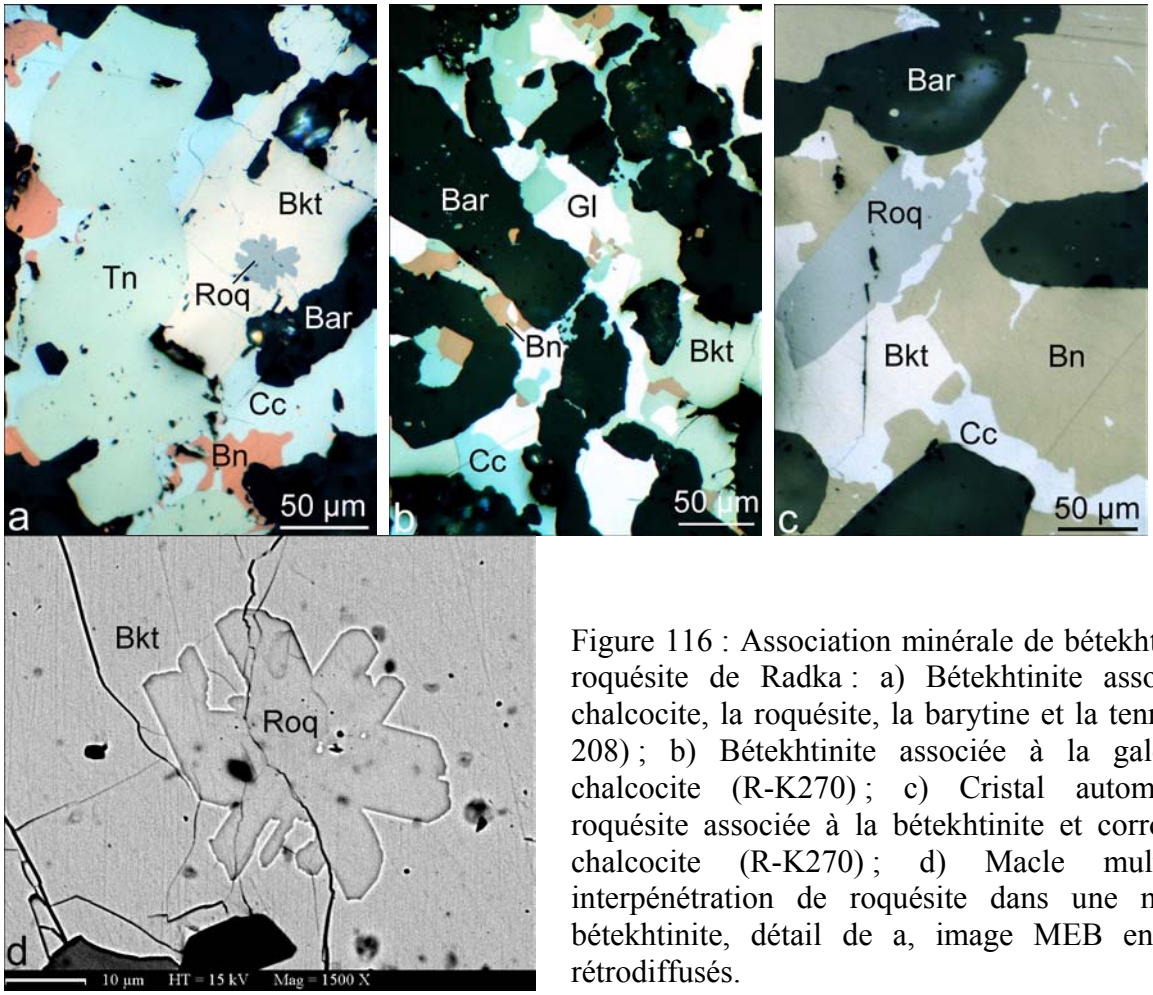


Figure 116 : Association minérale de bétekhtinite et de roquésite de Radka : a) Bétekhtinite associée à la chalcocite, la roquésite, la barytine et la tennantite (R-208) ; b) Bétekhtinite associée à la galène et la chalcocite (R-K270) ; c) Cristal automorphe de roquésite associée à la bétekhtinite et corrodé par la chalcocite (R-K270) ; d) Macle multiple par interpénétration de roquésite dans une matrice de bétekhtinite, détail de a, image MEB en électrons rétrodiffusés.

Roquésite – $CuInS_2$

La roquésite est un minéral relativement rare dans la nature. Elle a été découverte par Picot et Pierrot (1963). La roquésite est décrite à Radka par Tsonev *et al*. (1985) comme le premier minéral d'indium découvert en Bulgarie. Elle est étroitement associée à la bétekhtinite (Fig. 116c, d) et précipite en association avec les minéraux du stade à bornite. Elle forme des cristaux automorphes qui peuvent atteindre 200-250 µm. Sur la Figure 116d est présenté un cas assez rare de macle multiple par interpénétration de la roquésite dans une matrice de bétekhtinite.

La composition de la roquésite a été étudiée à la microsonde électronique (Annexe 4 – Tab. 4.28). Elle est très proche de la stœchiométrie, avec un rapport Cu/In de 1,0-1,1. Les seuls éléments détectés au-dessus de la limite de détection sont Fe (0,06-0,24 % pds) et Zn (0,12-0,18 % pds). Dans la littérature (Sutherland *et al*., 1969 ; Tsonev *et al*., 1985), ces deux éléments sont considérés comme remplaçant le cuivre dans la structure de la roquésite. Nos résultats d'analyse à la microsonde électronique, reportés sur les diagrammes (Zn+Fe) *vs.* In (% at), (Zn+Fe) *vs.* Cu (% at)

et In *vs.* Cu (% at) (Fig. 117a, b et c, respectivement), indiquent plutôt un remplacement à l'indium. Les corrélations observées révèlent un remplacement de 3 atomes de In par 0,5 atome de métaux divalents (Fig. 117a) et en même temps par 4 atomes de Cu (Fig. 117c). Le cuivre en substitution à In est excédentaire par rapport à la composition stœchiométrique (25% at Cu). La corrélation (Zn+Fe)–Cu est positive (Fig. 117b). Cela implique une substitution dans la roquésite de Radka qui est probablement du type : 0,5 $(Zn, Fe)^{2+}$ + 4 Cu^{2+} → 3 In^{3+}. Le cuivre excédentaire est apparemment divalent, ce qui traduit des conditions oxydantes de formation de la roquésite de Radka et des minéraux y associés.

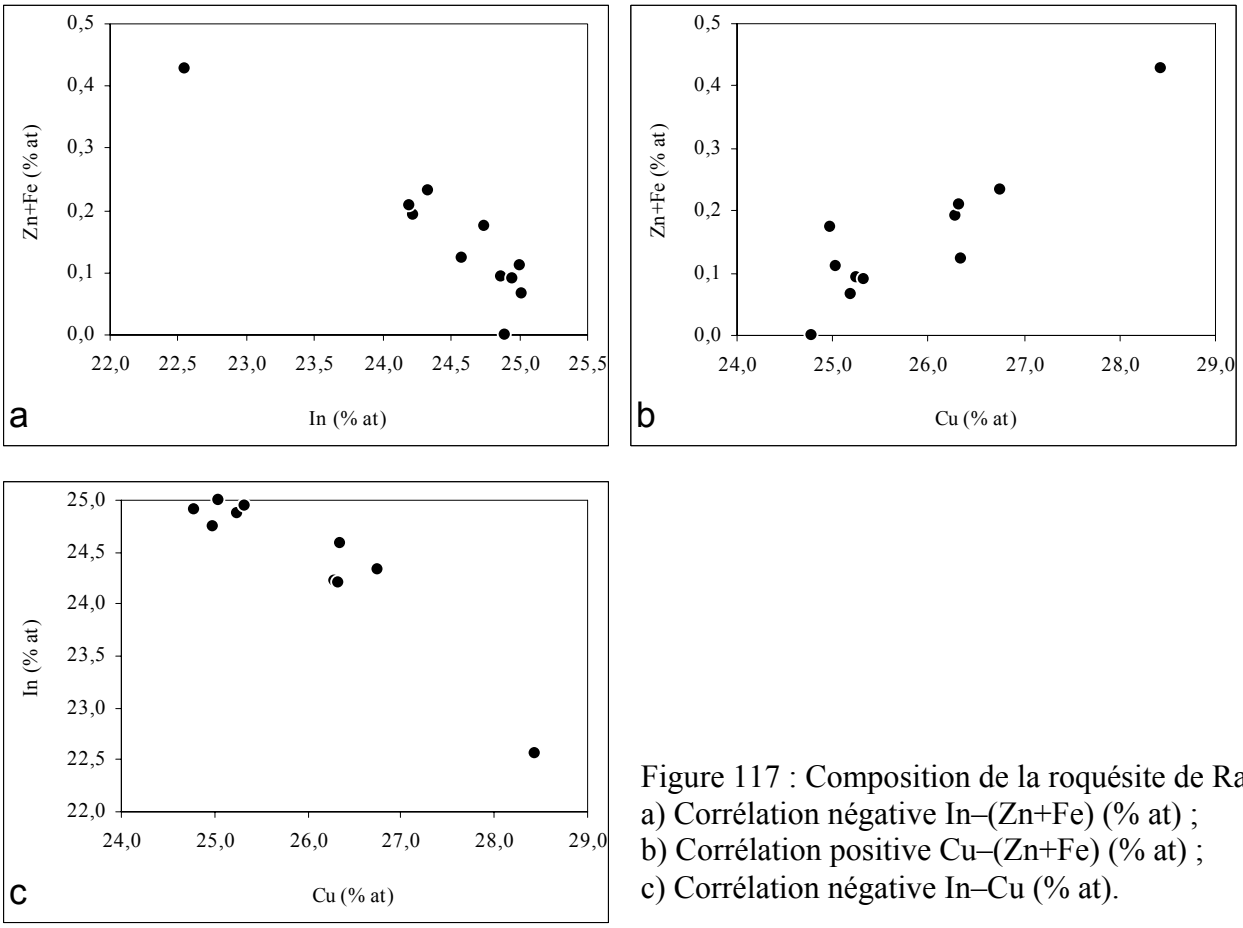


Figure 117 : Composition de la roquésite de Radka :
a) Corrélation négative In–(Zn+Fe) (% at) ;
b) Corrélation positive Cu–(Zn+Fe) (% at) ;
c) Corrélation négative In–Cu (% at).

Vinciennite – $Cu_{10}Fe_4SnAsS_{16}$

Tzonev (1982b) décrit à Radka un sulfure « brun orangé » de formule structurale $Cu_{5,08}Fe_{1,95}Sn_{0,50}As_{0,47}Sb_{0,07}S_{7,99}$. Trois ans plus tard, Cesbron *et al.* (1985) définissent la vinciennite comme une nouvelle espèce minérale, dont la stœchiométrie correspond à la formule $Cu_{10}Fe_4SnAsS_{16}$. L'espèce est très rare dans la nature et n'a été décrite que dans cinq gisements dans le monde (Jambor et Owens, 1987 ; Marcoux *et al*., 1994).

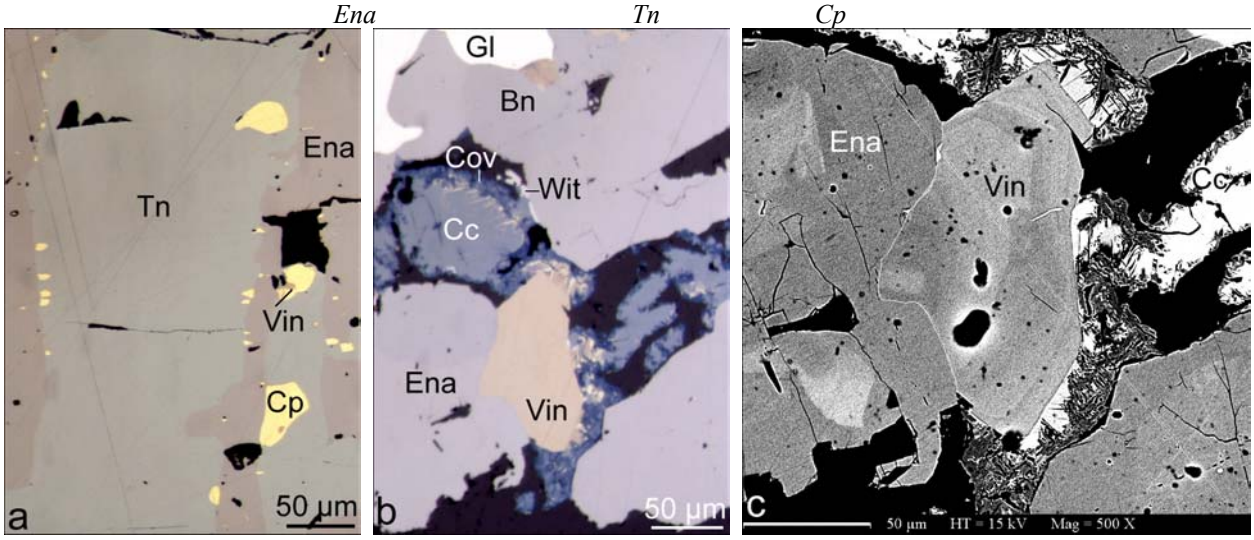
La vinciennite de Radka apparaît dans la paragenèse à tennantite-énargite uniquement (Fig. 106b). Elle a exactement la même composition que les paragenèses à vinciennite décrites dans les

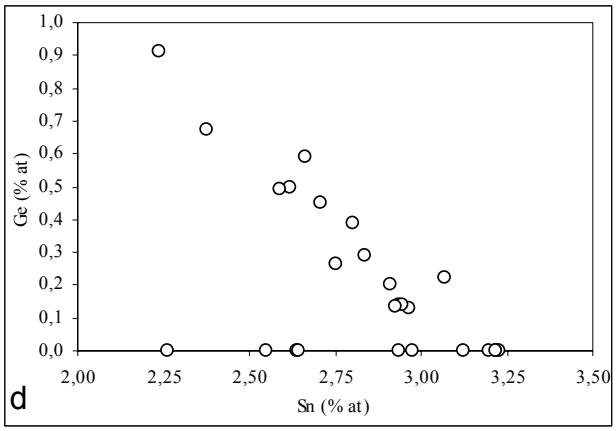
autres occurrences connues (Cesbron *et al*., 1985 ; Marcoux *et al*., 1994). Cela traduit probablement des conditions de formation très particulières.

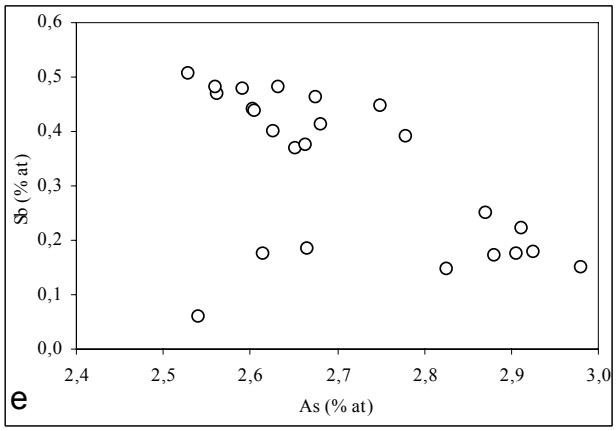
La vinciennite de Radka forme des cristaux automorphes dont la taille varie entre 10 et 100 µm. Elle est étroitement liée à la chalcopyrite de cette paragenèse (Fig. 118a, b). Sur la Figure 118b, la chalcopyrite est remplacée par la bornite qui, à son tour, est remplacée par un agrégat de chalcocite-covellite-(±wittichénite). La tennantite de cette paragenèse est extrêmement riche en Cu et complètement dépourvue de Zn, comme cela a été démontré (Fig. 111e). La texture observée sur la Figure 118a suppose une substitution de type (Marcoux *et al*., 1994) :

$$4\ Cu_3AsS_4 + 2\ Fe_{sol.} \rightarrow Cu_{11}FeAs_4S_{13} + CuFeS_2 + ½\ S_{2sol.}.$$

Ena *Tn* *Cp*







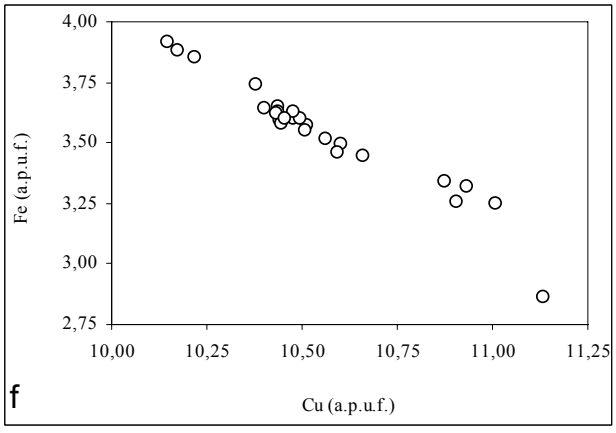


Figure 118 : Association minérale et composition de la vinciennite de Radka : a) Vinciennite en inclusions dans la chalcopyrite du stade à tennantite-énargite (R-26/98) ; b) Cristal automorphe de vinciennite associé à l'énargite ; la chalcocite, la covellite et la wittichénite sont tardives (R-614), photos en lumière réfléchie ; c) Zonation de la vinciennite, détail de b, image MEB en électrons rétrodiffusés ; d), e) et f) Compositions de la vinciennite projetées sur les diagrammes Ge *vs.* Sn (% at) ; Sb *vs.* As (% at) et Fe *vs.* Cu (a.p.u.f.), respectivement

Les observations au MEB ont révélé une hétérogénéité des cristaux de vinciennite qui correspond à une zonation de croissance (Fig. 118c). Les analyses réalisées à la microsonde électronique (cf. Annexe 4 – Tab. 4.29) témoignent d'une composition qui est proche de la stœchiométrie idéale, mais en même temps marquée par un faible excès en cations ($\Sigma cat/S > 1$). Cette déviation de la stœchiométrie est typique pour la vinciennite et a déjà été signalée dans la littérature (Marcoux *et al.*, 1994). La vinciennite de Radka contient du Ge et du Sb en traces, et les corrélations négatives observées (Fig. 118d, e) indiquent des substitutions de type $Ge^{4+} \rightarrow Sn^{4+}$ et $Sb^{5+} \rightarrow As^{5+}$, respectivement.

Comme cela a été noté par Jambor et Owens (1987) pour la vinciennite du porphyre cuprifère de Maggie, il est probable que le cuivre et le fer dans la structure de la vinciennite se trouvent « en état hétérovalent ». Cette hypothèse est confirmée par la corrélation négative presque parfaite entre Fe et Cu en excès (>10 a.p.u.f.) dans la vinciennite de Radka (Fig. 118f). Cela implique qu'une partie du cuivre remplace sous forme de Cu^{2+} le fer qui, de son côté, est aussi probablement hétérovalent (Fe^{2+} et Fe^{3+}). Cela correspond bien au fait que dans la tennantite associée à la vinciennite tout le fer est sous forme Fe^{3+} et le cuivre en excès (Cu*) est sous forme de Cu^{2+} (Fig. 111e).

Les particularités cristallochimiques de la tennantite et de la vinciennite associée du stade à tennantite-énargite de Radka indiquent des conditions oxydantes de formation à partir d'une solution complètement dépourvue de zinc.

Réniérite - $Cu_{10}ZnGe_2Fe_4S_{16}$-$Cu_{11}GeAsFe_4S_{16}$

Tzonev (1982b) et Tsonev *et al.* (2000) ont signalé la présence de quatre minéraux de Ge à Radka : réniérite, germanite, germanocolusite et briartite. Lors de cette étude on a retrouvé uniquement la réniérite qui apparaît dans deux associations : l'association polymétallique (Fig. 119a) et l'association à bornite (Fig. 119b, c). Elle forme toujours des cristaux automorphes de quelques dizaines de microns de diamètre.

Bernstein (1986) définit la réniérite comme une solution solide entre un pôle zincifère et un pôle arsénifère, dont la composition peut s'exprime par la formule générale :
$Cu_{10}(Zn_{1-x}Cu)Ge_{2-x}As_xFe_4S_{16}$ ($0 \leq x \leq 1$). Les deux pôles ont la composition $Cu_{10}ZnGe_2Fe_4S_{16}$ et $Cu_{11}GeAsFe_4S_{16}$, respectivement. La « réniérite » décrite par Tzonev (1982b) à Radka correspond au pôle zincifère et la « réniérite II » – au pôle arsénifère.

Les analyses à la microsonde électronique des deux générations de réniérite de Radka sont rapportées dans le Tableau 4. 30 de l'Annexe 4. Les deux générations ont une composition bien contrastée : la réniérite du stade polymétallique est plus riche en Sb et en Zn que la réniérite du

stade à bornite, qui est comparativement plus riche en Cu. Les deux générations forment deux champs bien définis sur le diagramme de Bernstein (1986) présenté sur la Figure 120.

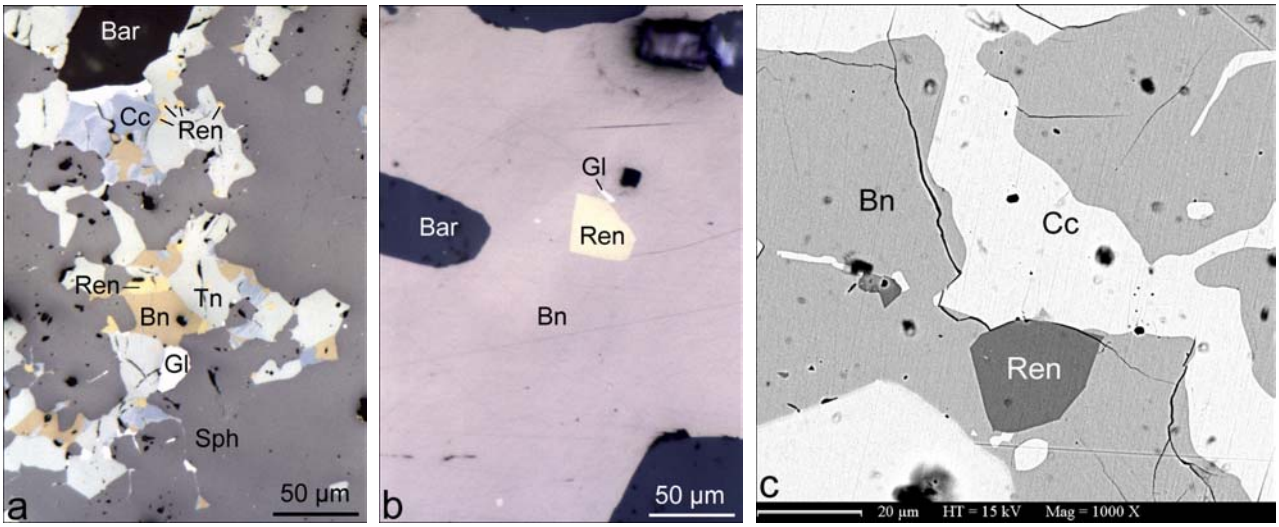


Figure 119 : Associations minérales de la réniérite de Radka : a) Réniérite associée aux minéraux du stade polymétallique (R-213) ; b) Réniérite en inclusion automorphe dans la bornite massive (R-K270b), photos en lumière réfléchie ; c) Réniérite associée à la bornite et la chalcocite (R-208), image MEB en électrons rétrodiffusés.

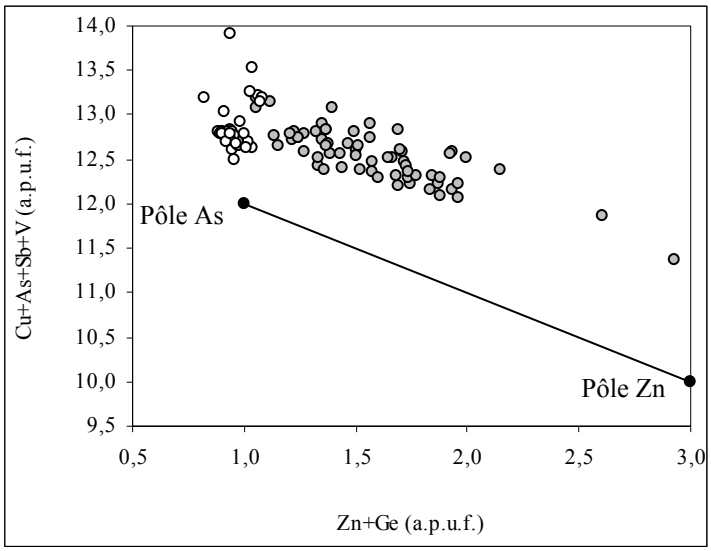


Figure 120 : Compositions de la réniérite de Radka reportées sur le diagramme (Cu+As+Sb+V) vs. (Zn+Ge) (a.p.u.f.) avec le joint théorique entre les pôles zincifère et arsénifère, proposés par Bernstein (1986). Les cercles gris : réniérite du stade polymétallique, les cercles blancs : réniérite du stade à bornite.

Les analyses de la réniérite de Radka sont distribuées parallèlement au joint théorique entre le pôle zincifère et le pôle arsénifère, établi par Bernstein (1986), mais sont décalées vers le haut du diagramme. Ce décalage est dû à un excès en cuivre qui remplace probablement le fer dans la structure. Comme cela a été noté par Mozgova *et al*. (1992), les substitutions dans la réniérite sont beaucoup plus complexes que celles proposées par Bernstein (1986), et la substitution Cu ↔ Zn ↔ Fe est probablement aussi importante que la substitution As ↔ Ge.

Colusite – $Cu_{24+x}V_2(As,Sb)_{6-x}(Sn,Ge)_xS_{32}$

La colusite a été signalée à Radka par Tzonev (1982b) et Tsonev *et al*. (2000). Lors de cette étude on l'a observée dans trois associations différentes : à chalcopyrite (Fig. 121a, b), à tennantite-énargite (Fig. 121c) et à bornite. Les trois générations forment des cristaux très hétérogènes d'une taille de l'ordre de 10 à 30 µm de diamètre.

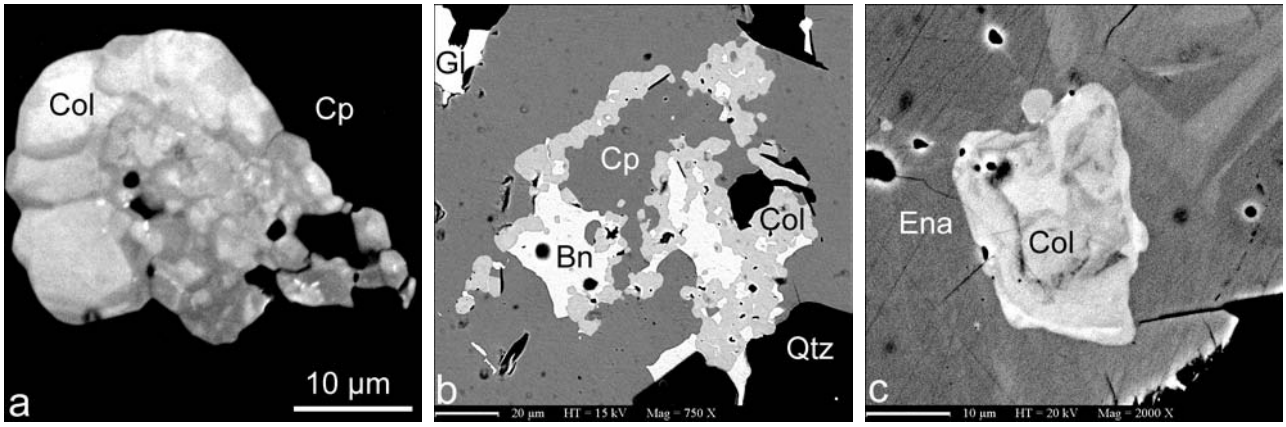


Figure 121 : Associations minérales de la colusite de Radka : a) Inclusion hétérogène dans la chalcopyrite (R-13/96) ; b) Agrégat polycristallin de colusite se formant au contact de la chalcopyrite avec la bornite (R-692/69) ; c) Inclusion hétérogène dans l'énargite (R-614), images MEB en électrons rétrodiffusés.

Après une révision des données existantes sur la colusite provenant de gisements d'origine différente, Spry *et al*. (1994) ont proposé pour formule générale de la colusite la formule suivante : $Cu_{24+x}V_2(As,Sb)_{6-x}(Sn,Ge)_xS_{32}$, où $0 \leq x \leq 2$. Sur la base d'une étude comparative de la cristallochimie et des paramètres cristallins de la colusite et de l'arsénosulvanite, Spry *et al*. (1994) ont conclu que les deux espèces possèdent les mêmes caractéristiques, et que probablement il s'agit d'une seule phase minérale.

Les résultats des analyses de la colusite de Radka à la microsonde électronique sont présentés dans le Tableau 4.31 de l'Annexe 4. Les trois générations de colusite se distinguent par leurs compositions différentes, illustrées sur la Figure 122. La première génération associée à la chalcopyrite est la plus riche en Fe (1,69-8,34 % pds) et en As (9,22-12,77 % pds). Cette génération correspond à l'arsénosulvanite décrite par Tsonev *et al*. (2000). La deuxième génération du stade à tennantite-énargite est la plus riche en Sn (4,0-7,0 % pds), ce qui n'est pas surprenant vu qu'elle est associée à la vinciennite, le seul minéral d'étain identifié à Radka lors de cette étude. La troisième génération du stade à bornite est la plus riche en Ge (3,28-4,31 % pds) et en Cu (jusqu'à 53,31 % pds). Cette génération est couramment observée en association avec la réniérite.

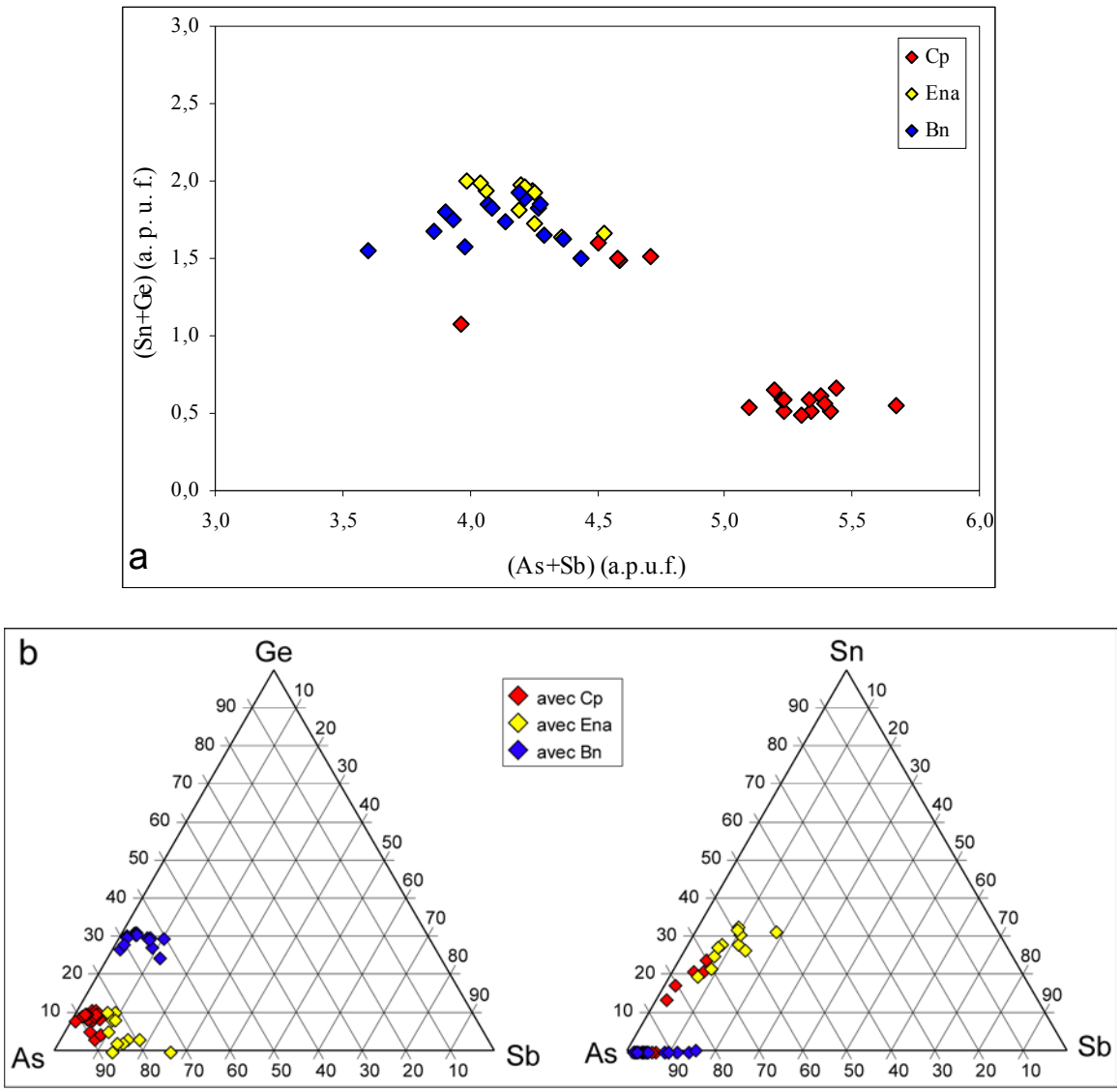


Figure 122 : Compositions des trois générations de colusite à Radka : a) projection sur le diagramme (Sn+Ge) vs. (As+Sb) ; b) Projections sur les diagramme ternaires As-Sb-Ge et As-Sb-Sn.

Les minéraux mineurs de la minéralisation à Radka, tels que la colusite, la réniérite et la vinciennite, par leur composition très particulière, reflètent les changements de la composition en éléments-traces (Sn, As, Ge, Sb, V) des fluides minéralisateurs pendant les différents stades de minéralisation et/ou l'évolution de l'état d'oxydation de certains des éléments majeurs (Fe et Cu) et mineurs constituant la minéralisation.

V. Etude des inclusions fluides à Radka

Les données microthermométriques existant sur la minéralisation de Radka sont extrêmement limitées. Strashimirov et Kovachev (1992) ont rapporté 225-244°C comme intervalle des températures d'homogénéisation des inclusions fluides dans le quartz du stade à chalcopyrite et 180-230°C dans l'anhydrite du dernier stade de minéralisation. Ils ont noté une zonation verticale dans la répartition des Th de l'anhydrite : ~230°C dans la partie la plus profonde du gisement, 190-210°C dans les parties intermédiaires et ~180°C dans la partie superficielle.

Lors de cette étude, on a pu effectuer des mesures microthermométriques, complétées par des analyses par microspectrométrie Raman, sur des inclusions fluides associées à trois des stades de minéralisation à Radka : le stade à chalcopyrite, le stade à tennantite-énargite et le stade filonien à quartz-pyrite, ainsi que certaines mesures sur des inclusions fluides secondaires dans les phénocristaux de quartz des dacites encaissantes.

V. 1. Inclusions fluides dans le quartz du stade à chalcopyrite : microthermométrie et microspectrométrie Raman

Lors de cette étude, on a observée des inclusions fluides dans le quartz des veines à quartz, pyrite et chalcopyrite à inclusions de tétradymite. Les inclusions ont une taille qui peut atteindre jusqu'à 500 μm (Fig. 123a-d). Trois types d'inclusions sont distingués : inclusions polyphasées (L-V-Solid 1-Solid 2), inclusions biphasées (L-V) et inclusions monophasées L.

Les inclusions polyphasées possèdent une morphologie extrêmement irrégulière, marquée par la présence dans plusieurs d'entre elles de faces rhomboédriques. Deux types de phases solides ont été observés dans les inclusions polyphasées. La première phase forme des cristaux biréfringents, pseudohexagonaux à fibreux, souvent organisés en gerbe. La taille de ces gerbes est variable d'une inclusion à l'autre et parfois atteint 50 μm de diamètre (Fig. 123a, c). Cette phase a été identifiée par microspectrométrie Raman comme un minéral du groupe de la muscovite (Annexe 5 – Fig. 5.6 ; Tlili *et al*., 1989). Elle est identique à la séricite (illite) décrite dans les inclusions fluides d'Elshitsa et de Vlaikov Vrah. La deuxième phase forme des cristaux pseudohexagonaux dont la taille varie entre 2 et 10 μm. L'analyse par microspectrométrie Raman nous a permis de l'identifier comme kaolinite (Annexe 5 – Fig. 5.7 ; Johnston *et al*., 1985 ; Michaelian, 1986). Vu la composition des deux phases solides, on peut supposer qu'elles étaient piégées lors de la formation des inclusions fluides. Sur la base des textures de croissance observées dans les cavités des inclusions fluides et de la nature des solides présents, les inclusions polyphasés sont considérées comme primaires (Roedder, 1984), formées par piégeage hétérogène de fluide et de solides. La coexistence de kaolinite et d'illite lors du stade à chalcopyrite indique des conditions de formation légèrement acides (pH = 4,5 ; Fig. 80 ; Heald *et al*., 1987).

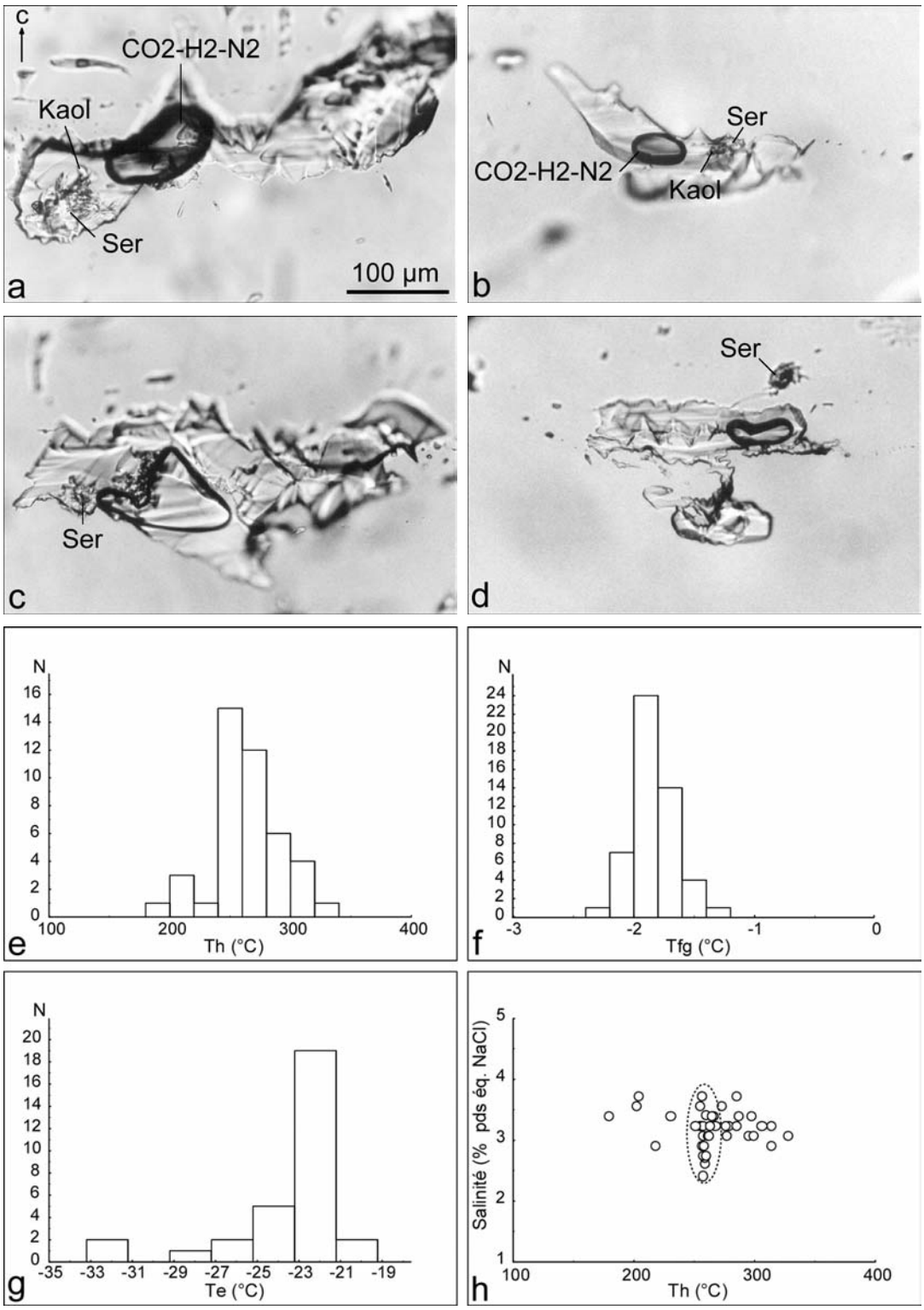


Figure 123 : Inclusions fluides dans le quartz du stade à chalcopyrite de Radka (R-19/98) : a) et b) Inclusions polyphasées L-V-Ser-Kaol, la bulle de vapeur contient CO_2, H_2 et N_2. Noter la présence de faces rhomboédriques sur le paroi de l'inclusion de a; c) Inclusion polyphasée L-V-Ser de morphologie très irrégulière déterminée par le développement de faces rhomboédriques ; d) Structure type « necking-down » transformant une inclusion primaire de type L-V-Ser en trois inclusions de type L, L-V et L-Ser, de bas en haut sur la photo ; e) Histogramme des Th (°C) des inclusions primaires ; f) Histogramme des Tfg (°C) des inclusions primaires ; g) Histogramme des Te (°C) des inclusions primaires ; h) Données microthermométriques sur les inclusions primaires reportées sur le diagramme salinité-Th. La zone marquée en pointillé correspond à la composition des inclusions primaires, les points dispersés en dehors de cette zone représentent des inclusions fluides qui ont subi un « necking-down ».

On observe des structures de type « necking-down » dans certaines inclusions polyphasées (Fig. 123d). Ces structures sont probablement à l'origine des inclusions biphasées et monophasées, formées à partir d'une inclusion initiale polyphasée. La morphologie très complexe, à forte énergie de surface, des cavités primaires a tendance à évoluer vers des formes d'équilibre au cours du temps, ce qui provoque ce « necking ».

Les résultats de l'étude microthermométrique des inclusions fluides (cf. Annexe 6) sont illustrés sur les Figures 123e à 123h. La majorité des températures d'eutectique, proches de –23°C indique un fluide de type H_2O-NaCl±KCl dominant (Sterner *et al*., 1988). Les quelques valeurs d'eutectique plus basse (jusqu'à –33°C) pourraient indiquer la présence d'autres électrolytes en solution ($FeCl_2$, $MgCl_2$?). Les Tfg mesurées, comprises entre –2,4° et –1,4°C (Fig. 123f), correspondent à des salinités interprétées par référence avec le système H_2O-NaCl (Bodnar, 1993) entre 4 et 2,4 % pds éq. NaCl. Les inclusions à silicates d'aluminium piégés ont donné les mêmes salinités que les inclusions biphasées L-V. Les Th varient dans un large intervalle de 180-328°C, avec un maximum entre 240° et 270°C (Fig. 123e). Cette dispersion des mesures des Th est due au « necking » qui affecte le rapport liquide/vapeur initial de l'inclusion. Reportées sur le diagramme Salinité-Th, seules les données microthermométriques des inclusions fluides du stade à chalcopyrite, comprises dans la zone en pointillé (Fig. 123h), sont interprétables en terme d'un processus de mélange à température constante (250-260°C) de fluides à salinité légèrement contrastée (4 et 2 % pds éq. NaCl, respectivement). Les points dispersés en dehors de cette zone correspondent à des inclusions fluides qui ont subi un « necking » d'où leurs Th décalées par rapport à la tendance générale.

L'étude par microspectrométrie Raman a permis d'identifier la présence de CO_2, H_2 et N_2 dans la phase gaz (Annexe 5 – Figs. 5.8, 5.9 et 5.10 ; Schrötter et Klöckner, 1979). La composition de la phase gaz est présentée dans le Tableau 11.

Gaz	Raie caractéristique (cm^{-1})	Section efficace relative***	Aires (nombre de coups)	Concentration (% mol.)
CO_2*	1388	1,21	2248 ± 105	68,10 ± 3,66
H_2**	4155	3,45	890 ± 72	9,45 ± 0,70
N_2**	2331	1,00	613 ± 85	22,44 ± 2,96
O_2**	1555	1,02	60 ± 318	0

Tableau 11 : Composition de la phase gaz des inclusions fluides primaires du stade à chalcopyrite de Radka (*détermination directe de la bulle de gaz ; **détermination par différence entre la concentration dans la bulle de gaz et celle dans la matrice de quartz ; ***d'après Schrötter et Klöckner, 1979).

La présence de H_2 a été confirmée par sa ligne de transition purement rotatioennelle à 586,6 cm^{-1}, mais sa concentration a été calculée à partir de la raie vibrationnelle à 4155 cm^{-1} plus intense (Annexe 5 –Fig. 5.9). La concentration de CO_2 est calculée à partir de la raie à 1388 cm^{-1}. La distance de 103 cm^{-1} mesurée entre les deux raies principales du CO_2 indique la très faible densité du CO_2 dans les inclusions étudiées : ~ 0,15 g/cm^3 (Rosso et Bodnar, 1995). Cela s'accorde bien avec le fait qu'on n'a pas observé la formation de clathrate lors des mesures microthermométriques. N_2 et O_2 ont été caractérisés par leurs raies d'élongation symétrique à 2331 et 1555 cm^{-1}, respectivement. N_2 a été identifié avec certitude dans une seule inclusion. Dans les autres inclusions analysées il n'y a pas de contribution de N_2 identifiable, venant de la bulle de gaz de l'inclusion. De même, O_2 n'est pas détectable dans la phase vapeur des inclusions étudiées. CO_2, N_2 et H_2 sont couramment détectés comme constituants importants des gaz volcaniques (Symonds *et al*., 1994) et des systèmes géothermiques actifs (Moore *et al*., 2001) ce qui nous permet de considérer leur présence dans les inclusions fluides de Radka comme indicative d'une signature magmatique des fluides minéralisateurs au cours du stade à chalcopyrite dans le gisement.

V. 2. Inclusions fluides dans l'énargite du stade à tennantite-énargite : microthermométrie IR

Les propriétés optiques de l'énargite en lumière transmise IR ont été étudiées pour la première fois par Cervelle et Lévy (1971), qui ont rapporté que l'énargite est transparente dans le domaine IR proche. Campbell *et al.* (1984) ont observé en lumière transmise IR des zonations de croissance dans l'énargite, mais sans pouvoir effectuer des mesures microthermométriques sur des inclusions fluides. Ils ont rapporté que l'énargite contenant plus de 0,2 a.p.u.f. Sb reste opaque en lumière IR. Des études microthermométriques sur des inclusions fluides dans l'énargite de quelques gisements épithermaux ont été rapportées dans la littérature. Deen *et al*. (1994) ont rapporté des Th de 236-297°C et des salinités entre 8,1 et 19,2 % pds éq. NaCl pour le gisement de Julcani au Pérou. Mancano et Campbell (1995) ont mesuré dans l'énargite des Th comprises entre 151° et 294°C et des Tfg variant de –2,7 à –0,1°C. Ils ont aussi décrit une évolution spatiale du système hydrothermal du gisement épithermal acide de Lépanto aux Philippines, en relation étroite avec le système porphyrique cuprifère de Far Southeast (Hedenquist *et al*., 1998). Lüders *et al*. (2001) ont rapporté quelques données microthermométriques sur l'énargite provenant du système actif de JADE dans la fosse d'Okinawa, au Japon – des Th de 260-280°C et des salinités de 8 à 11 % pds éq. NaCl.

Bonev *et al*. (2000) et Moritz *et al*. (2000, 2001) ont rapporté récemment des résultats préliminaires sur la microthermométrie IR des inclusions fluides secondaires dans l'énargite du gisement de Chelopech, situé dans la partie nord du district de Panagyurishte. Ils obtiennent des Th

comprises entre 101° et 126°C, qui sont très basses par rapport à la température théorique minimale de la stabilité de l'énargite (280-300°C ; Posfai et Buseck, 1998). Les salinités obtenues varient entre 6,2 et 10,7 % pds éq. NaCl. Les inclusions décrites possèdent des caractéristiques typiques d'inclusions secondaires. Leurs propriétés T-X correspondent donc à des conditions de mise en place d'une minéralisation tardive, superposée au stade à énargite de Chelopech.

Lors de cette étude, on a pu observer des inclusions fluides dans l'énargite du stade à tennantite-énargite de Radka. Leur étude pétrographique et microthermométrique a été réalisée au Laboratoire de Microthermométrie IR du BRGM, Orléans (Bailly, 1998). Les observations en lumière transmise IR nous ont permis de distinguer clairement deux types d'inclusions – primaires et secondaires (Fig. 124). Les inclusions primaires ont été observées soit parallèlement à des zones de croissance (Fig. 124a, g), soit rattachées à des inclusions solides (Fig. 124b, c, d). Ces deux critères texturaux témoignent d'une origine primaire des inclusions fluides. On observe parfois des inclusions primaires isolées dans les parties centrales des cristaux (Fig. 124e, f). Les inclusions secondaires forment des plans recoupant les zones de croissance (Fig. 124h).

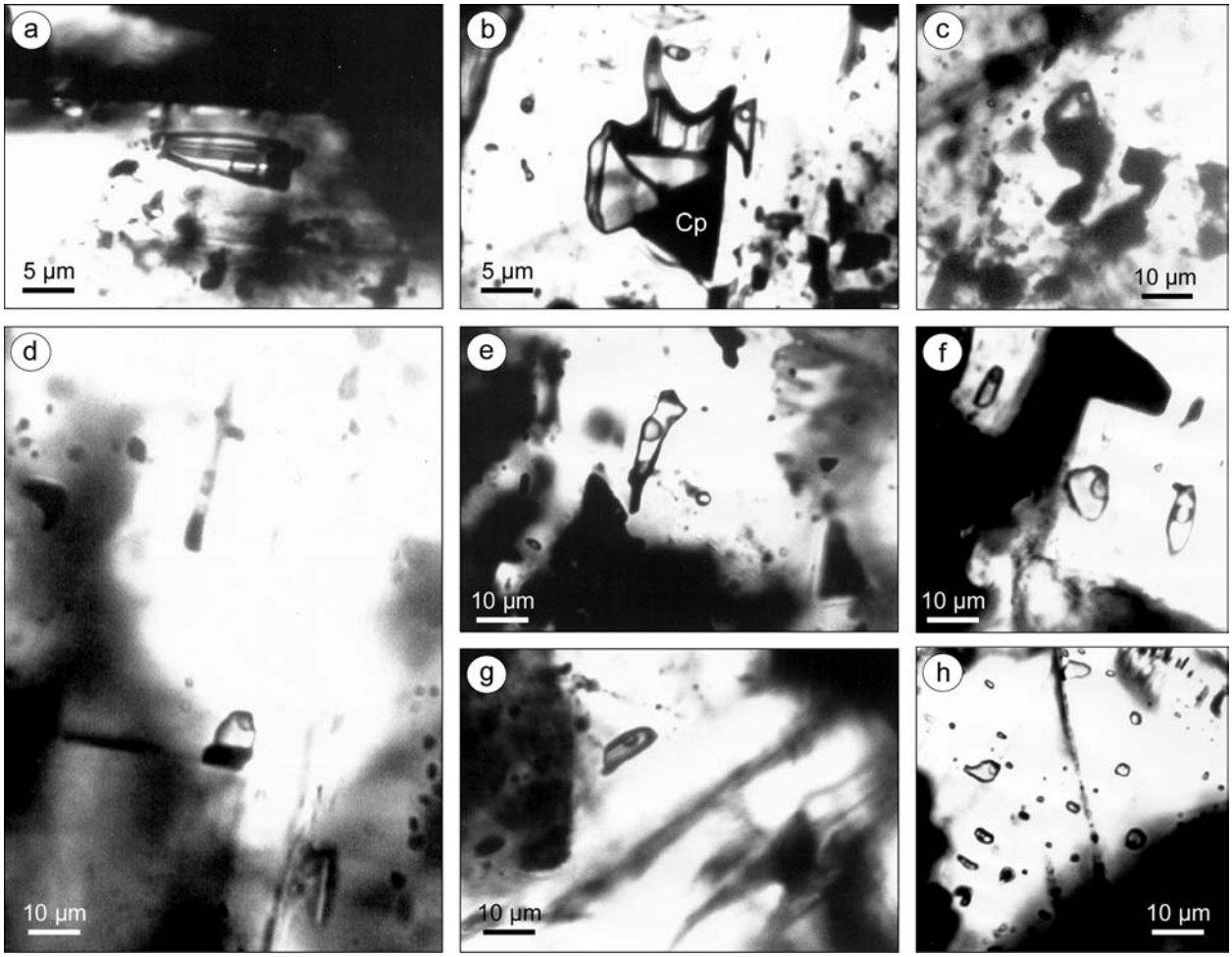


Figure 124 : Inclusions fluides dans l'énargite du stade à tennantite-énargite de Radka, photos en lumière transmise IR : a) Inclusion primaire parallèle à une bande de croissance de l'énargite ; b), c) et d) Inclusions primaires rattachées à des inclusions solides isolées ou dans des bandes de croissance de l'énargite ; e) et f) Inclusions isolées au centre des cristaux d'énargite ; g) Inclusion primaire isolée, parallèle à des zones de croissance ; h) Plan d'inclusions fluides secondaires de rapport liquide/vapeur constant.

Les résultats de l'étude microthermométrique IR des inclusions dans l'énargite (Annexe 6) sont illustrés sur la Figure 125. Les Th définissent un intervalle restreint entre 235° et 252°C. Une seule inclusion s'homogénéise à 304 °C (Fig. 125a). L'homogénéisation s'effectue en phase liquide. Les Tfg sont comprises entre –6,8° et –6,3 °C (Fig. 125b) et correspondent à des salinité entre 9,6 et 10,2 % pds éq. NaCl (Bodnar, 1993). Reportées sur le diagramme Salinité-Th ces résultats tracent une tendance générale de formation de l'énargite en conditions de température légèrement décroissante à partir d'un fluide de salinité de 9,7 à 10 % pds éq. NaCl (Fig. 125c).

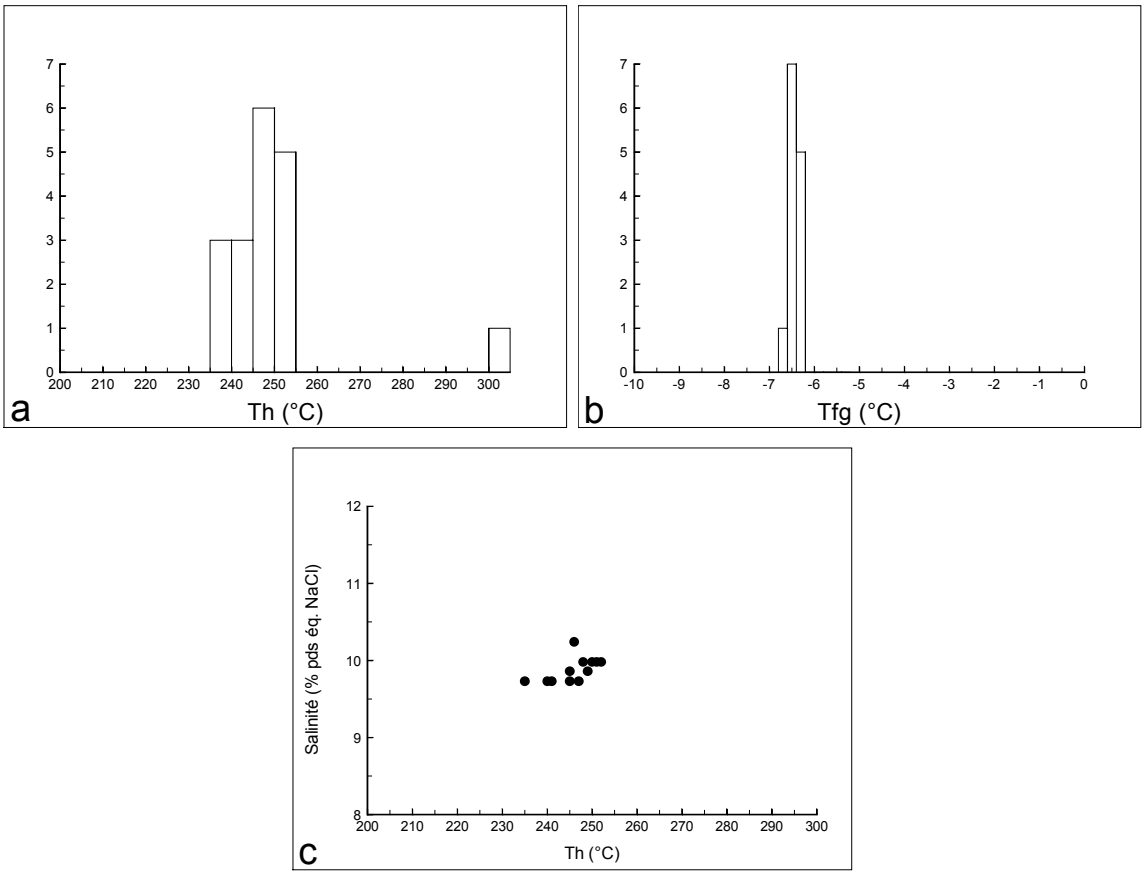


Figure 125 : Microthermométrie des inclusions fluides primaires dans l'énargite de Radka : a) Histogramme des Th (°C) ; b) Histogramme des Tfg (°C) ; c) Données microthermométriques reportées sur le diagramme salinité-Th.

Comparée au stade précédent à chalcopyrite, la minéralisation du stade à tennantite-énargite se forme dans la même gamme de température, mais à partir d'un fluide de salinité plus élevée, qui pourrait probablement correspondre au pôle magmatique de mélange, discuté dans le paragraphe précédent.

La tennantite de cette paragenèse reste opaque en lumière transmise IR, ce qui n'est pas étonnant vu que sa teneur en fer dépasse le plus souvent 1 a.p.u.f., valeur qui a été signalée comme une limite supérieure pour que la tennantite soit transparente en IR proche en lame de 50 µm d'épaisseur (Campbell *et al*., 1984).

V. 3. Inclusions fluides dans la pyrite du stade filonien à quartz-pyrite

Les résultats sur la microthermométrie IR et l'étude morphogénétique des inclusions fluides dans la pyrite et le quartz associé du stade filonien à quartz-pyrite de Radka sont présentés dans le paragraphe suivant sous la forme d'un article accepté pour publication par *Mineralium Deposita*.

Morphology, origin and infrared microthermometry of fluid inclusions in pyrite from the Radka epithermal copper deposit, Srednogorie zone, Bulgaria.

K. Kouzmanov (✉)
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) – CNRS, 1A rue de la Férollerie
45071 Orléans cedex 2, France
Fax: +33-2-38- 636488
e-mail: kouz@cnrs-orleans.fr
Sofia University, Dept. of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, 15, Tsar Osvoboditel Bd, 1000 Sofia, Bulgaria

L. Bailly
BRGM, REM/MESY, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France

C. Ramboz, O. Rouer, J.-M. Bény
Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) – CNRS, 1A rue de la Férollerie
45071 Orléans cedex 2, France

Keywords: infrared microthermometry, fluid inclusions, pyrite, epithermal, Srednogorie zone, Bulgaria

Abstract

Pyrite samples from the Radka epithermal, replacement type, volcanic rock-hosted copper deposit, Bulgaria, have been studied using near-infrared (IR) microscopy. Two generations of pyrite based on their textures, composition and behaviour in IR light can be distinguished. Electron microprobe analyses, X-ray elemental mapping and Fourier Transform Infrared spectroscopy were used to study the relationship between crystal zoning, trace element contents and IR transmittance of pyrite. The observed crystal zoning is related to variable arsenic contents in massive fine-grained and colloform pyrite from the early pyrite-quartz assemblage, and cobalt contents in pyrite crystals from the late quartz-pyrite vein assemblage. There is a negative correlation between trace-element content and IR transmittance of pyrite. The IR transparency of pyrite is thus a sensitive indicator of changes in trace element concentrations.

Fluid inclusions have only been found in the second pyrite generation. Scanning electron microscopy observations on open fluid inclusion cavities permitted the crystallographic features of vacuoles to be determined. A characteristic feature of primary fluid inclusions in pyrite is a negative crystal habit, shaped mainly by {100}, {111} and {210}. This complicated polyhedral morphology is the reason for the observed opacity of some isometric primary inclusions. Secondary fluid inclusion morphology depends on the nature of the surface of the healed fracture. Recognition of the primary or secondary origin of fluid inclusions is enhanced by using crystallographically oriented sections. Microthermometric measurements of primary inclusions indicate that the second pyrite generation was deposited at maximum P-T conditions of 400 ºC and 430 bar and from a fluid of low bulk salinity (3.5-4.6 wt %), possibly KCl-dominant. There are large ranges for homogenisation temperatures in secondary inclusions due to necking-down processes. Decrepitation features of some of pyrite-hosted inclusions and of all inclusions in associated quartz indicate reheating of the veins to 500°-550 °C.

The late cobalt-rich quartz-pyrite vein assemblage in the Radka deposit may be the shallow manifestation of deeper and genetically related porphyry copper mineralisation. This is a common observation of many intermediate- to high-sulphidation epithermal replacement – type ore bodies in this ore district and possibly the Cretaceous Banat-Srednogorie metallogenic belt in general.

Introduction

Pyrite is the most common and widespread sulphide mineral in nature and occurs as a major component in many types of hydrothermal ore deposits. Numerous investigations have demonstrated the wide variety of morphological, textural, compositional, paragenetic and isotopic variations of pyrite of different origins. Its internal and textural features are studied mainly using reflected light microscopy, sometimes coupled with other techniques such as chemical etching (e.g.,

Ramdohr 1981; Fleet et al. 1989), colour staining and surface oxidation (Fleet et al. 1993), backscattered electron imaging (e.g., Fleet and Mumin 1997; Craig et al. 1998) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) mass-specific mapping (Simon et al. 1999).

Infrared (IR) transmitted-light microscopy provides the means to observe internal textures and structures of some ore minerals that are opaque to visible light, but transparent to IR radiation (Campbell et al. 1984). Campbell and Robinson-Cook (1987) demonstrated the application of this technique to the study of fluid inclusions in such minerals in combination with microthermometric analyses. Since then several studies of fluid inclusions in different opaque minerals have been performed, including wolframite (Campbell et al. 1988; Campbell and Panter 1990; Lüders 1996), enargite (Mancano and Campbell 1995), stibnite (Lüders 1996; Bailly et al. 2000), hematite and hausmannite (Lüders et al. 1999).

The first study of pyrite using an IR transmitted-light microscope was conducted by Richards and Kerrich (1993). They observed growth zoning of pyrite due to variable arsenic contents, and fluid and solid inclusions parallel to the growth bands. Their scanning electron microscopy (SEM) study of decrepitated fluid inclusions revealed the presence of Cl, Ca, Na, and minor K in decrepitation residue deposited on the surface of pyrite. Microthermometric data were not reported in their paper. Mancano and Campbell (1995) provided the first freezing measurements on fluid inclusions hosted by pyrite. Lüders and Ziemann (1999) recently demonstrated the possibilities and the limitations of IR-microthermometry applied to pyrite-hosted fluid inclusions. Their study, based on a detailed investigation of pyrite samples from various mineral occurrences and of different origins, emphasized the restricted applicability of the IR-microthermometry to this mineral. Their conclusions are based on a limited number of samples transparent to IR light and containing fluid inclusions suitable for microthermometric measurements. Lüders and Ziemann (1999) also noted that samples commonly become completely opaque during heating before the homogenisation temperature is reached. In spite of these difficulties, some homogenisation (Th = 229 - 307 °C) and cryometric measurements (eutectic and melting points) were performed on samples from the Murgul copper deposit, Turkey. Kulis and Campbell (1999) studied the near-infrared transparency of cobalt-bearing pyrite from various localities. They analysed pyrite by means of infrared microscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, bulk geochemical and electron-microprobe analyses, and found an excellent negative correlation between the concentration of cobalt and IR transparency.

In this paper, we report the results of a systematic investigation of pyrite-hosted fluid inclusions from the Radka copper deposit, Srednogorie zone, Bulgaria. Fluid inclusions in single pyrite crystals and massive fine-grained and colloform aggregates were studied using near IR microscopy. Combined electron-probe microanalyses (EPMA), X-ray elemental mapping and FTIR

spectroscopy were used to establish the relationship among crystal zoning, trace element distribution and IR transmittance of pyrite. Also, SEM observations on open fluid inclusion cavities permitted the crystallographic features of vacuoles with negative crystal shapes to be determined. Finally, we discuss the genetic implications of the microthermometric data from the pyrite-hosted fluid inclusions.

Geologic setting and conditions of ore formation

The Radka deposit is located in the southeastern part of the Panagyurishte district, in the central part of the Srednogorie metallogenic zone (Fig. 1). The district is composed of Precambrian (?) gneisses, Palaeozoic granites and an Late Cretaceous volcano-plutonic complex (Fig. 1). In some parts of the district, these rocks are covered by Maestrichtian flyschoid sedimentary rocks and small outcrops of Paleogene and Neogene molasse (Bogdanov 1980). Late Cretaceous magmatic activity, calc-alkaline to subalkaline in composition, is closely related to two main types of ore deposits: massive Cu-S ± Ag-Au deposits of replacement origin (Krassen, Radka and Elshitsa) and porphyry copper deposits (Assarel, Petelovo, Tsar Assen, Vlaykov Vruh and Popovo Dere - Fig. 1b; Bogdanov 1980).

Two hypotheses have been proposed for ore formation in the district. Dimitrov (1960) defined the volcanic rock-hosted Cu-S ± Ag-Au mineralisation as "replacement type meso- to epithermal in nature". This is because Late Cretaceous andesite and dacite volcanic rocks form, due to their high permeability, a favourable environment for metasomatic replacement and hydrothermal mineral precipitation. Further, considering the fact that both the rhyodacite dykes and the subvolcanic granodiorites host a Cu-Mo mineralisation, this author proposed that the rhyodacite dykes were subsurface analogues of the deep granodiorite intrusions (see Fig. 1d). Dimitrov (1960) also suggested that the massive Cu-S±Au-Ag mineralisation was genetically related to these felsic magmatic rocks. By contrast, Bogdanov (1980, 1984) considered that the massive pyrite bodies were volcanic-hosted massive sulphide (VMS) deposits, formed on the sea floor. The late copper-pyrite ore bodies replaced pyritic bodies, due to late copper-enriched hydrothermal fluid circulation originating from the post-volcanic rhyodacite dykes. According to Bogdanov (1980, 1984), there is no genetic connection between the formation of VMS deposits and the porphyry copper mineralisation. Recently, Tsonev et al. (2000a), in agreement with the original epigenetic theory of Dimitrov (1960) and consistent with present genetic models of ore formation in the porphyry/epithermal environment (Hedenquist and Lowenstern 1994; Hedenquist and Arribas 1999; Hedenquist 2000), defined the Radka deposit as a transitional epithermal system with an intermediate sulphidation (IS) style of mineralisation. Recent data from the southern part of the

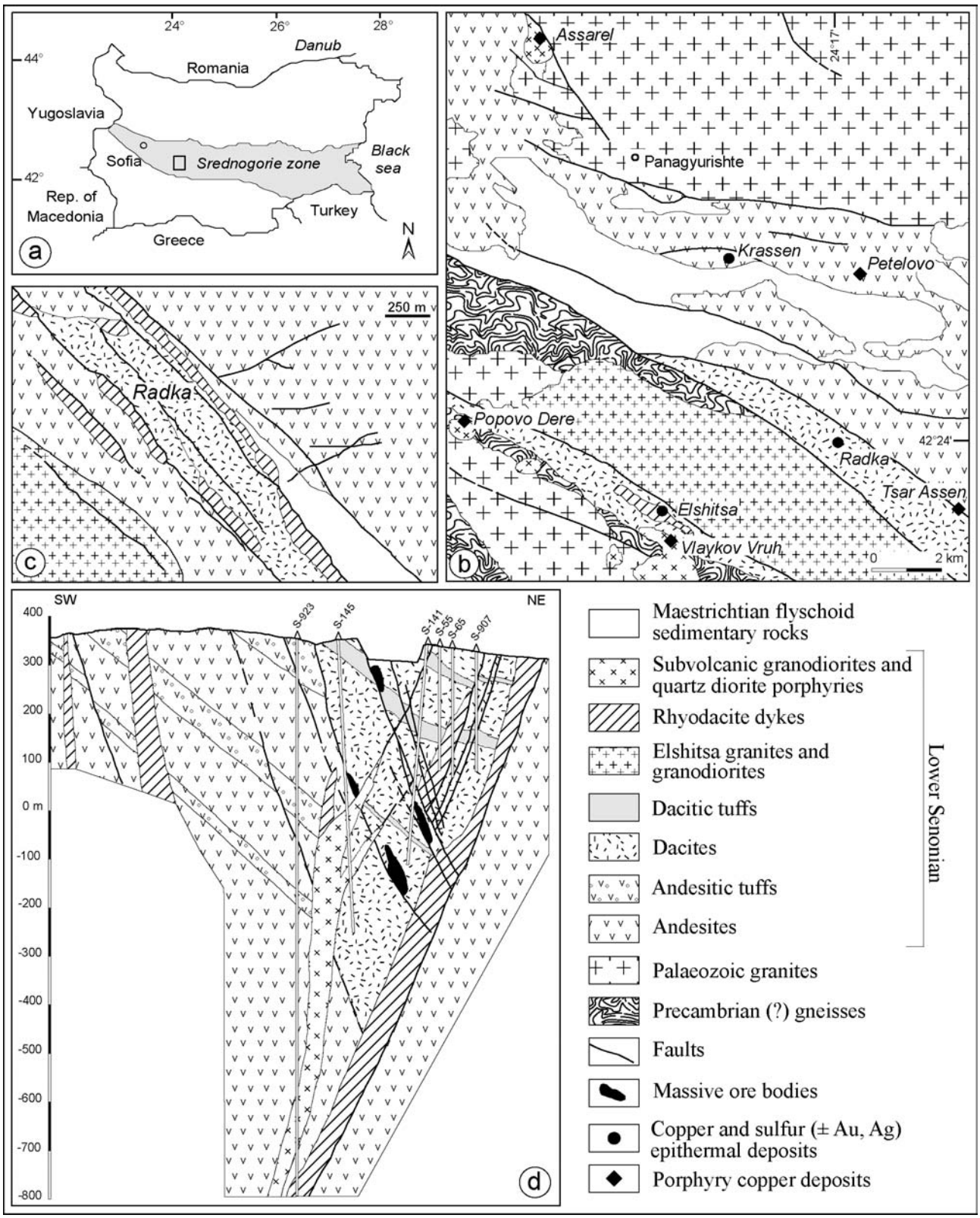


Fig. 1: a Position of the Srednogorie zone and the Panagyurishte district. Rectangle shows the area enlarged in (b). **b** Geology of the Panagyurishte district with location of the major mineral occurrences (modified from Bogdanov 1980). **c** Simplified geological map of the Radka deposit (modified from Obretenov and Popov 1973). **d** Cross-section of the Radka deposit (after Popov and Popov 1997; Tsonev et al. 2000b).

Panagyurishte district confirm that both plutonic and subvolcanic rocks have a similar lead isotopic signature, which is identical to that of both types of ores (Kouzmanov et al. 2001).

The Radka copper deposit is one of the largest deposits in the Panagyurishte ore district, a district that also hosts the world-class Au-Cu deposit of Chelopech that is located 30 km north-northwest of Radka (Andrew 1997, Bonev et al., this issue). Production from the Radka deposit during 1942-1995 was 6.39 million tons of copper ore grading 1.06 % Cu, and 0.28 million tons of pyrite ore grading 28.6 % S, with a total production of 68,006 tons of copper and 78,954 tons of sulphur (Milev et al. 1996). Gold and silver were extracted as a by-product from the pyrite and copper concentrate. The mine closed in 1995. The deposit consists of several steeply dipping, lenticular massive ore bodies with a halo of veinlets and disseminated ores. Ore is confined to fault zones striking west-northwest and is hosted by felsic volcanic rocks (dacite lavas, tuffs and tuff breccias), crosscut by rhyodacite dykes (Fig. 1c, d; Dimitrov 1960).

The main minerals in the massive ores at the Radka deposit are pyrite, chalcopyrite, bornite, tennantite, enargite, sphalerite, galena and chalcocite. Numerous subordinate and rare Ge-, Ga-, In-, Sn-, Bi- and Te-bearing minerals are also present (Tzonev 1982; Kouzmanov et al. 2000a). Late anhydrite is abundant in the upper part of the deposit. According to Bogdanov and Bogdanova (1974) and Tzonev (1974), the mineral paragenesis consists of: (1) early pyrite-quartz; (2) chalcopyrite-pyrite; (3) enargite-pyrite; (4) bornite-tennantite; (5) sphalerite-galena; (6) late quartz-pyrite; (7) pyrite-marcasite and (8) anhydrite-gypsum. Wall-rock alteration is structurally and morphologically related to ore-controlling faults. Radonova (1962) and Chipchakova et al. (1981) described outward zonation of alteration from the ore bodies consisting of quartz-sericite, quartz-chlorite-sericite and propylitic assemblages.

Limited fluid inclusion data for the Radka deposit are available in Strashimirov and Kovachev (1992). They report 225°-245 °C for the homogenisation temperature (Th) of inclusions in quartz from the early pyrite-quartz assemblage, and Th temperatures between 180° and 230 °C in late anhydrite. Kouzmanov et al. (2000b) performed an extensive study of quartz-hosted, primary fluid inclusions from the main chalcopyrite-pyrite stage. They identified, by micro-Raman spectrometry, trapped kaolinite and sericite in these inclusions and CO_2, $H_2 \pm N_2$ in the volatile phase. Microthermometric measurements indicated salinities ranging from 2.4 to 3.4 wt % eq. NaCl with a mean of 2.8 ± 0.3 wt % eq. NaCl. The inclusions homogenised to the liquid between 218° and 260°C, with a mode at 250°C. The presence of two hydrothermal alumino-silicates in these primary fluid inclusions indicates that they contain a mildly acidic fluid with a pH of about 4 at 250°C (Heald et al., 1987). In the context of a replacement epithermal deposit, these volatile-rich acidic inclusion fluids could contain a magma-derived component (e.g. Herzig et al., 1998). At the Elshitsa deposit, where quartz-hosted, sericite-bearing, aqueous inclusions are also present, stable

isotope studies (O, H, S) implicate a magmatic fluid component (Kouzmanov and Lerouge, unpubl. data).

Samples and analytical techniques

Single pyrite crystals and massive fine-grained and colloform pyrite aggregates were studied. Single crystals were extracted from the late quartz-pyrite veins cutting the dacite lavas, tuffs and breccias, and surrounded by quartz-sericite alteration (Fig. 2a). The veins are 2- to 15-cm-wide and are composed of euhedral pyrite crystals (3-15 mm in size; Fig. 2b), bounded mainly by *a* {100} and *o* {111}, and massive and euhedral quartz with individual crystals as long as 10 mm (Fig. 2b). This late mineral assemblage lacks ore grade material. Small tetrahedral crystals of chalcopyrite, as much as 2 mm in diameter, are rare. Two samples of massive pyrite associated with the early pyrite-quartz assemblage, forming the massive pyrite ore bodies, have also been studied.

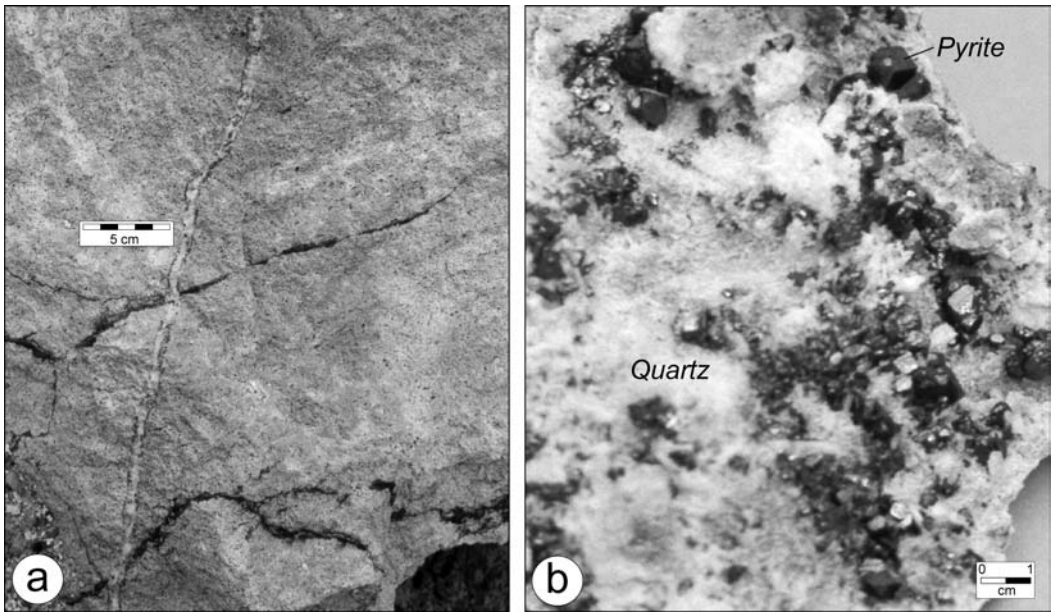


Fig. 2: a Late quartz-pyrite veins, cutting the early pyrite-quartz assemblage. **b** Euhedral pyrite crystals intergrown with quartz.

Twenty-five doubly polished oriented crystal sections (100-150 μm in thickness), cut parallel to (100) and (111), were used in this study. Fluid inclusions were studied on a USGS - type microthermometric stage mounted on an Olympus BHMS microscope equipped for IR-microscopy ($\lambda \leq 2.5$ μm; Bailly 1998) at BRGM. Transmission spectra of individual pyrite crystals in the near IR region were collected using a Nicolet Magna-IR 760 FTIR spectrometer (20 μm aperture) at ISTO-CNRS. EPMA and X-ray elemental mapping were performed at BRGM using a CAMECA SX 50 electron-microprobe with PAP correction program (Pouchou and Pichoir 1984). Operating conditions were: accelerating voltage - 25 kV, beam current - 60 nA, and beam diameter - 1 μm. Pyrite, GaAs, Sb_2S_3, Cu, Ni, Co, Se, Au, and Ag were used as standards for calibration. Counting

times for major (Fe, S) and trace elements were 10 and 40 seconds, respectively. Carbon-coated samples of polished (100) sections with open fluid inclusion cavities were examined with a JEOL 6400 scanning electron microscope at the ESEM - University of Orléans in order to determine the crystallographic morphology of the vacuoles. The SEM images were interpreted by comparison with oriented crystal projections simulated using the SHAPE programme of Dowty (1989).

Results

Pyrite zoning

Two pyrite generations have been recognised in the Radka deposit. These are distinguished based on structure, texture, composition and IR-light behaviour.

Fine-grained and colloform pyrite from the early pyrite-quartz assemblage shows visible zoning in reflected light, even before etching with HNO_3. The back-scattered electron (BSE) images and EPMA show that this fine oscillatory growth zoning is due to the presence of as much as 2.2 wt % As. No other trace elements were detected, except for 800-1200 ppm Cu in three analyses and 300 ppm Sb in one sample. In IR transmitted light, this generation of pyrite is completely opaque, except for very fine growth bands in some crystals (3-4 μm in width), which probably have no or very little arsenic. The exact arsenic content of these zones could not be determined, because they are smaller than or equivalent to the beam size of the microprobe. No fluid inclusions were observed in massive pyrite.

No crystal zoning was observed in pyrite crystals from the late quartz-pyrite vein assemblage using reflected light microscopy. Isolated inclusions of chalcopyrite, sphalerite and galena are present and, in some cases, can be parallel to crystal faces. In two crystals, some cracks are filled with marcasite and recrystallised pyrite from the relatively late pyrite-marcasite assemblage. Intimate intergrowth textures of pyrite and quartz are common. All pyrite crystals show very good IR transmittance and spectacular crystal zoning (Fig. 3a). A general rule for the evolution of zoning is the development of {111} in the crystal core followed by {100} towards the rim (Fig. 3b,c). Both cubic and octahedral growth bands show very fine and locally very complicated structures. In some cases, (100) faces are stepped by the presence of {210}, {111} and/or vicinal-like forms (Fig. 3d). This stepped structure of the cubic growth zones is outlined by different IR transmittance. The growth zoning in pyrite is rarely marked by the presence of solid inclusions, probably clay minerals.

The X-ray elemental mapping (Fig. 4) and EPMA were performed in order to determine the nature of the observed zoning. Cobalt was the only trace-element detected in significant and variable amounts in the different zones. X-ray mapping revealed a zonal distribution of cobalt in crystal cores (Fig. 4a), although this zonal distribution was not detectable by individual spot

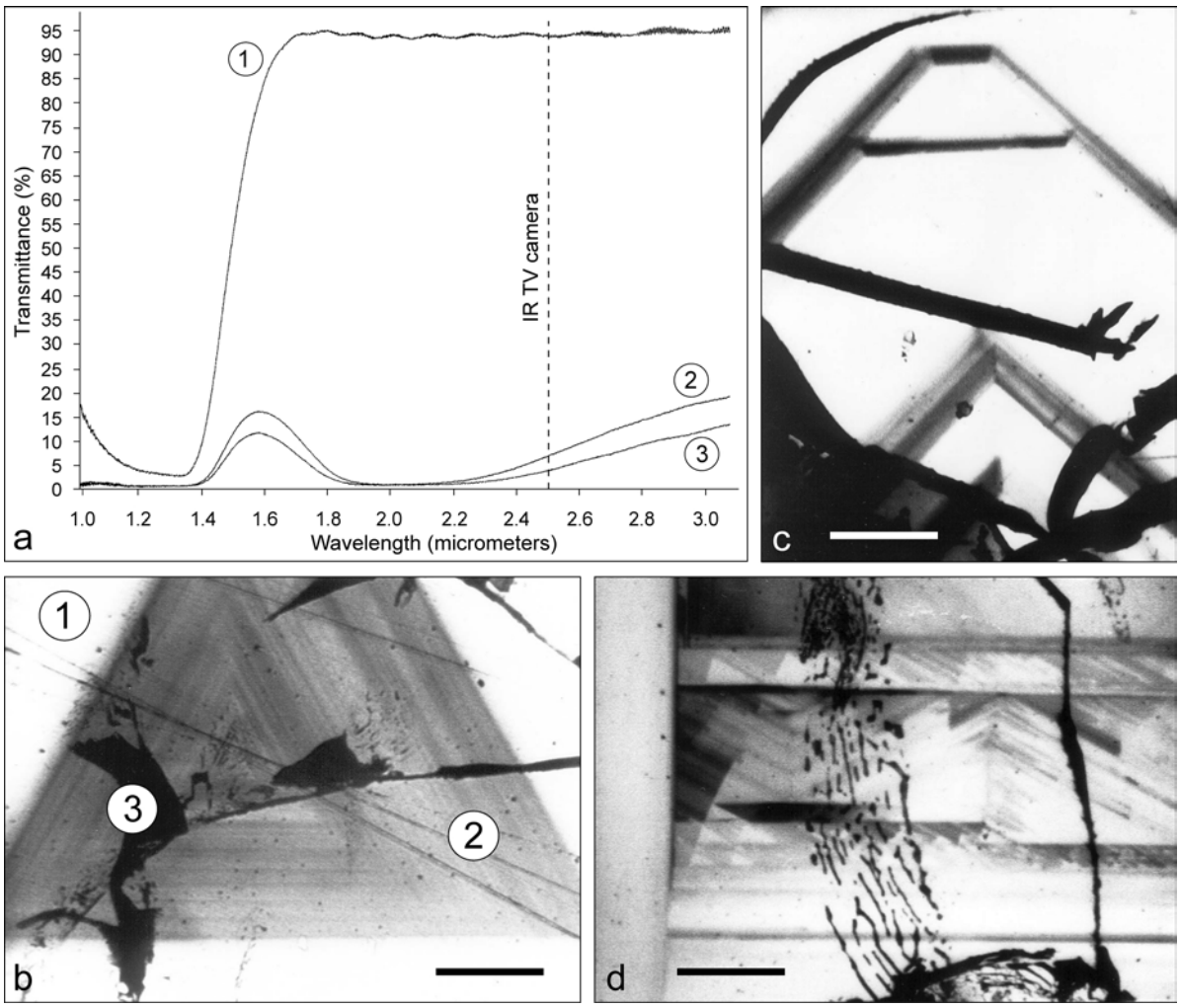


Fig. 3: a FTIR spectra of zoned pyrite crystal. Locations of different spectra are shown on Figure 3b. **b** IR transmitted light microphotograph of zoned pyrite crystal cut parallel to (111). Locations of areas where FTIR spectra were performed are shown by 1, 2 and 3. **c** and **d** IR transmitted light microphotographs of zoned pyrite crystal cut parallel to (100). **c** Crystal zoning due to variable cobalt-content marks conversions of crystal habit of pyrite. **d** Stepped zoning of (100) growth bands, resulting from the presence of {210}, {111} and/or vicinal-like forms. Scale bar = 80 μm.

microprobe analyses. The concentration of cobalt in the centre of a typical crystal (the brighter triangular area in Figure 4a, presumably corresponding to slightly higher cobalt-content), and immediately next to the center, is about 0.02-0.08 wt % Co. The crystal rims are cobalt-enriched (white bands on Fig. 4a), with as much as 1.9 wt % Co, and show an oscillatory zoned cobalt-distribution. No nickel and arsenic were detected by both X-ray elemental mapping (Fig. 4 b, c) and EPMA.

To determine the relationship between IR-transparency and crystal zoning in pyrite, IR spectra of selected areas with contrasting composition and behaviour in IR light were obtained (Fig. 3a, b). The area bordering the inner triangular zone shows an excellent IR-transmittance (as much as 95 %), whereas the triangle itself shows a transmittance below 17 %. In areas where oblique

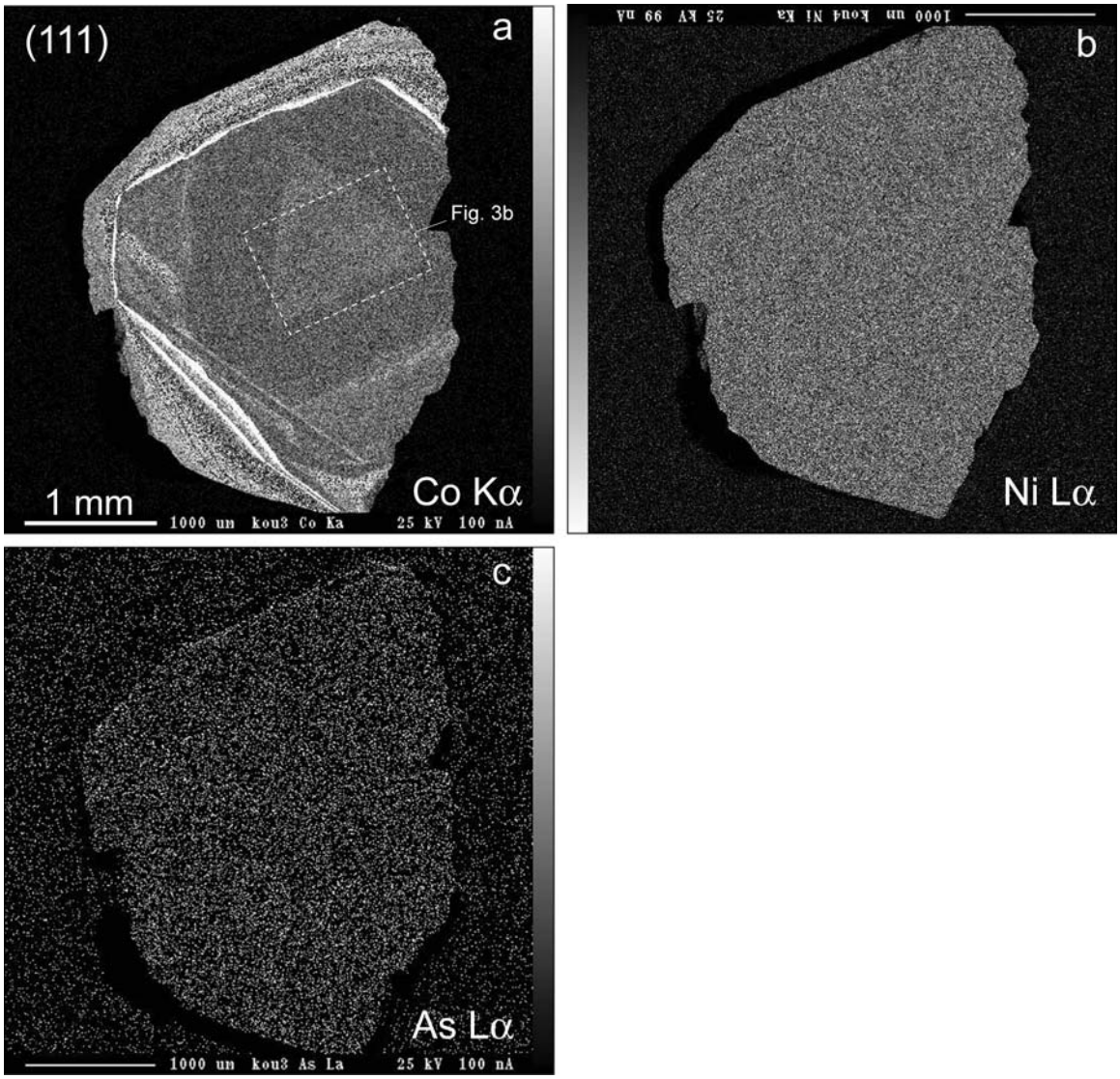


Fig. 4 X-ray elemental mapping of zoned pyrite crystal cut parallel to (111). **a** Cobalt distribution. Note the small triangle in the centre of the crystal, corresponding to Fig. 3b. **b** Nickel distribution. **c** Arsenic distribution.

secondary inclusion planes are present, the IR transmittance decreases a further 10 %. The cobalt-rich rim of the studied crystal is completely opaque to IR light.

Morphology and origin of fluid inclusions in pyrite

Two types of fluid inclusions have been distinguished according to their morphology and position inside euhedral pyrite crystals. These are defined as primary and secondary inclusions.

Primary inclusions (Fig. 5) are arranged along growth zones in the <100> growth pyramids or are situated in the crystal cores. They are two-phase liquid-vapour, with a degree of fill of about 0.50-0.60. The inclusion cavities are negative crystals (Fig. 5a, b, c), bounded in general by the most important pyrite forms: *a* {100}, *o* {111} and *e* {210}. In addition, small faces of *n* {112}, *s* {321} and two other {hkl} forms are identified. Primary inclusions display three types of morphologies, which are described below.

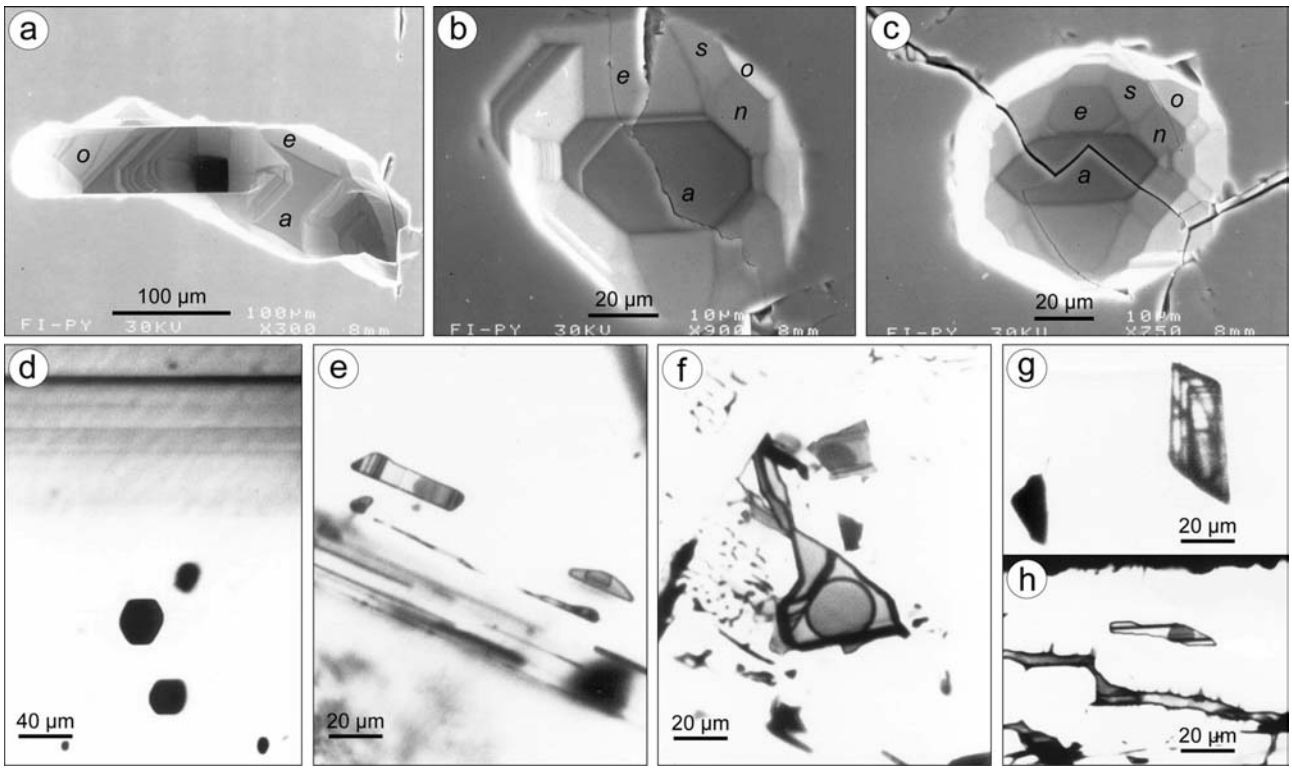


Fig. 5 Primary fluid inclusions in pyrite. **a-c** SEM microphotographs of open fluid inclusion cavities with negative crystal shapes in sections cut parallel to (100). Crystal face indexes are as follows: *a* {100}, *o* {111}, *e* {210}, *n* {112}, *s* {321}. **a** Channel-like inclusion. **b and c** Nearly isometric inclusions. **d-h** IR transmitted light microphotographs of primary inclusions in sections cut parallel to (100). **d** Isometric primary inclusions parallel to (100) growth zones. Note the opacity of inclusions. **e** Flat and tabular inclusions arranged along (100) growth zones. **f** Large flat inclusion in the central part of pyrite crystal. **g** Isolated primary inclusion with striated faces. **h** Isolated primary inclusion neighbouring a secondary inclusion plane, affected by post-entrapment reequilibration. Note the visible microcracking of secondary inclusions.

Elongated channel-like inclusions (Fig. 5a), parallel to the growth zones, are bounded by *a*, *o* and *e*, with preferential development of cubic faces. The inclusions are strongly anisometric, and as much as 400-µm-long and 100-µm-wide.

Nearly isometric inclusions (Fig. 5b, c) exhibit more complicated morphologies. The *a*, *o* and *e* faces in these are still dominant, but additional forms also play an important role (see Fig. 5c). These inclusions are as much as 70 µm in diameter. In IR light, they are completely opaque because of their complicated negative crystal shape (Fig. 5d).

Only flat and tabular inclusions are transparent to IR light (Fig. 5e, f, g, h). They are bounded by *a*, *o* and *e*. The dominant form is the cube, and the majority has striated faces. They occur along growth zones (Fig. 5e, f) or as isolated large inclusions in the crystal cores (Fig. 5g, h). Primary inclusions with highly irregular morphologies (with preferred two-dimensional development perpendicular to the crystal growth direction) may indicate fast crystal growth rates.

Secondary inclusions (Fig. 6) occur along planes cutting growth zones (Fig. 3d). Pyrite displays indistinct {100} cleavage, which can result in conchoidal to uneven fractures (Gaines et al.

1997). Two types of narrow healed fractures were observed: relatively flat planes with a net-like structure (Fig. 6a), or convex ones similar to those noted by Lüders and Ziemann (1999) and formed by concentric whirls of inclusions (Fig. 6b). Secondary inclusions are either two-phase (with variable vapour to liquid ratios) or monophase (liquid-filled). Their morphology is highly variable, depending on the surface morphology of the healed fracture: flat, stepped or curved in its different parts. Fluid inclusions in fracture planes parallel to (100) are dominantly bounded by *a* and *o* (Fig. 6c), and rarely by *e* (Fig. 6d). Necking-down features are common in secondary fluid inclusion planes (Fig. 6d, e). Some textures observed before heating runs are indicative of partial decrepitation subsequent to formation (Fig. 6f). In these cases, the neighbouring primary inclusions were not affected by this process (Fig. 5h).

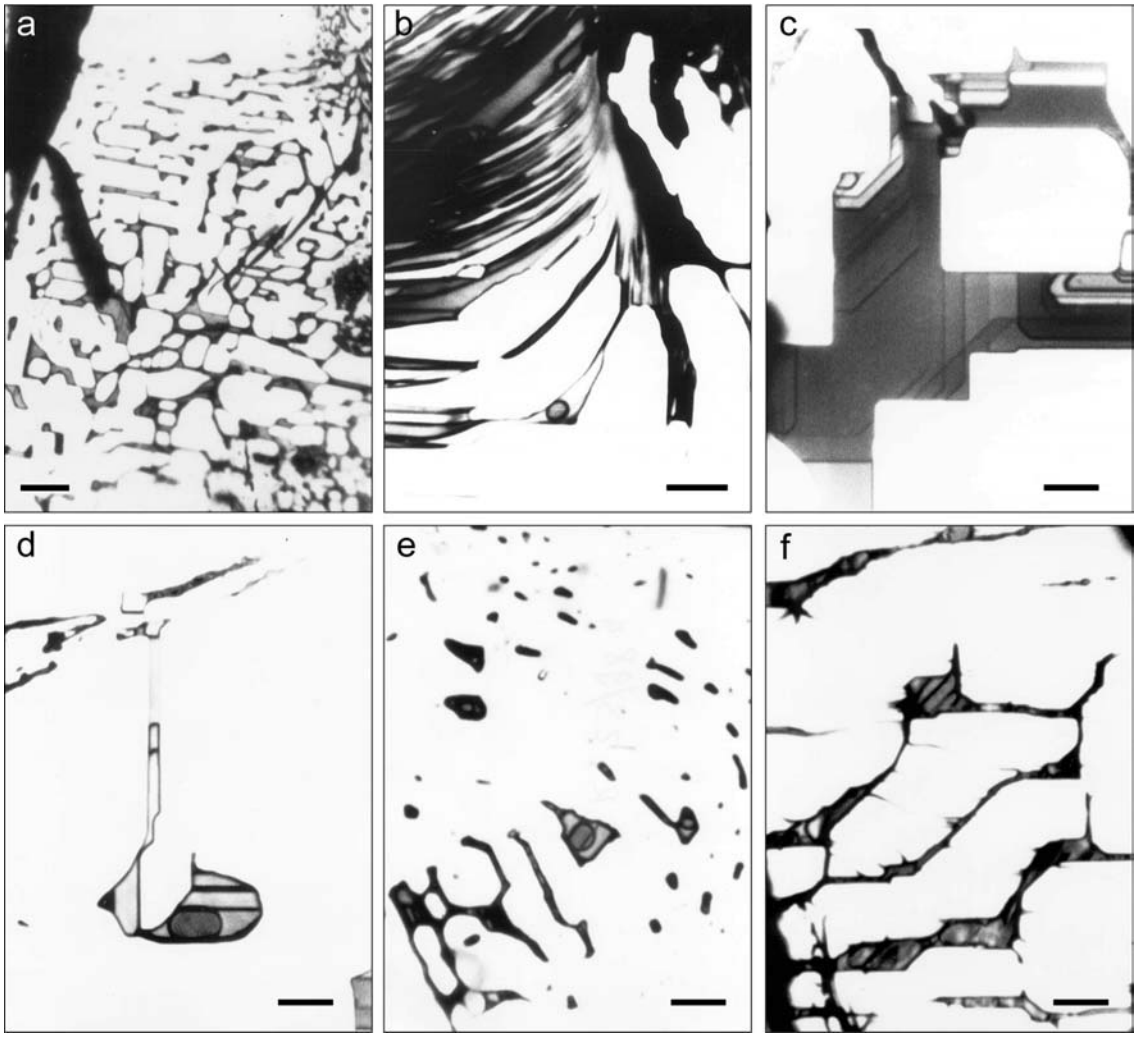


Fig. 6 IR transmitted light microphotographs of secondary fluid inclusions in pyrite. Sections cut parallel to (100). Scale bar = 10 μm. **a** Net-like secondary fluid inclusion plane. **b** Convex secondary fluid inclusion plane. **c** Flat monophase inclusion bounded by {100} and {111}. **d** Typical texture of necking-down in secondary fluid inclusion. **e** Oblique plane of secondary inclusions. Note the different vapour / liquid ratios in different inclusions. **f** Secondary fluid inclusion with typical stretching textures.

Microthermometry

Pyrite-hosted fluid inclusions. Freezing runs were performed before heating. During freezing the IR transparency of pyrite did not change, and no clathrate nucleation was seen. Solids (ice) were not

directly observed. The formation and melting of ice were identified by deformation or movement of the vapour bubble. Temperature cycling (Goldstein and Reynolds 1994) was routinely used during cryometric measurements. By contrast, the IR transparency of pyrite progressively decreased on heating above about 200 °C, as previously reported for pyrite by Mancano and Campbell (1995) and Lüders and Ziemann (1999). However, pyrite remained sufficiently IR-transparent for the measurements of the homogenisation temperature using the cycling technique. Reproducibility of melting and homogenisation temperature measurements are 0.1 °C and 1 °C, respectively.

Microthermometric results from pyrite-hosted fluid inclusions are illustrated on Figure 7. Solidification of inclusion liquid occurred at ~ -35°/-40 °C. It was not possible to determine the first melting point in primary inclusions. For three inclusions, some changes were observed at temperatures ranging between –13.2° and -11.0 °C. The final melting points (Tm_{ice}) in primary inclusions range between -2.7° and -2.1 °C. For secondary inclusions, Tm_{ice} are between –3.8° and –0.8 °C (Fig. 7b). All inclusions homogenised to the liquid phase on heating. Homogenisation temperatures of primary inclusions are 327°-365 °C and those of secondary inclusions lie between 217° and 356 °C (Fig. 7a). The large range for Th in secondary inclusions (Fig. 7c) is due to necking-down processes.

Fluid inclusions in coexisting quartz. Fluid inclusions in quartz crystals from the late quartz-pyrite assemblage were also studied in order to compare microthermometric results between ore and gangue minerals. Quartz forms well developed transparent crystals. Oriented sections, cut parallel and perpendicular to the *c*-axis, were used for the microscopic study. Growth zones of quartz crystals are defined by both fluid and solid inclusions (probably clay particles; Fig. 8a). Fluid inclusions in quartz are, therefore, primary (Fig. 8b). However, all primary inclusions have been naturally decrepitated, and some are cracked (Fig. 8b), whereas others were transformed to small fluid inclusion clusters (Fig. 8c). In the centre of each group, there is one liquid-vapour filled inclusion, surrounded by a planar halo of very small liquid-filled inclusions (≤2-3 μm in size). No systematic microthermometric measurements were performed on such quartz-hosted fluid inclusions because of the obvious post-entrapment change in their primary morphologies. Cryometric measurements were performed on five inclusions only. Solidification of inclusion liquid occurs at -36°/-38°C. The final melting points of ice of five inclusions ranged from –2.6° to –2.5 °C.

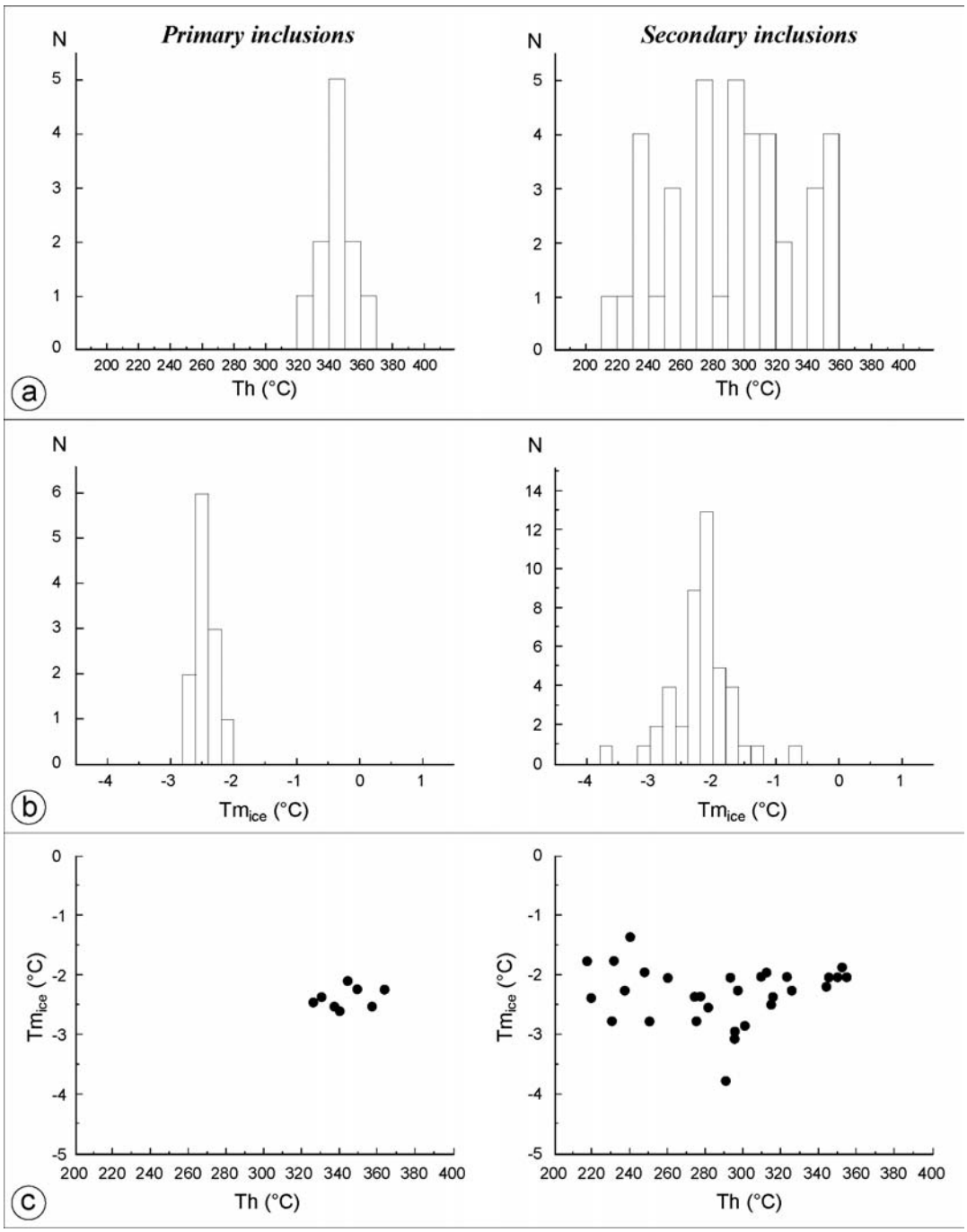


Fig. 7 Microthermometric data for primary and secondary fluid inclusions in pyrite from the Radka deposit (quartz-pyrite assemblage). **a** Temperatures of homogenisation. **b** Final ice melting temperatures. **c** Th vs. Tm_{ice} diagrams.

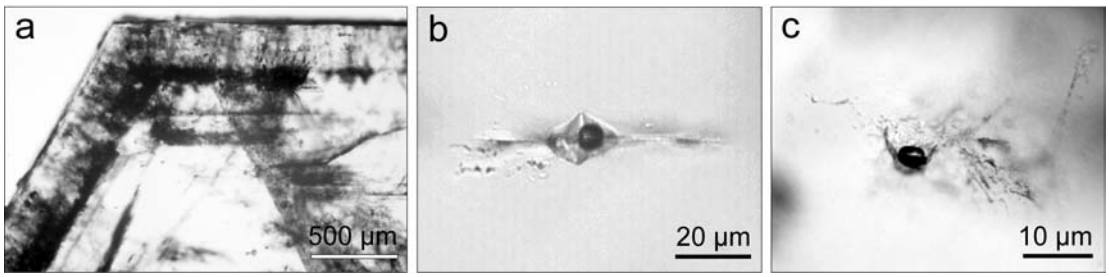


Fig. 8 Fluid inclusions in quartz. **a** Zoned quartz crystal cut perpendicular to c-axis. Growth zones are marked by fluid inclusions or solid inclusions of clay minerals. **b** "Exploded" primary fluid inclusion parallel to the growth zone. **c** "Decrepitation cluster" in the central part of the crystal.

Discussion

Pyrite chemistry and IR transmittance

The most common elements that can be incorporated into the pyrite lattice to form extensive solid solutions are As, Co and Ni. Conventional electron microprobe analysis does not detect minor contents of these elements, but they can be detected and mapped with high beam currents, very long counting times and image enhancement (Craig et al. 1998). The IR transparency of pyrite appears to depend strongly on the trace element content (Kulis and Campbell 1999). Thus, the IR petrography and microspectroscopy have been used to study this phenomenon at Radka.

The early arsenian pyrite generation (pyrite-quartz assemblage) is completely opaque to IR radiation. This result is in good agreement with the previous conclusion by Richards and Kerrich (1993) stating that pyrite containing more than 0.5 wt % As is IR opaque. Cook and Chryssoullis (1990) showed that arsenic concentrations between 0.2 and 0.4 wt % are threshold values above which arsenic is incorporated into the pyrite structure. This, plus the fact that arsenic-free pyrite is IR transparent, may suggest that the incorporation of arsenic into the pyrite lattice causes its IR opacity. This interpretation, however, requires further experimental verification. The possibility that the IR opacity of the early Radka pyrite is due to its colloform texture cannot be discarded. Fine-grained aggregates predetermine the existence of numerous planes oblique to the section, corresponding to crystal faces, and these planes considerably decrease IR transparency.

The late, euhedral cobalt-bearing pyrite generation (late quartz-pyrite vein assemblage) exhibits a more complex relationship between crystal zoning and IR transmittance. Microprobe analyses and X-ray elemental mapping demonstrate that the crystal banding observed under IR light results from variable cobalt contents (Figs. 3 and 4).

Compositional changes in naturally zoned crystals may have two main causes (Shore and Fowler 1996). Extrinsic mechanisms involve large-scale physical and chemical changes within the entire hydrothermal system (temperature, fO_2, fluid chemistry) that are partially or wholly independent of local crystallisation. Crystal growth can also be controlled solely by local, intrinsic phenomena, such as growth rate, solute diffusion through the crystal-fluid boundary layer, etc. Cyclic “poisoning” by absorbed growth-inhibiting ions or the kinetics of attachment of endmember units of solid solution (Ortoleva 1990) are other intrinsic mechanisms that allow for the development of zoned crystals.

Euhedral pyrite exhibits two different types of zoning visible on IR images and X-ray mapping. First, cobalt-enriched dark bands are visible at the crystal scale and they coincide with significant changes in the crystal habit (Figs. 3c and 4a). Second, the darker growth bands show very finely-banded internal oscillatory zoning, as is typical of arsenian pyrite (Fleet et al. 1989; Figs. 3b to 3d). Several tens of these fine zones can be identified within a single dark crystal band.

Such large euhedral pyrite crystals with delicate banding have probably grown nearly in equilibrium with their parent solutions (Barton, 1991). Thus, the larger scale zoning of euhedral pyrite could be related to physico-chemical changes in the hydrothermal environment. By contrast, the fine zoning probably results from intrinsic mechanisms, such as attachment of endmember units of solid solution (in this case FeS_2 and CoS_2) or diffusion at the μm-scale through the boundary layer, although extrinsic controlling factors can not be excluded.

The measured IR transmittance spectra of pyrite (Fig. 3a) are very similar to those reported by Lüders and Ziemann (1999). The band gap energy for studied pyrite ranges from 0.91 eV to 0.89 eV, which corresponds to λ=1.36-1.38 μm. Cobalt-free pyrite shows maximum transmittance at λ=1.7 μm, corresponding to a quantum energy of 0.73 eV. The transmittance of cobalt-bearing growth bands is maximum at λ=1.56 μm (0.79 eV) and rapidly decreases to zero at λ=1.9 μm. The IR transmittance increases slightly at λ>2.15 μm, and it reaches more significant values (as much as 20 %) outside the spectral range of the IR-TV camera. The strong IR absorption for λ values between 1.9 μm and 2.1 μm is not an isolated phenomenon. It was previously identified by Lüders and Ziemann (1999) for pyrite samples of different origins (see Figs. 1 and 2 of their paper). Kulis and Campbell (1999) reported the same results. They mentioned theoretical calculations suggesting that the 2 μm absorption peak in pyrite is most likely caused by crystal-field transitions of low-spin Co^{2+} ions, which occur in a $Fe_{(1-x)}Co_xS_2$ solid solution as stoichiometric substitutions for Fe^{2+}.

The IR spectra collected on growth zones with different cobalt contents show that very small compositional changes of few hundred ppm Co, can cause a significant IR-transmittance decrease (as much as 80 %; Fig. 3a, b). The fine zoning observed in Figure 3b is probably due to even smaller variations of cobalt (several tens of ppm Co), which are below EPMA detection limits. It was not possible to use IR spectroscopy to quantify the IR absorption in different fine zones, because the aperture diameter of 20 μm used in this study mainly exceeds the width of growth zones.

We conclude that the IR absorption of pyrite strongly depends on the trace element concentrations and shows extreme variations in response to small compositional changes. Thus, IR spectrometry coupled with IR microscopy observations may be used to study qualitatively and to visualise small compositional changes, especially for such elements as arsenic and cobalt in pyrite, which in some cases are undetectable by standard analytical techniques.

Opacity and morphology of fluid inclusions

The opacity of some of the pyrite-hosted fluid inclusions (Fig. 5d) is attributed to a high refractive index contrast between pyrite and the trapped aqueous fluid (Richards and Kerrich, 1993), resulting

in intense refraction of light. Lüders and Ziemann (1999) suggested that post-entrapment reactions of the fluid with the host-mineral induced the precipitation of a solid phase on the inclusion walls, and this rim absorbs near-IR light and makes inclusions opaque.

In this present study, the negative crystal shape of some pyrite-hosted fluid inclusions was noted. Because pyrite is a cubic mineral, in some cases fluid inclusions have polyhedral morphology complicated by the presence of numerous small faces that are oblique to the IR beam (Fig. 5b, c). We argue that this complex morphology is the cause for the total internal light reflection, thus resulting in complete opacity of the fluid inclusion. There are numerous examples of negative crystal-shaped inclusions that are opaque to transmitted light, even in completely transparent minerals such as quartz (Roedder 1984) or iron-poor sphalerite (Bonev and Kouzmanov 1997). Our conclusion seems more probable for the studied pyrite from the Radka deposit, but it does not invalidate the interpretations proposed by Richards and Kerrich (1993) and Lüders and Ziemann (1999) for other samples. As predicted by Richards and Kerrich (1993), only oblate fluid inclusions lying flat in the plane of the section are transparent in IR light.

Fluid chemistry

In the absence of eutectic points and other phase transition measurements, similar solidification points and melting points of ice in fluid inclusions in quartz- and in most primary pyrite-hosted inclusions can be interpreted in terms of the H_2O-NaCl system, indicating salinities between 3.5 and 4.9 wt % eq. NaCl (Bodnar, 1993). In pyrite, ice crystals have never been clearly observed. Only vapour bubble movements have been observed and these are interpreted as corresponding to the melting of solids. In three primary inclusions in pyrite, such movements were observed in the temperature range -13.2° to –11.0 °C (T_1' on Figure 9) followed by the melting of ice at –2.3° to –2.1 °C (T_2' on Figure 9). The measurements at ~ -12 °C may correspond only to reorganisation of the melting ice crystals in the inclusion. However, similar cryometric data in pyrite were previously interpreted to correspond to eutectic points of KCl-rich solutions (Lüders and Ziemann 1999), as the eutectic point in the binary H_2O-KCl system is -10.7 °C (Hall et al. 1988). If the measured temperatures at ~ -12 °C correspond to real phase transitions, they can be interpreted only in the H_2O-NaCl-KCl system, as corresponding to the melting of sylvite along the ice-sylvite cotectic (T_1" on Figure 9), before reaching the ice melting point (T_2"). If the observed transition is indeed sylvite dissolution, then the three measured data sets at –11°/-2.1°C, –12.6°/-2.3°C and –13.2°/-2.1 °C in Radka pyrites characterise inclusion fluids with bulk salinities approximately 4.0-4.6 wt % and NaCl/(NaCl + KCl) wt. ratios of 0.05, 0.24 and 0.30, respectively (Bodnar et al. 1989). Such dominantly potassic fluids could tentatively be related to adularisation and sericitisation processes that accompany epithermal mineralisations in the Panagyurishte district

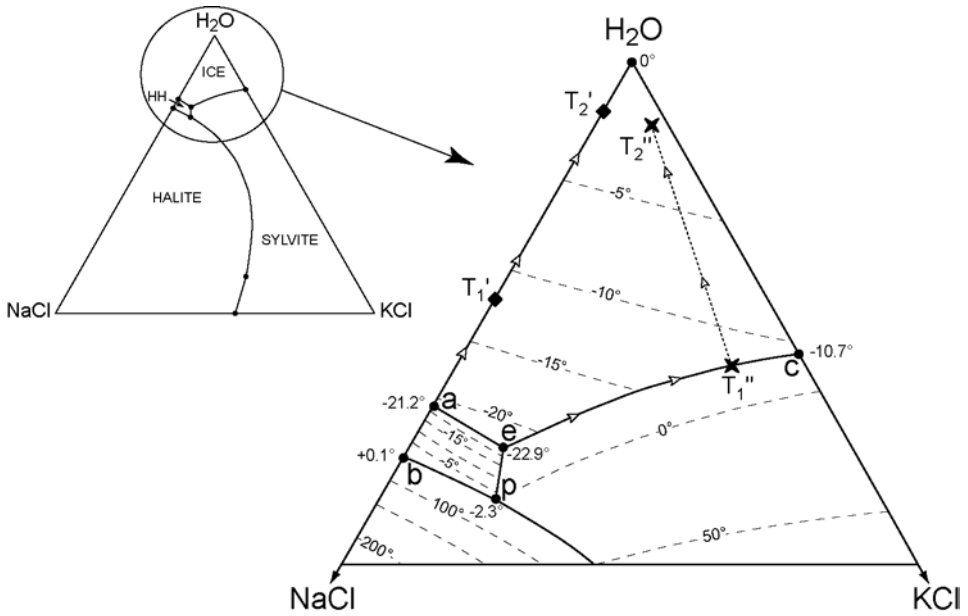


Fig. 9 Vapour-saturated solubility surface in the H_2O-NaCl-KCl system (after Sterner et al. 1988). The surface contains four stability fields – halite, sylvite, hydrohalite ($NaCl.2H_2O$) and ice – each in equilibrium with liquid and vapour. The heavy solid lines separating the fields are cotectics representing the simultaneous stabilities of four phases. Points "a" and "c" are eutectics in the NaCl-H_2O and KCl-H_2O binary systems, respectively. Points "b" and "p" represent the peritectic compositions in the NaCl-H_2O binary, and NaCl-KCl-H_2O ternary systems, respectively. Point "e" is the ternary eutectic point at –22.9 °C. The possible paths of solid phase dissolution to interpret cryometric measurements in pyrite-hosted fluid inclusions are indicated by small arrows. See text for explanation.

(Chipchakova 1974). The later interpretation, however, remains speculative in the absence of direct identification of sylvite in the inclusions.

Thermobarometry

The Th of primary inclusions between 327° and 365°C indicate high temperature deposition conditions for the late Radka pyrite, probably from magma-heated or even magmatic fluids. The maximum Th-value of 365 °C measured in the late pyrite fixes a minimum pressure of 190 bar for pyrite deposition (Zhang and Frantz 1987). The fluid P-T-X conditions at Radka are quite similar to those described for many seafloor hydrothermal vent sites. Formation temperatures of 330°-360 °C were proposed for the precipitation of sulphide minerals along the East Pacific Rise, based on direct temperature measurements (Tivey et al. 1990) and on the $^{40}Ar/^{4}He$ ratio of trapped fluids in sulphide minerals (Turner and Stuart 1992). A temperature of 400 °C represents the likely maximum for the late pyrite generation at Radka. This is because 400 °C is the upper limit for seawater-like fluid venting at ~250 bar seafloor conditions at mid-ocean ridges (Jupp and Schultz 2000), and such P-T-X conditions correspond to those at Radka. The trapping temperature of 400 °C applied to a fluid inclusion with Th = 365 °C can be used to estimate a maximum trapping pressure of about 430 bar in the Radka deposit (Zhang and Frantz 1987). This implies a maximum

depth of ≈7 km under hydrostatic conditions and of ≈2 km under lithostatic conditions, taking into account a rock density of 2.35 (the density of altered dacitic volcanics at Radka: Kozhouharov and Iliev 1984). However, it is difficult to be more precise regarding the formation depth of the late pyrite because of the lack of precise knowledge of the fluid pressure regime.

Decrepitation of pyrite- and quartz-hosted inclusions

There are numerous geological and experimental observations showing that fluid inclusions trapped in a variety of minerals over a wide range of P-T conditions may reequilibrate as a result of post-trapping P-T changes (Pécher and Boullier 1984; Lacazette 1990; Vityk and Bodnar 1995 and references therein) or deformation (Audétat and Günther 1999). Both the pyrite- and quartz-hosted fluid inclusions from Radka late-stage veins present textural evidences of reequilibration. All quartz-hosted fluid inclusions have decrepitated as they display microcracks and are surrounded by planar arrays of tiny inclusions. The late Radka pyrite contains both unequilibrated inclusions (the primary and most secondary ones, see above) and some secondary inclusions that are affected by microcracking (Figs. 5h and 6f).

The observed brittle behaviour of the Radka pyrite near overpressured or underpressured fluid inclusions is consistent with the brittle to cataclastic behaviour of pyrite over a wide range of P and T (Graf and Skinner 1970). A specific feature of the Radka pyrite is that it shows partly decrepitated secondary fluid inclusions. In particular, the incompletely sealed fan-like crack shown on Figure 5b (see also Fig.3f in Lüders and Ziemann 1999) preserved the unstable, step-like propagation of a hydraulic fracture surrounding a point of concentrated stress. It probably corresponds to an intermediate stage of subcritical crack growth (Atkinson 1987). The contrasting behaviour of primary inclusions in the late pyrite can readily be explained by growth conditions at near-critical temperature. Only the primary inclusions that have trapped the hottest, least compressible fluid are relatively insensitive to stretching. All primary inclusions that trapped a cooler fluid have probably decrepitated and reorganised into planar arrays, as they were submitted to drastic post-entrapment changes along steeper isochores.

Based on an elastic mechanical approach of fluid inclusion decrepitation (Lacazette 1990), quartz- and pyrite-hosted fluid inclusions should display a similar tendency to decrepitate, as they have near identical stress intensity resistance factors (Atkinson 1987). This conclusion may have to be revised (see also discussion by Audétat and Günther 1999) or, more likely, the fact that all primary quartz-hosted fluid inclusions have decrepitated may indicate that quartz started to precipitate at lower temperatures than pyrite.

The nature of the post-trapping P-T change that caused the decrepitation of quartz- and pyrite-hosted inclusions from the late Radka vein stage can be further discussed, when taking into

account the maximum formation pressure of 430 bar. Also, a minimum differential pressure of 1.0-1.5 kbar will be considered as required to have initiated decrepitation in pyrite, by analogy with quartz and considering that the diameters of pyrite-hosted inclusions range between 5 and 50 μm (Lacazette 1990; see above). In the low-pressure volcanogenic environment prevailing at Radka, isobaric heating is the only likely phenomenon that can have provoked the inclusion decrepitation.

If we interpret primary decrepitated inclusions in pyrite as having maximum Th of approximately 330°C, then it implies that the internal overpressure in such inclusions with Th = 330 °C reached ≈ 1.0-1.5 kbar during the reheating process. This fixes the temperature of the reheating at Radka at 500°-550 °C (Zhang and Frantz 1987). The presence of secondary decrepitated inclusions with Th <330°C in both quartz and pyrite suggests that a second hydrothermal event predated the reheating. Also, the existence of undecrepitated secondary inclusions with Th<330 °C in pyrite shows that a late hydrothermal event affected this mineral subsequent to the reheating.

Fluid evolution at the Radka deposit

Despite the presence of rare gangue minerals such as quartz, barite, calcite and anhydrite at Radka, no systematic study of fluid inclusions was possible because of the fine-grained and/or cryptocrystalline character of their aggregates. According to Strashimirov and Kovachev (1992), the early pyrite-quartz paragenesis at Radka precipitated at 225°-245 °C; unfortunately no data about fluid salinities are available. The following main copper-bearing stage was formed at slightly higher temperatures (Th = 220-260 °C, corresponding to minimum trapping temperatures) from low salinity fluids (2.4 to 3.4 wt % eq. NaCl; Kouzmanov et al. 2000b). There are no data for the intermediate (enargite-pyrite, bornite-tennantite and sphalerite-galena) stages. Fluid inclusions in the late cobalt-bearing quartz-pyrite assemblage studied here give evidence of a slight increase of the salinity of ore-forming solutions (to a maximum bulk value of 4.6 wt %) and for mineral precipitation at significantly higher temperatures (maximum estimated trapping temperature of ~400 °C). The later anhydrite assemblage was formed by cooler fluids at 230-180 °C (Strashimirov and Kovachev 1992). A possible explanation of this evolution at Radka is the contribution to the hydrothermal system during the late quartz-pyrite stage of magmatic fluids, which resulted in increasing temperature and salinity of the solutions. Sulphur isotopic data ($\delta^{34}S \approx 0$ ‰) for the late cobalt-bearing pyrite (Kouzmanov and Lerouge, unpubl. data) are in agreement with such a hypothesis. This could indicate pulses of magmatic low-salinity vapour ascending from and condensing above a deeper porphyry copper system, after the formation of the main Cu-As (± Au) stage (Heinrich et al. 1999).

Metallogenic implications

This study provides the first description of fluids that deposited cobalt-bearing pyrite in a

replacement epithermal deposit in the Panagyurishte district. Rare occurrences of Co- and Ni-bearing minerals have been described in the porphyry-copper deposits of the district (Strashimirov et al., this issue): carrollite and Co- and Ni-bearing pyrites from the Medet porphyry copper (Strashimirov 1982); cobaltite, linnaeite and millerite from the Tsar Assen porphyry copper (Bogdanov and Bogdanova 1978), and siegenite and bravoite from the Assarel porphyry copper deposit (Bogdanov 1987). Thiospinels with dominant carrollite-cuprian siegenite and nickeloan siegenite compositions were also found in the Elatsite porphyry copper deposit, located about 40 km north of Panagyurishte (Dragov and Petrunov 1998).

In porphyry copper deposits, cobalt-rich mineral assemblages (quartz-magnetite-bornite chalcopyrite and quartz-pyrite-chalcopyrite) are formed early in the ore paragenesis (Strashimirov et al., this issue). Fluid inclusion study of quartz from these assemblages provides evidence of the high-temperature and high-salinity character of fluids involved in the initial stages of hydrothermal activity in these porphyry copper systems (Strashimirov et al., this issue).

Comparing the mineralogy and fluid inclusion data of the late stage, cobalt-bearing, quartz-pyrite vein assemblage in the Radka deposit to those in typical porphyry copper systems (especially the quartz-pyrite-chalcopyrite assemblage) from the Panagyurishte district, we can consider the studied cobalt-bearing veins at Radka as the shallow manifestation of porphyry copper mineralisation at a depth of $\geq$ 2 km. The massive pyrite and copper-pyrite bodies have characteristic features of epithermal replacement type deposits of high- to intermediate-sulfidation style (Sillitoe 1983; Hedenquist 2000). This interpretation is compatible with the cogenetic development of the epithermal and porphyry ore deposits within the volcano-plutonic complexes, which is typical of magmatic arc environments (Sillitoe 1980, 1983; Marcoux 1995; Hedenquist et al. 1998).

Conclusions

The systematic study of crystal zoning, composition, IR transmittance, IR petrography and microthermometry of pyrite samples from the Radka copper deposit shows evidence for two distinct pyrite generations based on their textures, structures, composition and behaviour in IR light. The early and late pyrite generations are chemically zoned in arsenic and cobalt, respectively. There is a negative correlation between trace-element content and IR transmittance of pyrite. The IR transparency of pyrite is a very sensitive indicator for changes of trace element concentration: several hundreds of ppm Co result in an important decrease of IR transmittance (as much as 80 %). Arsenic-bearing pyrite ($\leq$ 2.2 wt % As) is completely opaque to IR radiation.

A characteristic feature of primary fluid inclusions in pyrite is the negative crystal habit, shaped mainly by {100}, {111} and {210}. This complicated polyhedral morphology is the reason for the observed opacity of some isometric primary inclusions. Secondary fluid inclusion

morphology depends on the nature of the surface of the healed fracture. Recognition of primary or secondary origin of fluid inclusions is greatly enhanced by using crystallographically oriented sections. Microthermometric data from primary inclusions indicate that the late pyrite generation was deposited at maximum P-T conditions of 400 ºC and 430 bar and from a fluid of low bulk salinity (3.5-4.6 wt %), possibly KCl-dominant. We conclude that the late, moderate-temperature, cobalt-bearing quartz-pyrite vein assemblage in the Radka deposit is the shallow (≤ 2 km) manifestation of porphyry copper mineralisation at depth, in agreement with an epithermal replacement origin of ore bodies. Decrepitation of quartz- and pyrite-hosted fluid inclusions is consistent with reheating of he late veins to 500°-550 °C in relation to a magmatic source of heat.

Acknowledgements

We thank Volker Lüders, Ivan Bonev, Rumen Petrunov, Robert Moritz and Thomas Kerestedjian for discussions. We much appreciate the careful review by Jeffrey Hedenquist, which resulted in substantial improvements of the manuscript. We are indebted to Jeremy Richards and Robert Moritz for their helpful comments and their critical reviews. The final version of the manuscript was revised according to helpful comments of Richard Goldfarb and Chris Heinrich.

This is a contribution to the GEODE (European Science Foundation) programme "Geodynamics and Ore deposit Evolution of the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride Province".

References

Andrew CJ (1997) The geology and genesis of the Chelopech Au-Cu deposit, Bulgaria: Europe's largest gold resource. In: Europe's Major Gold deposits Conf., Newcastle, North Ireland, Abstr. Vol. and Progr., 68-72

Atkinson BK (1987) Fracture mechanics of rocks. Academic Press, London, 534 p

Audétat A, Günther D (1999) Mobility and H_2O loss from fluid inclusions in natural quartz crystals. Contrib Mineral Petrol 137: 1-14

Bailly L (1998) Etude par microscopie infrarouge des inclusions fluides piégées dans les minéraux opaques. Rapport BRGM R 40209, 13 p

Bailly L, Bouchot V, Bény C, Milési J-P (2000) Fluid inclusion study of stibnite using infrared microscopy: an example from the Brouzils antimony deposit (Vendée, Armorican massif, France). Econ Geol 95: 221-226

Barton P B Jr (1991) Ore textures: problems and opportunities. Min Mag 55: 303-315

Bodnar RJ (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O-NaCl solutions. Geochim Cosmochim Acta 57: 683-684

Bodnar RJ, Sterner SM, Hall DL (1989) SALTY: A Fortran program to calculate compositions of fluid inclusions in the system NaCl-KCl-H_2O. Computers & Geosciences 15: 19-41

Bogdanov B (1980) Massive sulphide and porphyry copper deposits in the Panagjurishte district, Bulgaria. In: Jankovic S, Sillitoe RH (eds) European Copper Deposits, Belgrad: 50-58

Bogdanov B (1984) Hydrothermal systems of massive sulphide, porphyry-copper and vein copper deposits of Sredna Gora zone in Bulgaria. Proc Sixth Quadr IAGOD Symp Stuttgart: 63-67

Bogdanov B (1987) Copper deposits in Bulgaria (in Bulgarian), Technika, Sofia, 388 p

Bogdanov B, Bogdanova R (1974) The Radka copper-pyrite deposit. In: Dragov P, Kolkovski B (eds) Twelve ore deposits of Bulgaria, IV Symp IAGOD Varna: 114-133

Bogdanov B, Bogdanova R (1978) Mineral parageneses in primary ores from the Tsar Assen deposit (in Bulgarian). In: Velchev V (ed) 25 years Higher Institute of Mining and Geology, Sofia: 26-32

Bonev I, Kouzmanov K (1997) Fluid inclusions in sphalerite as negative crystals. In: Boiron MC, Pironon J (eds) Proc XIV ECROFI Volume de Résumés, Nancy: 50-51

Bonev I, Kerestedjian T, Atanassova R, Andrew C (this issue) Morphogenesis and composition of native gold in the Chelopech volcanic-hosted Au-Cu epithermal deposit, Srednogorie zone, Bulgaria. Mineral Deposita

Campbell AR, Hackbarth CJ, Plumlee GS, Petersen U (1984) Internal features of ore minerals seen with the infrared microscope. Econ Geol 79: 1387-1392

Campbell AR, Panter KS (1990) Comparison of fluid inclusions in coexisting (cogenetic?) wolframite, cassiterite, and quartz from St. Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall, England. Geochim Cosmochim Acta 54: 673-681

Campbell AR, Robinson-Cook S (1987) Infrared fluid inclusion microthermometry on coexisting wolframite and quartz. Econ Geol 82: 1640-1645

Campbell AR, Robinson-Cook S, Amindyas C (1988) Observation of fluid inclusions in wolframite from Panasqueira, Portugal. Bull Minéral 111: 251-256

Chipchakova S (1974) Adularization in the altered volcanics around the ore bodies of the Panagyurishte ore district, Bulgaria. Bull. Volcanologique 38: 1147-1156

Chipchakova S, Karadjova B, Andreev A, Stefanov D (1981) Rare alkalis in wall-rock metasomatites of massive copper-pyrite deposits in Central Srednogorie, Bulgaria. Geologica Balkanica 11: 89-102

Cook N, Chryssoulis S (1990) Concentrations of "invisible gold" in the common sulfides. Can Mineral 28: 1-16

Craig JR, Vokes FM, Solberg TN (1998) Pyrite: physical and chemical textures. Mineral Deposita 34: 82-101

Dimitrov C (1960) Magmatismus und Erzbildung im Erzgebiet von Panagjuriste. Freiberg Forschungshefte, C 79: 67-81

Dowty E (1989) SHAPE: a computer program for drawing crystals. IBM-PC Version 3.1. Instruction Manual, Kingsport, 53 p

Dragov P, Petrunov R (1998) Compositions of thiospinel minerals from the Elatsite porphyry-copper deposit (in Bulgarian with English abstract). Geochemistry, Mineralogy and Petrology 33: 25-28

Fleet ME, Chryssoulis SL, MacLean PJ, Davidson R, Weisener CG (1993) Arsenian pyrite from gold deposits: Au ands As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. Can Mineral 31: 1-17

Fleet ME, MacLean PJ, Barbier J (1989) Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from strata-bound and stratiform gold deposits: an indicator of ore fluid evolution. Econ Geol Mon 6, The Geology of Gold Deposits: the perspective in 1988: 356-362

Fleet ME, Mumin AH (1997) Gold-bearing pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis. Am Mineral 82: 182-193

Gaines RV, Skinner HCW, Foord EE, Mason B, Rosenzweig A (1997) Dana's new mineralogy: the System of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisburg Dana, 8th edn, John Wiley & Sons Inc, New York, 1819 p

Goldstein R, Reynolds T (1994) Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. Society for Sedimentary Geology short course 31, 199 p

Graf JL, Skinner BJ (1970) Strength and deformation of pyrite and pyrrhotite. Econ Geol 65: 206-215

Hall DL, Sterner SM, Bodnar RJ (1988) Freezing point depression of NaCl-KCl-H_2O solutions. Econ Geol 83: 197-202

Heald P, Foley NK, Hayba DO (1987) Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. Econ Geol 82: 1-26

Hedenquist JW (2000) The magmatic to epithermal continuum: Present understanding, new ideas, and critical questions. In: ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria – Abstracts: 29

Hedenquist JW, Lowenstern JB (1994) The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. Nature 370: 519-527

Hedenquist JW, Arribas A Jr., Reynolds TJ (1998) Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Audeposits, Philippines. Econ Geol 93: 373-404

Hedenquist JW, Arribas A Jr. (1999) Epithermal gold deposits: I. Hydrothermal processes in intrusion-related systems, and II. Characteristics, examples and origin of epithermal gold deposits. In: Molnar F, Lexa J, Hedenquist JW (eds) Epithermal mineralization of the western Carpathians, SEG, Guidebook series 31: 13-63

Heinrich CA, Günther D, Audétat A, Ulrich T, Frischknecht R (1999) Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. Geology 27: 755-758

Herzig PM, Hannington MD, Arribas A (1998) Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc : implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal system. Mineral Deposita 33: 226-237

Jupp T, Schultz A (2000) A thermodynamic explanation for black smoker temperatures. Nature 403: 880-883

Kozhouharov E, Iliev Z (1984) Petrophysical investigations of the rocks from the Radka volcanogenic strip (in Bulgarian), Ann. de l'Univ. Sofia "St Kliment Ohridski", Fac. Géol. Géogr., Livre 1, v. 89: 122-137

Kouzmanov K, Bogdanov K, Ramboz C (2000a) Cu-Bi-Pb-Te mineral assemblage in the Elshitsa and Radka deposits, Sredna Gora zone, Bulgaria. In: ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria – Abstracts: 39

Kouzmanov K, Bény J-M, Ramboz C, Bailly L (2000b) CO_2-H_2, sericite- and kaolinite-bearing fluid inclusions from the Radka copper deposit, Sredna Gora zone, Bulgaria – evidence for advanced argillic alteration. In: ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria – Abstracts: 38

Kouzmanov K, Moritz R, Chiaradia M, Fontignie D, Ramboz C (2001) Sr and Pb isotope study of Au-Cu epithermal and porphyry-Cu deposits from the southern part of the Panagyurishte district, Sredna Gora zone, Bulgaria. In: Piestrzynski et al. (eds.) Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century. Proceedings of the joint 6th biennial SGA-SEG meeting, Krakow, Poland, 26-29 August: 539-542

Kulis J, Campbell A (1999) Cobalt control on near-infrared transparency of pyrite. In: Abstracts with Programs - Geological Society of America 31 (7): 170

Lacazette A (1990) Application of linear elastic fracture mechanics to the quantitative evaluation of fluid-inclusion decrepitation. Geology 18: 782-785

Lüders V (1996) Contribution of infrared microscopy to fluid inclusion studies in some opaque minerals (wolframite, stibnite, bournonite): metallogenic implications. Econ Geol 91: 1462-1468

Lüders V, Gutzmer J, Beukes N (1999) Fluid inclusion studies in cogenetic hematite, hausmannite, and gangue minerals from high-grade manganese ores in the Kalahari manganese field, South Africa. Econ Geol 94: 589-595

Lüders V, Ziemann M (1999) Possibilities and limits of infrared light microthermometry applied to studies of pyrite-hosted fluid inclusions. Chem Geol 154: 169-178

Mancano DP, Campbell AR (1995) Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit. Geochim Cosmochim Acta 59: 3909-3916

Marcoux E (1995) Gold and volcanoes: epithermal gold deposits, a review. CR Acad Sci Paris 321, ser II a: 723-735

Milev VR, Stanev VB, Ivanov VH (1996) Statistical manual of the ore production in Bulgaria during 1878-1995 (in Bulgarian). Zemia 99 Publishing House, Sofia: 203 p

Obretenov N, Popov P (1973) Structure of the Radkino ore field (in Bulgarian with English abstract). Bull Geol Inst, Metallic and Non-Metallic Deposits Ser, BAS 22: 5-18

Ortoleva PJ (1990) Role of attachment kinetic feedback in the oscillatory zoning of crystals grown from melts. Earth-Sci Rev 29: 3-8

Pécher A, Boullier A-M (1984) Evolution à pression et température élevées d'inclusions fluides dans un quartz synthétique. Bull Minéral 107: 139-153

Popov P, Popov K (1997) Metallogeny of Panagyurishte ore region. In : Romic K and Konzulovic R (eds.) Symposium « Ore Deposits Exploration », Proceedings, Belgrade, 2-4 April 1997: 327-338

Pouchou JL, Pichouar F (1984) Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X. Partie I: Application à l'analyse d'échantillons homogènes. La Recherche Aérospatiale, 3: 167-192.

Radonova T (1962) Primary mineralisation and wall-rock alterations in the area of Radka mine, in the vicinity of Panagiurishte (in Bulgarian with English abstract). Travaux Géol Bulgarie, Sér Géochim Gîtes Metall et Non-Metall 3: 93-128

Ramdohr P (1981) The ore minerals and their intergrowths, Pergamon Press, Oxford, 1207 p

Richards JP, Kerrich R (1993) Observations of zoning and fluid inclusions in pyrite using a transmitted infrared light microscope ($\lambda \leq 1.9$ μm). Econ Geol 88: 716-723

Roedder E (1984) Fluid inclusions. Rev in Mineralogy 12, Miner Soc Amer, 646 p

Shore M, Fowler AD (1996) Oscillatory zoning in minerals: a common phenomenon. Can Mineral 34: 1111-1126

Sillitoe RH (1980) The Carpathian-Balkan porphyry copper belt - a Cordilleran perspective. In: Jankovic S, Sillitoe RH (eds) European Copper Deposits, Belgrad: 26-35

Sillitoe RH (1983) Enargite-bearing massive sulfide deposits high in porphyry copper systems. Econ Geol 78: 348-352

Simon G, Kesler SE, Chryssoulis S (1999) Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits. Econ Geol 94: 405-422

Sterner SM, Hall DL, Bodnar RJ (1988) Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H_2O under vapour-saturated conditions. Geochim Cosmochim Acta 52: 989-1005

Strashimirov S (1982) Cobalt-pyrite, nickel-pyrite and carrollite from the molybdenum-copper deposit Medet (in Bulgarian with English abstract). Rev BGS 43: 117-127

Strashimirov S, Kovachev V (1992) Temperatures of ore-formation in copper deposits from the Srednogorie zone based on fluid inclusion studies of minerals (in Bulgarian with English abstract). Rev BGS 53: 1-12

Strashimirov S, Petrunov R, Kanazirski M (this issue) Porphyry copper mineralisations of the Central Srednogorie zone (Bulgaria). Mineral Deposita

Tivey MK, Olson LO, Miller VW, Light RD (1990) Temperature measurements during initiation and growth of a black smoker chimney. Nature 346: 51-54

Tsonev D, Bogdanov B, Popov K (2000a) The volcanic-hosted sulphide (VHS) deposits from the southern part of the Panagyurishte ore region, Bulgaria. In: ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria – Abstracts: 85

Tsonev D, Popov K, Kanazirski M, Strashimirov S (2000b) Radka ore field. In : Strashimirov S. & Popov, P. (eds.), Geology and metallogeny of the Panagyurishte ore region (Srednogorie zone, Bulgaria), ABCD-GEODE 2000 workshop, Guidebook to excursions (A and C), 32-39.

Tzonev D (1974) Evolution of the mineral parageneses in the Radka and Elshitsa cupriferous-pyritic deposits, Panagyurishte ore district, Bulgaria. In: Bogdanov B (ed) Problems of Ore Deposition. IV IAGOD Symp Varna, vol 2: 327-33

Tzonev D (1982) Radka copper-pyrite-polymetallic deposit. In: Vassileff L, Tzonev D, Bonev I (eds) 13th IMA Meeting Varna, Guidebook 2 - Central Srednogorie: 23-36

Turner G, Stuart F (1992) Helium/heat ratios and deposition temperatures of sulphides from the ocean floor. Nature 357: 581-583

Vityk MO, Bodnar RJ (1995) Textural evolution of synthetic fluid inclusions in quartz during reequilibration, with application to tectonic reconstruction. Contrib Mineral Petrol 121: 309-323

Zhang YG, Frantz JD (1987) Determination of the homogenisation temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-H_2O using synthetic fluid inclusions. Chem Geol 64: 335-350

V. 4. Inclusions fluides dans les phénocristaux de quartz des dacites encaissantes

Les phénocristaux de quartz des dacites encaissant la minéralisation atteignent parfois une taille centimétrique. Au microscope pétrographique, on observe souvent des inclusions vitreuses d'origine magmatique qui sont dévitrifiées (Fig. 126a). Dans certains échantillons de phénocristaux de quartz de dacite altérée (parfois minéralisée), on a observé deux types d'inclusions fluides secondaires d'origine hydrothermale. Le premier type comprend des inclusions biphasées L-V qui ont un rapport L/V plus ou moins constant (type I ; Fig. 126b). Dans quelques échantillons, on a observé un deuxième type d'inclusions qui comprend des inclusions triphasées L-V-NaCl (type II ; Fig. 126c).

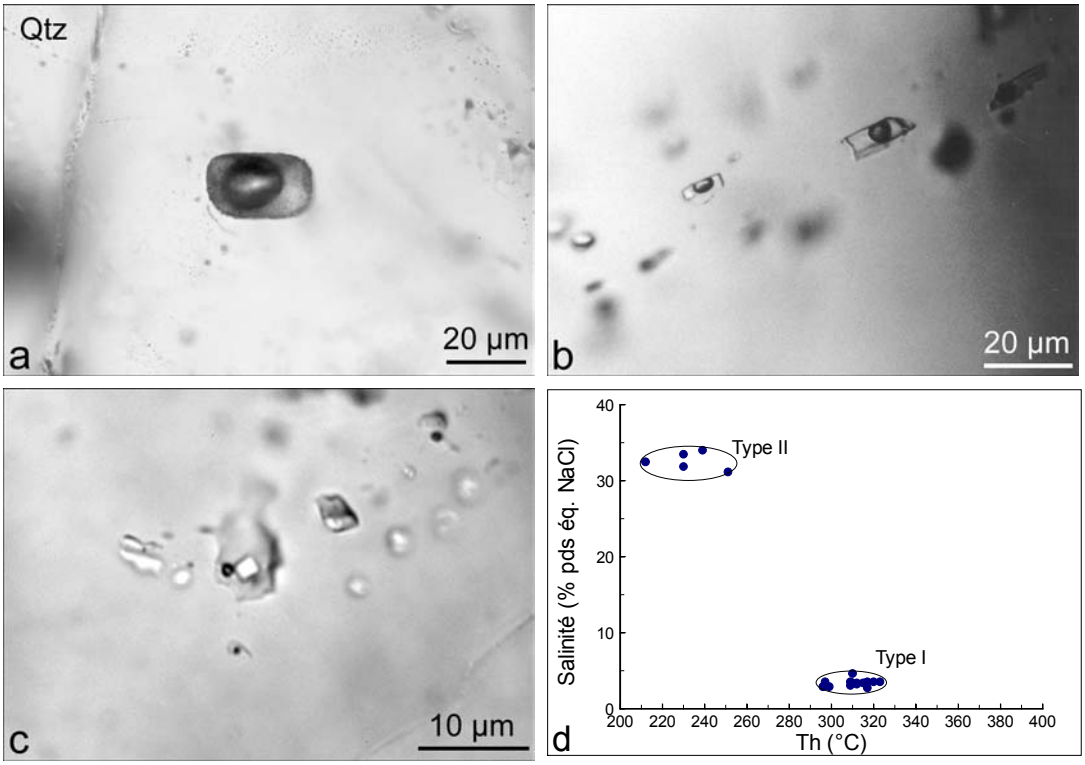


Figure 126 : Inclusions fluides dans les phénocristaux de quartz des dacites encaissant de Radka : a) Inclusion vitreuse recristallisée ; b) Plan d'inclusions fluides secondaires biphasées (L-V) de type I ; c) Inclusion fluide triphasée (L-V-NaCl) de type II ; d) Données microthermométriques des deux types d'inclusions fluides secondaires reportées sur le diagramme salinité-Th.

Les mesures microthermométriques ont révélé les propriétés T-X très distinctes des deux familles d'inclusions secondaires (Fig. 126d). Les inclusions de type I s'homogénéisent en phase liquide à une température entre 296° et 323 °C et possèdent une salinité déduite des Tfg entre 2,9 et 4,6 % pds éq. NaCl. L'homogénéisation de la bulle de vapeur pour le deuxième type d'inclusions s'effectue dans la plupart des cas avant la fusion du cristal de NaCl et de cette manière, l'homogénéisation totale de l'inclusion s'effectue par dissolution de la halite. Les Th sont comprises entre 200° et 251°C. La salinité calculée à partir des températures de fusion de NaCl (Sterner *et al*., 1988) est de l'ordre de 31 à 34 % pds éq. NaCl. Ces deux familles d'inclusions fluides ne peuvent

pas être liées à un stade concret de minéralisation à Radka, par manque de critères texturaux ou géochimiques, mais leur propriétés V-X sont semblables à celles trouvées dans une veine à quartz-molybdénite sécante sur le porphyre de Vlaikov Vrah (cf. Fig. 87).

Deux mesures uniquement ont pu être réalisées sur des inclusions fluides dans le quartz associé à la pyrite massive du premier stade de la minéralisation de Radka. Les deux inclusions montrent une Th de 235° et 237 °C et une salinité de 3,71 et 3,55 % pds éq. NaCl, respectivement.

Les résultats de l'analyse microthermométrique systématique des inclusions fluides de trois des différents stades de la minéralisation de Radka montrent une fluctuation de la température et de la salinité des fluides au cours du temps. Cette fluctuation pourrait être expliquée par des « pulses » de vapeur magmatique ascendante d'un système porphyrique en profondeur et se condensant à des niveaux plus superficiels (Heinrich *et al*., 1999). En même temps, un pôle de fluides magmatiques fortement salés pourrait être défini (les inclusions de type II dans les phénocristaux de quartz), qui donnerait par mélange avec des fluides de basse salinité, mais de haute température (formés par condensation de vapeur magmatique), les fluides minéralisateurs des stades à tennantite-énargite et à chalcopyrite. La température élevée (jusqu'à 360 °C), enregistrée dans les inclusions fluides du stade tardif à quartz-pyrite, indique une recharge thermique importante vers la fin du processus minéralisateur. Le rôle important des vapeurs magmatiques dans la formation de la minéralisation de Radka est mis en évidence par le développement pré- et syn-minéralisation des structures de type « breccia pipe », affectant les dacites encaissantes et les corps minéralisés.

VI. Succession minéralogique et paragénétique à Radka et conditions physico-chimiques de formation

L'étude de la minéralisation de Radka a permis de distinguer une succession d'associations minérales, formées au cours de plusieurs stades minéralisateurs successifs. On peut définir ainsi neuf stades minéralisateurs :

1) ***Stade à Fe (± As, Cu)***, caractérisé par une paragenèse pyriteuse arsénifère ;
2) ***Stade à Cu (± Bi, Te, Pb, As, Se…)***, caractérisé par une paragenèse à chalcopyrite. L'équilibre pyrite-bornite-chalcopyrite indique une forte fugacité en soufre (log a_{S2} = -8,5) qui baisse au cours du temps avec le déplacement de l'équilibre vers le champ de stabilité de la chalcopyrite (cf. Fig. 79) et le remplacement lamellaire de la bornite par la chalcopyrite. Cela est confirmé par la teneur en FeS de la sphalérite de ce stade qui indique une fugacité en soufre de l'ordre de log a_{S2} = -11. La présence de kaolinite et d'illite en tant que phases piégées dans les inclusions

fluides de ce stade nous fixe une acidité du fluide à pH = 4,5 (Heald *et al*., 1987) qui se confirme par la présence de marcasite indiquant un pH < 5 (Murowchick et Barnes, 1986) ;

3) ***Stade à Cu-As-Sn (± Au, V)***, caractérisé par une paragenèse à tennantite-énargite. L'équilibre tennantite-énargite fixe une fugacité en soufre à log a_{S2} = -9,8 qui monte progressivement et vers la fin du stade atteint des valeurs très élevées (log a_{S2} > -6,9) marquée par la présence de covellite primaire en inclusions dans la barytine. La précipitation d'illite au cours du stade indique un pH entre 4,5 et 5,5 (cf. Fig. 80) ;
4) ***Stade à Zn-Pb-Cu (± Sb, Ge, As, Au)***, caractérisé par une paragenèse polymétallique. La basse fugacité en soufre au cours de ce stade (log a_{S2} ~ -6,9) est indiquée par la faible concentration en FeS de la sphalérite ;
5) ***Stade à Cu-Pb (± As, Ge, Au, Ag)***, caractérisé par une paragenèse à bornite. Les auteurs qui ont travaillé sur la minéralogie de Radka (Bogdanov et Bogdanova, 1974a ; Tsonev *et al.*, 2000) place ce stade après le stade à chalcopyrite, mais nos observations indiquent clairement que même la chalcopyrite du stade polymétallique est remplacée par la bornite ce qui traduit une formation postérieur de la paragenèse à bornite. Comme on n'a pas observé de relations temporelles de cette paragenèse avec les paragenèses postérieures, il est difficile de préciser avec certitude le temps de la mise en place de la minéralisation à bornite de Radka. Il est possible que ce soit un des derniers stades minéralisateurs au gisement. La stabilité de la bornite traduit une fugacité en soufre de log a_{S2} > -8,5 (Fig. 79) ;
6) ***Stade à Si-Fe (±Co, Cu)***, caractérisé par une paragenèse à quartz-pyrite cobaltifère ;
7) ***Stade à Fe***, caractérisé par une paragenèse à pyrite-marcasite. Ce stade est définit par Bogdanov et Bogdanova (1974a). On a observé les minéraux de ce stade dans des fractures tardives de la pyrite cobaltifère du stade précédent (Fig. 101b).
8) ***Stade à Ca (±Fe)***, caractérisé par une paragenèse à anhydrite, parfois, avec de la pyrite disséminée.
9) ***Stade de remobilisation-surimposition***, qui est provoqué par la circulation de fluides tardifs, pas nécessairement liés à la minéralisation qui remobilisent et redéposent certains éléments, présents dans les paragenèses antérieures en traces.

Les stades minéralisateurs étudiés et leurs composition minérale et paramètres physico-chimiques de formation sont résumés dans le tableau récapitulatif de la Figure 127. On observe une très forte ressemblance entre les processus minéralisateurs à Radka et ceux à Elshitsa. La composition minérale de Radka est plus complexe que celle d'Elshitsa. Des indications directes, telles que le développement des textures de type « breccia pipe » et les fortes salinités et

températures enregistrées dans les inclusions fluides à Radka, témoignent un apport de fluides magmatiques beaucoup plus prononcé qu'à Elshitsa.

Stades de minéralisation	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V (?)**	**VI**	**VII**	**VIII**	**IX**
Minéraux	*Fe (±As,Cu)*	*Cu (±Bi,Te,Pb,As)*	*Cu-As-Sn (±Au,V)*	*Zn-Pb-Cu (±Sb,Ge,As,Au)*	*Cu-Pb (±As,Ge,Au,Ag)*	*Si-Fe (±Co)*	*Fe*	*Ca (±Fe)*	*Remobili-sation*
Quartz	----------	----------		--------		----------	--		
Illite	---------	-----	----			--			
Anatase	---	--							
Pyrite	----------	------	-- ?	--	----	----------	------	--	
Chalcopyrite	--	----------	--------	--------		-			→--
Kaolinite		--							
Tennantite		-------	----------	------	---- ?				
Sphalérite		------		----------					
Galène		-----		----------	--------				
Marcasite		------					------		
Bornite		-------		----	----------				→--
Aïkinite-Bismuthinite		--							
Tétradymite		--							
Emplectite		--							
Wittichénite		----							
Miharaite		--							
Or		--	--- --	-------	-----				
Colusite		--	-----		-----				
Enargite			----------						
Vinciennite			------						
Barytine			----------	----------	----------				
Covellite			---						
Tétraédrite				----------					
Argent				--	------				→--
Réniérite				---	----				
Chalcocite					-------				
Bétékhtinite					------				
Roquésite					----				
Stromeyérite					----				→--
Calcite					-----				
Anhydrite								----------	
log a_{S2}		-8,5 ↘ -11 ↗	-9,8 ↗ >-6,9 ↘	-10 ↗	> -8,5				
$T_{formation}$ *		240<300	>280				<240		
Th (°C) **	~235	250-260	235-304			325-365		180-230©	
Salinité (% pds NaCl eq)	3,5-3,7	2,4-4	9,6-10,2			3,5-4,6			
pH	4,5-5,5	4,5	4,5-5,5				<5		

Figure 127 : Succession paragénétique et évolution géochimique de la minéralisation de Radka d'après les résultats de cette étude. *Stades de minéralisation* : **I** – *Fe (±As, Cu)* ; **II** – *Cu (±Bi, Te, Pb, As)* ; **III** – *Cu-As-Sn (Au, V)* ; **IV** – *Zn-Pb-Cu (±Sb, Ge, As, Au)* ; **V(?)** - *Cu-Pb (±As, Ge, Au, Ag)* ; **VI** – *Si-Fe (±Cu)* ; **VII** – *Fe* ; **VIII** – *Ca (±Fe)* ; **IX** – *Remobilisation-surimposition*.
* - température estimée à partir d'un thermomètre minéralogique ;
** - Th des inclusions fluides ; © - d'après Strashimirov et Kovachev (1992).

VII. Conclusion

En examinant la minéralogie et les particularités des inclusions fluides des deux gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka, et celles du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah associé au gisement d'Elshitsa, les points essentiels suivants doivent être soulignés :

1) Le caractère arsénifère de la pyrite précoce dans les deux gisements épithermaux ;

2) La signature géochimique très particulière de la paragenèse à chalcopyrite : Cu ± Bi, Te, Se, As, Sn, Pb ;
3) La formation relativement tardive de la minéralisation polymétallique (stade à Zn-Pb-Cu) par rapport à la minéralisation à Cu ;
4) L'acidité relativement élevée (pH = 4-5) des fluides minéralisateurs, déduite de l'altération des volcanites dacitiques encaissant les minéralisations dans un faciès à quartz-séricite (illite). Dans le gisement d'Elshitsa, la présence de dumortiérite et de diaspore indique la transition vers un faciès de type argillique avancé (pH < 4). L'acidité élevée des fluides est confirmée aussi par la présence de marcasite associée à la chalcopyrite dans les deux gisements (pH < 5) et par l'équilibre kaolinite-illite (pH = 4,5) observé dans les inclusions fluides associées au stade à chalcopyrite de Radka.
5) La fluctuation de la fugacité en soufre au cours du temps, tout en gardant une tendance générale d'oxydation du système vers les stades tardifs ;
6) La précipitation de l'or pendant tous les stades de la minéralisation, avec un maximum enregistré pour le stade polymétallique dans les deux gisements et le stade à bornite de Radka, lié à l'oxydation du système (Hannington et Scott, 1989) ;
7) L'apport de fluides magmatiques au processus de minéralisation à Elshitsa et à Radka, mieux exprimé dans le gisement de Radka et suggéré par le caractère acide et riche en volatils (CO_2, H_2) des fluides du stade à Cu et la recharge thermique enregistrée lors du stade tardif filonien à quartz-pyrite ;
8) La similarité des assemblages minéraux dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et l'épithermal d'Elshitsa spatialement associé, suggérant la simultanéité des deux systèmes et la liaison génétique entre la minéralisation épithermale et porphyrique ;
9) La ressemblance des paragenèses minérales et des conditions physico-chimiques de dépôt dans les deux gisements épithermaux.

D'après les critères géochimiques et minéralogiques retenus pour la classification des gisements épithermaux (Heald *et al*., 1985 ; Einaudi, 1994 ; Marcoux, 1995 ; White et Hedenquist, 1995 ; Hedenquist et Arribas, 1999 ; Hedenquist *et al*., 2000 ; Hedenquist *et al*., 2001), les particularités des minéralisations de Radka et d'Elshitsa nous permettent de les classer dans la catégorie des épithermaux intermédiaires à acides. Les données thermobarométriques déduites de l'étude des inclusions fluides confirment que ces gisements représentent les parties profondes des systèmes épithermaux acides, conformément au modèle de Sillitoe (1999). Le fait que l'énargite et la covellite primaire (des minéraux typiques à haut degré de sulfuration ; Barton et Skinner, 1979, Einaudi, 1994) aient été observées uniquement dans des échantillons provenant

des parties superficielles des gisements soutient cette hypothèse. Le dépôt précoce de sulfures de fer (pyrite arsénifère), suivi d'un stade à cuivre et, postérieurement, d'un stade polymétallique, correspond au schéma classique du développement d'un système de type épithermal acide évoluant dans le temps vers un épithermal intermédiaire, parallèlement à la légère neutralisation et l'oxydation progressive des fluides (Corbett et Leach, 1998).

Chapitre VII

Etude des isotopes stables et radiogéniques des gisements d'Elshitsa, Radka et Vlaikov Vrah

Chapitre VII – Etude des isotopes stables et radiogéniques des gisements d'Elshitsa, Radka et Vlaikov Vrah

Introduction

L'étude des isotopes stables est une partie indispensable pour l'élaboration de modèles métallogéniques. Historiquement, une grande partie des applications des isotopes stables en géologie a été développée pour la compréhension de la formation des gîtes métallifères. Aujourd'hui, les isotopes stables font partie intégrante des études métallogéniques. Leur étude peut nous fournir des informations sur : 1) la température de formation ; 2) la source des fluides hydrothermaux ; 3) la source du soufre et du carbone ; 4) les interactions fluide-roche (Campbell et Larson, 1998). Ainsi, grâce aux isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, on a reconnu le rôle important des fluides de surface (les eaux météoriques) dans la formation de beaucoup de gisements métallifères.

Les isotopes radiogéniques, de leur côté, trouvent aussi leur application dans le domaine de la métallogénie. Ils permettent d'étudier le lien entre les systèmes hydrothermaux et leur encaissant magmatique, métamorphique ou sédimentaire, de reconstituer l'évolution d'un système hydrothermal, d'étudier la source des métaux dans les gîtes métallifères, et de tracer le chemin des fluides minéralisateurs (Richards et Noble, 1998).

L'étude couplée des isotopes stables et radiogéniques dans les gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka et du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah nous fourniront des informations complémentaires pour reconstituer l'histoire des systèmes hydrothermaux de la partie sud du district de Panagyurishte.

I. Isotopes stables

I. 1. Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène

L'eau est le constituant principal des fluides minéralisateurs dans les premiers kilomètres de la croûte. La composition isotopique en oxygène et en hydrogène des différents types de fluides qui peuvent être impliqués dans la formation d'un gisement sont schématiquement présentés sur la Figure 128 (cf. paragraphe VIII de l'Annexe II).

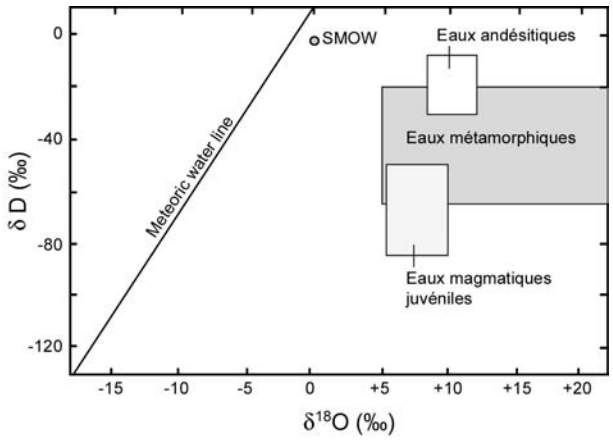


Figure 128 : Distribution de $\delta^{18}O$ (‰) et de δD (‰) des différentes eaux : ligne des eaux météoriques, eau de mer (SMOW), champs des eaux magmatiques juvéniles et dérivées des magmas andésitiques et eaux métamorphiques (d'après Taylor, 1974 ; Field et Fifarek, 1985).

I. 1. 1. Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'environnement porphyrique et épithermal

La composition isotopique des fluides associés à la formation des gisements hydrothermaux et à l'altération des roches encaissantes peut être estimée par deux moyens différents : (1) par l'analyse des fluides piégés dans les inclusions fluides, et (2) par un calcul des valeurs de $\delta^{18}O$ et de δD d'un fluide minéralisateur en équilibre avec des phases minérales contenant de l'oxygène et de l'hydrogène (oxydes, silicates, minéraux hydroxylés et hydratés), dont la température est connue. La première méthode est plus directe mais souffre de la restriction que la composition isotopique du fluide a pu être « polluée » par échange d'oxygène et/ou d'hydrogène avec le minéral-hôte au cours de la procédure analytique. La deuxième approche repose exclusivement sur la validité des équilibres d'échange minéral-H_2O appropriés et sur les équations de thermométrie isotopique utilisées pour déterminer la température.

Les résultats des analyses isotopiques des fluides minéralisateurs dans les gisements porphyriques indiquent systématiquement une composition proche de celle d'un fluide magmatique, avec un mélange avec des eaux météoriques pendant les stades tardifs (Fig. 129 ; Hedenquist et Lowenstern, 1994). Les fluides dans les épithermaux acides (« high sulfidation ») montrent souvent le même comportement, tandis que les fluides dans les épithermaux neutres (« low sulfidation ») possèdent une signature isotopique plus proche de celle des eaux météoriques (Fig. 129).

En terme de composition isotopique en oxygène et en hydrogène, les fluides qui forment les gisements épithermaux acides sont parmi les mieux documentés et les mieux étudiés grâce aux études métallogéniques récentes (Arribas, 1995). Cela est dû : (1) à l'abondance et la variété des minéraux qui contiennent de l'oxygène et de l'hydrogène dans cet environnement (alunite, illite, kaolinite) ; (2) au développement des procédures analytiques pour une analyse isotopique complète de l'alunite, comprenant $\delta^{18}O_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{OH}$, ce qui permet de distinguer les différents types d'alunite associés à l'altération de type « acide-sulfate » (Rye *et al.*, 1992) ; (3) le manque de restrictions des interprétations des résultats isotopiques, dû à l'âge relativement jeune des épithermaux acides et au

manque d'effets post-formation qui peuvent rendre difficiles les interprétations ; (4) la disponibilité d'un grand nombre de données sur les compositions isotopiques des fluides des systèmes géothermiques et volcano-hydrothermaux actifs, qui permettent de comparer les caractéristiques estimées pour les fluides des gisements épithermaux acides à celles des champs actifs qui leur sont analogues.

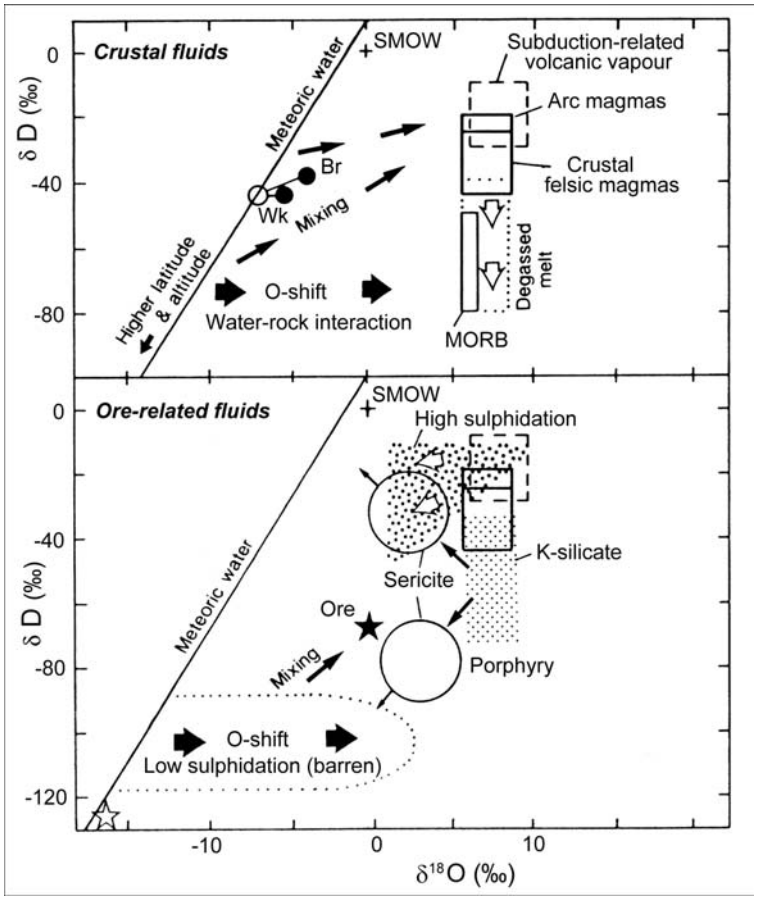


Figure 129 : Variation de la composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène des fluides et des magmas crustaux (en haut de la figure), ainsi que celle des fluides associés aux gisements épithermaux et porphyriques (en bas ; d'après Hedenquist et Lowenstern, 1994).

Les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène des fluides associés aux épithermaux acides indiquent clairement le mélange d'un fluide magmatique de haute température, qui possède une signature de $\delta^{18}O = 9 \pm 1$(‰) et de $\delta D = -30 \pm 20$ (‰), avec des fluides météoriques (Fig. 130 ; Arribas, 1995). Le gisement de Julcani au Pérou (Deen *et al*., 1994) est un exemple classique, dans ce contexte. On observe à Julcani un système dominé par les eaux magmatiques pendant le stade précoce d'altération acide à alunite (Ju), qui depuis les deux stades successifs de minéralisation (Ju_1 et Ju_2) évoluent jusqu'aux stades tardifs (Ju_3) par mélange avec des eaux météoriques, lesquelles finissent par devenir prédominantes.

L'origine des fluides enrichis en deutérium constituant le pôle magmatique des fluides dans les gisements épithermaux acides, a été interprétée comme suit. La plupart des auteurs pensent que les fluides acides dans les épithermaux acides sont dérivés des vapeurs magmatiques des volcans des arcs volcaniques (Hedenquist et Aoki, 1991, Giggenbach, 1992, Hedenquist *et al*., 1994,

Arribas *et al*., 1995). L'enrichissement en D des vapeurs volcaniques par rapport aux magmas parentaux est une conséquence du fractionnement par distillation de Rayleigh au cours du dégazage (Taylor, 1986, 1992).

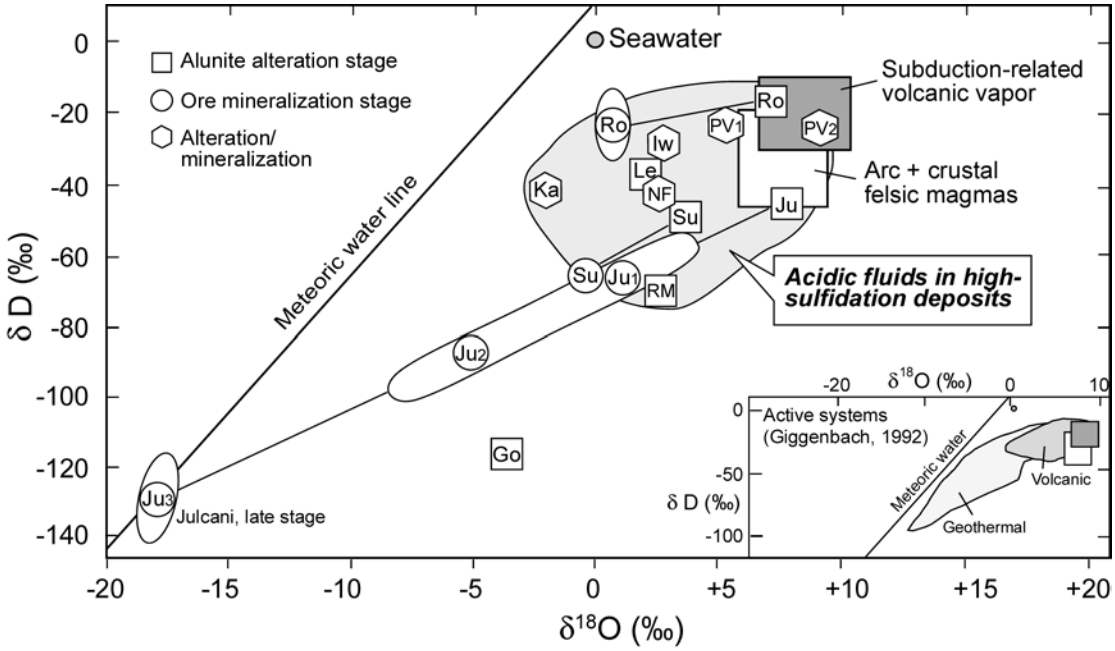


Figure 130 : Variation de la composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène des fluides hydrothermaux associés aux gisements épithermaux acides (d'après Arribas, 1995). Les compositions isotopiques des principaux stades d'altération acide (les carrés) et de minéralisation (les cercles) sont montrées. Le petit schéma correspond à la composition des eaux des systèmes géothermiques actifs et des condensés de fumerolles de haute température des volcans andésitiques dans les zones de subduction (d'après Giggenbach, 1992). Les noms des gisements : Go = Goldfield ; Ju = Julcani ; Le = Lépanto ; Nansatsu district : Ka = Kasuga, Iw = Iwato ; NF = Nevados del Famatina ; PV = Pueblo Veijo ; Ro = Rodalquilar ; RM = Red Mountain, Lake City, Colorado ; Su = Summitville.

I. 1. 2. Résultats de l'analyse isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène dans les gisements de Vlaikov Vrah, d'Elshitsa et de Radka

Les valeurs obtenues pour les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène sur des minéraux hydrothermaux des trois gisement, ainsi que sur un échantillon du granite d'Elshitsa, sont présentées dans le Tableau 12.

Puisque l'altération hydrothermale est très prononcée dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et que la granodiorite encaissant la minéralisation est affectée par cette altération au moins dans un faciès propylitique (Chl-Ep-Qtz±Cal), on a échantillonné le granite d'Elshitsa pour pouvoir estimer la composition isotopique du fluide magmatique. Pour l'oxygène cette composition a été déterminée à partir de l'analyse du quartz et pour l'hydrogène à partir de l'analyse de la biotite magmatique. Les calculs ont été réalisés pour une température de 700 °C (la température minimale du solidus) en utilisant l'équation de Matsuhisa *et al*. (1979) pour l'équilibre quartz-H_2O et celle de

Suzuoki et Epstein (1976) pour l'équilibre biotite-H_2O. La valeur calculée de $\delta^{18}O$ = 7,5 ‰ pour le fluide magmatique, correspond à la « boîte magmatique » classique définie par Taylor (1978). La réduction enregistrée pour la valeur de δD = -75 ‰ par rapport à la « boîte magmatique », indique que la biotite est formée à partir d'un magma qui a perdu une partie de son eau par dégazage (Fig. 131 ; Hedenquist et Lowenstern, 1994).

La thermométrie isotopique a été appliquée sur deux échantillons du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah afin d'estimer une température de formation pour les paragenèses I et II (cf. Tableau 7). En effet, l'étude des inclusions fluides n'a pas donné de résultats thermométriques satisfaisants. Le couple quartz-rutile du stade à quartz-molybdénite donne une température de formation de l'ordre de 635±50 °C suivant l'équation d'Agrinier (1991). Le couple quartz-magnétite du stade II à quartz-pyrite-chalcopyrite-magnétite nous permet de calculer une température de l'ordre de 500 °C suivant les équations de Bottinga et Javoy (1975) et Zheng (1991). Les incertitudes sur les températures calculées sont grandes, mais cela est dû à l'hétérogénéité de $\delta^{18}O$ du quartz, plus particulièrement au stade II (cf. Tableau 12).

Gisement / Stade de minéralisation	**Echantillon N°**	**$\delta^{18}O$ (‰)**		**δD (‰)**	
		Quartz	**Autre minéral**	**Minéral**	
Granite d'Elshitsa	E – 16/97	+8,5		Biotite	-101
Porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah					
Stade I	VV-46/99	+7,8 +9,2	Rutile +2,7	Muscovite	-65
Stade II	VV-1/1972	+12,9 +8,5 +7,2	Magnétite +0,4		
Stade III	VV-125/70	+12.0 +8.0			
Stade IV	VV-21/99	+8.6		Chlorite	-54
Gisement épithermal d'Elshitsa					
Altération à Qtz-Ser	E-62/99 E-66/99 VV-29/99	+8,5 +6,8		Illite Illite Illite	-59 -54 -56
Stade I	E-PI-534	+10,1			
Stade II	E-33/99	+10,4			
Stade III	E-G8	+10,2			
Stade IV	E-9/99	+9,6			
Stade V	E-22/98 E-13/98 E-32/1967		Anhydrite +10,2 Anhydrite +8,4 Anhydrite +6,7		
Gisement épithermal de Radka					
Stade VIII	R-570/67 R-561		Anhydrite +11,0 Anhydrite +9,4		

Tableau 12 : Valeurs de $\delta^{18}O$ (‰) et de δD (‰) obtenues pour les minéraux analysés du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et de l'épithermal d'Elshitsa. Les numéros des stades – suivant le Tableau 7 et Figure 127.

La composition isotopique des fluides à Vlaikov Vrah a été calculée sur la base des équations de Matsuhisa *et al.* (1979) pour le couple Qtz-H_2O, celle de Suzuoki et Epstein (1976) pour le couple Ms-H_2O et celle de Graham *et al*. (1987) pour le couple Chl-H_2O. Sur la Figure 131, la composition du fluide associé au stade-I à quartz-molybdénite tombe dans le champ des fluides de l'altération potassique déterminé par Hedenquist et Lowenstern (1994), tandis que la composition du fluide tardif associé à la minéralisation à quartz-pyrite-chlorite (stade-IV) se trouve sur la droite des eaux météoriques. Les deux pôles de fluides associés à la minéralisation porphyrique de Vlaikov Vrah sont ainsi caractérisés : les fluides précoces qui possèdent les caractéristiques de fluides magmatiques et les fluides tardifs qui traduisent la participation d'eaux météoriques. Le recalcul de la composition isotopique en oxygène du fluide associé au stade-II à quartz-pyrite-chalcopyrite-magnétite indique des variations entre +6,4 et +4,9 ‰ ce qui correspond à une composition intermédiaire entre ces deux pôles, mais indiquant toujours une forte influence magmatique.

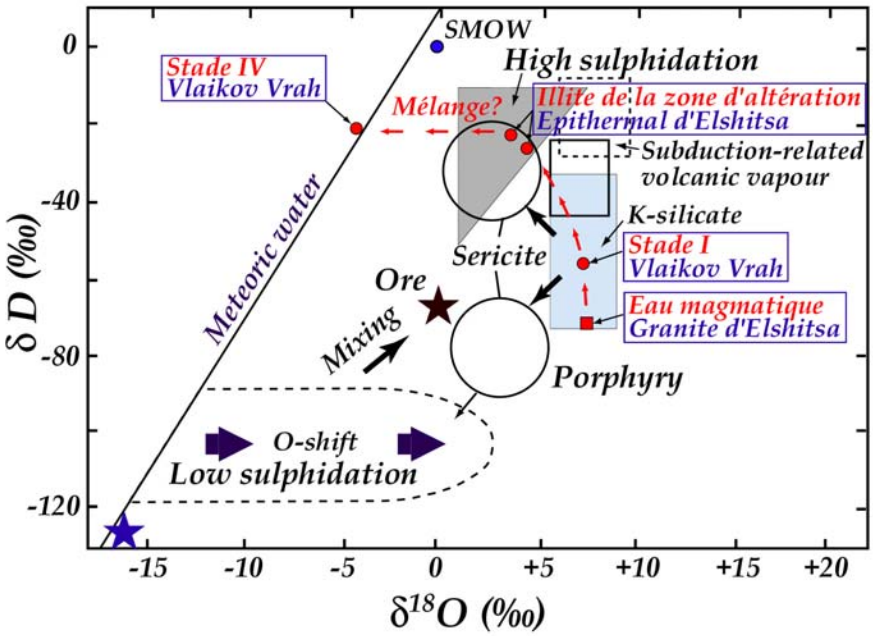
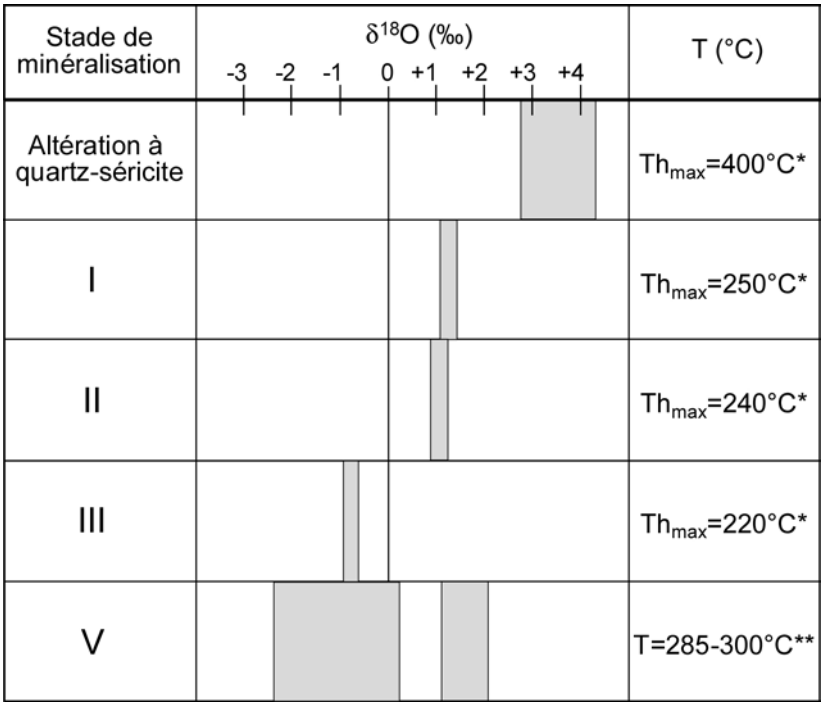


Figure 131 : Résultats de l'analyse isotopique de l'hydrogène et de l'oxygène des minéraux hydroxylés et du quartz associé des gisements de Vlaikov Vrah et Elshitsa reportés sur le diagramme δD (‰) *vs.* $\delta^{18}O$ (‰) d'Hedenquist et Lowenstern (1994).

La composition du fluide responsable de l'altération à quartz-séricite à Elshitsa a été déterminée à partir des équations de Matsuhisa *et al.* (1979) pour le couple Qtz-H_2O et de Sheppard et Gilg (1996) pour le couple Ill-H_2O. La composition de l'illite en δD de -54 à -59 ‰ correspond à δD_{H2O} de -21 à –24 ‰. La composition en oxygène du fluide a été calculée à partir de la composition isotopique du quartz ($\delta^{18}O_{H2O}$ = 2,7-4,4 ‰). Cette composition ne reflète pas une signature magmatique comme celle déterminée dans le stade précoce du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah (stade I), ni une signature météorique comme celle déterminée au stade tardif du

porphyre (stade IV). Sur la Figure 131, elle a une position intermédiaire entre les deux pôles extrêmes (magmatique et météorique), pouvant s'interpréter par un mélange de ces deux pôles de fluides et/ou par une interaction entre un fluide météorique et son environnement magmatique (Hedenquist et Lowenstern, 1994). Le fluide responsable de l'altération à quartz-séricite à Elshitsa a une signature isotopique équivalente à celle déduite de la séricite associée aux épithermaux acides (Fig. 131 ; Arribas, 1995 ; Hedenquist *et al*., 1998).

Si on calcule la composition isotopique en oxygène des fluides minéralisateurs à Elshitsa pendant les différents stades en fonction de la température estimée précédemment (cf. Figure 81 ; T=285-300 °C pour le stade à anhydrite – cf. le paragraphe suivant sur la thermométrie isotopique basée sur les isotopes du soufre), on observe une diminution progressive des valeurs dans le temps qui traduit une influence croissante des eaux météoriques (Fig. 132). Cette tendance est en accord avec la diminution progressive de la salinité des fluides piégés vers les derniers stades de minéralisation (dilution).



*d'après Strashimirov et Kovachev (1992)
** themomètre isotopique Anh-Py (cette étude)

Figure 132 : Evolution de la composition isotopique en oxygène des fluides minéralisateurs pendant les différents stades à Elshitsa. Les numéros des stades – suivant la Figure 81.

I. 2. Les isotopes du soufre

La variation de la composition isotopique du soufre dans différents types d'environnements géologiques est illustrée sur la Figure 133. Le soufre des météorites possède une composition isotopique presque constante qui est proche de 0 ‰. Les roches magmatiques, dérivées du manteau supérieur, sont isotopiquement similaires aux météorites ($\delta^{34}S \approx 0$ ‰). L'eau de mer actuelle a une valeur de $\delta^{34}S$ de 20 ± 1 ‰ qui, durant le Phanérozoïque, a varié de +10 à +30 ‰ (Claypool *et al*.,

1980). Les sulfures formés en milieu sédimentaire présentent un intervalle très large de valeurs de $\delta^{34}S$, pouvant aller jusqu'à < -50 ‰. Ce fractionnement est caractéristique des processus biogéniques, par exemple la réduction biogénique de SO_4^{2-} en H_2S (Ohmoto et Rye, 1979). Les sulfates hydrothermaux d'origine hypogène sont enrichis en ^{34}S par rapport aux sulfures associés à cause du fractionnement isotopique sulfure-sulfate (Ohmoto et Rye, 1979). Contrairement à l'impression donnée par la Figure 133, la variation des $\delta^{34}S$ des sulfures ou des sulfates d'un même gisement dépasse rarement 7-10 ‰. Une variation plus importante est liée normalement à l'existence de différents sources, âges et/ou conditions de formation de la minéralisation (Field et Fifarek, 1985). Sur la Figure 133, le groupe des gisements cordillériens comprend un large spectre de gisements porphyriques, épithermaux et de remplacement. Comparés à ces derniers, les gisements de type « amas sulfurés », anciens et actuels, sont caractérisés par un enrichissement en ^{34}S, provoqué par la participation de l'eau de mer dans les processus de minéralisation.

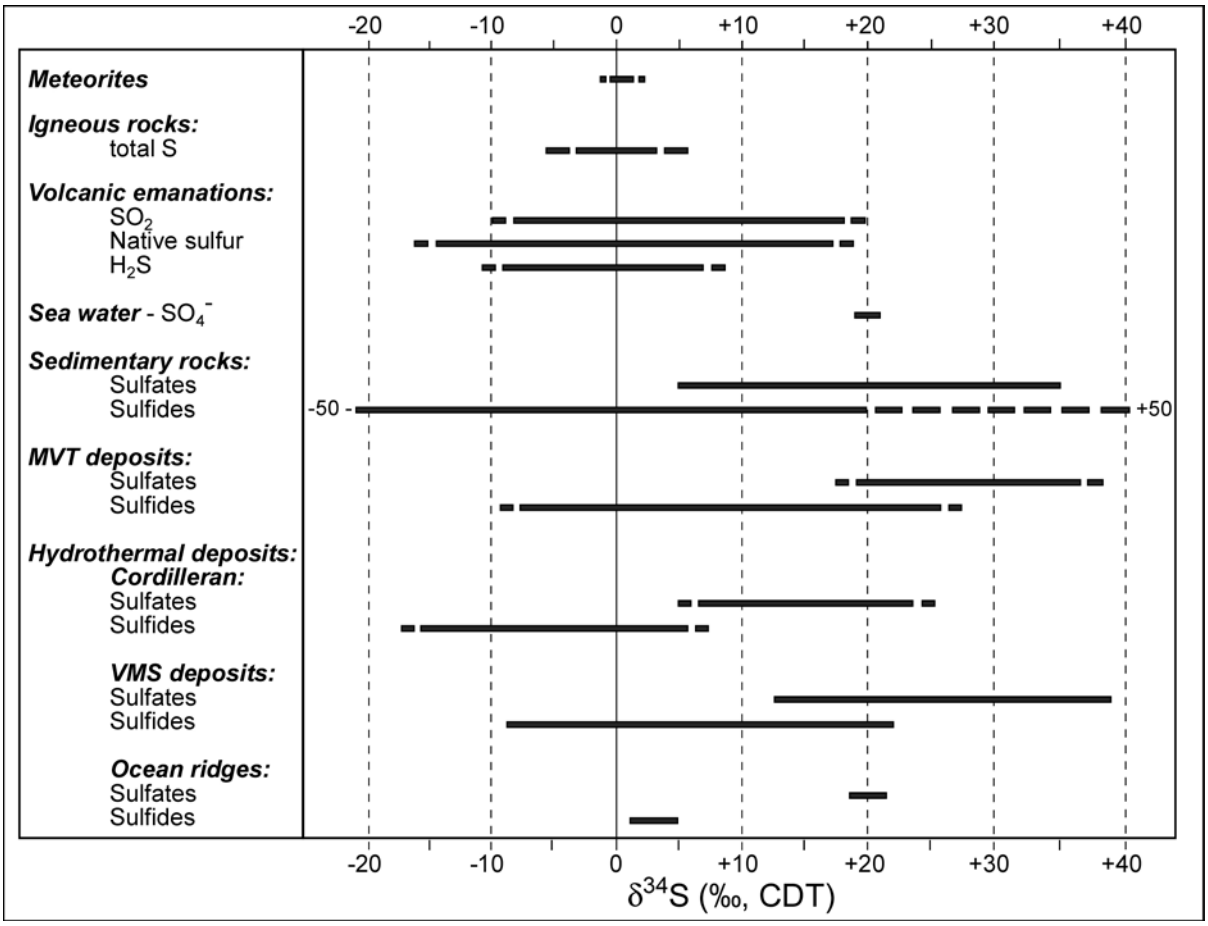


Figure 133 : Distribution des valeurs de $\delta^{34}S$ des fluides et minéraux de différents environnements géologiques (d'après Field et Fifarek, 1985).

I. 2. 1. Les isotopes du soufre dans l'environnement épithermal

Dans l'environnement épithermal (gisements épithermaux et systèmes géothermiques actifs), les valeurs de $\delta^{34}S$ sont très homogènes, étalées en général entre +5 et –5 ‰, indiquant une

origine magmatique très probable. Les températures obtenues en appliquant les géothermomètres isotopiques sont rarement comparables à celles obtenues par microthermométrie sur inclusions fluides. Cela traduit que l'équilibre isotopique est rarement atteint dans les systèmes épithermaux. Les raisons d'un tel déséquilibre incluent les températures de formation relativement basses, l'ascension rapide des fluides qui ne permet pas un rééquilibrage du système lors du dépôt de la minéralisation, ainsi que des changements, parfois brutaux, dans les rapports SO_4^{2-}/H_2S du système (Ohmoto et Rye, 1979 ; Field et Fifarek, 1985).

I. 2. 2. Résultats de l'analyse isotopique du soufre dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et les gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka

Les données isotopiques en soufre publiées sur les gisements de Vlaikov Vrah et de Radka sont très restreintes. Angelkov (1975) a rapporté des $\delta^{34}S$ de deux pyrites et d'une molybdénite de Vlaikov Vrah, compris entre +2,04 et +3,99 ‰ et douze analyses de pyrite et de mélange de pyrite + chalcopyrite de Radka, qui tombent dans l'intervalle restreint entre –1,01 et +1,80 ‰. Velinov *et al*. (1978) ont publié onze analyses isotopiques de sulfures de Radka, mais leurs données ($\delta^{34}S$ = -6,74 à –1,09 ‰) sont légèrement décalées par rapport à celles d'Angelkov (1975), ce qui peut être expliqué soit par une hétérogénéité isotopique des sulfures à Radka, soit par un problème d'intercalibration entre laboratoires. Les données isotopiques en soufre pour le gisement d'Elshitsa sont absentes.

Les résultats des analyses isotopiques en soufre réalisées au cours de cette étude sont présentés dans le Tableau 13 et sont illustrés sur la Figure 134. Les valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfures de Vlaikov Vrah sont comprises entre –5,3 et +2,0 ‰. Elles correspondent aux valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfures typiques des porphyres cuprifères (Ohmoto et Rye, 1979). Sur la Figure 134, on observe une tendance bien exprimée à la diminution de $\delta^{34}S$ avec le temps. Malgré l'opinion qu'à haute température l'équilibre isotopique pourrait être plus facilement atteint (Ohmoto et Rye, 1979), les résultats obtenus indiquent un déséquilibre isotopique entre les minéraux analysés (pyrite, chalcopyrite et galène), ne permettant pas d'appliquer la thermométrie isotopique pour estimer ainsi des températures de formation (Rye et Ohmoto, 1974). On a rencontré le même problème lors des analyses des échantillons provenant des gisements d'Elshitsa et de Radka, malgré les textures observées indiquant une coprécipitation apparente.

Dans le gisement d'Elshitsa, les sulfures analysés ont une composition en $\delta^{34}S$ comprise entre +0,5 et –5,6 ‰ (Tab. 13 ; Fig. 134). La pyrite massive possède une composition isotopique très variable, de +0,5 à –5,4 ‰. Cette variation traduit probablement le changement de la signature isotopique primaire de la pyrite précoce par recristallisation post-formation au cours des stades postérieurs. Cette recristallisation de la pyrite précoce sous l'influence des fluides tardifs est un

Stade de minéralisation	Echantillon n°	Minéral				
		Pyrite	Chalcopyrite	Galène	Barytine	Anhydrite
Elshitsa						
Altération à Qtz-Ser	E-4/94	-3,6 ; -3,1				
Stade I (clastes)	E-4/97	-3,9 ; -4,3				
Stade I	E-58/97	-1,9 ; -0,8 ; -0,1 ; 0,5 ; 0,2				
Stade I	E-D-13	-4,7 ; -3,8 ; -4,1 ; -5,0 ; -5,4				
Stade I	E-364-III	-0,5				
Stade II	E-364-III	-1,1	-3,7 ; -4,7 ; -4,8			
Stade II	E-35/98	-4,5	-4,9 ; -5,4	-0,9		
Stade III	E-MPI-404	-2,6 ; -2,9 ; -3,2	-4,4 ; -4,0*	-2,1 ; -2,6	+15,5*	
Stade III	E-1/94		-5,6 ; -4,7	-2,3 ; -4,7 ; -1,7		
Stade IV	E-9/99	-3,7 ; -4,0	-5,1			
Stade V	E-4/89	-3,3*				+17,6*
Stade V	E-22/98	-3,5*				+16,8*
Radka						
Stade I	R-s152/3006	-3,9 ; -4,3				
Stade II	R-s152/3006	-0,6 ; -0,3	-1,5 ; -2,9			
Stade II	R-166		-1,8 ; -1,9			
Stade IV	R-155/92		-2,9 ; -3,0	-1,6 ; -0,9		
Stade V	R-208			-2,3 ; -2,2 ; +0,1 ;+1,7		
Stade VI	R-64/97	-0,8 ; +0,2				
Vlaikov Vrah						
Stade I	VV-46/99	+1,6 ; +2,0				
Stade II	VV-7a/1972	+1,0	+1,7			
Stade III	VV-124/70	-0,6	-5,3 ; -4,7	-2,4		
Stade IV	VV-21/99	-2,2 ; -2,4				

*Analyse conventionnelle (BGRM-Orléans) ; les autres analyses : microsonde ionique (CRPG-Nancy).

Tableau 13 : Résultats des analyses isotopiques du soufre dans la pyrite, la chalcopyrite, la galène, l'anhydrite et la barytine des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah. Les numéros des stades sont explicités dans le Tableau 7 et les Figures 81et 127.

phénomène très courant, comme on l'a déjà discuté dans le chapitre précédent. A Elshitsa tout comme à Vlaikov Vrah, on observe une tendance à la diminution de $\delta^{34}S$ dans le temps (Fig. 134). Dans un contexte géologique tel que celui de la partie sud du district de Panagyurishte, une telle évolution est classiquement interprétée comme due à un fractionnement isotopique du soufre résultant d'une hydrolyse/disproportionnement de SO_2 magmatique suivant la réaction $4SO_2 + 4H_2O = 3H_2SO_4 + H_2S$ (Rye, 1993 ; Ohmoto et Goldhaber, 1997 ; Herzig *et al*., 1998) et à une oxydation du fluide. L'oxydation progressive du système (démontrée par l'étude paragénétique, cf. Chapitre V) aura comme résultat un enrichissement en ^{34}S de SO_2, SO_4^{2-} et dans les autres oxyanions du soufre (Ohmoto et Rye, 1979) et un enrichissement parallèle de H_2S en ^{32}S, d'où l'appauvrissement en $\delta^{34}S$ des sulfures précipités (Ohmoto et Lasaga, 1982).

A Elshitsa, on a appliqué deux fois le thermomètre isotopique sur des couples sulfure-sulfate pour estimer une température de formation pour les stades polymétallique et sulfaté (Fig. 134). Les températures obtenus sont : 250 °C pour le couple chalcopyrite-barytine (stade polymétallique ; Ohmoto et Rye, 1979) et 285-300 °C pour le couple pyrite-anhydrite (stade à anhydrite ; Ohmoto et

Rye, 1979). Le fractionnement isotopique entre espèces sulfurées et espèces sulfatées étant beaucoup plus important qu'entre deux sulfures, l'incertitude sur le fractionnement conduit à une moindre incertitude sur la température d'équilibre isotopique calculée (Ohmoto, 1972).

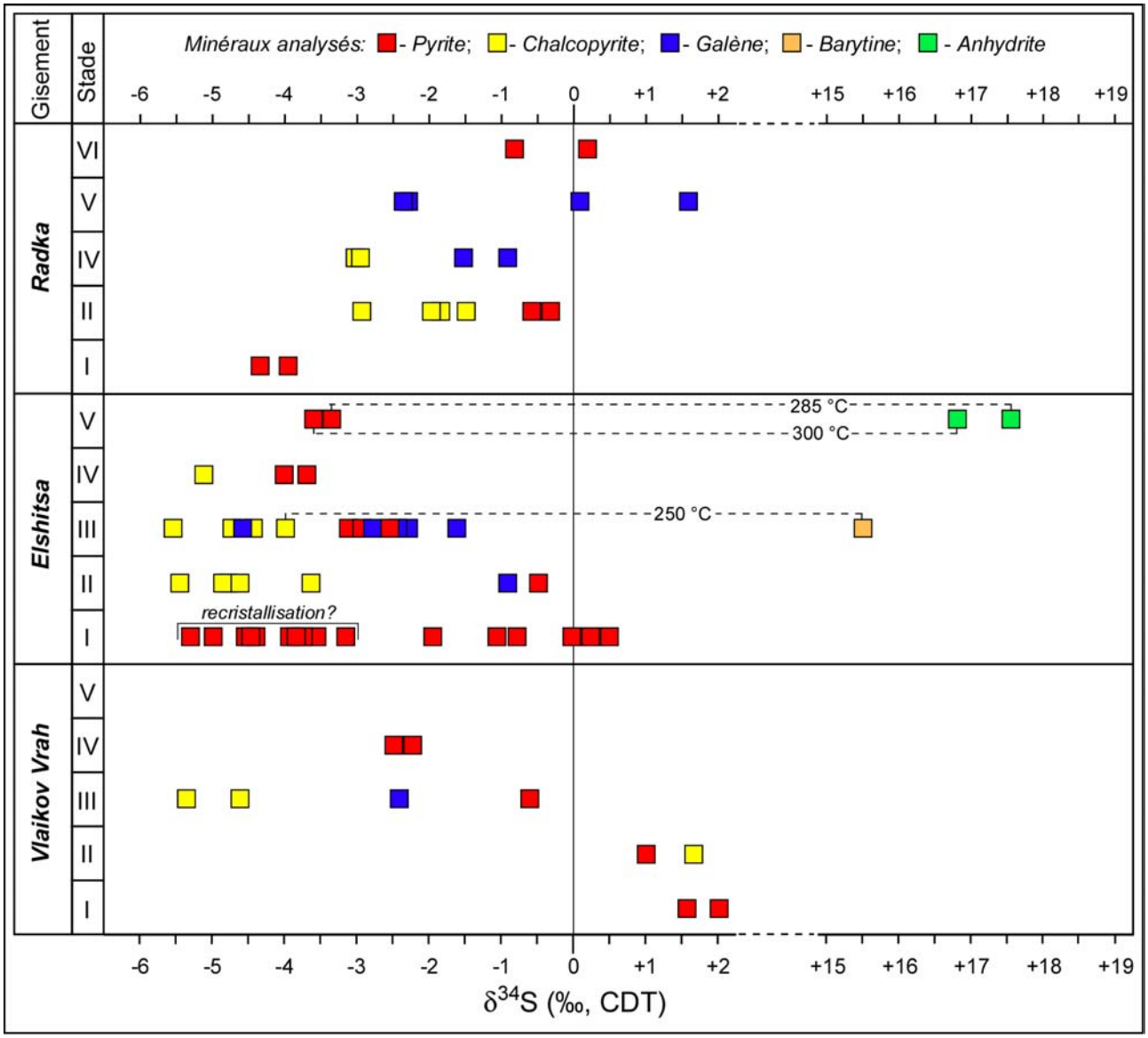
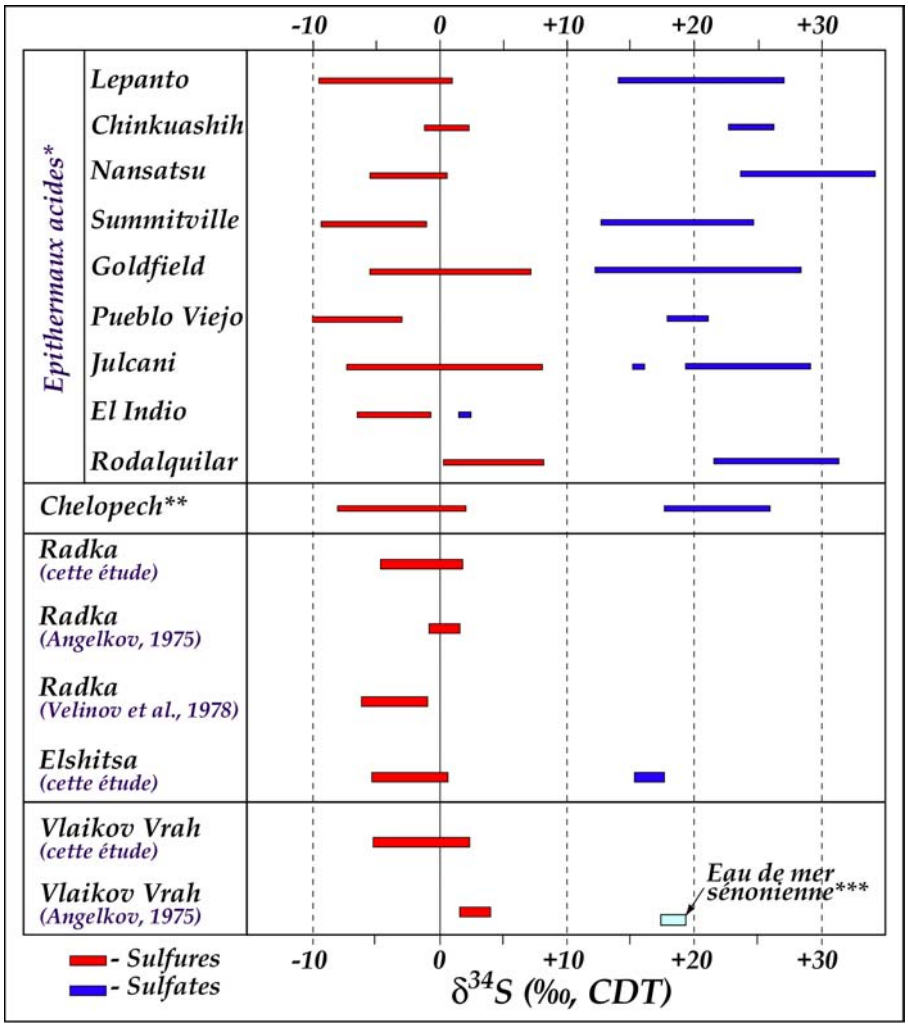


Figure 134 : Résultats des analyses isotopiques du soufre dans les gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka et dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah.

A Radka, la composition isotopique en soufre des sulfures est comprise dans l'intervalle -4,3 à +1,7 ‰. D'après nos données, on observe une augmentation de $\delta^{34}S$ dans le temps (cf. Fig. 134), mais d'autre part, les données d'Angelkov (1975) et de Velinov *et al*. (1978) couvrent tout l'intervalle sans pouvoir faire apparaître une tendance quelconque. Cette variation est probablement causée par la superposition et la reprise de plusieurs stades minéralisateurs, avec ou sans la participation de nouveaux « pulses » de fluides magmatiques, mis en évidence par l'étude minéralogique et des inclusions fluides. Les valeurs de $\delta^{34}S$ pour la pyrite cobaltifère du stade VI à

Radka (Fig. 134) qui sont proches de 0 ‰ indiquent clairement une signature magmatique des fluides ayant déposé cette paragenèse tardive.

Les résultats de l'analyse isotopique du soufre des sulfates et des sulfures des gisements d'Elshitsa et de Radka sont comparés aux caractéristiques isotopiques du soufre des autres gisements de type épithermal acide (Arribas, 1995) et du gisement de Chelopech dans la partie nord du district de Panagyurishte (Petrunov, 1994 ; Moritz *et al*., 2001). Ils montrent un comportement classique pour cette catégorie de gisements (Fig. 135). Les valeurs de $\delta^{34}S$ des sulfures proches de zéro sont traditionnellement attribuées à une source magmatique du soufre (Ohmoto et Rye, 1979 ; Field et Fifarek, 1985).



*-d'après Arribas (1995); **-d'après Petrunov (1994) et Moritz *et al*. (2001); ***-d'après Claypool *et al.* (1980).

Figure 135 : Gamme des valeurs de $\delta^{34}S$ (‰, CDT) des sulfures et des sulfates de neuf gisements épithermaux acides, comparées aux valeurs pour le gisement de Chelopech de la partie nord du district de Panagyurishte et aux celles pour Radka, Elshitsa et Vlaikov Vrah de cette étude et des données publiées.

En conclusion, on peut noter que l'étude des isotopes stables dans les gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka a mis en évidence que les fluides minéralisateurs résultent d'un mélange de fluides magmatiques avec des eaux météoriques, et que le soufre des minéralisations a

une origine magmatique. L'oxydation progressive des fluides, déduite de l'analyse paragénétique, a été confirmée par la diminution au cours du temps de $\delta^{34}S$ des sulfures, en parallèle avec la précipitation de sulfates dans l'épithermal d'Elshitsa et dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah associé.

II. Isotopes radiogéniques

II. 1. Les isotopes du strontium

L'étude isotopique du strontium a été appliquée pour déterminer l'origine des fluides tardifs qui ont déposé les paragenèses polymétallique et à anhydrite dans les gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka et pour tracer le chemin des fluides minéralisateurs.

Les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtenus sur dix-huit échantillons de minéraux porteurs de strontium des gisements étudiés: calcite, barytine et anhydrite hydrothermales, sont présentés dans le Tableau 14 et sont illustrés sur la Figure 136. Les minéraux hydrothermaux ont des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ compris dans l'intervalle 0,7058 à 0,7072 qui correspond à un champ intermédiaire entre les valeurs de $^{87}Sr/^{86}Sr$ des roches magmatiques néocrétacées de la partie sud du district de Panagyurishte et celles du socle, constitué de granites paléozoïques et de gneiss (Fig. 136).

n°	Echantillon	Minéral	Sr (ppm)*	$^{87}Sr/^{86}Sr$**
1	E - 46 / 98	Calcite	642	0,70612
2	E - 39 / 99	Calcite	622	0,70617
3	E - 50 / 97	Barytine	1076	0,70669
4	E - MPI 404	Barytine	1689	0,70687
5	R - 506	Barytine	1252	0,70657
6	VV - 39 / 99	Barytine	1582	0,70581
7	E - 32 / 1967	Anhydrite	1131	0,70658
8	E - 49 / 97	Anhydrite	1063	0,70651
9	E - V 1	Anhydrite	1078	0,70655
10	E - 13 / 98	Anhydrite	1456	0,70720
11	E - 17 / 98	Anhydrite	945	0,70705
12	E - 22 / 98	Anhydrite	1002	0,70631
13	E - 4 / 89	Anhydrite	1207	0,70709
14	E - 79 / 99	Anhydrite	1300	0,70709
15	E - 40 / 98	Gypse	593	0,70694
16	R - 561	Anhydrite	1273	0,70684
17	R - 570 / 67	Anhydrite	1640	0,70730
18	R - 29 / 98	Anhydrite	1298	0,70624

* $2\sigma = 5\%$; ** $2\sigma = 1x10^{-5}$

Tableau 14 : Concentration et rapport isotopique du strontium dans l'anhydrite, la barytine et la calcite hydrothermale des gisements de Vlaikov Vrah, d'Elshitsa et de Radka.

La calcite des veines polymétalliques d'Elshitsa a une composition comprise entre 0,70612 et 0,70617. Un échantillon de barytine de Vlaikov Vrah possède le même rapport isotopique que la granodiorite encaissante (Fig. 136). Les barytines de Radka et d'Elshitsa ont des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ un peu plus élevés, compris entre 0,70657 et 0,70687. La composition isotopique en Sr de l'anhydrite des deux gisements épithermaux s'étale de 0,70624 à 0,70730.

De point de vue génétique, les volcanites de composition dacitique à rhyodacitique qui sont les principales roches encaissant les minéralisations épithermales dans le sud du district, sont la source de Sr la plus probable pour les gisements. Cette hypothèse est basée sur deux résultats indépendants :

(1) Un lessivage intense de Sr des dacites lors de leur altération hydrothermale en faciès à quartz-séricite, a été démontré par l'étude géochimique des altérations (cf. Fig. 44a, paragraphe I.4.2 du Chapitre V) ;

(2) De toutes les roches magmatiques néocrétacées de la parties sud du district de Panagyurishte, les dacites ont la composition isotopique en Sr la plus proche de celle des minéralisations (Fig. 136).

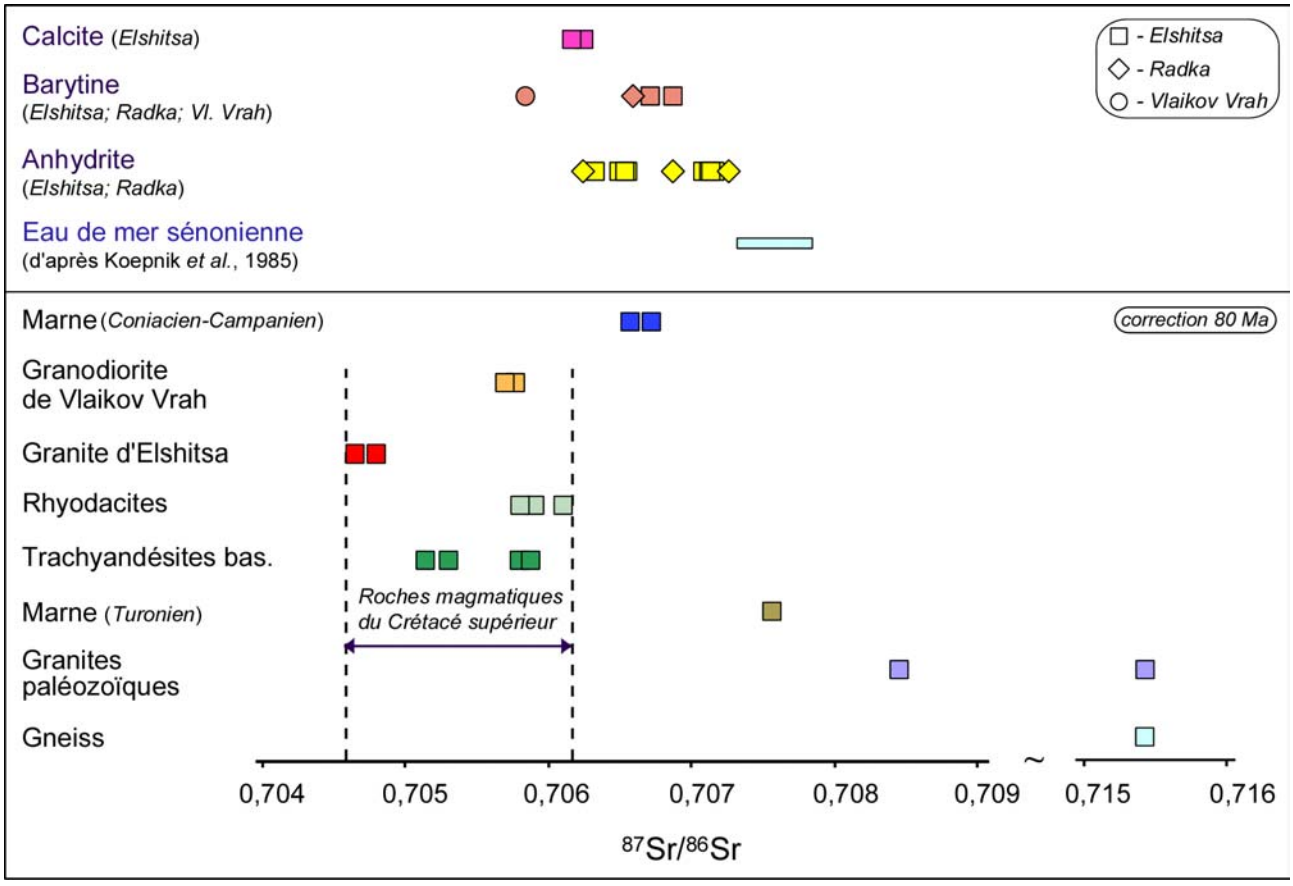


Figure 136 : Composition isotopique du strontium des minéraux hydrothermaux (calcite, barytine et anhydrite) des gisements de Vlaikov Vrah, d'Elshitsa et de Radka, comparée à celle des roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires de la partie sud du district de Panagyurishte.

Néanmoins, la composition isotopique plus radiogénique des sulfates hydrothermaux par rapport à celle des dacites encaissantes (Fig. 136), indique la présence d'une source supplémentaire de Sr. Cette hypothèse est confirmée aussi par la corrélation négative observée entre le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ et la teneur en Sr de l'anhydrite des gisements d'Elshitsa et de Radka (Fig. 137). Ce genre de tendance est classiquement interprété comme traduisant des processus de mélange (Valenza *et al*., 2000). Dans le cas étudié, les deux pôles de fluides qui se mélangent sont probablement : (A) des fluides radiogéniques, enrichis en Sr, caractérisant une circulation intense à travers les roches du socle métamorphique, et (B) des fluides plus pauvres en Sr et moins radiogéniques qui correspondraient aux fluides ayant circulé à travers les roches magmatiques néocrétacées. La composition isotopique et les concentrations en Sr et en Rb des différentes lithologies de la partie sud du district sont en faveur d'une telle hypothèse. L'eau de mer sénonienne, apparemment, ne représente pas un pôle probable dans le modèle de mélange proposé (Fig. 137), à cause de sa concentration en Sr très faible (7,6 ppm ; Von Damm *et al*., 1985), et en dépit de sa composition isotopique en Sr plus radiogénique que celle des sulfates hydrothermaux analysés ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,7073-0,7078 ; Koepnick *et al*., 1985 ; Fig. 136).

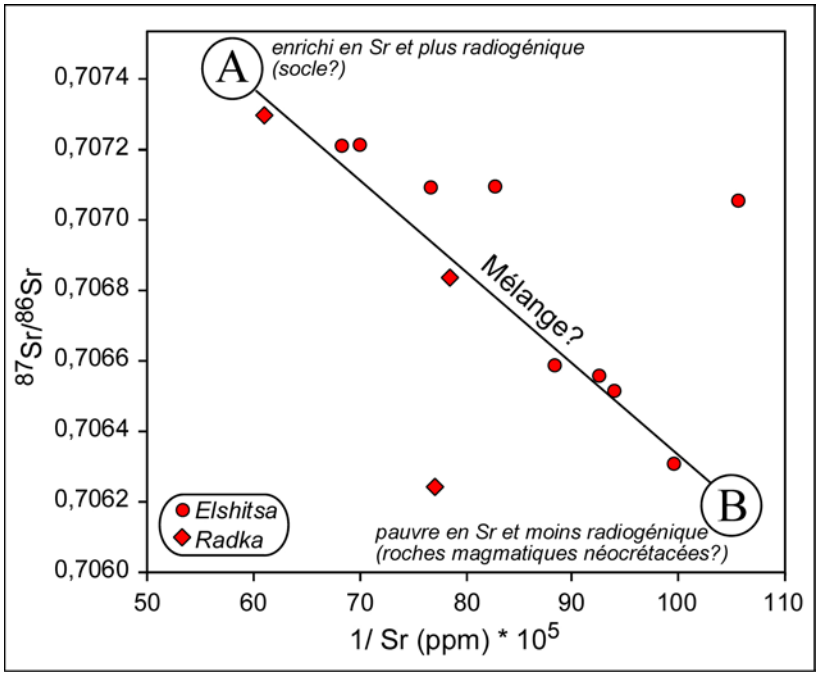
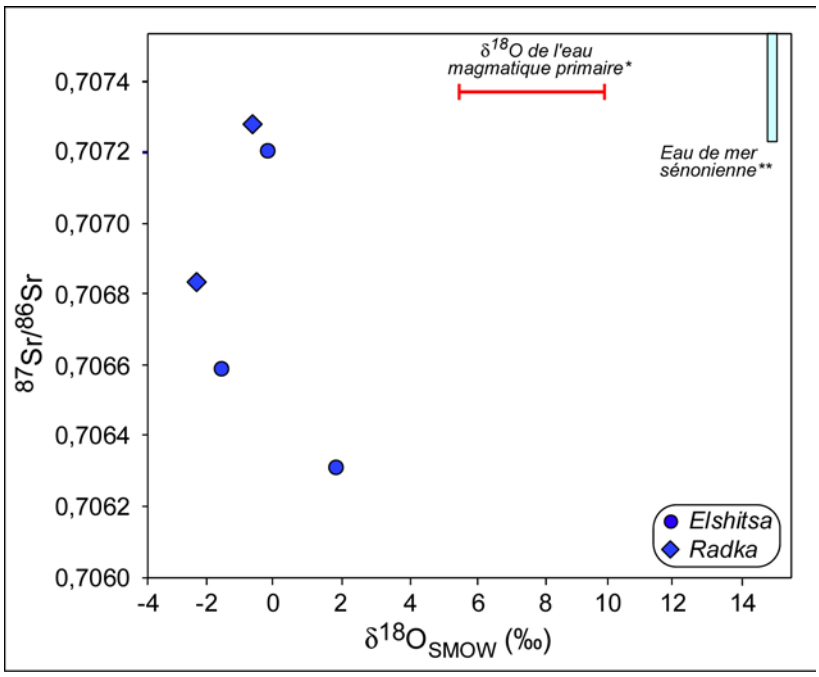


Figure 137 : Diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ *vs.* [1/Sr (ppm)*10^5] pour l'anhydrite des gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka. La corrélation négative est interprétée en terme de mélange entre deux type de fluides : un fluide radiogénique et enrichi en Sr (A) et un fluide pauvre en Sr et moins radiogénique (B). La taille des symboles utilisés tient compte de l'erreur analytique.

Le fait que l'eau de mer sénonienne n'intervient pas dans les processus de minéralisation est confirmée aussi par la Figure 138 où sont présentées les compositions isotopiques en strontium et

en oxygène des fluides hydrothermaux qui ont déposé l'anhydrite tardive à Elshitsa et à Radka. La distribution des points sur la figure montre :

1) le manque de liaison génétique entre l'eau de mer sénonienne et les fluides hydrothermaux ;
2) la signature météorique (ou de mélange avec des eaux météoriques) des fluides tardifs à Radka et à Elshitsa, discutée dans le paragraphe précédent ;
3) le manque de mélange de deux fluides d'origine différente (valeurs de $\delta^{18}O$ comprises dans l'intervalle restreint de –1,7 à +2 ‰). Cela indique que les deux types de fluides définis sur la Figure 137 ont probablement la même origine, mais reflètent la différente signature géochimique de l'environnement lithologique qu'ils ont traversé avant de déposer l'anhydrite.



* d'après Taylor (1974) ; ** d'après Claypool *et al.* (1980) et Koepnick *et al.* (1985).

Figure 138 : Composition isotopique en strontium et en oxygène du fluide hydrothermal qui a déposé l'anhydrite à Elshitsa et à Radka, comparée à celle de l'eau magmatique et à l'eau de mer sénonienne. La composition en oxygène est calculée à l'aide de l'équation de Lloyd (1968) pour l'équilibre Anh-H_2O pour une température de 300 °C à Elshitsa et de 230 °C à Radka (températures déduites par thermométrie isotopique, cette étude et de mesure de Th_{max} d'après Strashimirov et Kovachev, 1992, respectivement).

En conclusion, on peut noter que l'étude des isotopes du strontium dans les gisements d'Elshitsa et de Radka a mis en évidence une circulation intense de fluides à travers le socle métamorphique et les volcanites néocrétacées pendant les derniers stades de minéralisation. Ce résultat est cohérent avec la participation de plus en plus importante de fluides météoriques vers la fin de l'activité hydrothermal du système porphyrique/épithermal de Vlaikov Vrah – Elshitsa, démontrée par l'étude des inclusions fluides et des isotopes stables.

Les résultats obtenus sur les isotopes du strontium, joints aux résultats de l'étude isotopique du soufre et de l'oxygène, conduisent à rejeter la possibilité de participation de l'eau de mer aux processus de minéralisation dans les gisements de Radka et d'Elshitsa. Cette conclusion est un argument géochimique important, confirmé aussi par divers critères géologiques et structuraux, que les gisements étudiés sont épigénétiques. Ils infirment l'hypothèse lancée par Bogdanov (1980, 1984) que les gisements appartiennent à la famille des « amas sulfurés » pour lesquels l'eau de mer joue un rôle primordial dans le processus minéralisateur (Herzig et Hannington, 1995 ; Ohmoto, 1996).

II. 2. Les isotopes du plomb

L'étude des isotopes du plomb dans les gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah a été appliquée pour essayer de discriminer une source probable des métaux pour la formation des minéralisations économiques parmi les roches magmatiques et/ou métamorphiques de la partie sud du district de Panagyurishte.

Onze échantillons de sulfures provenant des trois gisements ont été analysés. Les résultats des analyses isotopiques du plomb sont présentés dans le Tableau 15 et sont illustrés sur la Figure 139. Les échantillons analysés ont des valeurs très similaires : $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 18,49-18,76 ; $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,61-15,64 ; $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 38,53-39,80.

n°	Gisement	Echantillon n°	Minéral	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$
1	Elshitsa	E-500	Bornite	18,513	15,622	38,551
2	Elshitsa	E-1/94	Sphalérite+Galène	18,525	15,635	38,590
3	Elshitsa	E-6/99	Galène	18,494	15,610	38,514
4	Radka	R-10/97	Pyrite	18,491	15,616	38,533
5	Radka	R-79/97	Chalcopyrite	18,490	15,621	38,567
6	Radka	R-25/99	Chalcopyrite	18,590	15,616	38,600
7	Radka	R-614	Enargite	18,488	15,619	38,537
8	Radka	R-201/93	Sphalérite+Galène	18,497	15,627	38,573
9	Radka	R-64/97	Pyrite	18,518	15,647	38,630
10	Vlaikov Vrah	VV-46/99	Molybdénite	18,761	15,636	39,800
11	Vlaikov Vrah	VV-24/99	Pyrite	18,531	15,637	38,621

Tableau 15 : Rapports isotopiques $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$ des sulfures provenant des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah. Les incertitudes analytiques (2σ) sont de l'ordre de 0,07 % pour $^{206}Pb/^{204}Pb$, 0,10 % pour $^{207}Pb/^{204}Pb$ et 0,14 % pour $^{208}Pb/^{204}Pb$.

Sur les diagrammes uranogénique ($^{207}Pb/^{204}Pb$ *vs.* $^{206}Pb/^{204}Pb$) et thorogénique ($^{208}Pb/^{204}Pb$ *vs.* $^{206}Pb/^{204}Pb$), les points analytiques forment une série homogène, dont l'étalement dépasse à peine l'intervalle de l'incertitude analytique 2σ (Fig. 139). Nos résultats sont tout à fait compatibles avec les données publiées d'Amov *et al.* (1974) et de Moritz *et al.* (2001) sur les gisements de Radka et d'Elshitsa. L'enrichissement en isotopes radiogéniques observé dans un échantillon de

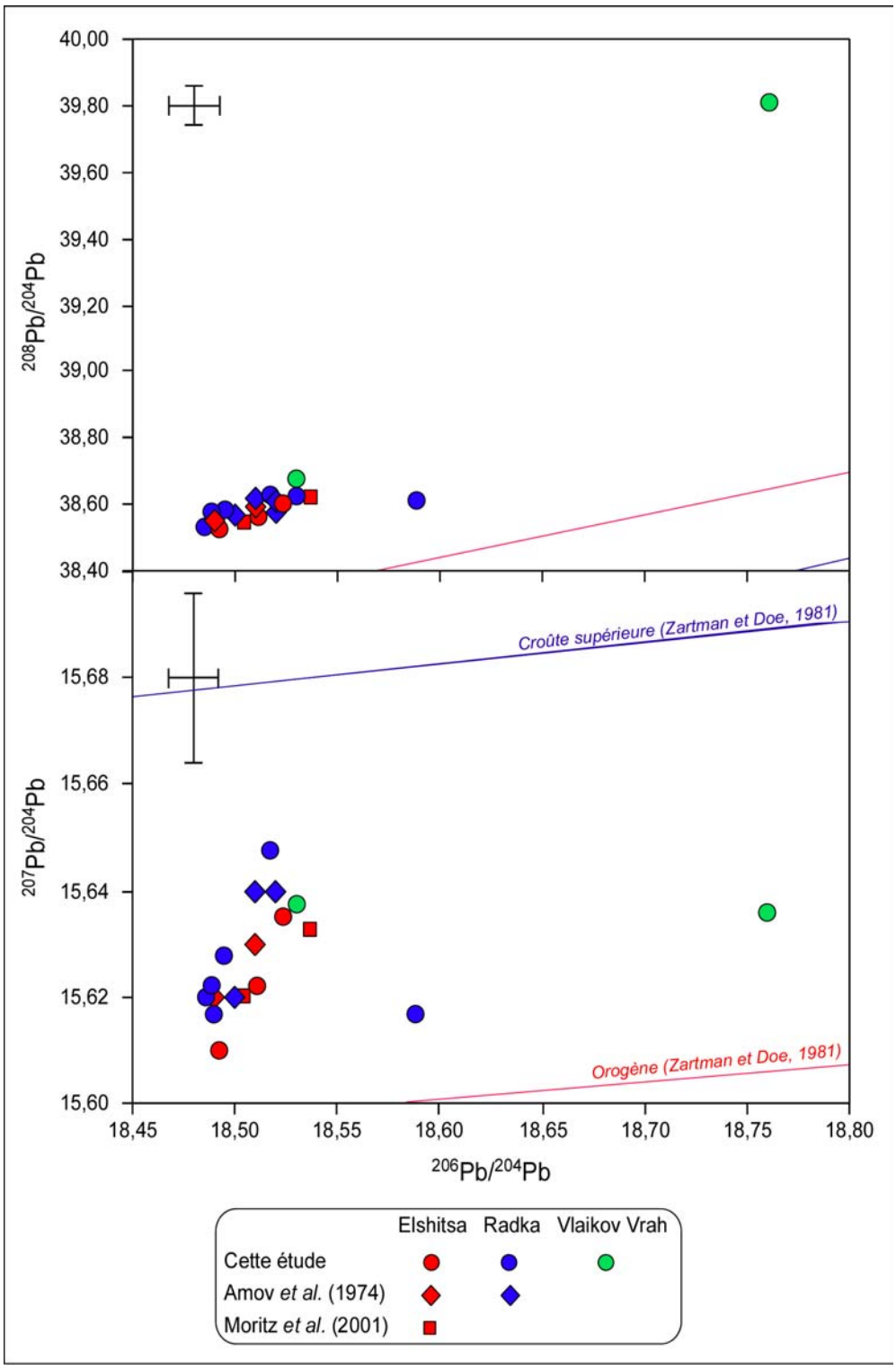


Figure 139 : Compositions isotopiques du plomb des sulfures provenant des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah, comparées aux données publiées par Amov *et al*. (1974) et par Moritz *et al*. (2001).

molybdénite du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah est probablement dû à la présence de rutile (+/- titanite) avec des teneurs élevées en U et Th en microinclusions dans la molybdénite. L'association entre les deux minéraux est courante dans les veines du stade précoce à quartz-molybdénite. A l'échelle d'un même gisement épithermal, l'absence d'hétérogénéité isotopique des minéraux des différents stades de minéralisation (les stades à pyrite massive, à chalcopyrite,

polymétallique et filonien à quartz-pyrite à Radka, par exemple) indique que tous ces stades successifs font partie du même système hydrothermal et n'appartiennent pas à deux événements métallogéniques superposés (amas sulfuré puis système épithermal, cf. Bogdanov, 1987). L'identité des signatures isotopiques du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et de l'épithermal d'Elshitsa est en faveur de l'hypothèse d'un lien génétique entre ces deux systèmes minéralisés et en faveur d'une source commune des métaux.

Dans la Figure 140, où les composition isotopiques des roches magmatiques et métamorphiques de la partie sud du district de Panagyurishte sont projetées sur les diagrammes uranogénique et thorogénique, les sulfure hydrothermaux se superposent au pôle le moins radiogénique des roches encaissantes. Ceci indique que le granite d'Elshitsa et la granodiorite porphyrique de Vlaikov Vrah sont les sources les plus probables de métaux pour la formation des gisements. Il est possible qu'une partie des métaux soit aussi introduite dans le système par lessivage intense des roches encaissant les minéralisations, comme cela a été démontré dans d'autres districts à porphyres cuprifères (Frei, 1995).

Une autre possibilité aussi envisageable pour expliquer les compositions moins radiogéniques en Pb des sulfures hydrothermaux par rapport aux roches magmatiques néocrétacées, est une circulation intense de fluides à travers les roches du socle métamorphique. D'après les données d'Amov *et al.* (1982), le socle est caractérisé par des rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 18,023-18,365, $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,590-15,698 et $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 38,097-38,482. Nos résultats, obtenus sur deux échantillons de roches métamorphiques, sont difficiles à interpréter à cause de la composition chimique très particulière des échantillons analysés (cf. paragraphe I.3. du Chapitre IV pour discussion). L'interprétation d'une introduction dans le système hydrothermal de plomb du socle est en accord avec les données isotopiques du Sr, indiquant aussi un échange isotopique fluides/socle très important. D'autre part, les fortes valeurs des rapports $^{207}Pb/^{204}Pb$, comparées à celles des rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$, situées entre les courbes orogène et croûte supérieure de Zartman et Doe (1981) sur la Figure 139, sont révélatrices d'un plomb d'origine essentiellement crustale. Cette hypothèse trouve une confirmation dans l'âge modèle de 160-180 Ma, calculé par Amov *et al.* (1974) pour les gisements du district de Panagyurishte, un âge qui dépasse à plus de 80 Ma l'âge du magmatisme néocrétacé (cette étude ; Peycheva *et al.*, 2001 ; Von Quadt *et al.*, 2001). Le décalage entre l'âge néocrétacé des minéralisations et l'âge modèle du plomb implique la remobilisation de plomb ancien provenant de la croûte supérieure.

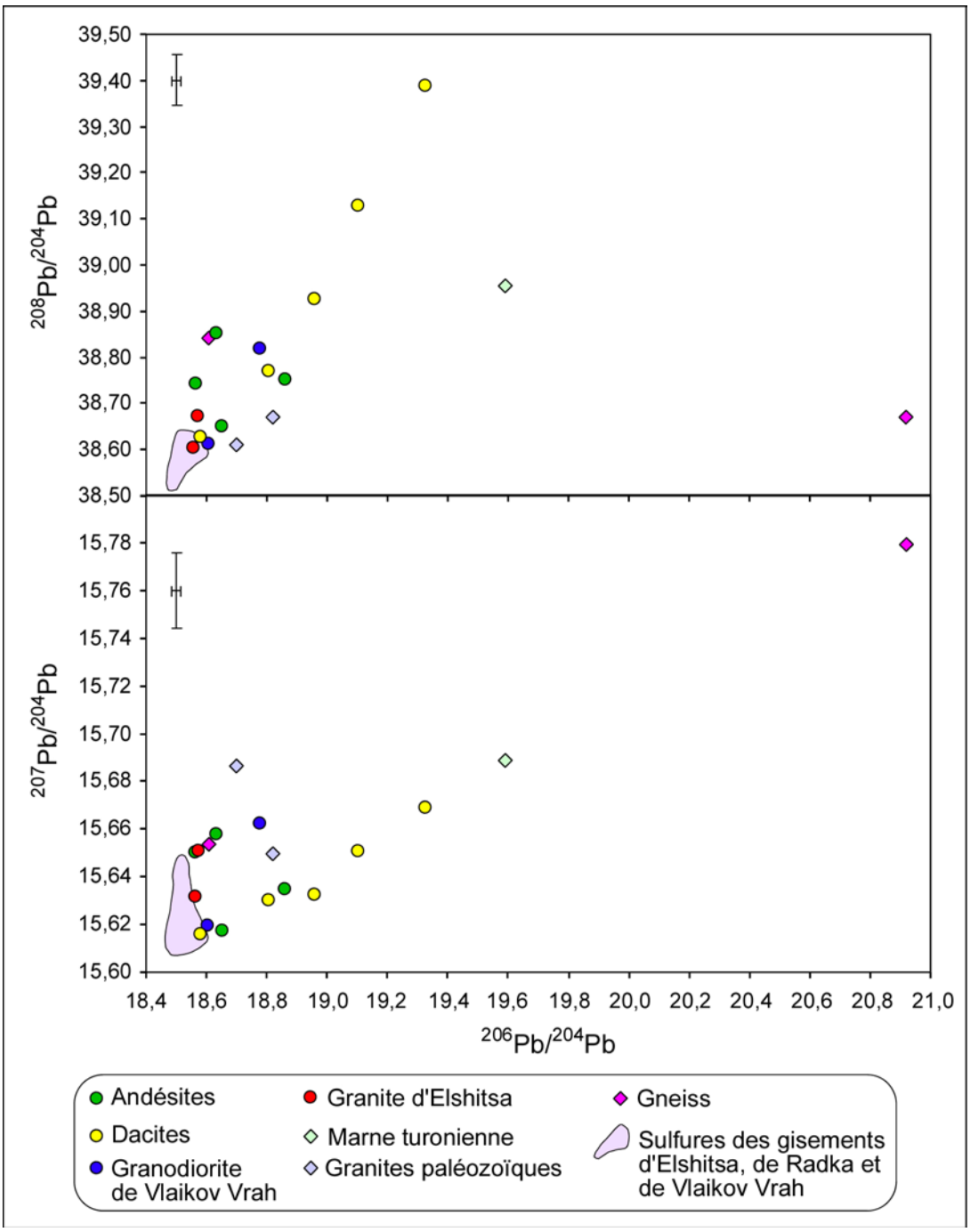


Figure 140 : Composition isotopique en plomb des sulfures provenant des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah, comparée aux données sur les roches magmatiques et métamorphiques de la partie sud du district de Panagyurishte.

Si on compare les compositions isotopiques du plomb des gisements de la partie sud du district de Panagyurishte à celles publiées pour l'épithermal acide de Chelopech et les porphyres cuprifères d'Assarel, de Medet et d'Elatsite, situés dans sa partie nord (Fig. 14 ; Amov *et al*., 1974 ; Moritz *et al*., 2001), on observe une tendance à l'enrichissement en isotopes radiogéniques du sud vers le nord, très bien marquée (Fig. 141). L'épithermal acide de Krassen, situé dans la partie centrale du district (Fig. 14), possède la même signature isotopique que celle des épithermaux de Radka et d'Elshitsa (Fig. 141). Cette évolution spatiale des compositions isotopiques du plomb peut

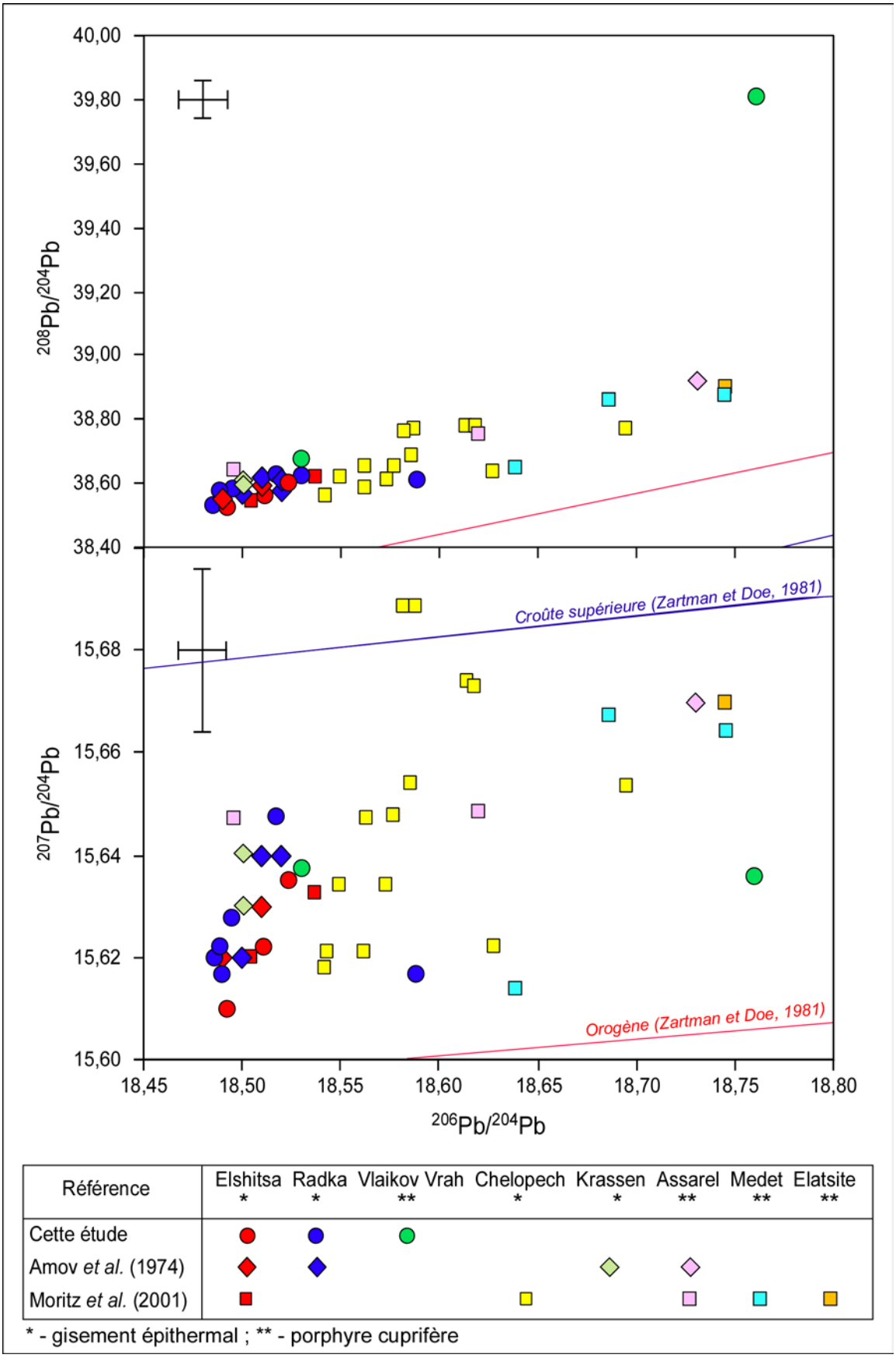


Figure 141 : Compositions isotopiques du plomb des sulfures des gisements de la partie sud du district de Panagyurishte, comparées aux données publiées pour les gisements épithermaux et les porphyres cuprifères de la partie nord (Amov *et al*., 1974 ; Moritz *et al*., 2001).

être interprétée de deux manières différentes : 1) soit comme étant due à une variation de la signature isotopique du magmatisme néocrétacé entre les parties nord et sud, traduisant une origine différente des magmas et/ou un contexte géologique différent, 2) soit une source de plomb de signature « plus crustale » dans la partie nord. La deuxième hypothèse est envisagée sur la base des datations U-Pb des minéralisations porphyriques dans la partie nord qui indiquent une mise en place de la minéralisation à Elatsite entre 92,1 ± 1,4 Ma et 91,84 ± 0,31Ma (Von Quadt *et al*., 2001), tandis que dans la parte sud on a déterminé par datation Re-Os sur molybdénite un âge de 82,l ± 0,6 Ma pour la formation du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah. Cette différence d'environ 10 Ma des âges de mise en place des minéralisations entre les parties sud et nord du district de Panagyurishte peut être interprétée comme traduisant la migration du front de l'arc volcanique du nord vers le sud. Une telle évolution spatiale et temporelle du magmatisme dans le district de Panagyurishte, avec une signature plus prononcée en plomb crustal dans la partie nord, plus précoce dans l'évolution de l'arc volcanique et une signature faiblement mantellique dans la partie sud plus jeune, est conforme à une maturité croissante de l'arc volcanique. Une évolution semblable des isotopes du plomb dans les gisements de type Kuroko au Japon, en fonction du déplacement spatial et temporel du front de subduction de l'arc magmatique, a été décrite par Sato (1975). Pour confirmer une telle hypothèse, de nouvelles données isotopiques (Pb et Sr) sur le magmatisme néocrétacé dans la partie nord du district sont nécessaires.

En conclusion, il faut noter que l'étude des isotopes du plomb nous a permis de définir les deux types de gisements cuprifères dans la partie sud du district de Panagyurishte – les gisements épithermaux et les porphyres cuprifères – comme faisant partie d'un même événement métallogénique et ayant une source commune des métaux. D'autre part, les différents stades de minéralisation définis dans les gisements épithermaux possèdent une même signature isotopique, ce qui indique qu'ils ont été formés à partir du même système hydrothermal, sans superposition de phases d'origine différente (amas sulfuré/épithermal, par exemple : Bogdanov, 1980, 1984, 1987). La comparaison des isotopes du plomb des minéralisations avec celles des roches magmatiques et métamorphiques de la partie sud du district a fait apparaître que le granite d'Elshitsa et la granodiorite de Vlaikov Vrah sont les réservoirs magmatiques les plus probables des métaux concentrés dans ces gisements. L'hypothèse d'une assimilation d'un plomb ancien des gneiss liée à une circulation intense de fluides à travers le socle métamorphique ne peut cependant être exclue.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Dans le cadre des problématiques scientifiques du programme GEODE, nous avons entrepris cette étude afin d'apporter de nouveaux éléments sur la caractérisation minéralogique et géochimique des gisements cuprifères à métaux précieux d'Elshitsa et de Radka de la partie sud du district de Panagyurishte (zone de Sredna Gora, Bulgarie), pour pouvoir mieux comprendre leur origine dans le contexte du magmatisme néocrétacé lié à l'évolution de l'arc magmatique de Srednogorié. Ces gisements, jusqu'à récemment, étaient interprétés essentiellement comme des amas sulfurés (Bogdanov, 1980, 1984, 1987), et l'hypothèse d'une éventuelle liaison génétique avec les systèmes minéralisés de type porphyre cuprifère, pourtant spatialement associés, était exclue. L'association spatiale entre porphyres et gisements « massifs » est typique aussi du district de Bor-Majdanpek en Yougoslavie, situé dans la prolongation ouest de la zone de Sredna Gora (Jankovic, 1980). Sur la base de cette association, Sillitoe (1980) a défini la zone de Sredna Gora et sa prolongation vers le nord-ouest comme une ceinture porphyrique cuprifère (« Carpathian-Balkan porphyry copper belt »), analogue avec la ceinture cuprifère des Cordillères nord- et sud-américaines. Dimitrov (1960) fut le premier à proposer une liaison génétique entre les gisements massifs de remplacement, qu'il a défini comme « des minéralisations épi- à mésothermales », et les minéralisations porphyriques dans le district de Panagyurishte. Il a supposé que les dykes rhyodacitiques dont la mise en place est génétiquement liée à la formation des gisements « massifs » représentaient un faciès plus superficiel des stocks porphyriques de granodiorites à quartz-monzodiorites encaissant les minéralisations porphyriques.

Pour résoudre le problème de l'origine des gisements d'Elshitsa et de Radka, nous nous sommes appuyés sur des observations de terrain et sur une étude minéralogique, isotopique et des inclusions fluides dans les deux gisements et dans le porphyre de Vlaikov Vrah spatialement associé au gisement d'Elshitsa.

Les observations de terrain et les textures du minerai dans les gisements d'Elshitsa et de Radka indiquent clairement le caractère épigénétique de la minéralisation. La position discordante des corps minéralisés ainsi que la zonation des altérations hydrothermales sont contrôlées par des failles. L'observation des structures de type « breccia pipe » avec des clastes de pyrite massive, sous forme de filon recoupant les dacites massives, ainsi que des structures identiques à l'échelle microscopique recoupant les corps minéralisés, témoigne d'une activité phréatomagmatique intra-minéralisation. Ces textures sont typiques des parties supérieures des systèmes porphyriques

(Sillitoe, 1985) et/ou des gisements épithermaux acides étroitement liés à des systèmes magmatiques (Hedenquist *et al*., 1998 ; Hedenquist et Arribas, 1999) et indiquent le rôle important des vapeurs magmatiques dans les fluides minéralisateurs (Norton et Cathles, 1973). L'ensemble des données de terrain nous permet de caractériser les gisements étudiés comme des minéralisations épigénétiques de remplacement.

Sur la base de la composition minéralogique des minerais et des paragenèses d'altération hydrothermale, de leur signature géochimique et des caractéristiques isotopiques des fluides associés, les gisements étudiés peuvent être classés dans le groupe des gisements épithermaux. Les processus de minéralisation dans les gisements d'Elshitsa et de Radka ont plusieurs traits communs qui sont, pour l'essentiel les suivants :

- Acidité relativement élevée des fluides minéralisateurs (en général pH = 4-5) résultant en une altération dans un faciès à quartz-séricite, avec des transitions vers un faciès argillique avancé à Elshitsa ;
- Caractère arsénifère du stade précoce à pyrite massive, dont les textures impliquent une formation à partir de fluides sursaturés. Dans les parties les plus superficielles du gisement d'Elshitsa on a identifié une paragenèse à pyrite – énargite – covellite ± tennantite tellurifère, typique des gisements épithermaux acides ;
- Signature géochimique de la paragenèse à chalcopyrite (la minéralisation économique dans les deux gisements) spécifique : Cu ± Bi, Te, Se, As, Sn, Pb, caractéristique des épithermaux acides (Hayba *et al*., 1985) liés à un système porphyrique. Des espèces minérales rares à l'échelle mondiale tels que la buckhornite et la miharaite ont été décrites pour la première fois en Bulgarie ;
- Dépôt d'une paragenèse polymétallique à Zn-Pb-Cu succédant au stade à Cu ;
- Fluctuation de la fugacité en soufre au cours du temps avec une tendance générale à la diminution progressive et à l'oxydation plus prononcée du système vers les stades tardifs. Les faibles teneurs en FeS dans la sphalérite des différents stades, ainsi que la présence de Fe^{3+} et Cu^{2+} dans certaines phases minérales sont indicatives du caractères oxydé des fluides ;
- Précipitation de l'or pendant tous les stades de minéralisation, avec un maximum de dépôt pendant le stade polymétallique des deux gisements épithermaux et lors du stade à bornite de Radka, lié à l'oxydation du système (Hannington et Scott, 1989). L'argent natif se forme essentiellement pendant un stade tardif de remobilisation, souvent associé à la bornite qui est originellement enrichie en cet élément (jusqu'à ~ 1,5 % pds Ag) ;
- Apport de fluides magmatiques au processus de minéralisation à Elshitsa et à Radka, mieux exprimé dans le gisement de Radka et suggéré par l'étude des inclusions fluides. Une

participation de fluides météoriques de plus en plus importante au cours du temps à été mise en évidence dans les gisements d'Elshitsa et de Vlaikov Vrah. A Radka, l'étude par microthermométrie IR des inclusions fluides dans la pyrite cobaltifère a révélé une « recharge » thermique tardive (Th jusqu'à 360 °C) du système.

Suivant les critères géochimiques et minéralogiques retenus pour la classification des gisements épithermaux (Heald *et al*., 1985 ; Einaudi, 1994 ; Marcoux, 1995 ; White et Hedenquist, 1995 ; Hedenquist et Arribas, 1999 ; Hedenquist *et al*., 2000 ; Hedenquist *et al*., 2001), l'ensemble des particularités de la minéralisation de Radka et d'Elshitsa nous permet de classer ces gisements dans la catégorie des épithermaux intermédiaires à acides. Le dépôt précoce de sulfures de fer (pyrite arsénifère), suivi d'un stade à cuivre et postérieurement d'un stade polymétallique correspond au schéma de développement d'un système de type épithermal acide qui évolue dans le temps vers un épithermal intermédiaire, parallèlement à la légère neutralisation et l'oxydation des fluides (Corbett et Leach, 1998).

La similarité des assemblages minéraux dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et l'épithermal d'Elshitsa spatialement associé suggère une origine commune des processus minéralisateurs.

Pour répondre au problème de la source des fluides, du soufre et des métaux pour la formation des gisements, nous avons eu recours à l'étude des isotopes stables et radiogéniques :

- Les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène ont révélé des processus de mélange entre fluides magmatiques et fluides d'origine météorique dans les deux gisements de Vlaikov Vrah et Elshitsa.
- La composition isotopique du soufre des sulfures des stades précoces, proche de zéro, indique une forte composante magmatique. L'oxydation progressive du système est bien illustrée par la diminution dans le temps du $\delta^{34}S$ des sulfures à Elshitsa et à Vlaikov Vrah, en parallèle avec la précipitation de sulfates pendant les stades tardifs.
- L'étude isotopique du strontium a démontré que l'eau de mer sénonienne n'a pas participé aux processus de minéralisation dans les gisements de Radka et d'Elshitsa, ce qui est conforme à leur origine épithermale et non de type amas sulfuré. D'autre part, les isotopes du Sr et du Pb ont mis en évidence une circulation intense des fluides hydrothermaux à travers le socle métamorphique.
- L'étude isotopique du plomb nous a permis de définir que les deux types de gisements cuprifères dans la partie sud du district de Panagyurishte – les gisements épithermaux et les porphyres cuprifères – font partie d'un même événement métallogénique et ont pour source commune des métaux les roches plutoniques néocrétacées. Les différents stades de

minéralisation définis dans les gisements épithermaux possèdent la même signature isotopique, ce qui indique qu'ils ont été formés à partir du même système hydrothermal, sans avoir une superposition de systèmes d'origines différentes. La comparaison des isotopes du plomb des minéralisations avec celles des roches magmatiques et métamorphiques de la partie sud du district a fait apparaître le granite d'Elshitsa et la granodiorite de Vlaikov Vrah comme les réservoirs magmatiques les plus probables de métaux pour la formation des gisements, tout en gardant l'hypothèse d'une assimilation partielle de plomb ancien du socle métamorphique.

La datation Re-Os sur la molybdénite de Vlaikov Vrah a permis de donner le premier âge précis (82,1 ± 0,6 Ma) d'une minéralisation de type porphyre cuprifère de la partie sud du district de Panagyurishte. Comparé aux âges U-Pb sur zircon de ~ 92 Ma des porphyres cuprifères de la partie nord du district (Von Quadt *et al*., 2001), notre résultat implique une différence d'environ 10 Ma entre l'âge de mise en place des minéralisations entre les parties sud et nord du district. L'hypothèse d'une migration du nord vers le sud du front de l'arc magmatique et de l'hydrothermalisme associé a été proposée. Cette hypothèse est basée également sur les résultats des isotopes du plomb des minéralisations, qui indiquent une source de Pb purement crustale pour les minéralisations de la partie nord du district, et une source mixte, crustale et mantellique, pour les minéralisations de la partie sud.

L'étude minéralogique et géochimique réalisée dans les gisements d'Elshitsa et de Radka offre des perspectives multiples. La datation de haute précision des processus de formation des gisements épithermaux de la partie sud du district de Panagyurishte (projet en cours avec A. Von Quadt, ETH-Zurich) pourrait fournir des arguments géochronologiques en faveur (ou à l'encontre) de l'hypothèse de la liaison génétique entre les systèmes épithermaux et porphyriques. La datation parallèle des différentes roches encaissant les minéralisations – volcaniques, subvolcaniques et intrusives – permettrait de reconstituer la succession des événements magmatiques et hydrothermaux, et d'élaborer un model génétique de la mise en place des systèmes minéralisés, ainsi que de leur évolution dans le temps. Les gisements étudiés fournissent un matériel de choix pour poursuivre par l'étude des isotopes stables la caractérisation isotopique des pôles de fluides hydrothermaux qui ont percolé dans le district. A l'échelle du district, il reste à mieux caractériser la géochimie du magmatisme néocrétacé (par étude isotopique, des éléments-traces et des terres rares), pour mieux comprendre et reconstituer l'évolution des systèmes magmatiques qui sont à l'origine des gisements cuprifères. Enfin, par des études géochimiques, géophysiques et structurales, il reste à généraliser l'évolution physique et géochimique de ce segment de l'arc magmatique néocrétacé de Srednogorié, et à étudier en qualité et en quantité les transferts de matières et de fluides associés.

Bibliographie

Bibliographie

A

Agrinier, P. (1991) The natural calibration of $^{18}O/^{16}O$ geothermometers : application to the quartz-rutile mineral pair. *Chem. Geology*, 91, 49-64.

Aiello, E., Bartolini, C., Boccaletti, M., Gočev, P., Karagjuleva, J., Kostadinov, V. & Manetti, P. (1977) Sedimentary features of the Srednogorie zone (Bulgaria) : an Upper Cretaceous intra-arc basin. *Sedimentary Geology*, 19, 39-68.

Amov, B.G., Arnaudov, V.S., Baldjieva, T.T. & Pavlova, M.A. (1976) Isotopic composition of lead and age of the granitoids from the Sredna Gora mountains and the Western Balkan range. *Comptes rendus de l'Acad. bulg. Sci.*, 29 (7), 1027-1030.

Amov, B.G., Arnaudov, V.S. & Pavlova, M.A. (1982) Lead isotope data and age of granitoids and metamorphic rocks from Sredna Gora and Pirin. *Comptes rendus de l'Acad. bulg. Sci.*, 35 (11), 1535-1537.

Amov, B.G., Bogdanov, B. & Baldjieva, C. (1974) Lead isotope composition and some features concerning the genesis and the age of the ore deposits in south Bulgaria. (in Russian), In: *Problems of Ore Deposition*, Proceedings of the 4th IAGOD Symposium, Varna, Bulgaria, vol. 2: 13-25.

Andrew, C.J. (1999) The geology and genesis of the Chelopech Cu-Au deposit, Bulgaria : Europe's largest gold resource. *In* : Harney, S. (ed.) *Europe's Major Gold Deposits*, Abstracts volume and Programme, Newcastle, Northern Ireland, Irish Association for Economic Geology, 68-72.

Angelkov, K. (1975) Isotopic composition of sulfur in Radka, Chelopech, Medet and Vlaikov Vrah deposits. (in Bulgarian), *Rudodobiv*, 8, 4-7.

Angelkov, K. & Staykov, M. (1980) Volcanic caldera and prospects for new ore bodies in the Radka deposit. (in Bulgarian), *Rudodobiv*, vol. 8, 15-17.

Arribas, A. (1995) Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. *In* : Thompson, J.F.H. (ed.) *Magmas, fluids and ore deposits*. Mineral. Ass. of Canada, Short Course Series, 23, 419-454.

Arribas, A., Cunningham, C.G., Rytuba, J.J., Rye, R.O., Kelly, W.C., Podwysocki, M.H., McKee, E.H. & Tosdal, R.M. (1995) Geology, geochronology, fluid inclusions, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Econ. Geology*, 90, 795-822.

B

Bachinski, D.J. (1969) Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. *Econ. Geology*, 64, 56-65.

Bailly, L. (1998) Etude par microscopie infrarouge des inclusions fluides piégées dans les minéraux opaques. *Rapport BRGM R 40209*, 13 p.

Barnes, H.L. (1979) Solubility of ore minerals. *In* : Barnes, H.L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons, New York, 404-460.

Barton, P.B. (1991) Ore textures : problems and opportunities. *Miner. Magazine*, 55, 303-315.

Barton, P.B. & Bethke, P.M. (1987) Chalcopyrite disease in sphalerite : Pathologie and epidemiology. *Amer. Mineralogist*, 72, 451-467.

Barton, P.B. & Skinner, B.J. (1979) Sulfide mineral stabilities. *In* : Barnes, H.L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons, New York, 278-403.

Bayraktarov, I., Antova, N., Nikolov, G., Rankova, T. & Chemberski, H. (1996) Geodynamic environments during the Late Cretaceous in Bulgaria and their metallogeny. *In* : Popov P. (ed.) *Plate tectonic aspects of the Alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region*, UNESCO- IGCP project 356, Proceedings of the annual meeting, Sofia, Bulgaria, 1996, v. 2, 45-56.

Beane, S.R. & Titley, S.R. (1981) Porphyry copper deposits. Part II : Hydrothermal alteration and mineralization. *Econ. Geology, 75th Anniversary Volume*, 235-269.

Bente, K. & Doering, T. (1993) Solid-state diffusion in sphalerites : an experimental verification of the « chalcopyrite disease ». *Eur. J. Mineral.*, 5, 465-478.

Bény, C., Guilhaumou, N. & Touray, J.-C. (1982) Native sulphur-bearing fluid inclusions in the CO_2-H_2S-H_2O-S system – microthermometry and Raman microprobe (MOLE) analysis – Thermochemical interpretations. *Chemical Geology*, 37, 113-127.

Bernstein, L.R. (1986) Renierite, $Cu_{10}ZnGe_2Fe_4S_{16}$-$Cu_{11}GeAsFe_4S_{16}$: a coupled solid solution series. *Amer. Mineralogist*, 71, 210-221.

Berza, T. (2001) The origin of banatites : from one geodynamic paradigm to another. *In*: ABCD-GEODE 2001, Workshop, Vata Bai, Romania, Abstracts volume, 40-42.

Berza, T., Constantinescu, E. & Vlad, S.-N. (1998) Upper Cretaceous magmatic series and associated mineralisation in the Carpathian-Balkan region. *Resource Geology*, 48 (4), 291-306.

Bigeleisen, J., Perlman, M.L. & Prosse, R.H. (1952) Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. *Anal. Chem.*, 24, 1356.

Blundell, D.J. (1998) The new European Research Programme on Ore Deposits – GEODE. *SGA News*, 6, 2-3,5.

Boccaletti, M. (1975) Plate tectonic model for the evolution of the Western Mediterranean. *Geologica Balcanica*, 5 (2), 19-28.

Boccaletti, M., Manetti, P. & Peccerillo, A. (1974) The Balkanides as an instance of back-arc thrust belt : Possible relations with the Hellenides. *Geological Society of America Bulletin*, 85, 1077-1084.

Boccaletti, M., Manetti, P., Peccerillo, A. & Stanisheva-Vassileva, G. (1978) Late Cretaceous high-potassium volcanism in eastern Srednogorie, Bulgaria. *Geological Society of America Bulletin*, 89, 439-447.

Bodnar, R.J. (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 683-684.

Bodnar, R. (1994) Synthetic fluid inclusions : XII. The system H2O-NaCl. Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40 wt% NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (3), 1053-1063.

Bodnar, R., Reynolds, T.J. & Kuehn, C.A. (1985) Fluid-inclusion systematics in epithermal systems. *In* : Berger, B.R. & Bethke, P.M. (eds.) *Geology and geochemistry of epithermal systems*. Rev. in Econ. Geology, v. 2, 73-97.

Bogdanov, B. (1980) Massive sulphide and porphyry copper deposits in the Panagjurishte district, Bulgaria. *In* : Jankovic, S. & Sillitoe, R.H. (eds.) *European Copper Deposits.* SGA Spec. Publ. N° 1, 50-58.

Bogdanov, B. (ed.) (1983) Magmatism and metallogeny of the Carpathian-Balkan area. *Bull. Ac. Sci.*, Sofia, 300 p.

Bogdanov, B. (1984) Hydrothermal systems of massive sulphide, porphyry-copper and vein copper deposits of Sredna Gora zone in Bulgaria. *Proceed. VI Symp. IAGOD*, Stuttgart, Germany, 63-67.

Bogdanov, B. (1986) Copper ore deposits in Bulgaria. *Schrift. Erdwiss. Kommiss., Oster. Acad. Wiss.*, 8, 103-112.

Bogdanov, B. (1987) The copper deposits in Bulgaria. (in Bulgarian), *Technika*, Sofia, 384 p.

Bogdanov, B. & Bogdanova, R. (1973) Structural features of the massive pyrite ores of the Panagyurishte ore district as a criterion for their genesis. *Bull. Geol. Institute – Series Metallic and Non-metallic Mineral Deposits*, 22, 73-80.

Bogdanov, B. & Bogdanova, R. (1974a) Mineral parageneses in the copper-pyrite deposits from the Panagyurishte ore district. (in Bulgarian), *In* : Alexiev, E., Mincheva-Stefanova, J. & Radonova, T. (eds.) *Mineral Genesis*, Geological Institute-BAS, 263-275.

Bogdanov, B. & Bogdanova, R. (1974b) The Radka copper-pyrite deposit. *In* : Dragov, P., & Kolkovski, B. (eds.) *Twelve ore deposits of Bulgaria*. IV symposium IAGOD, Varna, 1974, 114-133.

Bogdanov, B., Dachev, H. & Vulchanov, A. (1974) Metallogeny of Bulgaria in the context of plate tectonic. *In* : *Problems of Ore Deposition*, IV IAGOD symposium, Varna, 1974, v. 2, 435-443.

Bogdanov, B., Ignatovski, P., Popov, P. & Obretenov, N. (1972a) Structure of the Vlaikov Vrah ore deposit. (in Bulgarian), *Bull. Geol. Institute – Series Metallic and Non-metallic Mineral Deposits*, 21, 23-36.

Bogdanov, B., Popov, P. & Obretenov, N. (1972b) The structure of the copper-pyrite deposit « Elshitsa ». (in Bulgarian), *Annuaire de l'Ecole Supérieure des Mines et de Géologie*, 18 (2), 27-39.

Bogdanov, B., Popov, P., Stefanov, N. & Bahneva, D. (1970a) Alpine endogenetic ore formations of the Balkan tectonic belt in Bulgaria. (in Russian), *Acta Geologica Academie Scientiarum Hungaricae*, 14, 125-133.

Bogdanov, B., Popov, P. & Obretenov, N. (1970b) Structural features of the Elshitsa ore field. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 31 (3), 303-313.

Bogdanov, B., Bogdanova, R. & Chipchakova, S. (1970c) Intrusive ore breccias from the Radka and Elshitsa deposits in the Panagyurishte ore district. *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 31 (1), 97-101.

Bogdanov, K. & Kouzmanov, K. (1996) Mineral assemblages and genesis of gold and silver in Elshitsa deposit, Panagyurishte ore district. (in Bulgarian), *Ann. de l'Univ. Sofia « St Kliment Ohridski »*, Fac. Géol. Géogr., Livre 1, v. 89, 121-160.

Bogdanov, K., Tsonev, D. & Kuzmanov, K. (1997) Mineralogy of gold in the Elshitsa massive sulphide deposit, Sredna Gora zone, Bulgaria. *Mineralium Deposita*, 32, 219-229.

Bogdanov, K., Tsonev, D. & Popov, K. The Cu-Au VHS deposits in the southern part of the Panagyurishte ore region, Srednogorie zone, Bulgaria. *Mineralium Deposita*, (sous presse).

Bončev, E. (1940) Aus der Alpidischen Tektonik Bulgariens. *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 12 (3), 157-247.

Bončev, E. (1988) Notes sur la tectonique alpine des Balkans. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (8), t. IV (2), 241-249.

Bonev, I. & Kouzmanov, K. Fluid inclusions in sphalerite as negative crystals : a case study. *Eur. J. Mineral.*,(sous presse).

Bonev, I., Lüders, V., Piperov, N.B. & Andrew, C.J. (2000) Fluid inclusions and growth conditions of enargite crystals from the major Chelopech Au-Cu ore deposit, Bulgaria. In : *ABCD-GEODE 2000*, Borovets, Bulgaria, Abstracts, 14.

Bonev, K., Ivanov, Z. & Ricou L.-E. (1995) Dénudation tectonique au toit du noyau métamorphique rhodopien-macédonien : la faille normale ductile de Gabrov Dol (Bulgarie). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, t. 166 (1), 49-58.

Bothorel, P., Dolique, R., Domage, L. & Pascal, P. (1958) Arsenic – Antimoine – Bismuth. *In* : Pascal, P. (ed.) *Nouveau traité de chimie minéral*. Tome XI, *Masson et Cie*, Paris, 850 p.

Bottinga, Y. & Javoy, M. (1975) Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. *Reviews in Geophysics and Space Physics*, 13 (2), 401-418.

Boyadjiev, S. (1961) On the question of the age of the Elshitsa pluton. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 22 (1), 26-35.

Boyadjiev, S. (1979a) The Srednogorie neointrusive magmatisme in Bulgaria. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology, Sofia*, 10, 74-90.

Boyadjiev, S. (1979b) The Middle Alpine magmatisme in the Srednogorie zone under the conditions of telescopic riftogenesis. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 40 (3), 224-235.

Boyadjiev, S. (1981) Potassium-argon studies of the Middle-Alpine intrusions in the Central Srednogorie. *Geochem., Miner. & Petrol., Sofia*, 14, 28-46.

Boyadjiev, S. & Chipchakova, S. (1962) Petrology of Elshitsa-Boshulia pluton. *Ann. de la Dir. Gen. de Géol.*, 13, 5-71.

Boyadjiev, S. & Chipchakova, S. (1965) The dyke formation in the Panagyurishte area. *Bull. Inst. Sci. de Rech. Géol. Dir. Gen. de Géol.*, 2, 75-110.

Burg, J.-P., Ricou, L.-E., Ivanov, Z., Godfriaux, I., Dimov, D. & Klain L. (1996) Syn-metamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. *Terra Nova*, 8, 6-15.

C

Campbell, A.R., Hackbarth, C.J., Plumlee, G.S. & Petersen U. (1984) Internal features of ore minerals seen with the infrared microscope. *Econ. Geo.*, 79, 1387-1392.

Campbell, A. R. & Larson, P.B. (1998) Introduction to stable isotope applications in hydrothermal systems. *In* : Richards, J.P. & Larson, P.B. (eds.), *Techniques in hydrothermal ore deposits geology, Rev. in Econ. Geology*, v. 10, 173-193.

Cassagnabère, A. (1998) Caractérisation et interprétation de la transition kaolinite-dickite dans les réservoirs à hydrocarbures de Froy et Rind (Mer du Nord, Norvège). *Thèse de Doctorat, Univ. Poitiers*, 238p.

Cervelle, B.D. & Lévy, C. (1971) Propriétés optiques de la covelline et de l'énargite dans le visible et dans l'inrarouge proche. *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.*, 94, 146-155.

Cesbron, F., Giraud, R., Picot, P. & Pillard, F. (1985) La vinciennite, $Cu_{10}Fe_4Sn(As,Sb)S_{16}$, une nouvelle espèce minérale. Etude paragénétique du gîte type de Chizeuil, Saône-et-Loire. *Bull. Minéral.*, 108, 447-456.

Charlat, M. & Lévy, C. (1974) Substitutions multiples dans la série tennantite-tétraédrite. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 97, 241-250.

Charnock, R.A.D., Garnier, C.D., Pattrick, R.A.D. & Vaughan, D.J. (1989) EXAFS and Mössbauer spectroscopic study of Fe-bearing tetrahedrites. Min. Magazine, 53, 193-199.

Cheshitev, G., Milanova, V., Sapounov, I. & Choumachenko, P. (1995) Teteven map sheet. (in Bulgarian), *In* : Explanatory note to the Geological Map of Bulgaria in scale 1 : 100000, 94 p.

Chiaradia, M. & Fontboté, L. (2000) Separate lead isotope analyses of whole roch leach and residue fractions to characterize formation processes and post-formation evoluions of magmatic and metamorphic lithologies. *In* : Goldschmidt 2000, Journal of Conference Abstracts, 5 (2), 306.

Chipchakova, S. (1970) Rhytmical development of the Senonian igneous activity in the Panagyurishte ore region and the hydrothermal activity related to it. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 31 (3), 337-346.

Chipchakova, S. (1974) Adularization in the altered volcanics around the ore bodies of the Panagyurishte ore district, Bulgaria. *Bull. Volcanologique*, 38 (4), 1147-1156.

Chipchakova, S., Karadjova, B., Andreev, A. & Stefanov, D. (1981) Rare alkalis in wall rock metasomatites of massive-pyrite deposits in Central Srednogorie, Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 11 (2), 89-102.

Chipchakova, S. & Lilov, P. (1976) About the absolut age of Upper Cretaceous magmatic rocks from the western part of the Central Srednogorie and related ore deposits. *Comptes rendus de l'Acad. bulg. Sci.*, 29 (1), 101-104.

Chipchakova, S. & Stefanov, D. (1971) Wallrock alterations in Panagyurishte ore region. (in Bulgarian), *In* : Strucural, petrological and metallogenic studies in Panagyurishte ore region. Vol. 2, Geofund Geol. Inst. Bulg. Acad. Sci., 437-453.

Chipchakova, S. & Stefanov, D. (1974) Genetic types of argillisites at the height of Golyamo Petelovo and in the Elshitsa-West copper-pyrite deposit in the Panagyurishte ore district. *In* : Alexiev, E., Mincheva-Stefanova, J. & Radonova, T. (eds.) *Mineral Genesis*, Geological Institute-BAS, 437-454.

Chipchakova, S. & Vaptsarova, Y. (1975) New data about the age of the Upper Cretaceous complexe in the Central srednogorie, east of the town of Panagyurishte. *Comptes rendus de l'Acad. bulg. Sci.*, 28 (5), 667-670.

Choï, C.G. (1996) Analyse quantitative par mini-sonde nucléaire PIXE : applications aux Sciences de la Terre. *Thèse de Doctorat, Univ. Orléans*, 177p.

Choi, S.G. & Imai, N. (1983) Miharaite in bornite-rich copper ore from the Ulsan mine, Republic of Corea. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 78, 350-360.

Clark, L.A. (1960) The Fe-As-S system : phase relations and applications. Econ. Geology, 55, 1345-1381 et 1631-1652.

Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. & Zak, I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28, 199-260.

Cook, N.J. & Chryssoulis, S.L. (1990) Concentrations of « invisible gold » in the common sulfides. *Can. Mineral*., 28, 1-16.

Coplen, T.B. (1996) New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (17), 3359-3360.

Corbett, G.J. & Leach, T.M. (1998) Southwest Pacific Rim gold-copper systems : structure, alteration, and mineralization. *Society of Economic Geology, Special Publication n° 6*, 237 p.

Craig, J.R. (1967) Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S system. *Mineralium Deposita*, 1, 278-306.

Czamanske, G.K. (1974) The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite-pyrite-bornite sulfur fugacity buffer. *Econ. Geology*, 69, 1328-1334.

Czamanske, G.K. & Rye, R.O. (1974) Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600°C to 275°C. *Econ. Geology*, 69, 17-25.

D

Dabovski, C. (1963) Structural features of the Elshitsa-Boshulia pluton. (in Bulgarian), *Ann. de la Dir. Gen. de Géol.*, 14, 19-46.

Dabovski, C. (1980) Magmotectonic features of Upper Cretaceous intrusives in the Srednogorie zone : field and experimental evidence for a rift model. *Geologica Balcanica*, 10 (1), 15-29.

Dabovski, C. (1988) Fissure intrusions in the Srednogorie – Structural analysis, mathematical and laboratory models. (in Bulgarian), *Bulg. Acad. Sci.*, Sofia, 184 p.

Dabovski, C., Zagorchev, I., Rouseva, M. & Chounev, D. (1972) Paleozoic granitoides in the Sushtinska Sredna Gora. (in Bulgarian), *Ann. UGP*, 16, 57-92.

Dabovski, C., Harkovska, A., Kamenov, B., Mavrudchiev, B., Stanisheva-Vassileva, G., Chunev, D., Yanev, Y. (1989) Map of the Alpine magmatism on the territory of Bulgaria (1 : 1 000 000). *Sofia University « St. Kliment Ohridski », Geological Institute (BAS)* (eds.), Sofia, 1989.

Dabovski, C., Harkovska, A., Kamenov, B., Mavrudchiev, B., Stanisheva-Vassileva, G., Yanev, Y. (1991) A geodynamic model of the Alpine magmatisme in Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 21 (4), 3-15.

Daieva, L. & Chipchakova, S. (1997) Geochemical features of the Upper Cretaceous magmatites from the Panagyurishte volcano-intrisive region, Central Srednogorie. *Geochem., Miner. & Petrol., Sofia*, 32, 85-99.

Davis, D.W., Lowenstein, T.K. & Spencer, R.J. (1990) Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H_2O, NaCl-KCl-H_2O, NaCl-$MgCl_2$-H_2O, and NaCl-$CaCl_2$-H_2O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 591-601.

de Boorder, H., Spakman, W., White, S.H. & Wortel, M.J.R. (1998) Late Cenozoic mineralization, orogenic collapse and slab detachment in the European Alpine Belt. *Earth and Planetary Science Letters*, 164, 569-575.

Deen, J.A., Rye, R.O., Munoz, J.L. & Drexler, J.W. (1994) The magmatic hydrothermal system at Julcani, Peru : evidence from fluid inclusions and hydrogen and oxygen isotopes. *Econ. Geology*, 89, 1924-1938.

Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1992) An introduction to the rock-forming minerals. *Longman*, Harlow, Second edition, 696 p.

Delhaye, M. (1975) Spectrométrie Raman. *Techniques de l'ingénieur*, 7 (2865), 1-18.

Deloule, E., Brévat, O. & Allègre, C. (1983) Sulfur and lead isotopic compositions variations in galena. *Terra Cognita*, 3, 172.

Deloule, E., Allègre, C. & Doe, B. (1986) Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Econ. Geology.*, 81 (6), 1307-1321.

Dercourt, J. & Ricou, L.E. (1987) Discussion sur la place de la Bulgarie au sein du système alpin. *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 48 (3), 1-14.

Dhamelincourt, P., Bény, J.M., Dubessy, J. & Poty, B. (1979) Analyse d'inclusions fluides à la microsonde MOLE à effet Raman. *Bull. Minéral*., 102, 600-610.

Dimitrov, C. (1960) Magmatismus und Erzbildung im Erzgzbiet von Panagjuriste. *Freib. Forschungshefte*, C. 79, 67-81.

Dimitrov, C. (1974) Senonian volcanism in the Srednogorie and related to it ore deposits. (in Russian), *In* : *Problems of ore deposition*, Preceedings IV IAGOD symp., Varna, 1974, v. 1, 321-329.

Dimitrov, C. (1983) Senonian initial volcanic rocks south of Panagjuriste and Strelca. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 44 (2), 95-128.

Dimitrov, C. (1985) On the genesis of the Elshitsa, Radka, Krassen and Bialata Prast ore deposits, Panagyurishte area. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 46 (3), 257-266.

Dimitrov, C. & Kostov, I. (1954) On the origin of the manganese ore deposits in the Srednogorie zone. (in Bulgarian), *Ann. Univ. Sofia, Fac. Biol. Géol. Géogr.,* 48 (2), 23-60.

Dimitrova, E., Nachev, I. & Slavov, I. (1984) Upper Cretaceous stratigraphy in Panagjuriste region. (in Bulgarian with English abstract), *Palaentology, Stratigraphy and Lithology, Sofia*, 19, 65-84.

Dokov, R., Vassileff, L., Staikov, M., Simov, S. & Panayotov, A. (1989) Metallogenic map of Bulgaria (1 : 1 000 000). *Committee of Geology, Bulg. Geol. Soc. & Geol. Inst. – BAS (eds.)*, Sofia, 1989.

Durand-Delga, M., Clément B. & Ferrière J. (1988) Compte rendu de la réunion extraordinaire de la Société géologique de France en Bulgarie. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (8), t. IV, n° 2, 203-225.

E

Effenberger, H., Culetto, F.J., Topa, D. & Paar, W.H. (2000) The crystal structure of synthetic buckhornite, $[Pb_2BiS_3][AuTe_2]$. *Z. Kristallogr*., 215, 10-16.

Einaudi, M.T. (1994) High sulfidation and low ulfidation porphyry copper/skarn systems : characteristics, continua, and causes. *Society of Economic Geologists International Exchange Lecture – June 1994*, http://pangea.stanford.edu/ODEX/marco-hilosulf.html.

Eliopoulos, D.G., Economou-Eliopoulos, M., Strashimirov, S., Kovachev, V. & Zhelyaskova-Panayotova, M. (1995) Gold, platinum and paladium content in Cu deposits from Bulgaria : a study in progress. *Geol. Soc. Greece, Sp. Publ. N 4/2*, Proc. XV Congr. CBGA, Athens, Greece, 712-716.

Evzikova, N.Z. (1984) Prospecting crystallomorphology., (in Russian), *Nedra*, Moscow, 143 p.

F

Faure, G. (1986) Principles of isotope geology. *John Wiley & Sons*, New York, 589p.

Field, C.W. & Fifarek, R.H. (1985) Light stable-isotope systematics in the epithermal environment. *In* : Berger, B.R. & Bethke, P.M. (eds.) *Geology and geochemistry of epithermal systems. Rev. Econ. Geology*, v. 2, 99-128.

Fleet, M.E., Chryssoulis, S.L., MacLean, P.J., Davidson, R. & Weisener, C. (1993) Arsenian pyrite from gold deposits : Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. *Can. Mineral.*, 31, 1-17.

Fleet, M.E., MacLean, P.J. & Barbier, J. (1989) Oscillatory-zoned As-beraing pyrite from strata-bound and startiform gold deposits : an indicator of ore fluid evolution. *Econ. Geology Monograph n° 6*, 356-362.

Fleet, M.E. & Mumin, A.H. (1997) Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin trend gold deposits and laboratory synthesis. *Amer. Mineralogist*, 82, 182-193.

Fouillac, C., Fouillac, A.M. & Criaud, A. (1990) Sulphur and oxygen isotopes of dissolved sulphur species in formation waters from the Dogger geothermal aquifer, Paris Basin, France. *Applied Geochemistry*, 5 (4), 415-427.

Fouillac, A.M. & Girard, J.P. (1996) Laser oxygen isotope analysis of silicate/oxide grain separates : Evidence for a grain size effect ?, *Chem. Geology*, 130, 31-54.

Fournier R.O. (1987) Conceptual models of brine evolution in magmatic-hydrothermal systems. *In* : Decker, R.W., Wright, T.L. & Stauffer, P.H. (eds.) *Volcanism in Hawaii*. U.S. Geol. Survey Professional Paper 1350, 1487-1506.

Francis, C.A., Criddle, A.J., Stanley, C.J., Lange, D.E., Shien, S. & Francis, J.G. (1992) Buckhornite, $AuPb_2BiTe_2S_3$, a new mineral species from Boulder County, Colorado, and new data for aikinite, tetradymite and calaverite. *Can. Mineral*., 30, 1039-1047.

Frei, R. (1995) Evolution of mineralizing fluid in the porphyry copper system of the Skouries deposit, Northeast Chalkidiki (Greece) : evidence from combined Pb-Sr and stable isotope data. *Econ. Geology*, 90, 746-762.

Frenzel, G. (1959) Idait und « blaubleibender Covellin ». *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 93, 87-132.

G

Gaines, R.V. (1957) Luzonite, famatinite and some related minerals. *Amer. Mineralogist*, 42, 766-779.

Gama, S. (2000) Evénements métallogéniques à W-Bi (Au) à 305 Ma en Châtaigneraie du Cantal : apport d'une analyse multi-spectrométrique (micro PIXE-PIGE et Raman) des minéraux et des fluides occlus à l'identification des sources de fluides hydrothermaux. *Thèse de Doctorat, Univ. Orléans*, 228 p.

Gama, S., Volfinger, M., Ramboz, C. & Rouer, O. (2001) Accuracy of PIXE analyses using a funny filter. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research*, B 181, 150-156.

Gasparrinni, C. (1993) Gold and other precious metals. *Springer*, Berlin, 336 p.

Giggenbach, W.F. (1992) Isotope shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 113, 495-510.

Goldstein, R.H. & Reynolds, T.J. (1994) Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course 31*, 199 p.

Graham, C.M., Viglino, J.A. & Harmon, R.S. (1987) Experimental study of hydrogen-isotope exchange between aluminous chlorite and water and of hydrogen diffusion in chlorite. *Amer. Mineralogist*, 72, 566-579.

Grigoriev, D.P. (1961) Onthogeny of minerals. (in Russian), *Lvov Univ. Edition*, Lvov, 284 p.

Guidotti, V. (1984) Micas in metamorphic rocks. *In* : Bailey S.W. (ed.) *Micas*. *Review in Mineralogy*, 13, Mineralogical Society of America, 357-467.

H

Hall, D.L., Sterner, S.M. & Bodnar, R.J. (1988) Freezing point depression of NaCl-KCl-H_2O solutions. *Econ. Geology*, 83, 197-202.

Hannington, M.D. & Scott, S.D. (1989) Sulfidation equilibria as guides to gold mineralization in volcanogenic massive sulfides : evidence from sulfide mineralogy and the composition of sphalerite. *Econ. Geology*, 84, 1978-1995.

Harris, D.C. (1990) The mineralogy of gold and its relevance to gold recoveries. *Minelium Deposita*, 25, S3-S7.

Harris, D.C. & Chen, T.T. (1976) Crystal chemistry and re-examination of nomenclature of sulfosalts in the aikinite-bismuthinite series. *Can. Mineral*., 14, 194-205.

Hayba, D.O., Bethke, P.M., Heald, P. & Foley, N.K. (1985) Geologic, mineralogic, and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious-metal deposits. *In* : Berger, B.R. & Bethke, P.M. (eds.) *Geology and geochemistry of epithermal systems*. Rev. in Econ. Geology, v. 2, 129-167.

Heald, P., Foley, N. & Hayba, D. (1987) Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits : acide-sulfate and adularia-sericite types. *Econ. Geology*, 82 (1), 1-26.

Hedenquist, JW. & Aoki, M. (1991) Meteoric interaction with magmatic dischargies in Japan and the significance for mineralization. *Geology*, 19, 1041-1044.

Hedenquist, JW., Aoki, M. & Shinohara, H. (1994) Flux of volatiles and ore-forming metals from the magmatic-hydrothermal system of Satsuma Iwojima volcano. *Geology*, 22, 585-588.

Hedenquist, J.W. & Arribas, A. (1999) Epithermal gold deposits : I. Hydrothermal processes in intrusion-related systems, and II. Charactersitics, examples and origin of epithermal gold deposits. *In* : Molnar, F.,

Lexa, J. & Hedenquist, J.W. (eds.) *Epithermal mineralization of western Carpathians*. SEG, Guidebook series, vol. 31, 13-63.

Hedenquist, J.W. & Lowenstern, J.B. (1994) The role of magma in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370, 519-527.

Hedenquist, J.W., Arribas, A. & Reynolds, T.J. (1998) Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system : Far Southeast – Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ. Geology*, 93 (4), 373-404.

Hedenquist, J.W., Arribas, A. & Gonzalez-Urien, E. (2000) Exploration for epithermal gold deposits. *SEG, Reviews in Economic Geology*, 13, 245-277.

Hedenquist, J.W., Claveria, R.J.R. & Villafuerte, G.P. (2001) Types of sulfide-rich epithermal deposits, and their affiliation to porphyry systems : Lepanto – Vistoria – Far Southeast deposits, Philippines, as examples. *In* : ProExplo Congreso, Lima, Peru, 24-28 April, 2001.

Heinrich, C.A., Günther, D., Audétat, A., Ulrich, T. & Frischknecht, R. (1999) Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 27, 755-758.

Henley, K.J. (1975) Gold-ore mineralogy and its relation to metallurgical treatment. *Minerals Sci. Engng*., 7 (4), 289-312.

Herzig, P.M. & Hannington, M.D. (1995) Polymetallic massive sulfides at the modern seafloor. A review. *Ore Geology Reviews*, 10, 95-115.

Herzig, P.M., Hannington, M.D. & Arribas, A. (1998) Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau back-arc : implications for magmtic contributions to seafloor hydrothermal system. *Mineralium Deposita*, 33, 226-237.

Hsü, K.J., Nachev, I.K. & Vuchev, V.T. (1977) Geologic evolution of Bulgaria in light of plate tectonics. *Tectonophysics*, 40, 245-256.

Huston, D.L., Bottrill, R.S., Creelman, R.A., Zaw, K., Ramsden, T.R., Rand, S.W., Gemmell, J.B., Jablonski, W., Sie, S.H. & Large, R.R. (1992) Geologic and geochemical controls on the mineralogy and grain size of gold-bearing phases, eastern Australian volcanic-hosted massive sulphide deposits. *Econ. Geology*, 87, 542-563.

I

Ignatovski, P. & Bayraktarov, I. (1996) Panagyurishte ore district. *In* : Popov P. (ed.) *Plate tectonic aspects of the Alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region*, UNESCO- IGCP project 356, Proceedings of the annual meeting, Sofia, Bulgaria, 1996, v. 1, 155-157.

Ignatovski, P. *et al.* (1990) Carte métallogénique et pronostique du district de Panagyurishte en échelle 1 : 25000. (en bulgare), Rapport géologique n°028006 non-publié, *Geol. Comm., NIPI*, vol. 1, 253 p.

Irwin, J.J. & Roedder, E. (1995) Diverse origins of fluid in magmatic inclusions at Bingham (Utah, USA), Butte (Montana, USA), St. Austell (Cornwall, UK), and Ascension Island (mid-Atlantic, UK), indicated by laser microprobe analysis of Cl, K, Br, I, Ba + Te, U, Ar, Kr, and Xe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (2) 295-312.

Ivanov, Z. (1988) Aperçu général sur l'évolution géologique et structurale du massif des Rhodopes dans le cadre des Balkanides. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (8), t. IV, n° 2, 227-240.

Ivanov, Z. (2000) Tectonic position, structure and tectonic evolution of the Rhodope massif. *In* : Ivanov Z. (ed.) *Structure, Alpine evolution and mineralizations of the Central Rhodopes area (south Bulgaria)*, ABCD-GEODE 2000 workshop, Guidebook to excursion (B), 1-5.

Ivanov, Z., Henry, B., Dimov, D., Georgiev, N., Jordanova, D. & Jordanova, N. (2001) New model for Upper Cretaceous magma emplacement in the southwestern parts of Central Srednogorie – Petrostructural and AMS data. *In*: ABCD-GEODE 2001, Workshop, Vata Bai, Romania, Abstracts volume, 60-61.

J

Jambor, J.L. & Owens, A.R. (1987) Vinciennite in the Maggie porphyry copper deposit, British Columbia. *Can. Mineral*., 25, 227-228.

Jankovic, S. (1977) The copper deposits and geotectonic setting of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita*, 12, 37-47.

Jankovic, S. (1997) The Carpatho-Balkanides and adjacent area : a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt. *Mineralium Deposita*, 32, 426-433.

Jankovic, S., Terzic, M., Aleksic, D., Karamata, S., Spasov, T., Jovanovic, M., Milicic, M., Miskovic, V., Grubic, A. & Antonijevic, I. (1980) Metallogenic features of copper deposits in the volcano-itrusive complexes of the Bor district, Yugoslavia. *In* : Jankovic, S. & Sillitoe, R.H. (eds.) *European Copper Deposits*. SGA Spec. Publ. N° 1, 42-49.

Jannas, R.R., Bowers, T.S., Petersen, U. & Beane, R.E. (1999) High-sulfidation deposits types in the El Indio district, Chile. *In* : Skinner, B.J. (ed.) *Geology and ore deposits of the Central Andes*. Econ. Geology Special Publication Series n° 7, 219-266.

Jébrak, M. (1992) Les textures intra-filoniennes, marqueurs des conditions hydrauliques et tectoniques. *Chronique de la Recherche Minière*, 506, 25-35.

Jébrak, M. (1997) Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits : A review of mechanisms, morphology and size distribution. *Ore Geology Reviews*, 12, 111-134.

Johan, Z. (1988) Indium and germanium in the structure of sphalerite : an example of coupled substitution with copper. *Mineralogy and Petrology*, 39, 211-229.

Johan, Z., Dodony, I., Moravek, P. & Pasava, J. (1994) La buckhornite, $Pb_2AuBiTe_2S_3$, du gisement d'or de Jilové, République tchèque. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 318, série II, 1225-1231.

Johannes, W. & Holtz, F. (1996) Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. Springer-Verlag, 335 p.

Johansson, T.B., Akselsson, R. & Johansson, S.A.E. (1970) X-ray analysis : elemental trace analysis at the 10^{-12} g level. *Nucl. Instr. Meth.*, 84, 141-143.

Johnston, C.T., Sposito, G. & Birge, R.R. (1985) Raman spectroscopic study of kaolinite in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals*, 33, 483-489.

K

Kamenov, B., Dabovski, C., Harkovska, A., Maneva, B., Mavroudchiev, B., Stanisheva-Vassileva, G., Vassilev, L. & Yanev, Y. (2000) Late Cretaceous and Tertiary magmatism and related metallogeny in Bulgaria : Review and problems. *In*: ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria – Abstracts: 33.

Kang, G., Zhenkuan, L. & Bao, K.W.X. (1990) The firts discovery of miharaite in China. (in Chinese), *Acta Mineralogica Sinica*, 10 (3), 227-231.

Karagjuleva, J., Kostadinov, V., Tzankov, Tz., & Gočev, P. (1974) Structure of the Panagyurishte strip east of the Topolnica river. (in Bulgarian with English abstract), *Geol. Inst. Bull. - Geotectonics, Sofia*, 23, 231-301.

Karamata, S., Knezevic, V., Pecskay, Z. & Djordjevic, M. (1997) Magmatism and metallogeny of the Ridanj-Krepoljin belt (eastern Serbia) and their correlation with nothern and eastern analogues. *Mineralium Deposita*, 32, 452-458.

Katskov, N. & Iliev, K. (1993) Panagyurishte map sheet. (in Bulgarian), *In* : Explanatory note to the Geological Map of Bulgaria in scale 1 : 100000, 53 p.

Khaibullin, I.K. & Borisov, N.M. (1966) Experimental investigation of the thermal properties of aqueous and vapour solutions of sodium and potassium chlorides at phase equilibrium. (in Russian), *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 4 (4), 518-523.

Koepnick, R.B., Burke, W.H., Denison,, Hetherington, E.A., Nelson, H.F., Otto, J.B. & Waite, L.E. (1985) Construction of the seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve for the Cenozoic and Cretaceous : supporting data. *Chemical Geology*, 58, 55-81.

Kojima, S. & Sugaki, A. (1985) Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500° and 300°C under hydrothermal conditions. *Econ. Geology*, 80, 158-171.

Kolkovski, B., Popov, P., Tsvetanov, R., Naftali, L., Darakchiev, G., Cholakova, N. & Vangelov, I. (1977) Geological structure and prognosis evaluation of the ore manifestation Popovo Dere, Panagyurishte ore field. Unpublished geological report n° 6/1974. (in Bulgarian), v. 1, 159 p.

Koniarov, G. (1953) Contribution to the history of the ore production in Bulgaria. (in Bulgarian), *Sofia*, 168 p.

Konstantinov, K. (1952) Microscopic study on the ore from the Panagyurishte ore district. (in Bulgarian*)*, *Annuaire de la Direction générale des recherches géologiques et minières*, Série A, vol. 5, 87-130.

Kostov, I. (1993) Mineralogy. (in Bulgarian), *Technika*, Sofia, 734 p.

Kouzmanov, K. (1995) Mineralogy and genetical features of the gold- and silver-bearing mineralisation in the Elshitsa deposit, Panagyurishte district. (in Bulgarian), *Travail de Diplôme, Université de Sofia*, 90 p.

Kovalenker, V.A., Troneva, N.V., Bortnikov, N.S., Basova, G.V. & Vyalsov, L.N. (1984) First find of miharaite in the USSR. (in Russian), *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 277 (3), 689-692.

Kovalenker, V.A., Tsonev, D., Breskovska, V., Malov, V.S. & Troneva, N.V. (1986) New data on the mineralogy of copper-pyrite deposits in the Central Srednogorie, Bulgaria. (in Russian), *In* : Metasomatism, mineralogy and genetical features of gold and silver deposits in volcanic areas, *Nauka*, Moscow, 91-110.

Kovalenker, V.A., Tsonev, D., Breskovska, V., Troneva, N.V., Dmitrieva, M.T. & Malov, V.S. (1987) New data on the goldfieldite : first find in Bulgarian ore deposits. (in Russian), *New Data on Minerals*, Moscow, 34, 140-145.

Kovalenker, V.A., Zalibekyan, M.A., Laputina, I.P., Malov, V.S., Sandomirskaya, S.M., Garasko, M.I. & Mkhitarayan, D.V. (1990) Minéralisation sulfuro-tellurée du district de Megradzorsk en Arménie. *Geol. Rudnych Mestorozd*., 3, 65-81.

Kozhouharov, E.D. & Iliev, Z.P. (1984) Petrophysical investigations of the rocks from Radka volcanogenic strip. (in Bulgarian), *Ann. de l'Univ. Sofia « St Kliment Ohridski »*, Fac. Géol. Géogr., Livre 1, v. 89, 122-137.

Kudoh, Y. & Takéuchi, Y. (1976) The superstructure of stannoidite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 144, 145-160.

Kuikin, S. & Boyadjiev, S. (1980) Typochemical elements and geochemical differences between the pyrite and copper-pyrite ores of the Elshitsa deposit. (in Bulgarian), *Ore-forming Processes and Mineral Deposits*, Sofia, 13, 16-34.

Kuikin, S., Hristova, J., Petrova, K., Georgieva, I. & Todorov, T. (1996) Gold ore complexes in Bulgaria. (in Bulgarian), *Geology and Mineral Resources*, 4, 4-9.

L

Lardeau, M. (1989) Minéralogie et pétrogenèse du minerai sulfuré du gisement volcano-sédimentaire à Zn-Cu-Ba-(Pb-Ag) de Chessy-les-Mines (Rhône). *Document du BRGM n°166*, 189 p.

Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Wooley, A.R. & Zanetti, B. (1989) A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell, Oxford, 193 p.

Lesher, C.M., Gibson, H.L. & Campbell, I.H. (1986) Composition-volume changes during hydrothermal alteration of andesite at Buttercup Hill, Noranda district, Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2693-2705.

Lilov, P. & Chipchakova, S. (1999) K-Ar dating of the Upper Cretaceous magmatic rocks and hydrothermal metasomatic rocks from the Central Srednogorie. *Geochemistry, Mineralogy and Petrology, Sofia*, 36, 77-91.

Lindgren, W. (1933) Mineral deposits. *McGraw-Hill Book Company, Inc*., New York, 930 p.

Lloyd, R.M. (1968) Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *Jour. Geophys. Research*, 73, 6099-6110.

Lüders, V., Pracejus, B. & Halbach, P. (2001) Fluid inclusion and sulfur isotope studies in probable modern analogue Kuroko-type ores from the JADE hydrothermal field (Central Okinawa Trough, Japan). *Chemical Geology*, 173, 45-58.

M

Machel, H.G. (1992) Low-temperature and high-temperature origins of elemental sulfur in diagenetic environments. *In* : Wessel, G.R. & Winberly, B.H. (eds.) *Native Sulfur – Developments in Geology and Exploration*. Society for Mining Metalurgy and Exploration, Littleton, CO, 3-22.

Macnamara, J. & Thode, H.G. (1950) Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoric sulfur. *Phys. Rev*., 78, 307-308.

Makovicky, E., Forchr, K., Lottermoser, W. & Amthauer, G. (1990) The role of Fe^{2+} and Fe^{3+} in synthetic Fe-substituted tetrahedrite. *Mineralogy and Petrology*, 43, 73-81.

Makovicky, E. & Makovicky, M. (1978) Representation of compositions in the bismuthinite-aïkinite series. *Can. Mineral*., 16, 405-409.

Mancano, D.P. & Campbell, A.R. (1995) Microthermometry of enargite-hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3909-3916.

Marcoux, E. (1995) Gold and volcanoes : epithermal gold deposits, a review. *C.R.Acad.Sci. Paris*, 321, série II a, 723-735.

Marcoux, E., Moëlo, Y. & Milesi, J.P. (1994) Vinciennite and Cu-excess tennantite from the Layo (Cu, Sn, As, Au) epithermal deposit (Southern Peru). *Mineralogy and Petrology*, 51, 21-36.

Marcoux, E., Moëlo, Y. & Milesi., J.P. (1996) Bismuth and cobalt minerals as indicators of stringer zones to massive sulphide deposits, Iberian Pyrit Belt. *Mineralium Deposita*, 31, 1-26.

Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. & Clayton, R. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1131-1140.

Maxwell, J.A., Teesdale, W.J. & Campbell, J.L. (1995) The Guelph PIXE Software Package II. *Nucl. Instrum. Meth.*, B95, 407-421.

Meunier, A. & Velde, B. (1989) Solid solutions in I/S mixed-layer minerals and illite. *Amer. Mineralogist*, 74, 1106-1112.

Michaelian, K.H. (1986) The Raman spectrum of kaolinite #9 at 21°C. *Can. J. Chem*., 64, 285-289.

Milev, V., Stanev, V. & Ivanov, V. (1996) Statistical manual of the ore production in Bulgaria during 1878-1995. (in Bulgarian), Zemia 93 Publ. House, Sofia, 196 p.

Moëlo, Y. (1983) Contribution à l'étude des conditions naturelles de formation des sulfures complexes d'antimoine et plomb (sulfosels de Pb/Sb). Signification métallogénique. *Thèse d'Etat Université Paris VI. Documents du BRGM n° 55*, 624 p.

Moëlo, Y., Robert, J.-F. & Picot, P. (1988) Symplectite jamesonite-stibnite de la mine d'antimoine de Fecunda (district de Val de Ribes, Pyrénées catalanes). *Bull. Mineral*., 111, 451-455.

Moev, M. & Antonov, M. (1978) Stratigraphy of the Upper Cretaceous in the eastern part of the Sturguel-Chelopech strip.(in Bulgarian), *Ann. de l'Ec. Sup. Min. Géol.*, 23 (2), 7-30.

Moore, F. & Howie, R.A. (1984) Tin-bearing sulphides from St Michael's Mount and Cligga Head, Cornwall. *Miner. Magazine*, 48, 389-396.

Moore, J.N., Norman, D.I. & Mack Kennedy, B. (Fluid inclusion gas compositions from an active magmatic-hydrothrmal system : a case study of The Geysers geothermal field, USA. *Chemical Geology*, 173, 3-30.

Morrison, G.W., Rose, W.J. & Jaireth, S. (1991) Geological and geochemical controls on the silver content (fineness) of gold in gold-silver deposits. *Ore Geology Reviews*, 6, 333-364.

Moritz, R., Petrunov, R., Chiaradia, M. & Arizanov, A. (2000) Infrared fluid inclusion microthermometry in enargite, and isotope (Pb, S) study of the Chelopech Au-Cu deposit, Panagyurishte zone. *In*: ABCD-GEODE 2000 Workshop, Borovets, Bulgaria – Abstracts: 56.

Moritz, R., Chambefort, I., Chiaradia, M., Fontignie, D., Petrunov, R., Simova, S., Arisanov, A. & Doychev, P. (2001) The Late Cretaceous high-sulfidation Au-Cu Chelopech deposit, Bulgaria: geologic setting, paragenesis, fluid inclusion microthermometry of enargite, and isotope study (Pb, Sr, S). *In* : Piestrzynski, A. et al. (eds.) *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*. Proceedings of the Joint 6th Biennial SGA-SEG Meeting, Krakow, Poland, 26-29 August, 547-550.

Mozgova, N.N., Borodaev, Yu.S., Nenasheva, S.N., Efimov, A.V., Gandhi, S.M. & Mookherjee, A. (1992) Rare minerals from Rajpura-Dariba, Rajasthan, India. VII. Renierite. *Mineralogy and Petrology*, 46, 55-65.

Mozgova, N.N., Nenasheva, S.N., Chistyakova, N.I., Mogilevkin, S.B. & Sivtsov, A.V. (1990) Compositional fields of minerals in the bismuthinite-aikinite series. *N.Jb.Miner.Mh.*, H. 1, 35-45.

Mozgova, N.N. & Tsepin, A.I. (1983) Fahlores – Particularities of their chemical composition and properties. (in Russian), *Nauka*, Moscow, 280 p.

Mumme, W.G., Welin, E. & Wuensch, B.J. (1976) Crystal chemistry and proposed nomenclature for sulfosalts intermediate in the system bismuthinite-aikinite (Bi_2S_3-$CuPbBiS_3$). *Amer. Mineralogist*, 61, 15-20.

Murowchick, J.B. (1992) Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. *Econ. Geology*, 87, 1141-1152.

Murowchick, J.B. & Barnes, H.L. (1986) Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 2651-2629.

Mutafchiev, I. & Petrunov, R. (1996) Geological genetic models of ore-deposit formation in the Panagyurishte-Etropole ore region. Unpublished repport for Chelopech LTD, Sofia, 69 p.

N

Nachev, I. & Nachev, Ch. (1986) Sedimentology of the Upper Cretaceous in the Panagyurishte district. I. Results of the studies. (in Bulgarian with English abstract), *Palaentology, Stratigraphy and Lithology, Sofia*, 22, 35-70.

Nachev I. & Sultanov, A. (1991) Upper Cretaceous sedimentology of Bulgaria. (in Bulgarian with English abstract), *Bulg. Acad. Sci.*, Sofia, 80 p.

Nickel, E.H. (1992) Solid solutions in mineral nomenclaure. *Can. Mineral*., 30, 231-234.

Norton, D.L. & Cathles, L.M. (1973) Breccia pipes – products of exsolved vapor from magmas. *Econ. Geology*, 68, 540-546.

O

Obretenov, N. & Popov, P. (1973) Structure of the Radka ore field. (in Russian), *Bull. Geol. Institute – Series Metallic and Non-metallic Deposits*, 22, 5-18.

Oen, I.S. & Kieft, C. (1976) Silver-bearing wittichenite-chalcopyrite-bornite intergrowths and associated minerals in the Mangualde pegmatite, Portugal. *Can. Mineral*., 14, 185-193.

Ohmoto, H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geology*, 67 (5), 551-578.

Ohmoto, H. (1996) Formation of volcanogenic massive sulfide deposits : The Kuroko perspective. *Ore Geology Reviews*, 10, 135-177.

Ohmoto, H. & Goldhaber, M.B. (1997) Sulfur and carbon isotopes. *In* : Barnes, H.L. (ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* ; 3rd ed., Wiley & Sons, New York, 517-611.

Ohmoto, H. & Lasaga, A.C. (1982) Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1727-1745.

Ohmoto, H. & Rye, R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. *In* : Barnes, H.L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons, New York, 509-567.

Ohsaka, T., Izumi, F. & Fujiki, Y. (1978) Raman spectrum of anatase, TiO_2. *Journal of Raman Spectroscopy*, 70 (6), 321-324.

O'Leary, M.J. & Sack, O. (1987) Fe-Zn exchange reaction between tetrahedrite and sphalerite in natural environments. *Contr. Miner. Petrol*., 96, 415-425.

P

Pattrick, R.A.D., van der Laan, G., Vaughan, D.J. & Henderson, C.M.B. (1993) Oxidation state and electronic configuration determination of copper in tetrahedrite group minerals by L-edge X-ray absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals*, 20, 395-401.

Pearce, J.A., Harris, N.B.W. & Tindle, A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrology*, 25, 956-983.

Petrova, I.V., Pobedimskaya, E.A. & Brizgalov, I.A. (1988) Crystal structure of miharaite $Cu_4FePbBiS_6$. (in Russian), Dokl. Akad. Nauk SSSR, 299 (1), 123-127.

Petrunov, R. (1994) Mineral parageneses and physico-chemical conditions of ore-formation in the Chelopech deposit. (in Bulgarian) *Thèse de Doctorat, Institut de Géologie – Académie des Sciences de Bulgarie*, 178 p.

Petrunov, R. (1995) Ore mineral parageneses and zoning in the deposit of Chelopech. (in Bulgarian), *Geochemistry, Mineralogy and Petrology, Sofia*, 30, 89-98.

Petrunov, R. & Dragov, P. (1993) PGE and gold in the Elatsite porphyry copper deposit, Bulgaria. *In*: Fennol Hach-Ali *et al.* (eds.), *Current Research in Geology Applied to Mineral Deposits*, Univ. of Granada, Granada, Spain, 543-546.

Peycheva, I., Von Quadt, A., Kamenov, B., Ivanov, Z. & Georgiev, N. (2001) New isotope data for Upper Cretaceous magma emplacement in the southern and south-western parts of Central Srednogorie. *In*: ABCD-GEODE 2001, Workshop, Vata Bai, Romania, Abstracts volume, 82-83.

Piantone, P., Wu, X. & Touray, J.-C. (1994) Zoned hydrothermal alteration and genesis of the gold deposit at Le Châtelet (French Massif Central). *Econ. Geology*, 89, 757-777.

Picot, P. & Johan, Z. (1977) Atlas des minéraux métalliques. *Mémoires du BRGM*, n° 90, 403 p.

Picot, P. & Pierrot, R. (1963) La roquésite, premier minéral d'indium. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 86, 7-14.

Pinto, A., Bowles, J.F.W. & Gaspar, O.C. (1994) The mineral chemistry and textures of wittichenite, miharaite, carrollite, mawsonite, and In-Bi-Hg tennantite from Neves-Corvo (Portugal). In : 16th General Meeting IMA, Pisa, Italy, 1994, Abstarcts, 329.

Popov, P. (1981) Magmotectonic features of the Banat-Srednogorie belt. *Geologica Balcanica*, 11 (2), 43-72.

Popov, P. (1987) Tectonics of the Banat-Srednogorie rift. *Tectonophysics*, 143, 209-216.

Popov, P. (1996) Characteristic features of the Banat-Srednogorie metallogenic belt. *In* : Popov P. (ed.) *Plate tectonic aspects of the Alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region*, UNESCO- IGCP project 356, Proceedings of the annual meeting, Sofia, Bulgaria, 1996, v. 1, 137-154.

Popov, P. (ed.) (2000) Geology and metallogeny of the Panagyurishte ore region (Srednogorie zone, Bulgaria), ABCD-GEODE 2000 workshop, Guidebook to excursions (A and C), Sofia, 50 p.

Popov, P. & Kovachev, V. (1996) Geology, composition and genesis of the mineralizations in the Central and Southern part of the Elatsite-Chelopech ore field. *In* : Popov P. (ed.) *Plate tectonic aspects of the Alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region*, UNESCO- IGCP project 356, Proceedings of the annual meeting, Sofia, Bulgaria, 1996, v. 1, 159-170.

Popov, P. & Popov, K. (1997) Metallogeny of Panagyurishte ore region. *In* : Romic, K. & Konzulovic, R. (eds.) *Symposium « Ore Deposits Exploration »*, Proceedings, Belgrade, 2-4 April 1997, 327-338.

Popov, P. & Popov, K. (2000) General geologic and metallogenic features of the Panagyurishte ore region. *In* : Strashimirov S. & Popov, P. (eds.), *Geology and metallogeny of the Panagyurishte ore region (Srednogorie zone, Bulgaria)*, ABCD-GEODE 2000 workshop, Guidebook to excursions (A and C), 1-7.

Popov, P., Strashimirov, S., Arnaudova, R., Kanasirski, M. & Popov, K. (1996) Geology and geneticl model of the porphyry copper deposits from the Assarel-Medet ore field. *In* : Popov P. (ed.) *Plate tectonic*

aspects of the Alpine metallogeny in the Carpatho-Balkan region, UNESCO- IGCP project 356, Proceedings of the annual meeting, Sofia, Bulgaria, 1996, v. 1, 175-196.

Popov, P., Tsonev, D. & Kanazirski, M. (2000) Elshitsa ore field. *In* : Strashimirov S. & Popov, P. (eds.), *Geology and metallogeny of the Panagyurishte ore region (Srednogorie zone, Bulgaria)*, ABCD-GEODE 2000 workshop, Guidebook to excursions (A and C), 40-46..

Posfai, M. & Buseck, P.R. (1998) Relationships between microstructure and composition in enargite and luzonite. *Amer. Mineralogist*, 83, 373-382.

Poty, B., Leroy, J. & Jachimovicz, L. (1976) Un nouvel appareil pour les mesures sous le microscope : l'installation de la microthermométrie Chaixméca. *Bull. Soc. Française Minér. Cristallographie*, 99, 182-186.

Pouchou, J. L. & Pichouar, F. (1984) Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X. Partie I: Application à l'analyse d'échantillons homogènes. *La Recherche Aérospatiale*, 3, 167-192.

R

Radonova, T. (1962) Primary mineralization and wall-rock alterations in the area of Radka mine, in the vicinity of Panagiurishte. (in Bulgarian), *Travaux sur la Géologie de Bulgarie, Série « Géochimie, Gîtes métallifères et non-métallifères »*, 3, 93-128.

Radonova, T. (1967a) The hydrothermally altered zone in the area of the Elshitsa mine, district of Panagyurishte. (in Bulgarian), *Bull. Geol. Institute – Series Geochemistry, Mineralogy and Petrology*, 17, 189-204.

Radonova, T. (1967b) Dumortierite from the area of the Elshitsa ore deposit, district of Panagyurishte. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 28 (2), 191-195.

Radonova, T. (1970) Certain petrogenetic factors controlling copper pyritic mineralizations in the Central Srednogorie. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 31 (3), 323-328.

Radonova, T. & Boyadjieva, R. (1961) Distribution of some rare and trace elements in pyrites and copper minerals from the Radka and Elshitsa deposits, Panagyurishte area. (in Bulgarian), *Travaux sur la Géologie de Bulgarie, Série « Géochimie et Gîtes minéraux »*, 2, 335-352.

Radonova, T. & Boyadjieva, R. (1963) On the geochemistry of selenium and tellurium in the copper-pyrite deposits of the Panagyurishte ore district. (in Bulgarian), *Bull. of the Geological Institute*, Sofia, 12, 213-222.

Radonova, T. & Velinov, I. (1974) Relationship between propylites, secondary quartzites and ore deposition in the Central and Western Srednogorie (Bulgaria). (in Russian), In : *Metasomatisme and ore deposition*, *Nauka*, Moscow, 60-69.

Ramboz, C. (1979) A fluid inclusion study of the copper mineralization in Southwest Tintic district (Utah). *Bull. Minéral.*, 102, 622-632.

Ramdohr, P. (1969) The ore minerals and their intergrowths. *Pergamon Press*, Oxford, 1174 p.

Reynolds, T.J. & Beane, R.E. (1985) Evolution of hydrothermal fluid characteristics at the Santa Rita, New Mexico, porphyry copper deposit. *Econ. Geology*, 80, 1328-1347.

Richards, J.P. & Noble, S.R. (1998) Application of radiogenic isotope systems to the timing and origin of hydrothermal processes. *In* : Richards, J.P. & Larson, P.B. (eds.), *Techniques in hydrothermal ore deposits geology, Rev. in Econ. Geology*, v. 10, 195-233.

Ricou, L.-E. (1994) Tethys reconstructed : plates, continental fragments and their boundaries since 260 Ma from Central America to South-Eastern Asia. *Geodinamica Acta (Paris)*, 7 (4), 169-218.

Ricou, L.-E., Burg, J.-P., Godfriaux, I. & Ivanov, Z. (1998) Rhodope and Vardar : the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodinamica Acta (Paris)*, 11 (6), 285-309.

Robertson, A.H.F., Dixon, J.E., Brown, S., Collins, A., Morris, A., Pickett, E., Sharp, I. & Ustaömer, T. (1996) Alternative tectonic models for the Late Palaeozoic-Early Tertiary development of Thetys in the Eastern Mediterranean region. *In* : Morris, A. & Tarling, D.H. (eds.) *Palaeomagnetism and tectonics of the Mediterranean Region* ; Geological Society Special publication No. 105, 239-263.

Roedder, E. (1984) Fluid inclusions. *Review in Mineralogy*, 12, Mineralogical Society of America, 644p.

Rollinson, H. (1993) Using geochemical data : evaluation, presentation, interpretation. Prentice Hall, Harlow, 352p.

Rosso, K.M. & Bodnar, R.J. (1995) Microthermometry and Raman spectroscopic detection limits of CO_2 in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO_2. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (19) 3961-3975.

Roux, J. & Volfinger, M. (1996) Mesures précise à l'aide d'un détecteur courbe. *Journal de Physique IV*, 6, C4-127-134.

Rye, R.O. (1993) The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment : The stable isotope perspective. *Econ. Geology*, 88, 733-753.

Rye, R.O., Bethke, P.M. & Wasserman, M.D. (1992) The stable isotope geochemistry of acide sulfate alteration. *Econ. Geology*, 87, 225-262.

Rye, R.O. & Ohmoto, H. (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis : a review. *Econ. Geology*, 69, 826-842.

S

Saharova, M.S., Brizgalov, I.A., Eremin, N.I. & Petrova, I.V. (1985) On the finding of miharaite in the silver-bearing hydrothermal veins in the NE of USSR. (in Russian), *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 284 (2), 456-459.

Sakai, H. (1968) Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. *Geochemical Journal*, 2, 29-49.

Sato, K. (1975) Unilateral isotopic variation of Miocene ore leads from Japan. *Econ. Geology*, 70, 800-805.

Schoenberg, R., Kruger, F.J., Nägler, T.F., Meisel, T. & Kramers, J.D. (1999) PGE enrichment in chromite layers and the Merensky Reef of the western Bushveld Complex ; a Re-Os and Rb-Sr isotope study. *Earth and Planetary Science Letters*, 172, 49-64.

Schoenberg, R., Nägler, T.F. & Kramers, J.D. (2000) Precise Os isotope ratio and Re-Os isotope dilution measurements down to the picogram level using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 197, 85-94.

Schrötter, H.W. & Klöckner, H.W. (1979) Raman scattering cross sections in gases and liquids. *In* : Weber, A. (ed.) *Raman spectroscopy of gases and liquids*. Springer-Verlag, Berlin, 123-166.

Scott, S.D. & Barnes, H.L. (1971) Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geology*, 66, 653-669.

Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*., A32, 751-767.

Shepherd, T., Rankin, A.H. & Alderton, D.H.M. (1985) A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, London, 239 p.

Sheppard, S.M.F. & Gilg, H.A. (1996) Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, 31, 1-24.

Sillitoe, R.H. (1980) The Carpathian-Balkan porphyry copper belt – a Cordilleran perspective. *In* : Jankovic, S. & Sillitoe, R.H. (eds.) *European Copper Deposits.* SGA Spec. Publ. N° 1, 26-35.

Sillitoe, R.H. (1983) Enargite-bearing massive sulfide deposits high in porphyry copper systems. *Econ. Geology*, 78, 348-352.

Sillitoe, R.H. (1985) Ore-related breccias in volcanoplutonic arcs. *Econ. Geology*, 80, 1467-1514.

Sillitoe, R.H. (1993) Epithermal models : genetic types, geometrical controls and shallow features. *Geol. Ass. of Canada Special Paper 40*, 403-417.

Sillitoe, R.H. (1999) Styles of high-sulphidation gold, silver and copper mineralisation in porphyry and epithermal environments. *In* : Australian Institute of mining and Metallurgy, PacRim'99, Bali, Indonesia, 10-13 October, Preceedings, 29-44.

Simon, G., Huang, H., Penner-Hanh, J.E., Kesler, S. & Kao, L.S. (1999a) Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *Amer. Mineralogist*, 84, 1071-1079.

Simon, G., Kesler, S.E. & Chryssoulis, S. (1999b) Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada : Implications for deposition of gold in Carlin-type deposits. *Econ. Geology*, 94, 405-422.

Skinner, B.J. (1960) Assemblage enargite-famatinite, a possible geothermometer. Geological Society of America Bulletin, 71, 1975.

Slavskaya, A.I., Rudnichenko, V.E. & Bogoslovskaya, E.I. (1963) About the decomposition of betekhtinite after heating. (in Russian), *Geologya Rudnih Mestorojdenii*, 5 (3), 97-100.

Springer, G. (1969) Compositional variations in enargite and luzonite. *Mineralium Deposita*, 4, 72-74.

Spry, P.G., Merlino, S., Wang, S., Zhang, X. & Biseck, P.R. (1994) New occurrences and refined crystal shemitry of colusite, with comparisons to arsenosulvanite. *Amer. Mineralogist*, 79, 750-762.

Srodon, J. & Eberl, D.D. (1984) Illite. *In* : Bailey S.W. (ed.) *Micas*. *Review in Mineralogy*, 13, Mineralogical Society of America, 495-544.

Stampfli, G.M. (2000) Tethyan oceans. *In* : Bozkurt, E., Winchester, J.A. & Piper, J.D.A. (eds) *Tectonics and Magmatism in Turkey and the Surrounding Area*. Geological Society of London, Special Publications, 173, 1-23.

Stanisheva-Vassileva, G. (1980) The Upper Cretaceous magmatisme in Srednogorie zone, Bulgaria : a classification attempt and some implications. *Geologica Balcanica*, 10 (2), 15-36.

Stein, H., Markey, R.J., Morgan, J.W., Hannan, J.L. & Scherstén, A. (2001) The remarkable Re-Os chronometer in molybdénite : how and why it works (with a comparative look at the Lobash Mo deposit, Russia). *In* : Piestrzynski, A. et al. (eds.) *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*. Proceedings of the joint 6th biennial SGA-SEG meeting, Krakow, Poland, 26-29 August, 1099-1102.

Sterner, S.M., Hall, D.L. & Bodnar, R.J. (1988) Synthtic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H_2O under vapor-saturated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 989-1005.

Strashimirov, S. & Kovachev, V. (1992) Temperatures of ore-formation in copper deposits from the Srednogorie zone based on fluid inclusion studies of minerals (in Bulgarian). *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 53, 1-12.

Strashimirov, S., Petrunov, R. & Kanazirski, M. Mineral associations and evolution of hydrothermal systems in porphyry copper deposits from the Central Srednogorie zone (Bulgaria). *Mineralium Deposita*, (sous presse).

Sugaki, A., Shima, H. & Kitakaze, A. (1980) Miharaite, $Cu_4FePbBiS_6$, a new mineral from the Mihara mine, Okayama, Japan. *Amer. Mineralogist*, 65, 784-788.

Sunagawa, I. (1957) Variation in crystal habit of pyrite. *Rep. Geol. Surv. Japan*, 175, 1-41.

Sunagawa, I. (1994) Nucleation, growth and dissolution of crystals during sedimentogenesis and diagenesis. *In* : Wolf, K.H. & Chiligarian, G.V. (eds.) *Diagenesis*, IV. Developments in Sedimentology, 51, 19-47.

Sutherland, J.K. & Boorman, R.S. (1969) A new occurrence of roquesite at Mount Pleasant, New Brunswick. *Amer. Mineralogist*, 54, 1202-1203.

Suzuoki, T. & Epstein, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1229-1240.

Symonds, R.B., Rose, W.I., Bluth, G.J.S. & Gerlach, T.M. (1994) Volcanic-gas studies : methods, results and applications. *In* : Caroll, M.R. & Holloway, J.R. (eds.) *Volatiles in magmas*. Rev. in Mineralogy, vol. 30, 1-66.

T

Taylor, H.P. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geology*, 69, 843-883.

Taylor, H.P. (1978) Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 38, 177-210.

Taylor, H.P. (1986) Magmatic volatiles : Isotopic variation of C, H, and O. *In* : Valley, J.W., Taylor, H.P. & O'Neil, J.R. (eds.), *Stable isotopes in high temperature geological precesses* : Reviews in Mineralogy, v. 16, 185-225.

Taylor, H.P. (1992) Degassing of H_2O from rhyolite magma during eruption and shallow intrusion, and the isotopic composition of magmatic water in hydrothermal systems. *In* : Hedenquist, J. (ed.), *Magmatic contributions to hydrothermal systems and the behavior of volatiles in magma* : Geological Survey of Japan, Report n° 279, 190-194.

Terziev, G. & Dimitrov, D.C. (1968) Stannite in the copper ores from the district of Panagyurishte. (in Bulgarian), *Rev. Bulg. Geol. Soc.*, 29, 177-179.

Tlili, A., Smith, D.C., Bény, J.M. & Boyer, H. (1989) A Raman microprobe study of natural micas. *Mineral. Magazine*, 53, 165-179.

Todorov, T. (1991) NAA analysis of gold in minerals from Upper Cretaceous massive copper deposits in Bulgaria. *Terra Nova*, 3, 311-316.

Tokmakchieva, M. (1972) About some features of the trace elements distribution around ore bodies in the Radka deposit, Panagyurishte ore district. (in Bulgarian), *Annuaire de l'Ecole Supérieure des Mines et de Géologie, Sofia*, 18 (2), 41-57.

Tokmakchieva, M. (1979) On the nature of the anhydrite colour from the copper-pyrite deposits in the Panagyurishte district. (in Bulgarian), *Annuaire de l'Ecole Supérieure des Mines et de Géologie, Sofia*, 25 (2), 193-207.

Tokmakchieva, M. & Velchev, V. (1970) Strucural features of the Radka copper-pyrite deposit. (in Bulgarian), *Rudodobiv*, vol. 8-9, 1-6.

Trudu, A.G. & Knittel, U. (1998) Crystallography, mineral chemistry and chemical nomenclature of goldfieldite, the tellurian member of the tetrahedrite solid-solution series. *Can. Mineral.*, 36, 1115-1137.

Tsonev, D. & Bogdanov, K. (2000) Gold fineness in the massive sulphide deposits from the Sredna Gora zone, Bulgaria. *Ann. de l'Univ. Sofia « St Kliment Ohridski »*, Fac. Géol. Géogr., Livre 1, v. 92, 61-74.

Tsonev, D., Bonev, I. & Terziev, G. (1970) Betekhtinite from the Radka deposit. (in Russian), *Bull. Geol. Institute – Series Geochem., Miner. And Petrogr.*, 19, 167-177.

Tsonev, D., Kovalenker, V.A., Malov, V.S. & Breskovska, V.V. (1985) Roquesite – the first mineral of indium in Bulgaria. (in Russian), *Comptes rendus de l'Acad. bulg. Sci.*, 38 (4), 477-479.

Tsonev, D., Popov, K., Kanazirski, M. & Strashimirov, S. (2000) Radka ore field. *In* : Strashimirov S. & Popov, P. (eds.), *Geology and metallogeny of the Panagyurishte ore region (Srednogorie zone, Bulgaria)*, ABCD-GEODE 2000 workshop, Guidebook to excursions (A and C), 32-39.

Tzonev, D. (1972) Gold and mercury silver from the Radka deposit. (in Bulgarian), *Ann. de l'Univ. Sofia « St Kliment Ohridski »*, Fac. Géol. Géogr., Livre 1, v. 65, 157-165.

Tzonev, D. (1974) Evolution of the mineral parageneses in the Radka and Elshitsa cupriferouspyritic deposits, Panagyurishte ore district, Bulgaria. *In* : Bogdanov, B. (ed.) *Problems of Ore Deposition*, IV IAGOD Symposium, Varna, 1974, v. 2, 327-331.

Tzonev, D. (1982a) Elshitsa copper-pyrite deposit. *In* : Vassileff, L., Tzonev, D. & Bonev, I. (eds*.) Guide-book 2 : Central Srednogorie*, 13th IMA meeting, Varna, 1982, 18-23.

Tzonev, D. (1982b) Radka copper-pyrite-polymetallic deposit. *In* : Vassileff, L., Tzonev, D. & Bonev, I. (eds*.) Guide-book 2 : Central Srednogorie*, 13th IMA meeting, Varna, 1982, 23-36.

Tzonev, D. (1986) Mineral composition and mineral-forming processes in the Radka and Elshitsa deposits, Central Srednogorie. (in Bulgarian), *Extended Abstract of PhD thesis*, Sofia University, 18 p.

U

Ulrich, M. & Bodnar, R. (1988) Systematics of stretching of fluid inclusions. II : Barite at 1 atm confinning pressure. *Econ. Geology*, 83, 1037-1046.

Ushko-Zaharova, O.E., Ivanov, V.V., Soboleva, L.N., Dubina, L.S., Sherbachev, D.K., Kulicina, R.D. & Timofeeva, O.S. (1986) Minerals of noble metals - Reference manual. (in Russian), *Nedra*, Moscow, 272 p.

V

Valenza, K., Moritz, R., Mouttaqi, A., Fontignie, D. & Sharp, Z. (2000) Vein and karst deposits in the Western Jebilet of Morocco : fluid inclusion and isotope (S, O, Sr) evidence for regional fluid mixing related to Central Atlantic rifting. *Econ. Geology*, 95, 587-606.

Vassileff, L. & Stanisheva-Vassileva, G. (1981) Metallogeny of the Eurasian Copper belt : sector Bulgaria. *Geologica Balcanica*, 11 (2), 73-87.

Velde, B. (1967) Si^{4+} content of natural phengites. *Contr. Min. Petr*., 14, 250-258.

Velinov, I.A., Loginov, V.P., Nossik, L.P., Radonova, T.G. & Russinov, V.L. (1978) Particularities of the genesis of massive pyrite deposits from the Srednogorie zone in Bulgaria and Jugoslavia. (in Russian), *In* : Korjinskiy, D.S., Jarikov, V.A., Landa, E.A., Omelianenko, B.I., Percev, N.N. & Rass, I.T. (eds.), *Metasomatism and ore formation*, Moscow, 176-183.

Volfinger, M., Choï, C.G., Ramboz, C., Aïssa, M. & Edon, M. (1997) Tracing fossil and present day fluids in rocks : application of the nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 130, 692-699.

Von Damm, K.L., Edmond, J.M., Measures, G.I. & Grant, B. (1985) Chemistry of submarine hydrothermal solutions at Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2221-2237.

Von Quadt, A., Ivanov, Z. & Peycheva, I. (2001) The Central Srednogorie (Bulgaria) part of the Cu (Au-Mo) Belt of Europe : A review of the geochronological data and the geodynamical models in the light of the new structural and isotopic data. *In* : Piestrzynski *et al*. (eds.), *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century*, Proceedings of the joint 6th biennial SGA-SEG meeting, Krakow, Poland, 26-29 August, 555-558.

W

White, N.C. & Hedenquist, J.W. (1995) Epithermal gold deposists : styles, characteristics and exploration. *SEG Newsletter*, 23, 1-9-13.

Wood, B.J. & Strens, R.G.J. (1979) Diffuse reflectance spectra and optical properties of some sulphides and related minerals. *Miner. Magazine*, 43, 509-518.

Y

Yamanaka, T. & Kato, A. (1976) Mössbauer effect study of ^{57}Fe and ^{119}Sn in stannite, stannoidite, and mawsonite. *Amer. Mineralogist*, 61, 260-265.

Z

Zartman, R.E. & Doe, B.R. (1981) Plumbotectonics – the model. *Tectonophysics*, 75, 135-162.

Zheng, Y.F. (1991) Calculation of oxygen isotope fractionation in metal oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2299-2307.

Zöller, M. & Brockamp, O. (1997) 1M- and $2M_1$-illites : different minerals and not polytypes. *Eur. J. Mineral.*, 9, 821-827.

Listes des figures et des tableaux

Liste des figures

- Introduction -

Figure 1 Distribution des principaux gisements de Au (Cu, Pb-Zn), Sb et Hg et des régions d'effondrement orogénique (en pointillé) de la ceinture alpine en Europe du Sud (d'après de Boorder *et al*., 1998). La flèche bleue indique la position du district de Panagyurishte dans le système carpato-balkanique.

Figure 2 Modèle schématique des relations génétiques entre porphyre cuprifère, épithermal acide et épithermal neutre (d'après Hedenquist et Lowenstern, 1994).

- Chapitre I -

Figure 3 Position géographique de Bulgarie.

Figure 4 Division tectonique de la Bulgarie - a) Schéma structural des principales unités tectoniques alpines tardives (d'après Ivanov, 1988) : 1 : Plate-forme moésienne ; 2 : Zone de Stara Planina - Prébalkan ; 3 : Zone de Luda Kamčija ; 4 : Zone de Sredna Gora ; 5 : Zone des Rhodopes ; 6 : Zone des Carpates méridionales ; 7 : Dépressions (fossés) surimposées (A : linéament de Kraishte ; B : linéament d'Outre-Balkan ; C : dépression de Haute Thrace) ; 8 : Fronts des charriages principaux ; b) Isobathes du Moho sous le territoire bulgare (en km ; d'après Dačev et Petkov, 1978, dans Ivanov (1988)).

Figure 5 Carte géologique schématique de Bulgarie (d'après Ivanov, 1988) - 1: Plate-forme Moésienne (avant-pays) ; 2: Dépôts du Néogène et du Quaternaire ; 3: Eocène supérieur et Oligocène (3a: Sédiments, volcanites et pyroclastites des régions des Rhodopes et du Kraište ; 3b: Conglomérats, grès, calcaires de la zone de Sredna Gora) ; 4: Crétacé supérieur – Paléogène (4a: Roches sédimentaires, magmatiques et pyroclastiques du Crétacé supérieur de la zone de Sredna Gora ; 4b: Flysch d'Eminé, molasse rythmique de l'Eocène inférieur et moyen, formation de Kotel de la zone de Luda Kamčija ; 4c: Calcaires et grès épicontinentaux du Crétacé supérieur et du Paléocène, grès et conglomérats de l'Eocène inférieur et moyen de la zone de Stara Planina – Prébalkan ; 4d: Flysch et sédiments marno-terrigènes et terrigènes de la zone des Carpates méridionales) ; 5: Flysch du Crétacé inférieur de la zone des Carpates méridionales ; 6: Couverture d'âge mésozoïque inférieur (Trias – Jurassique - Crétacé inférieur) ; 6a: Trias, Jurassique et Crétacé inférieur (flysch inclus) de la zone de Stara Planina – Prébalkan ; 6b: Trias et Jurassique (flysch inclus) de la région de Kraište ; 6c: Trias et Jurassique de la zone de Sredna Gora ; 6d: Trias-Jurassique et Crétacé inférieur métamorphiques de la région de Sakar, Strandja et des Rhodopes orientales ; 6e : Trias à faciès subbalkanique et leur socle paléozoïque (bande Shipka – Tvardica – Sliven) ; 7: Socle calédono-hercynien (7a: de la zone de Stara Planina – Prébalkan ; 7b: de la zone de Sredna Gora ; 7c: de la zone de Kraište) ; 8: Roches métamorphiques du Massif des Rhodopes ; 9: Roches métamorphiques du complexe d'Ograzden (fragment du Massif serbo-macédonien) ; 10: Fronts des chevauchements principaux ; 11: Chevauchements ; 12 : Failles.

Figure 6 Coupe schématique actuelle des principales unités tectoniques de Bulgarie (d'après Ivanov, 1988) - 1 : Socle anté-mésozoïque des zones externes ; 2 : Mésozoïque à faciès épicontinental (y compris le flysch du Crétacé inférieur) ; 3 : Flysch d'Emine ; 4 : Socle de la zone de Sredna Gora ; 5 : Mésozoïque inférieur à faciès subbalkanique ; 6 : Crétacé supérieur (complexe volcano-sédimentaire) de Sredna Gora ; 7 : Monzodiorites et diorites ; 8 : Ensemble de Sakar-Strandza ; 9 : Unité de Thrace (en noir : ophiolites) ; 10 : Ensemble des nappes moyennes et supérieures des Rhodopes ; 11 : Eocène supérieur et Oligocène ; 12 : Appareils volcaniques acides.

Figure 7 L'histoire mésozoïque des Balkanides, du Srednogorié et des Rhodopes dans leur contexte téthysien (d'après Ricou *et al.*, 1998).

Figure 8 Evolution géodynamique des Balkanides, conçues comme marge active de la plaque Eurasie (d'après Ivanov, 1988) - A, B, C : étapes pré-, syn- et post-collision. C_2 – au Crétacé supérieur ; Pg_1-Pg_2^2 – à l'Eocène inférieur-moyen ; Pg_2^3-Pg_3 – à l'Eocène supérieur-Oligocène. *Barré vertical* : croûte océanique située dans la partie nord de la plaque arabo-africaine (dont font partie les Rhodopes), entrant en subduction sous la plaque Eurasie. *Ponctué* : Crétacé supérieur. En *noir*, arc insulaire de Sredna Gora. En *barré horizontal serré*, arc volcanique des Rhodopes, avec (en noir) magmas basiques profonds.

Figure 9 Carte schématique du secteur bulgare de la zone de Sredna Gora (d'après Dabovski, 1980).

Figure 10 Compositions des roches volcaniques de la zone de Sredna Gora projetées sur le plan SiO_2-K_2O (% pds) : I – Série tholéitique ; II – Série calco-alcaline ; III – Série calco-alcaline riche en potassium ; IV – Série shoshonitique (d'après Bocaletti *et al.*, 1978).

Figure 11 Séquences stratigraphiques illustrant les relations entre les volcanites et les formations sédimentaires néocrétacées dans la zone de Srednogorié (d'après Bocaletti *et al.*, 1978). La localisation des coupes est indiquée sur la Figure 9.

Figure 12 Reconstruction paléogéographique schématique de la zone de Sredna Gora au Sénonien (d'après Aiello *et al.*, 1977).

Figure 13 Position de la ceinture métallogénique de Banat-Srednogorié avec les principaux districts métallifères (d'après Jankovic, 1997).

- Chapitre II -

Figure 14 Carte géologique simplifiée de la partie sud du district de Panagyurishte avec la localisation des principaux gisements (d'après Bogdanov, 1987) : 1) Gneiss précambriens ; 2) Phyllites paléozoïques ; 3) Granites paléozoïques ; 4) Granodiorites paléozoïques ; 5) Sédiments triasiques ; 6) Andésites sénoniennes ; 7) Dacites sénoniennes ; 8) Granites et granodiorites sénoniennes ; 9) Flysch maastrichtien ; 10) Conglomérats néogènes ; 11) Quaternaire ; 12) Failles ; 13) Epithermaux Au-Cu ; 14) Porphyres Cu ; 15) Limites du couloir de Panagyurishte ; 16) Contours des champs minéralisés d'Elatsite-Chelopech, Assarel-Medet, Krassen-Petelovo et Elshitsa-Radka.

Figure 15 Colonne stratigraphique du district de Panagyurishte (d'après Popov et Popov, 2000).

Figure 16 Coupe idéalisée des séquences du Sénonien dans le district de Panagyurishte (d'après Karagjuleva *et al*., 1974).

Figure 17 Les formations du Crétacé supérieur dans le district de Panagyurishte : (a) Interstratification de grès polygéniques et marnes gréseuses du Turonien supérieur (2.5 km au SE du village d'Ovchepoltsi) ; (b) Séquence de laves et brèches volcaniques de composition andésitique, encaissant des blocs de roches volcaniques altérées et minéralisées (3 km au S de Panagyurishte) ; (c) Couche de grès polygénique à texture convolutée dans la série volcanique (2 km au S du village d'Ovchepoltsi) ; (d) Couches de marnes gréseuses intercalées dans une séquence de volcanites andésitiques (la vallée de Razdola ; 1,5 km à l'ouest de Popinci) ; (e et f) Tufs et brèches volcaniques à composition andésitique ; (g) Les formations de Mirkovo et de Chugovitsa, recouvrant les andésites (pli couché ; 2 km au N de Bata) ; (h) Le flysch carbonaté (formation de Chugovitsa ; 1,5 km au S de Panagyurishte).

Figure 18 Projection des compositions des roches volcaniques du district de Panagyurishte (Srednogorié central) sur le diagramme SiO_2-K_2O (% pds) : I – Série tholéitique ; II – Série calco-alcaline ; III – Série calco-alcaline riche en potassium ; IV – Série shoshonitique. Le champ en pointillé – roches encaissantes des minéralisations (d'après Bayraktarov *et al*., 1996).

Figure 19 Carte schématique des intrusions crétacées le long de la zone de cisaillement Iskar-Yavoritsa, définie par Ivanov *et al*. (2001). Carte - d'après Boyadjiev, 1981 ; modifiée.

- Chapitre IV -

Figure 20 Compositions des roches volcaniques de la partie sud du district de Panagyurishte projetées sur le diagramme (Na_2O+K_2O) *vs.* SiO_2 (d'après Le Maitre *et al*., 1989).

Figure 21 Diagrammes de variation des éléments majeurs (en % pds) et traces (en ppm) en fonction des teneurs en SiO_2 des roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte (en rouge : roches volcaniques, en jaune : roches plutoniques, en violet : granites paléozoïques, en bleu clair : gneiss, en bleu foncé (petits symboles) : données de Daieva et Chipchakova (1997)).

Figure 22 Compositions du granite d'Elshitsa et de la granodiorite de Vlaikov Vrah, projetées sur les diagrammes de discrimination Nb *vs.* Y et Rb *vs.* (Y+Nb) pour les granites (d'après Pearce *et al*., 1984). Les champs sont : VAG (granites associés aux arcs volcaniques), ORG (granites associés aux rides océaniques), WPG (granites intra-plaques), syn-COLG (granites syn-collision).

Figure 23 Compositions isotopiques du Sr (corrigées à 80 Ma) des roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires de la partie sud du district de Panagyurishte.

Figure 24 Compositions isotopiques du Pb (fraction résiduelle ou « résidus ») des roches magmatiques, métamorphiqes et sédimentaires de la partie sud du district de Panagyurishte: (a) Roches magmatiques néocrétacées; (b) Toutes les roches analysées.

Figure 25 Diagrammes $^{87}Sr/^{86}Sr_{corr.80Ma}$ *vs* SiO_2, $^{206}Pb/^{204}Pb$ *vs* SiO_2 et $^{208}Pb/^{204}Pb$ *vs* SiO_2 pour les roches magmatiques de la partie sud du district de Panagyurishte (symboles : cf. Figure 21). Les flèches indiquent les tendances observées dues à des processus de cristallisation fractionnée et d'assimilation de l'encaissant.

- Chapitre V -

Figure 26 Carte géologique du champ minéralisé d'Elshitsa avec la localisation des différents types de gisements et indices minéralisés (d'après Bogdanov *et al*., 1970b).

Figure 27 Modèle génétique de l'évolution du centre volcano-plutonique d'Elshitsa (d'après Bogdanov *et al.*, 1970b) : 1) Gneiss ; 2) Tufs andésitiques ; 3) Brèches volcaniques andésitiques ; 4) Andésites ; 5) Diorites ; 6) Tufs dacitiques ; 7) Brèches volcaniques dacitiques ; 8) Dacites ; 9) Corps minéralisés à pyrite massive ; 10) Granite d'Elshitsa ; 11) Rhyodacites subvolcaniques ; 12) Failles ; 13) Amplitude des mouvements (petite et grande); 14) Corps minéralisés à Cu.

Figure 28 Vue d'ensemble sur les gisements d'Elshitsa et Vlaikov Vrah.

Figure 29 Carte géologique du gisement d'Elshitsa (d'après Bogdanov *et al*., 1972b).

Figure 30 Coupe transversale du gisement d'Elshitsa (d'après Chipchakova et Stefanov, 1974).

Figure 31 Corps minéralisés à Elshitsa : a) Minéralisation disséminée (niveau +100 ; CM 2); b) Corps massif avec des contacts tectoniques (niveau +80, CM 1).

Figure 32 Clastes de pyrite massive dans une matrice de brèche dacitique : a) Elshitsa ; b) Radka.

Figure 33 Textures typiques du minerai d'Elshitsa : a) massive (par remplacement de brèche pyroclastique dacitique) ; b) disséminée ; c) texture bréchique ; d) pyrite massive collomorphe ; e) remplacement de la matrice d'une brèche dacitique par de la pyrite ; f) remplacement de tufs dacitiques par de la pyrite ; g) filon de quartz - pyrite recoupant des tufs dacitiques ; h) filon de sphalérite recoupant un filon de pyrite et chalcopyrite (anhydrite tardive dans les cavités) ; i) minéralisation de pyrite en stockwerk remplaçant une brèche dacitique.

Figure 34 Localisations des échantillons analysés sur les deux coupes des zones altérées à Elshitsa : a) Elshitsa nord (la carrière) ; b) Elshitsa sud (le bord nord du porphyre de Vlaikov Vrah).

Figure 35 Les principaux faciès d'altération à Elshitsa : a) Faciès propylitique (brèche dacitique altérée

dans un faciès à chlorite – épidote – calcite ; b) Faciès à quartz – « séricite » (détail de la figure 34a) ; c) La paragenèse quartz – illite – pyrite (E-61/99) ; d) Adulaire remplaçant des porphyres de plagioclases, à son tour remplacée par de l'illite (E-64/99).

Figure 36 Spectres de diffraction de rayons X des séparations d'illites des altérations. En bleu – gisement d'Elshitsa nord ; en vert - gisement d'Elshitsa sud ; en rouge – gisement de Radka. (*) – séparation non traitée avec du polytungstate de sodium.

Figure 37 Spectres de diffraction de rayons X de la fraction « lourde » après décantation (sans traitement avec du polytungstate de sodium). En bleu – gisement d'Elshitsa nord ; en vert - gisement d'Elshitsa sud ; en rouge – gisement de Radka..

Figure 38 Corrélations Ba – K et Na – K dans les adulaires (échantillon E-64/99).

Figure 39 Spectre Raman de l'anatase du faciès d'altération à quartz-séricite d'Elshitsa (échantillon E-62/99).

Figure 40 Compositions des illites analysées, projetées sur le diagramme $[R^{2+}+(Si-6)]$ *vs*. Al_{total} (d'après Guidotti, 1984).

Figure 41 Corrélation $[Al^{IV} + Al^{VI}] - [(Si^{4+})^{IV} + (R^{2+})^{VI}]$ dans les illites.

Figure 42 Diagramme $[M + Al^{IV}]$ *vs.* $[Si – R^{2+} + Ti]$ (d'après Piantone *et al*., 1994). M = K + Na + 2x(Ca + Ba) ; R^{2+} = Fe + Mg + Mn. La légende – comme sur la Figure 41.

Figure 43 Géochimie des éléments majeurs des dacites altérées (LOI – perte au feu). Delta (% pds) - par rapport à l'échantillon de référence VV-35/99.

Figure 44 Géochimie des éléments traces des dacites altérés : a) Sr, Rb et Ba ; b) Pb, Zn, Cu et S. Delta (ppm) – calculé par rapport à l'échantillon de référence VV-35/99.

Figure 45 Minéralogie de la gangue d'Elshitsa : a) Veine d'anhydrite recoupant une dacite altérée dans un faciès à quartz – séricite ; b) Barytine associée à la minéralisation polymétallique ; c) Corrélation entre les teneurs en Ba et Sr (% at) des barytines d'Elshitsa et de Radka ; d) Composition des calcites d'Elshitsa et de Radka projetées sur le diagramme $CaCO_3$-$MgCO_3$-$MnCO_3$; e) Quartz cryptocristallin en texture bréchique avec de la pyrite (E-15/00) ; f) Quartz cryptocristallin associé à des veines polymétalliques recoupant la dacite silicifiée (E-34/98).

Figure 46 Association du bismuth natif à Elshitsa : a) Bismuth natif en inclusion automorphe dans la galène (E-35/98), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Bismuth natif comme produit de réaction de remplacement de l'aïkinite par un mélange de lillianite avec de la heyrovskyite ou de la galène (E-95 K2), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 47 Spectre EDS du bismuth natif de la Figure 46a.

Figure 48 Associations minérales de l'argent et de l'or à Elshitsa : a) Veinules d'argent recoupant un agrégat de bornite et tennantite (E-500) ; b) Inclusion d'argent dans la galène du stade polymétallique (E-253/54) ; c) Inclusions d'or dans la bornite (E-500) ; d) De l'électrum formé au joint de grains de deux cristaux de sphalérite pendant le stade polymétallique (E-92-J).

Figure 49 Projection des compositions de l'argent natif d'Elshitsa et Radka sur le diagramme Ag – Cu (% at).

Figure 50 Différentes associations de l'or dans le minerai d'Elshitsa.

Figure 51 Projection des compositions de l'or natif et de l'électrum d'Elshitsa sur le diagramme Au – Ag (% at).

Figure 52 Concentrations en Au (par analyse chimico-spectrale) et en Ag (par AA) des différentes associations minéralogiques à Elshitsa : pyrite massive (n° 1-6), association à Cu (n° 7-14), association polymétallique (n° 15-17), association anhydrite-pyrite (n° 18-20).

Figure 53 Structures de la pyrite collomorphe à Elshitsa : a) Pyrite massive micro- à cryptocristalline (E-58/97), image MEB en électrons secondaires ; b) Agrégat de pyrite « collomorphe », formé d'individus allongés parallèlement à l'axe ternaire, bien visibles dans le petit rectangle (E-58/97), image MEB en électrons secondaires ; c) Pyrite collomorphe avec des structures de recristallisation (E-58/97) ; d) Pyrite collomorphe remplacée par de la chalcopyrite (E-35/98) ; e) Veine de pyrite collomorphe recoupant une dacite subvolcanique (E-D1, attaque acide par HNO_3) ; f) Zonation de croissance d'une structure collomorphe, marquée par des bandes enrichies en As, coupe parallèle à l'allongement des individus. La flèche indique la direction de croissance (E-D13), image MEB en électrons rétrodiffusés ; g) Comme f), mais la coupe est perpendiculaire à l'allongement.

Figure 54 Composition de la pyrite arsénifère d'Elshitsa : a) Zonation oscillatoire de croissance (E-II-13), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Image au microscope IR (lumière transmise) d'une pyrite arsénifère zonée ; c) et d) Cartographies X de la répartition de As et Sb dans le cristal zoné de a), conditions analytiques : 20 kV, 51 nA ; e) et f) Distribution de As et Sb suivant les traversés 1-1 $\perp$ (100) et 2-2 $\perp$ (111) ; g) et h) Compositions de la pyrite zonée, projetées sur les diagrammes As-S (% at) et As-Fe (% at) respectivement.

Figure 55 Marcasite en association avec de la chalcopyrite et de la pyrite recristallisée (E-236), (+N).

Figure 56 Associations de la chalcopyrite à Elshitsa : a) Chalcopyrite en association avec la tennantite et la sphalérite remplaçant la pyrite massive collomorphe, formant des structures de type atoll (E-92-T) ; b) Chalcopyrite collomorphe en surcroissance sur la sphalérite du stade polymétallique, surface oxydée (E-1/94), photos en lumière réfléchie.

Figure 57 Inclusions de covellite primaire dans la pyrite massive (E-58/97).

Figure 58 Enargite associée à la pyrite massive à Elshitsa (E-58/97) : a) Inclusions d'énargite dans la pyrite ; b) Association énargite-tennantite-sphalérite dans les interstices de la pyrite massive, image MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Microcristaux automorphes d'énargite dans une masse de pyrite massive, image MEB en électrons secondaires.

Figure 59 Compositions des énargites d'Elshitsa en association avec la pyrite massive : a) Sb *vs.* As (a.p.u.f.) ; b) Fe *vs.* Cu (a.p.u.f.).

Figure 60 Associations minérales de la sphalérite d'Elshitsa : a) Sphalérite remplaçant la pyrite massive en association avec la chalcopyrite massive et la galène à inclusions de tétradymite (E-35/98), lumière réfléchie ; b) Zonation de la sphalérite pseudocollomorphe du stade polymétallique (E-1/94), lumière transmise polarisée ; c) Zonation de la sphalérite du stade polymétallique : primaire (zonation de croissance) et secondaire (due au développement de la « chalcopyrite disease »), (E-1/94), lumière transmise polarisée ; d) Même zone que c mais en lumière réfléchie.

Figure 61 Compositions de la sphalérite d'Elshitsa, projetées sur les diagrammes : a) FeS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; b) CuS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; c) CdS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; d) Ag *vs.* Fe (ppm), analyses par absorption atomique.

Figure 62 Compositions de la sphalérite d'Elshitsa reportées sur le diagramme CuS-ZnS-FeS (mole %) avec les paragenèses stables de la sphalérite (d'après Kojima et Sugaki, 1985).

Figure 63 Compositions de la galène d'Elshitsa : a) Se *vs.* S (% at) ; b) Ag *vs.* Bi (% at) ; c) Cu *vs.* Fe (% at).

Figure 64 Tennantite en paragenèse avec de la chalcopyrite et de la sphalérite du stade à Cu (E-93-K12), image en lumière réfléchie au microscope optique.

Figure 65 Association chalcopyrite – stannoïdite – tennantite – goldfieldite - tétraédrite du stade à Cu à Elshitsa (E-364-III) : a) Image en lumière réfléchie au microscope optique ; b) Image MEB en électrons rétrodiffusés ; c), d), e) et f) Cartographies X de la distribution de As, Sb, Te et Bi, respectivement (20 kV, 50 nA).

Figure 66 a) Zonation de croissance de la tétraédrite du stade polymétallique à Elshitsa, associée à l'or et au quartz (E-92-L), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Détail de a).

Figure 67 Compositions des minéraux de la série tennantite-tétraédrite d'Elshitsa : a) Association Ena-Py ; b) Composition des phases de la série Tn-Td_{ss} de la Figure 65 ; c) Compositions des phases enrichies en Te, projetées sur les diagrammes Cu *vs.* Te et (Fe+Zn) *vs.* Te (a.p.u.f.) ; d) Compositions des phases associées à la chalcopyrite, à la bornite et à la minéralisation polymétallique, projetées sur le diagramme ternaire Sb-As-Bi ; e) Corrélation positive entre les semi-métaux et les métaux divalents des tennantite-tétraédrites du stade polymétallique.

Figure 68 Cartographies X du filon zoné de tétraédrite de la Figure 66a (20 kV, 50 nA): a) As ; b) Sb ; c) Fe ; d) Zn ; e) Cu ; f) Ag.

Figure 69 Projection sur le diagramme Cu*-Fe-Zn (% at) de Charlat et Lévy (1974) des compositions excédentaires en Cu des Tn-Td_{ss} associées à la bornite et de la paragenèse polymétallique. Cu* = Cu en excès après soustraction de 10 atomes de (Cu+Ag) pour $\Sigma_{Met} = 12$.

Figure 70 Associations de l'aïkinite du stade à Cu à Elshitsa : a) En remplacement de la pyrite arsénifère (E-3-II) ; b) En inclusions dans la galène (E-93-K12), images MEB en électron rétrodiffusés.

Figure 71 Projection des compositions de l'aïkinite d'Elshitsa sur le diagramme Cu_2S-Pb_2S_2-Bi_2S_3.

Figure 72 Projection des compositions de l'aïkinite d'Elshitsa sur le plan Se *vs.* S (% at).

Figure 73 Association minérale de la tétradymite d'Elshitsa : a) Inclusion automorphe de tétradymite dans la chalcopyrite (E-95/K2), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Inclusion automorphe de tétradymite associée à la stannoïdite, la chalcopyrite et la tennantite (E-364-III), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 74 Compositions de la tétradymite d'Elshitsa et de Radka, projetées sur les diagrammes Fe *vs.* Cu (% at) et Se *vs.* S (% at).

Figure 75 Association minérale de la stannoïdite à Elshitsa : a) Stannoïdite en symplectite avec la tennantite (E-364-III), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Microinclusions de stannoïdite régulièrement dispersées dans la chalcopyrite (E-364-III), photo en lumière réfléchie.

Figure 76 a) Buckhornite en association avec de la galène, de la tétradymite et de la chalcopyrite du stade à Cu (E-364-III), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Spectre EDS de la buckhornite (tension d'accélération 20 kV, temps d'acquisition 50s).

Figure 77 Inclusions fluides dans le quartz, la barytine et la sphalérite du gisement d'Elshitsa : a) Cristaux de quartz zoné des filons à quartz – chalcopyrite – pyrite du stade à Cu (E-36/99) ; b) Inclusion fluide biphasée entourée d'inclusions monophasés submicroscopiques dans le quartz du stade à pyrite (E-PI-534) ; c) Inclusion fluide avec de la séricite fibreuse piégée dans le quartz du stade à Cu (E-13/94) ; d) Inclusions fluides monophasées dans la barytine du stade polymétallique (E-I-360) ; e) Inclusions fluides biphasées avec des rapports liquide / vapeur différents, barytine du stade polymétallique (E-I-360) ; f) Inclusion fluide avec de la séricite piégée dans le quartz du stade polymétallique (E-G 8) ; g) Inclusions fluides primaires (?) dans la sphalérite du stade polymétallique (E-G 2) ; h) Inclusion fluide, parallèle aux bandes de croissance de la sphalérite du stade polymétallique (E-12/00) ; i) Plan d'inclusions fluides secondaires biphasées recoupant les zones de croissance de la sphalérite du stade polymétallique (E-G 2).

Figure 78 Résultats de la microthermométrie des inclusions fluides à Elshitsa : a) Histogramme des Th (°C) des inclusions fluides dans le quartz du stade à pyrite massive ; b) Histogramme des Th (°C) des inclusions fluides dans le quartz du stade à Cu ; c) Histogramme des Th (°C) des inclusions fluides dans la sphalérite du stade polymétallique ; d) Histogramme des Tfg (°C) des inclusions fluides dans le quartz du stade à Cu ; e) Diagramme Th – salinité pour les inclusions fluides du stade à Cu ; f) Histogramme des Tfg (°C) des inclusions fluides dans la barytine du stade polymétallique.

Figure 79 Diagramme log a_{S2}-a_{O2} avec les champs de stabilité des différentes paragenèses minérales des gisements épithermaux à 250 °C (Heald *et al*., 1987).

Figure 80 Diagramme log a_{S2}-pH à 250 °C, ΣS = 0.02 mol (log ΣS = -1,7) et salinité = 1 mol, avec Na/K = 9 (Heald *et al*., 1987). Les champs marqués par les points noirs – champs des espèces du soufre, les autres symboles - comme Figure 79.

Figure 81 Succession paragénétique et évolution géochimique de la minéralisation à Elshitsa. *Stades de minéralisation* : I – *Fe (±As, Cu)* ; II – *Cu (±Bi, Te, Se, As, Pb)* ; III – *Zn-Pb-Cu (±Sb, Au)* ; IV – *Si-Fe (±Cu)* ; V – *Ca (±Fe)* ; VI – *Remobilisation-surimposition*.
* - température estimée à partir d'un thermomètre minéralogique ;
** - Th d'après Strashimirov et Kovachev (1992).

Figure 82 Carte géologique du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah (d'après Bogdanov *et al*., 1972a).

Figure 83 Minéralogie de l'association quartz-molybdénite-rutile de Vlaikov Vrah (VV-46/99) : a) veine de quartz-molybdénite-chalcopyrite, avec des cristaux automorphes de pyrite de la paragenèse suivante dans la partie centrale ; b) Rutile en association avec de la molybdénite et du quartz ; de la titanite tardive remplace le rutile, image MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Structure lamellaire de la molybdénite en inclusions dans le quartz, photo en lumière réfléchie (+N) ; d) Cristaux de muscovite en rosette, associés au quartz automorphe, image MEB en électrons secondaires ; e) Teneurs en Re (% pds) de la molybdénite ; f) Composition du rutile, reportée sur le diagramme (Nb + Ta) *vs.* Fe (a.p.u.f.).

Figure 84 Composition de la chlorite de Vlaikov Vrah : a) Projection sur le plan Mg *vs.* Fe (a.p.u.f.) ; b) Projection sur le plan Al^{VI} *vs.* Fe/(Fe+Mg).

Figure 85 Minéralogie de l'association quartz-pyrite-chalcopyrite-magnétite : a) Pyrite associée à la chlorite et à la muscovite (VV-7a/1972), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Inclusions biphasées de pyrrhotite et de chalcopyrite dans la pyrite (VV-46/99), photo en lumière réfléchie ; c) Inclusion de pyrrhotite dans la chalcopyrite associée à la magnétite (VV-7a/1972), image MEB en électrons rétrodiffusés ; d) Hématite en remplacement de la magnétite (VV-7a/1972), image MEB en électrons rétrodiffusés ; e) Projection des compositions de la muscovite sur le diagramme $[R^{2+} + (Si-6)]$ *vs.* Al_{total}.

Figure 86 Textures et minéralogie de l'association quartz-pyrite-chlorite à Vlaikov Vrah : a) Veine à quartz-pyrite-chlorite recoupant la granodiorite ; b) Texture bréchique de la dacite subvolcanique, l'association quartz-pyrite-chlorite constitue la matrice de la brèche ; c) Cristaux automorphes zonés et en gerbe de chlorite dans une matrice de quartz (VV-21/99), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 87 L'étude des inclusions fluides à Vlaikov Vrah : a) Quartz zoné de l'association quartz-molybdénite-rutile (VV-46/99) ; b) et c) Inclusions fluides types 1 et 2 de l'association quartz-molybdénite-rutile; d) Quartz zoné de l'association quartz-pyrite-chlorite (VV-21/99) ; e) et f) Inclusions fluides à séricite de l'association quartz-pyrite-chlorite ; g) Mode d'homogénéisation des inclusions fluides de type 1 de l'association quartz-molybdénite-rutile ; h) Diagramme P-T représentant les modes d'homogénéisation des inclusions fluides de types 1 et 2 ; i) et j) Histogrammes des Th et des salinités des inclusions fluides de l'association quartz-pyrite-chlorite.

Figure 88 Spectre PIXE d'une inclusion fluide à séricite piégée (VV-24/99).

Figure 89 Diagramme Th-Salinité avec les résultats de l'étude des inclusions fluides à Vlaikov Vrah et à Elshitsa.

- Chapitre VI -

Figure 90 Carte géologique du champ minéralisé de Radka avec la localisation des principaux gisements et indices minéralisés (d'après Obretenov et Popov, 1973).

Figure 91 Coupe transversale du gisement de Radka (d'après Popov et Popov, 1997; Tsonev et al., 2000).

Figure 92 Faciès lithologiques à Radka : a) Brèche volcanique de composition andésitique, altération propylitique ; b) Brèche dacitique, altération à quartz-séricite (± chlorite dans la matrice) ; c) Texture fluidale d'un dyke rhyodacitique altéré ; d) Fracturation de la dacite volcanique (association pyrite-quartz) ; e) Brèche dacitique polygénique avec des clastes de pyrite massive, de tuf dacitique et de dacite volcanique ; f) Claste de pyrite massive dans une brèche dacitique ; g) « Filon » bréchique avec des clastes de pyrite massive recoupant la dacite volcanique, structure de type « breccia pipe » ; h) « Filon » bréchique dont la matrice est remplacée par la pyrite ; i) « Filon » bréchique de type « breccia pipe » à l'échelle microscopique (R-214/92).

Figure 93 Textures typiques du minerai de Radka : a) Tuf dacitique de texture rythmique (R-3/99); b) Texture rythmique formée par remplacement de tuf dacitique (R-692/96) ; c) Texture massive et cataclastique (pyrite massive bréchifiée et remplacée par la chalcopyrite) ; d) Filon de pyrite massive dans la dacite, recoupée par un filon à quartz-chalcopyrite ; e) Texture de remplacement de la chalcopyrite massive par de la bornite et de la chalcocite ; f) Veinules de gypse tardif recoupant le minerai massif à chalcopyrite-pyrite-sphalérite.

Figure 94 Minéralogie de la gangue à Radka : a) Cristaux pseudohexagonaux d'illite en interstice dans la pyrite massive (R-10/97), image MEB en électrons secondaires ; b) Cristaux d'illite en rosette en interstice dans la pyrite massive (R-10/97), image MEB en électrons secondaires ; c) Cristaux d'illite en éventail, en association avec la tennantite et l'énargite (R-26/98), photo en lumière réfléchie ; d) Gypse en remplacement de l'anhydrite (le remplacement s'effectue le long des fractures ou des plans de clivage), photo en lumière transmise ; e) Calcite avec des macles polysynthétiques caractéristiques, en association avec la bornite et la tennantite (R-11/92), photo en lumière réfléchie (+N).

Figure 95 Soufre natif dans les interstices de la pyrite massive (R-81/0967) : a) Agrégats aciculaires zonés ; b) Agrégat concentrique zoné, la taille des cristaux est de l'ordre de 1 μm. Photos en lumière réfléchie (+N).

Figure 96 Associations de l'argent natif de Radka : a) Fracture dans la bornite, tapissée par de l'argent natif (R-110), image MEB en électrons secondaires ; b) Texture poreuse de l'argent natif, détail de a ; c) Argent en association avec la stromeyérite, la bornite et la galène (R-11/97), image MEB en électrons rétrodiffusés ; d) Argent associé à la stromeyérite et à la chalcocite, en inclusion dans la barytine (R-11/97), photo en lumière réfléchie ; e) Veinules d'argent recoupant la bornite massive à inclusions de galène (R-11/97), photo en lumière réfléchie ; f) Veinules anastomosées d'argent natif recoupant un agrégat de barytine et de bornite remplaçant la chalcopyrite (R-110), photo en lumière réfléchie ; g) Inclusion d'argent dans la galène du stade polymétallique (R-111), photo en lumière réfléchie.

Figure 97 Associations de l'or de Radka : a) Or en inclusion dans la chalcopyrite massive (R-2/97) ; b) Or en inclusion dans l'énargite (R-614) ; c) Or associé à la tennantite (R-I-h300) ; d) Inclusions d'or dans la bornite (R-110) ; e) Or en association avec la galène et la chalcocite dans une veinule recoupant la tennantite (R-208) ; f) Or en inclusion dans la tennantite (R-208) ; g) Or de l'association polymétallique (R-213) ; h) Or en inclusions dans la sphalérite et dans des fissures, associé à la galène du stade polymétallique (R-111). Photos en lumière réfléchie (//N).

Figure 98 Cartographies X de l'or zoné de Radka (R-11/92) : a) Photo en lumière réfléchie avec la localisation des points analytiques ; b) Au Lα ; c) Ag Lα ; d) Cu Kα.

Figure 99 Projection des compositions de l'or natif et de l'électrum de Radka sur le diagramme Au – Ag (% at).

Figure 100 Textures de la pyrite de Radka : a) Pyrite collomorphe arsénifère, dans les interstices – pyrite de deuxième génération recristallisée, en association avec la chalcopyrite (R-s152/3006), attaque à l'acide nitrique ; b) Pyrite collomorphe évoluant vers un faciès cryptocristallin (R-s153/3009) , attaque à l'acide nitrique ; c) Pyrite recristallisée à inclusions de chalcopyrite et bornite dans la périphérie néoformée (R-11/92). Photos en lumière réfléchie.

Figure 101 Associations minérales de la marcasite de Radka : a) Association marcasite-chalcopyrite remplaçant la pyrite collomorphe, à son tour remplacée par l'association tennantite-énargite-barytine (R-87/97) ; b) Marcasite tardive dans des fractures de la pyrite cobaltifère du stade à quartz-pyrite (R-64/97), photo en lumière réfléchie (+N).

Figure 102 Associations minérales de la bornite de Radka : a) Bornite associée à la chalcopyrite massive (R-224/92) ; b) Bornite en paragenèse avec la chalcopyrite, la sphalérite, la colusite et la pyrite du stade à chalcopyrite (R-692/69) ; c) Remplacement lamellaire de la bornite par la chalcopyrite avec de l'idaïte interstitielle (détail de a), image MEB en électrons rétrodiffusés ; d) Remplacement lamellaire de la bornite par de la chalcopyrite et de la wittichénite (R-146/92), image MEB en électrons rétrodiffusés ; e) Remplacement de la chalcopyrite massive par de la bornite et de la barytine (R-208) ; f) Bornite de l'association polymétallique (R-104) ; g) Remplacement de la chalcopyrite du stade polymétallique par de la bornite (R-158/92), photos en lumière réfléchie.

Figure 103 Corrélation négative Ag-Cu (% at) dans la chalcocite de Radka.

Figure 104 Covellite primaire en cristaux automorphes inclus dans la barytine de l'association à tennantite-énargite de Radka (R-I-h300), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 105 Corrélation négative Cu-Ag (% at) dans la mckinstryite (?) associée à la stromeyérite.

Figure 106 Association minérale et composition de l'énargite de Radka : a) Veine de tennantite-énargite-barytine recoupant un agrégat massif de pyrite et chalcopyrite ; b) Enargite en association avec la tennantite, la chalcopyrite et la vinciennite (R-26/98), photo en lumière réfléchie (+N) ; c) Corrélation Sb-As (a.p.u.f.) dans l'énargite de Radka.

Figure 107 Textures de la sphalérite du stade polymétallique à Radka (R-201/93) : a) Zonation de croissance des cristaux automorphes avec développement de « chalcopyrite disease » le long des fractures secondaires, photo en lumière transmise (N//) ; b) Sphalérite à inclusions de galène, lumière réfléchie (N//) ; c) La même zone que b, mais en lumière transmise ; on observe des structures collomorphes soulignées par des microinclusions de chalcopyrite (N//).

Figure 108 Compositions de la sphalérite de Radka projetées sur les diagrammes : a) FeS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; b) CuS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; c) CdS *vs.* ZnS (% mol.), analyses microsonde ; d) CuS-ZnS-FeS (mole %) avec les paragenèses stables de la sphalérite (d'après Kojima et Sugaki, 1985).

Figure 109 Compositions de la galène de Radka projetées sur les diagrammes : a) Se *vs.* S (% at) ; b) Ag *vs.* Bi (% at) ; c) Cu *vs.* Fe (% at).

Figure 110 Textures symplectitiques de la galène de l'association à bornite de Radka : a) Texture symplectitique constituée d'un cristal composite de galène et de chalcocite (R-112), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Texture symplectitique formée par syncroissance de galène et de bornite (R-93/30), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 111 Compositions des minéraux de la série tennantite-tétraédrite de Radka projetées sur les diagrammes ternaires Sb-As-Te et Sb-As-Bi: a) Association à chalcopyrite ; b) Association à tennantite-énargite ; c) Association polymétallique ; d) Association à bornite ; e) Projection sur le diagramme Cu*-Fe-Zn (% at) de Charlat et Lévy (1974) des compositions excédentaires en Cu des quatre générations de Tn-Td_{ss} de Radka ; Cu* = Cu en excès après soustraction de 10 atomes de (Cu+Ag) pour $\Sigma_{Met} = 12$.

Figure 112 Association minérale et composition des minéraux de la série aïkinite-bismuthinite de Radka : a) Grain biphasé composé de galène et d'aïkinite en inclusion dans la pyrite recristallisée du stade à chalcopyrite (R-166), image MEB en électrons rétrodiffusés ; b) Inclusion polyphasée composée de chalcopyrite, d'emplectite et de friedrichite-hammarite dans la pyrite recristallisée (R-s152/3006), image MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Projection des compositions des minéraux de la série aïkinite-bismuthinite de Radka sur le diagramme Cu_2S-Pb_2S_2-Bi_2S_3.

Figure 113 Associations minérales et compositions de l'emplectite et de la wittichénite de Radka : a) Inclusion polyphasée d'emplectite, chalcopyrite et bornite dans la pyrite recristallisée du stade à chalcopyrite (R-146/92) ; b) Inclusion polyphasée de wittichénite, bornite et chalcopyrite dans la pyrite recristallisée (R-146/92) ; c) Inclusion de wittichénite « en flamme » dans la chalcopyrite (R-146/92) ; d) Inclusion polyphasée de wittichénite, bornite et chalcopyrite dans la pyrite recristallisée (R-166; e) Wittichénite en association avec la bétékhtinite, la roquésite et la bornite du stade à bornite (R-112) ; f) Wittichénite associée à la bornite remplacée par la chalcocite et la chalcopyrite (R-614), images MEB en électrons rétrodiffusés ; g) Projection des compositions de la wittichénite et de l'emplectite de Radka sur le joint Cu_2S-Bi_2S_3 du diagramme Cu_2S-Bi_2S_3-Pb_2S_2.

Figure 114 Compositions de l'emplectite et de la wittichénite de Radka : a) Corrélation négative entre Fe et Cu (% at) dans l'emplectite ; b) Corrélation négative entre Ag et Cu (a.p.u.f.) dans la wittichénite.

Figure 115 Association minérale et composition de la miharaïte de Radka : a) Miharaïte associée à la pyrite et à la chalcopyrite du stade à chalcopyrite (R-146/92) ; b) Miharaïte aux joints de grains de la pyrite, de la chalcopyrite et de la bornite (R-166), images MEB en électrons rétrodiffusés ; c) Corrélation négative entre Fe excédentaire par rapport à 1 a.p.u.f. et Cu déficitaire par rapport à 4 a.p.u.f.

Figure 116 Association minérale de bétekhtinite et de roquésite de Radka : a) Bétekhtinite associée à la chalcocite, la roquésite, la barytine et la tennantite (R-208) ; b) Bétekhtinite associée à la galène et la chalcocite (R-K270) ; c) Cristal automorphe de roquésite associée à la bétekhtinite et corrodé par la chalcocite (R-K270) ; d) Macle multiple par interpénétration de roquésite dans une matrice de bétekhtinite, détail de a, image MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 117 Composition de la roquésite de Radka : a) Corrélation négative In–(Zn+Fe) (% at) ; b) Corrélation positive Cu–(Zn+Fe) (% at) ; c) Corrélation négative In–Cu (% at).

Figure 118 Association minérale et composition de la vinciennite de Radka : a) Vinciennite en inclusions dans la chalcopyrite du stade à tennantite-énargite (R-26/98) ; b) Cristal auto-morphe de vinciennite associé à l'énargite ; la chalcocite, la covellite et la wittichénite sont tardives (R-614), photos en lumière réfléchie ; c) Zonation de la vinciennite, détail de b, image MEB en électrons rétrodiffusés ; d), e) et f) Compositions de la vinciennite projetées sur les diagrammes Ge *vs.* Sn (% at) ; Sb *vs.* As (% at) et Fe *vs.* Cu (a.p.u.f.), respectivement.

Figure 119 Associations minérales de la réniérite de Radka : a) Réniérite associée aux minéraux du stade polymétallique (R-213) ; b) Réniérite en inclusion automorphe dans la bornite massive (R-K270b), photos en lumière réfléchie ; c) Réniérite associée à la bornite et la chalcocite (R-208), image MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 120 Compositions de la réniérite de Radka reportées sur le diagramme (Cu+As+Sb+V) vs. (Zn+Ge) (a.p.u.f.) avec le joint théorique entre les pôles zincifère et arsénifère, proposés par Bernstein (1986). Les cercles gris : réniérite du stade polymétallique, les cercles blancs : réniérite du stade à bornite.

Figure 121 Associations minérales de la colusite de Radka : a) Inclusion hétérogène dans la chalcopyrite (R-13/96) ; b) Agrégat polycristallin de colusite se formant au contact de la chalcopyrite avec la bornite (R-692/69) ; c) Inclusion hétérogène dans l'énargite (R-614), images MEB en électrons rétrodiffusés.

Figure 122 Compositions des trois générations de colusite à Radka : a) projection sur le diagramme (Sn+Ge) vs. (As+Sb) ; b) Projections sur les diagramme ternaires As-Sb-Ge et As-Sb-Sn.

Figure 123 Inclusions fluides dans le quartz du stade à chalcopyrite de Radka (R-19/98) : a) et b) Inclusions polyphasées L-V-Ser-Kaol, la bulle de vapeur contient CO_2, H_2 et N_2. Noter la présence de faces rhomboédriques sur le paroi de l'inclusion de a; c) Inclusion polyphasée L-V-Ser de morphologie très irrégulière déterminée par le développement de faces rhomboédriques ; d) Structure type « necking-down » transformant une inclusion primaire de

type L-V-Ser en trois inclusions de type L, L-V et L-Ser, de bas en haut sur la photo ; e) Histogramme des Th (°C) des inclusions primaires ; f) Histogramme des Tfg (°C) des inclusions primaires ; g) Histogramme des Te (°C) des inclusions primaires ; h) Données microthermométriques sur les inclusions primaires reportées sur le diagramme salinité-Th. La zone marquée en pointillé correspond à la composition des inclusions primaires, les points dispersés en dehors de cette zone représentent des inclusions fluides qui ont subi un « necking-down ».

Figure 124 Inclusions fluides dans l'énargite du stade à tennantite-énargite de Radka, photos en lumière transmise IR : a) Inclusion primaire parallèle à une bande de croissance de l'énargite ; b), c) et d) Inclusions primaires rattachées à des inclusions solides isolées ou dans des bandes de croissance de l'énargite ; e) et f) Inclusions isolées au centre des cristaux d'énargite ; g) Inclusion primaire isolée, parallèle à des zones de croissance ; h) Plan d'inclusions fluides secondaires de rapport liquide/vapeur constant.

Figure 125 Microthermométrie des inclusions fluides primaires dans l'énargite de Radka : a) Histogramme des Th (°C) ; b) Histogramme des Tfg (°C) ; c) Données microthermométriques reportées sur le diagramme salinité-Th.

Figure 126 Inclusions fluides dans les phénocristaux de quartz des dacites encaissant de Radka : a) Inclusion vitreuse recristallisée ; b) Plan d'inclusions fluides secondaires biphasées (L-V) de type I ; c) Inclusion fluide triphasée (L-V-NaCl) de type II ; d) Données microthermométriques des deux types d'inclusions fluides secondaires reportées sur le diagramme salinité-Th.

Figure 127 Succession paragénétique et évolution géochimique de la minéralisation de Radka d'après les résultats de cette étude. *Stades de minéralisation* : I – *Fe (±As, Cu)* ; II – *Cu (±Bi, Te, Pb, As)* ; III – *Cu-As-Sn (Au, V)* ; IV – *Zn-Pb-Cu (±Sb, Ge, As, Au)* ; V(?) - *Cu-Pb (±As, Ge, Au, Ag)* ; VI – *Si-Fe (±Cu)* ; VII – *Fe* ; VIII – *Ca (±Fe)* ; IX – *Remobilisation-surimposition* ; * - température estimée à partir d'un thermomètre minéralogique ;** - Th des inclusions fluides ; © - d'après Strashimirov et Kovachev (1992).

- Chapitre VII -

Figure 128 Distribution de $\delta^{18}O$ (‰) et de δD (‰) des différentes eaux : ligne des eaux météoriques, eau de mer (SMOW), champs des eaux magmatiques juvéniles et dérivées des magmas andésitiques et eaux métamorphiques (d'après Taylor, 1974 ; Field et Fifarek, 1985).

Figure 129 Variation de la composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène des fluides et des magmas crustaux (en haut de la figure), ainsi que celle des fluides associés aux gisements épithermaux et porphyriques (en bas ; d'après Hedenquist et Lowenstern, 1994).

Figure 130 Variation de la composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène des fluides hydrothermaux associés aux gisements épithermaux acides (d'après Arribas, 1995). Les compositions isotopiques des principaux stades d'altération acide (les carrés) et de minéralisation (les cercles) sont montrées. Le petit schéma correspond à la composition des eaux des systèmes géothermiques actifs et des condensés de fumerolles de haute température des volcans andésitiques dans les zones de subduction (d'après Giggenbach, 1992). Les noms des gisements : Go = Goldfield ; Ju = Julcani ; Le = Lépanto ; Nansatsu district : Ka = Kasuga, Iw = Iwato ; NF = Nevados del Famatina ; PV = Pueblo Veijo ; Ro = Rodalquilar ; RM = Red Mountain, Lake City, Colorado ; Su = Summitville.

Figure 131 Résultats de l'analyse isotopique de l'hydrogène et de l'oxygène des minéraux hydroxylés et du quartz associé des gisements de Vlaikov Vrah et Elshitsa reportés sur le diagramme δD (‰) *vs.* $\delta^{18}O$ (‰) d'Hedenquist et Lowenstern (1994).

Figure 132 Evolution de la composition isotopique en oxygène des fluides minéralisateurs pendant les différents stades à Elshitsa. Les numéros des stades – suivant la Figure 81.

Figure 133 Distribution des valeurs de $\delta^{34}S$ des fluides et minéraux de différents environnements géologiques (d'après Field et Fifarek, 1985).

Figure 134 Résultats des analyses isotopiques du soufre dans les gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka et dans le porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah.

Figure 135 Gamme des valeurs de $\delta^{34}S$ (‰, CDT) des sulfures et des sulfates de neuf gisements épithermaux acides, comparées aux valeurs pour le gisement de Chelopech de la partie nord du district de Panagyurishte et aux celles pour Radka, Elshitsa et Vlaikov Vrah de cette étude et des données publiées.

Figure 136 Composition isotopique du strontium des minéraux hydrothermaux (calcite, barytine et anhydrite) des gisements de Vlaikov Vrah, d'Elshitsa et de Radka, comparée à celle des roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires de la partie sud du district de Panagyurishte.

Figure 137 Diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ *vs.* [1/Sr (ppm)*10^5] pour l'anhydrite des gisements épithermaux d'Elshitsa et de Radka. La corrélation négative est interprétée en terme de mélange entre deux type de fluides : un fluide radiogénique et enrichi en Sr (A) et un fluide pauvre en Sr et moins radiogénique (B). La taille des symboles utilisés tient compte de l'erreur analytique.

Figure 138 Composition isotopique en strontium et en oxygène du fluide hydrothermal qui a déposé l'anhydrite à Elshitsa et à Radka, comparée à celle de l'eau magmatique et à l'eau de mer sénonienne. La composition en oxygène est calculée à l'aide de l'équation de Lloyd (1968) pour l'équilibre Anh-H_2O pour une température de 300 °C à Elshitsa et de 230 °C à Radka (températures déduites par thermométrie isotopique, cette étude et de mesure de Th_{max} d'après Strashimirov et Kovachev, 1992, respectivement).

Figure 139 Compositions isotopiques du plomb des sulfures provenant des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah, comparées aux données publiées par Amov *et al*. (1974) et par Moritz *et al*. (2001).

Figure 140 Composition isotopique en plomb des sulfures provenant des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah, comparée aux données sur les roches magmatiques et métamorphiques de la partie sud du district de Panagyurishte.

Figure 141 Compositions isotopiques du plomb des sulfures des gisements de la partie sud du district de Panagyurishte, comparées aux données publiées pour les gisements épithermaux et les porphyres cuprifères de la partie nord (Amov *et al*., 1974 ; Moritz *et al*., 2001).

Liste des tableaux

- Chapitre II -

Tableau 1 Production et teneurs moyennes en Cu et Au des gisements du district de Panagyurishte (d'après Milev *et al*., 1996 et Strashimirov *et al*., sous presse) ; n.d. – pas de données.

- Chapitre V -

Tableau 2 Liste des minéraux établis dans le gisement d'Elshitsa (d'après Popov *et al*., 2000).

Tableau 3 Analyses de la sphalérite du stade polymétallique par absorption atomique.

Tableau 4 Analyse EDS de la buckhornite d'Elshitsa

Tableau 5 Résultats des datations Re-Os sur la molybdénite de Vlaikov Vrah.

Tableau 6 Analyse PIXE d'une inclusion fluide à séricite de l'association quartz-pyrite-chlorite, LOD – limite de détection, indiqué entre parenthèses.

Tableau 7 Tableau comparatif des associations minérales au porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et à l'épithermal d'Elshitsa

- Chapitre VI -

Tableau 8 Liste des minéraux établis dans le gisement de Radka (d'après Tsonev *et al*., 2000).

Tableau 9 Analyses à la microsonde électronique de l'or zone de Radka (R-11/92). Les points analytiques sont indiqués sur la Figure 98a.

Tableau 10 Composition de l'idaïte, formée comme un produit intermédiaire lors du remplacement lamellaire de la bornite par la chalcopyrite.

Tableau 11 Composition de la phase gaz des inclusions fluides primaires du stade à chalcopyrite de Radka (*détermination directe de la bulle de gaz ; **détermination par différence entre la concentration dans la bulle de gaz et celle dans la matrice de quartz ; ***d'après Schrötter et Klöckner, 1979).

- Chapitre VII -

Tableau 12 Valeurs de $\delta^{18}O$ (‰) et de δD (‰) obtenues pour les minéraux analysés du porphyre cuprifère de Vlaikov Vrah et de l'épithermal d'Elshitsa. Les numéros des stades – suivant le Tableau 7 et Figure 127.

Tableau 13 Résultats des analyses isotopiques du soufre dans la pyrite, la chalcopyrite, la galène, l'anhydrite et la barytine des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah. Les numéros des stades sont explicités dans le Tableau 7 et les Figures 81et 127.

Tableau 14 Concentration et rapport isotopique du strontium dans l'anhydrite, la barytine et la calcite hydrothermale des gisements de Vlaikov Vrah, d'Elshitsa et de Radka.

Tableau 15 Rapports isotopiques $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$ des sulfures provenant des gisements d'Elshitsa, de Radka et de Vlaikov Vrah. Les incertitudes analytiques (2σ) sont de l'ordre de 0,07 % pour $^{206}Pb/^{204}Pb$, 0,10 % pour $^{207}Pb/^{204}Pb$ et 0,14 % pour $^{208}Pb/^{204}Pb$.