

Πρακτικά	4ου Συνέδριου	Μάϊος 1988	
Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταπ.	Τομ. XXIII/2 Vol.	σελ. 271-282 pag. .	Αθήνα 1989 Athens
Bull. Geol. Soc. Greece			

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥ
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΣΥΜΠΑΓΩΝ ΘΕΙΟΥΧΩΝ Pb-Zn (Au, Ag)
ΤΗΣ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ, ΑΝ. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ, ΟΠΩΣ
ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ
ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ
ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟΥ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΟΠΥΡΙΤΗ. ΣΥΜΒΟΛΗ
ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ**

Σ. ΚΙΛΙΑ, Σ. ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΥ

ΣΥΝΟΨΗ

Το κοίτασμα συμπαγών θειούχων Pb, Zn (Au, Ag) της Ολυμπίαδας φιλοξενείται από τον κατώτερο ορέζοντα μαρμάρων του σχηματισμού των Κερδύλλων κατά μήκος της επανής με του υπερκαύμενο βιοτιτικό γνεύσιο, στην Αν. Χαλκιδική. Η μεταλλοφορία διακρίνεται σε παραμορφωμένο και μη παραμορφωμένο "τύπο". Πυκνότητες και υπολογισμός σερόφων ευθείων πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων σε σύνδρομο χαλαζία, κ' ανάλυση της ούσιασης συνυπάρχοντος αρασενοπυρίτη δέβεξε οτι αμφότεροι "τύποι" μεταλλοφορίας σχηματίστηκαν κάτια από συνήθικες θερμοκρασίες 300°C έως 400°C και τίεσης μεικρότερης από 800 bar. Το μεταλλοφόρο υδροθερμικό σύστημα συντίθεται από δύο συνυπάρχοντα ρευστά διαλύματα, ενός πλούσιου σε CO₂ (18-33 mol. %) με μικρή περιεκτικότητα σε H₂O και διαλεκτικόμενά δίλατα ($\epsilon = 4 \times 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$) και ενός δευτέρου πλούσιου σε H₂O με περιορισμένα CO₂ (< 2.2 mol. %) και μικρή αλατότητα ($\epsilon = 4-6 \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$). Τα αποτελέσματα αυτά συνηγορούν στη παραμορφωμένα και μη παραμορφωμένα τημάτα της μεταλλοφορίας σχηματίστηκαν από το ίδιο μεταλλογενετικό φαινόμενο επιγενετικά σε περιβάλλον αντικατάστασης. Μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων, συνδασμένη με σύνεργοτητες μεδόδους γεωθερμομετρίας μπορεί να ξεχωρίσει μεταλλοφορία διαλύματα τύπου Ολυμπίαδας από διαλύματα που συνδέονται με κανολική μεταμόρφωση.

ABSTRACT

The Olympias Massive Pb, Zn (Au, Ag) sulphide deposit is hosted by the lower marble horizon of the Kerdylia formation along the contact with the overlying greiss, in E.Chalkidiki. The mineralization is distinguished in deformed and non deformed "type". Densities and isochoric path calculations of primary fluid inclusions in gangue quartz, and study of the composition of arsenopyrite showed that both "types" formed under temperatures of 300°C to 400°C and pressures of less than 800 bar, the ore-bearing hydrothermal system consists of two coexisting fluids, one rich in CO₂ (18-33 mol.%) low in H₂O and dissolved salts

IGME, 70, Messoghnion St. 115 27 ATHENS

PHYSICOCHMICAL CONDITIONS OF ORE FORMATION OF THE OLYMPIAS
Pb-Zn (Au,Ag) SULPHIDE DEPOSIT,E.CHALKIDIKI,BASED ON FLUID
INCLUSION STUDIES AND ARSENOPYRITE GEOTHERMOMETRY.CONTRIBUTION
TO METALLOGENY AND EXPLORATION

by Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θ.

(\bar{X} = 4 wt.% NaCl) and a second rich in H₂O with only 2.2 mol.% CO₂ and low salinity (\bar{X} = 4-6 wt.% NaCl). These results suggest that deformed and underformed parts of the mineralization were formed from the same metallogenetic event epigenetically in replacement environment. Fluid inclusion work, especially when combined with independent geothermometers may distinguish ore-bearing fluids of Olympias type, from fluids associated with regional metamorphism.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κοίτασμα συμπαγών θειούχων Pb-Zn (Au,Ag) της Ολυμπιάδας αναπτύσσεται στον κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου του σχηματισμού των Κερδυλλίων ο οποίος μαζί με τον σχηματισμό του Βερτίσκου προς τα δυτικά αποτελούν την επονομαζόμενη Σερβομακεδονική Μάζα (Εικ.1) (Kockel et al., 1977). Ο σχηματισμός των Κερδυλλίων αποτελείται από βιοτιτικούς/βιοτιτικούς κεραστιλιθικούς γνευσίους, αμφιβολίτες και δύο εκτεταμένους ορίζοντες μαρμάρου, εναν ανώτερο και έναν κατώτερο. Προκαταρτικά γεωχημικά στοιχεία για τους γνευσίους σε συνδιασμό με στοιχεία από Fournarakis (1981) για τους αμφιβολίτες προτείνουν ηφαιστειούχηματογενή προέλευση για τα πετρώματα αυτά που θεωρούνται Καμβρίας ή παλαιότερης ηλικίας (U/Pb σε ζιρκόνια, Frei 1987, προσ. επικ.).

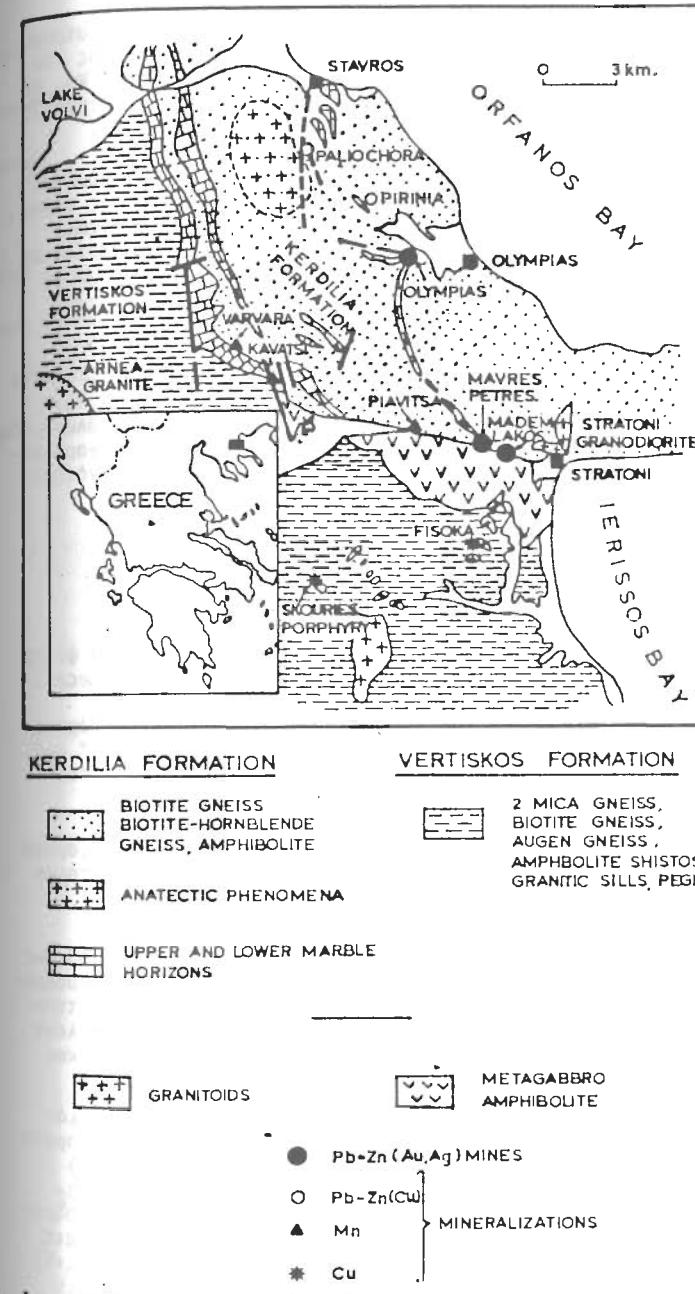
Ο γρανοδορίτης του Στρατωνίου, που πιθανόν προεκτείνεται κατά πολύ σε βάθος και που διεισδύει ως στα μετομορφωμένα πετρώματα του σχηματισμού των Κερδυλλίων, έχει μια υβριδική προέλευση από υλικό του φλοιού και του μαγδύου (Kalogeropoulos et al., 1988, in prep.). Η ηλικία του σύμφωνα με τη μέθοδο K/Ar σε βιοτίτη είναι 29.6±1.4 εκ χρόνια (Alther and Keller, 1976). Η ευρύτερη περιοχή της Χαλκιδικής υπέστη μια τριτογενή μαγματική δράση η οποία επεκτείνεται από 50 έως 30 χρόνια (Alther and Keller 1976, Christofidis et al. 1985, Gerouki et al. 1988, in prep.). Συγχρόνως με τη τριτογενή μαγματική δράση τα πετρώματα του σχηματισμού των Κερδυλλίων διεισδύονται από πηγματιτες-απλίτες γρανοδορίτικης-γρανιτικής σύστασης των οποίων η ηλικία σύμφωνα με περιορισμένα στοιχεία \pm μαζίνεται από 48 έως 32 εκ. χρόνια (στοιχεία K-Ar και Rb-Sr σε μοσχοβίτες).

Η επονομαζόμενη Σερβομακεδονική Μάζα έχει υποστεί διάφορα στάδια παραμόρφωσης και μεταμόρφωσης (Moumtzakis, 1985, Βεράνης και Μπιτζίος, 1984, Papadopoulos and Kiliias, 1985). Χαρακτηριστική είναι η προ-Ανωτούρασική μεταμόρφωση με κλειστές λασοκλινείς μικρο-εως μεσο-πτυχές και η ανάδρομη μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης Ανω-Ιουρασικής εως Κάτω Κρητιδικής Ηλικίας με υπο-λασοκλινείς κλειστές μικρο εως μεσο-πτυχές με διεύθυνση και βύθιση των αξόνων ΒΔ-ΒΑ.

Σύμφωνα με γεωλογικά δεδομένα της περιοχής και τα προαναφερθέντα γεωχρονολογικά στοιχεία του γρανοδορίτη της Σιθωνίας οι Kalogeropoulos et al. (1987) συγκλίνουν στην άποψη ότι τα αρχικά στάδια του Τριτογενούς μαγματισμού συμπίπτουν με τα τελικά στάδια παραμόρφωσης τύπου shear που έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια φαίνομενών λεπίωσης Ανω Κρητιδικής εως Ήκακινικής ηλικίας.

Το γεωλογικό περιβάλλον του κοιτάσματος συμπαγών θειούχων Pb-Zn(Au,Ag) της Ολυμπιάδας στην Ανατολική Χαλκιδική αποτελούν βιοτιτικούς γνεύσιους οι κατώτερος ορίζοντας μαρμάρου και πηγματιτικά πετρώματα του Παγκρήσιου' ή παλαιότερου σχηματισμού των Κερδυλλίων (Kockel et al., 1977) της επονομαζόμενης Σερβομακεδονικής Μάζας.

Για μια πλήρη περιγραφή της γεωλογίας και των τεκτονικών, μεταμορφικών και μαγματικών συμβάντων της περιοχής ο αναγνώστης παραπέμπεται στην εργασία των Nicolaou and Kokonis (1980), Kalogeropoulos et al (1987), Kalogeropoulos et al. (1988).



Εικ. 1.- Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Ανατολικής Χαλκιδικής. (Kockel et al. 1977 τροποποιημένος)

Fig. 1.- Simplified geologic map of Eastern Chalkidiki, after Kockel et al (1977).

Το κοίτασμα παρουσιάζεται γενικά στρωματευτικός και κατά θέσης στρωματομορφό και αναπτύσσεται μέσα στο κατώτερο μάρμαρό κατά μήκος της επαφής του με τον υπερκείμενο βιοτιτικό γνεύσιο (Εικ.2). Η μεταλλοφορία υποκειται και σε τεκτονικό έλεγχο, επεκτείνεται ΒΑ για 1500μ κατά θιεύθυνση, κλίνει 30° έως 35° ΝΔ από βάθος 300μ και έχει μέση πάχος 12μ. (Nicolaeu and Kokonis, 1980).

Το μεγαλύτερο τμήμα του μεταλλοφθρού σθιματός είναι μη παραμορφωμένο, ορισμένα διάφορα στρώματα δειχνούν χαρακτηριστικά παραμόρφωσης τύπου shear (Καλογερόπουλος et al., 1987). Παραμορφωμένος και μη παραμορφωμένος "τύπος" μεταλλοφορίας χαρακτηρίζονται από την ίδια μεταλλική και μη μεταλλική παραγένεση αποτελούμενη από σιδηροπυρίτη, γαλνίτη, αφαλερίτη, αραενοπιρίτη και χαλαζία, ασβεστίτη και ραδοχρωσίτη.

Η εργασία αυτή παρουσιάζει συνοπτικά τα κυριότερα αποτελέσματα της μικροθερμομετρικής μελέτης ρευστών εγκλείσμάτων σε χαλαζία και τα αποτελέσματα αναλύσεων της σύστασης του αρεονοματίτη από δείγματα μεταλλοφορίας που συλλέχθηκαν από τα επίπεδα -92, -102, -112, -122 και -132 του μεταλλείου της Ολυμπιάδας. Σκοπός της μελέτης αυτής είναι η διερεύνηση των θιαφόρων φυσιοχημικών χαρακτηριστικών των μεταλλοφθρών διελαύνστων (θερμοκρυστάλλωση, πίεση, σύσταση, πυκνότητα) κατά τη διάρκεια σχηματισμού του κοιτάσματος.

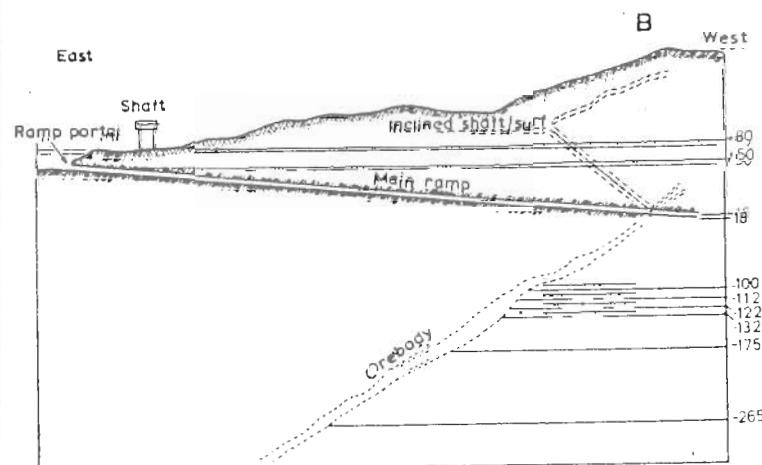
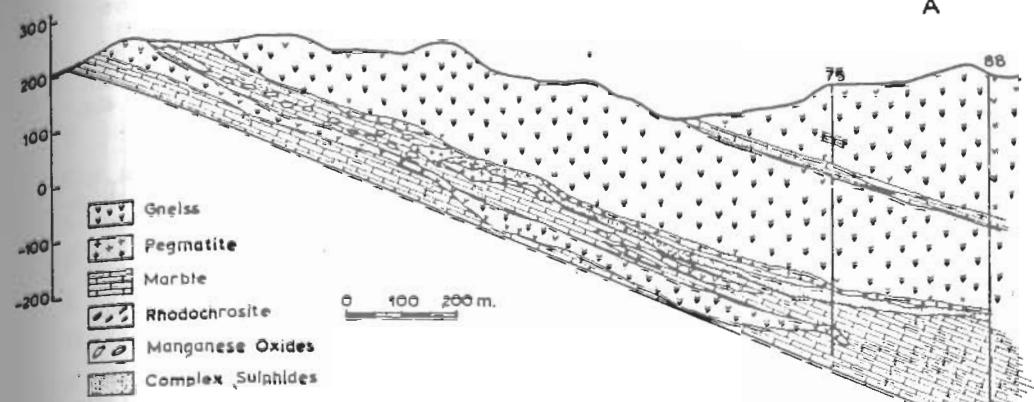
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Οι μετρήσεις αλλαγών φάσεων στα ρευστά εγκλείσματα στη διάρκεια ψύξης και θέρμανσης έγιναν με τη βοήθεια της τράπεζας θέρμανσης-ψύξης Chaixmeca (Poty et al., 1976) για μη παραμορφωμένα δείγματα και της LINKAM TH600 (S epherd, 1981) για παραμορφωμένα δείγματα, σε διπλοστειβωμένες τομές πάχους 100 έως 300 μικρά. Οι τράπεζες ρυθμίστηκαν για φύρος θερμοκρασιών -180° έως 600°C χρησιμοποιώντας ουσίες (standards) υγρά και στερεά με συγκεκριμένα σημεία τήξης (Βλ. Κιλιας, 1985).

Η μικροθερμομετρία σε πρωτογενή (primary) (Roedder, 1984) εγκλείσματα αμφότερων των "τύπων" μεταλλοφορίας αποκάλυψε την ύπαρξη των ακολουθών τριών τύπων εγκλείσμάτων:

Ο Τύπος 1 περιέχει ενα διάλυμα πλούσιο σε νερό με περιεκτικότητα από 0.85 έως 2.2 mol%CO₂ αποτελείται από μία υγρή (L) και μία αέρια (V) φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Ο λόγος V/L ποικίλλει μεταξύ 20 και 60% για τα περισσότερα εγκλείσματα. Θερμοκρασίες ομογενοποίησης και συνολικές πυκνότητες ποικίλλουν μεταξύ 250°C και 382°C ($\bar{x}=339\pm 26$ (μη παρ.) και 297± 19 (παρ.), και 0.6 και 0.85 gr/cm³ ($\bar{x}=0.70\pm 0.04$) αντίστοιχα.

Ο Τύπος 2 περιέχει ένα πλούσιο σε διεξέδυτο του αγθρακα υδάτινο ρευστό διάλυμα που περιέχει 18 έως 33 mol.% CO₂. Σε θερμοκρασία δωματίου τα εγκλείσματα του τύπου αυτού περιέχουν τρεις (3) φάσεις: νερό (L) CO₂ (L) και CO₂ (V) CO₂/H₂O ποικίλλει μεταξύ 70 και 90% κ.ο. Θερμοκρασίες πλήν στερεού CO₂ έχουν μέσο όρο -56.6°C που είναι το ταξιδί σημείο του καθαρού διελέγχου του τύπου αυτού στην άνθρακα, υποδεικνύοντας ότι τα περιεχόμενο CO₂ δεν έχει προσομίξεις CH₄ ή άλλων αερίων. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης της φάσης του CO₂ (L+V) συγκεντρώνονται γύρω από 20.9±1.9°C για τη παραμορφωμένη και 26±3.4°C για παραμορφωμένο μετάλλευμα υποδεικνύοντας πυκνότητες του CO₂ 0.19±0.02 gr/cm³ και 0.26±0.05 gr/cm³ αντίστοιχα. Θερμοκρασίες συνολικής ομογενοποίησης εκτείνονται από 306°C έως 382°C ($\bar{x}=340\pm 20$) και συνολικές πυκνότητες από 0.35 έως 0.45 gr/cm³ ($\bar{x}=0.36\pm 0.09$).



Εικ. 2.= Επιμήκησ (A) και εγκάρσια (B) τομή κοιτάσματος της Ολυμπιάδας (Nicolaeu and Kokonis, 1980)

Fig. 2.= Longitudinal (A) and cross (B) section of the Olympia deposit (Nicolaeu and Kokonis, 1980).

Τα εγκλείσματα του τύπου 3 είναι σπάνια τριφασικά σε θερμοκρασία δωματίου εγκλείσματα τα οποία βρέθηκαν μόνο στο μη παραμορφωμένο μετάλλευμα και μόνο σε παραγένεση με τον τύπο 1. Περιέχουν νερό σε υγρή (L) και αέρια φάση (V) (20-30% k.o) καθώς και έναν κρύσταλλο αλατιού που καταλαμβάνει 5 εως 20% του δύκου της κοιλότητας του εγκλείσματος. Ολικές θερμοκρασίες ορογενοποίησης και συνολικές πυκνότητες ποικίλλουν από 325°C εως 356°C ($\bar{x}=349 \pm 11$), και 0.96 εως 1.01 gr/cm³ ($\bar{x}=0.98 \pm 0.01$) αντίστοιχα.

Οι αλατότητες των διαφόρων τύπων εγκλείσμάτων εκφραζόμενες σε- επι τοις εκατό κατά βάρος ισοδύναμη ποσότητα NaCl(κ.β.NaCl) υπολογίστηκαν με βάση το ομείο τήξης του πάγου (τύπος 1, σύστημα H₂O-NaCl) το σημείο τήξης υδατικών ενώσεων διοξειδίου του άνθρακα (clathrates) (τύπος 2, σύστημα H₂O-CO₂-NaCl) και το ομείο τήξης του κρυστάλλου του αλατιού (τύπος 3, σύστημα H₂O-NaCl) σε 1-17 ($\bar{x}=6.5 \pm 4.5$ (μη παρ.) και $\bar{x}=4.3 \pm 1.9$ (παρ.)), 1-4 ($\bar{x}=2.5 \pm 0.83$ (μη παρ.) και $\bar{x}=1.1 \pm 0.65$ (παρ.)) και 28-32% κ.β.NaCl ($\bar{x}=31 \pm 1.4$) αντίστοιχα.

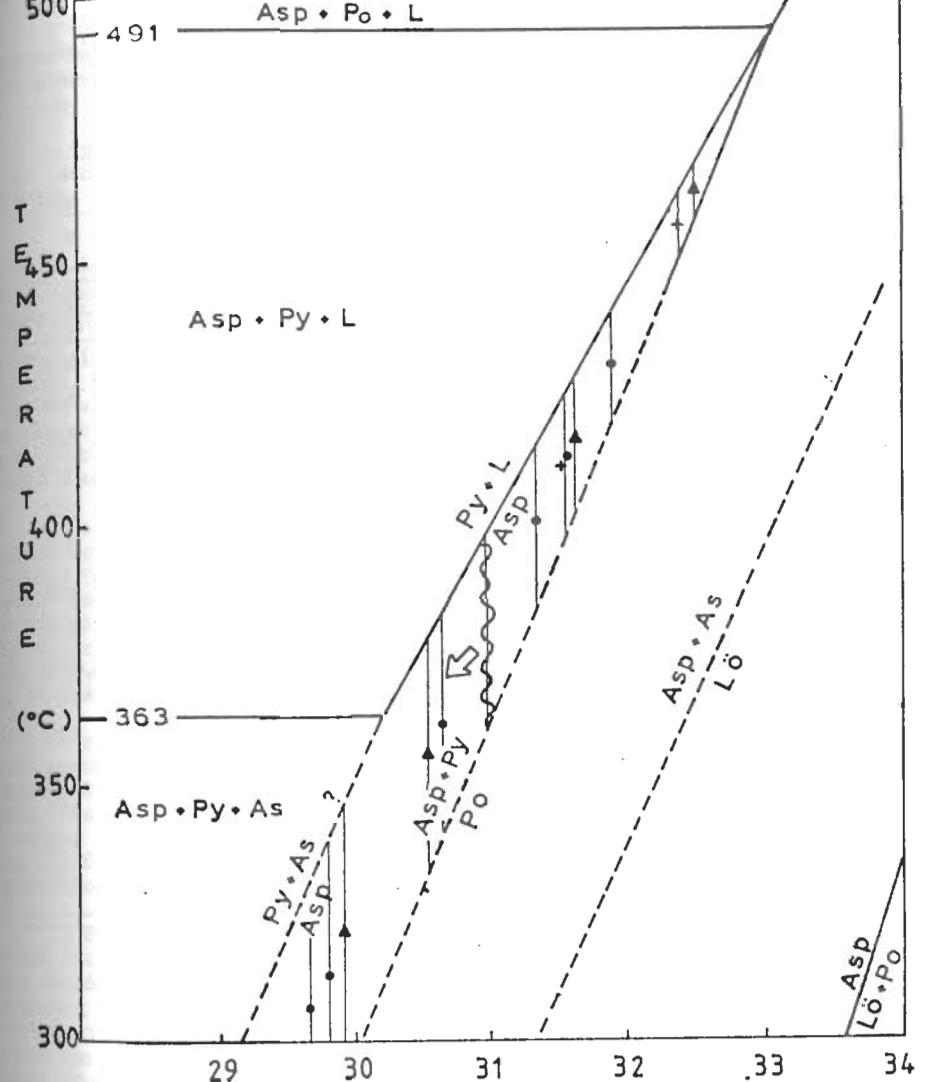
ΣΥΣΤΑΣΗ ΑΡΣΕΝΟΠΥΡΙΤΗ

Ο αρσενοπυρίτης απαντά με σιδηροπυρίτες με τη μορφή λεπτόβικοκων εως αδροκόδικων συσσωματομάτων ιδιόμορφων κρυστάλλων σε παραμορφωμένο και μη παραμορφωμένο μετάλλευμα. Αρσενοπυρίτες από τα ίδια δείγματα στα οποία έγινε μελέτη ρευστών εγκλείσμάτων αναλύθηκαν με μικροαναλυτή για το περιεχόμενο τους σε Fe, As και S. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων μαζί με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες δίνονται στον πίνακα 1. Ο Fe και το As των αρσενοπυριτών σε ατομικές % αναλογίες είναι 32.6 και 31.0 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά μαζί με την συνολική κατά βάρος σύσταση αλλά και το διάτονο από την αρσενοπυρίτη περιέχουν 33.3% ατομα % δείχνουν την κάλη ποιότητα των αναλύσεων. Πρόσθιτα το συνολικό περιεχόμενο σε Co και Ni δεν ξεπερνά το 0.5% κ.β. που είναι πολύ μικρότερο του 1% κ.β. που αποτελεί προϋπόθεση για την εφαρμογή της σύστασης του αρσενοπυρίτη σαν γεωθερμομέτρου και το μετάλλευμα δεν είναι μεταμορφωμένο αν και ορισμένα τμήματα είναι παραμορφωμένα.

Σύμφωνα με την εργασία των Kretschmar and Scott (1976) το As του αρσενοπυρίτου από παραγενέσεις ισορροπίας με ρυθμισμένο θείο μειώνεται με πτώση της θερμοκρασίας. Για να θεωρηθεί το ζεύγος σιδηροπυρίτη-αρσενοπυρίτη οτι αντιπροσωπεύει παραγένεση με ρυθμισμένο θείο πρέπει να δειχθεί οτι δημιουργήθηκε με την παρουσία ρευστού πλούσιου σε θείο ή αρσενικού πάνω ή κάτω από τη θερμοκρασία 368°C αντίστοιχα. Η έλλειψη τέτοιων στοιχείων σε συνδιασμό με εκείνη του μαγνητοπυρίτη σημαίνει ότι οποιαδήποτε μεταβολή του αρσενικού στον αρσενοπυρίτη μεγαλύτερη εκέλνης του αναλυτικού σφάλματος 0.1 ατομα % θα πρέπει να θεωρηθεί σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ή/και της ενεργότητας του θείου. Το εύρος των θερμοκρασιών σε μια τέτοια περίπτωση μπορεί να δοθεί από μια κατακόρυφη γραμμή που συνδέει τις περιοχές Asp + Py + Po και Asp+Py+L(n As) στο αντίστοιχο περιεχόμενο του αρσενοπυρίτη σε αρσενικό (Εικ.3). Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να εκφράσουμε τη θερμοκρασία από εκείνη που αντιστοιχεί στο μέσον κάθε κατακόρυφης γραμμής + διακύμανση που αυξάνεται με μείωση του περιεχομένου αρσενικού. Οι θερμοκρασίες κάτω από 300°C προκύπτουν από την πρόκταση των γνωστών σχέσεων φάσεων.

Ο αδρανής (refractory) χαρακτήρας του αρσενοπυρίτη (Barton, 1970) και η έλλειψη στατιστικής σημαντικής ζώνωσης, δύσον αφορά την περιεκτικότητα σε αρσενικό μεμονωμένων κρυστάλλων αρσενοπυρίτη πιθανότατα αντικατοπτρίζουν ανάπτυξη κρυστάλλων σε ισορροπία, δρυιομορφή θερμοκρασία και ενεργότητα του θείου. Οι διακυμάνσεις όμως της περιεκτικότητας σε αρσενικό μεταξύ κρυστάλλων αρσενοπυρίτη στο ίδιο δείγμα και μεταξύ δειγμάτων υποδηλώνουν αλλαγές στη θερμοκρασία ή/και στην ενεργότητα του θείου κάτω από συνθήκες ισορροπίας.

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας. Α.Π.Θriangles are from L-122 and solid circles are from L-112. Zig-Zag line and arrow indicate the highest temperatures and trend of arsenopyrite crystallization from L-60 (Kalogeropoulos, 1984). Modified after Kretschmar and Scott (1976).



ATOMIC % AS IN ARSENOPYRITE

Εικ. 3.- Ψευδοδυαδική T-X τομή κατά μήκος ένωσης σιδηροπυρίτη-λολλινγκίτη, που δείχνει τη σύνθεση του αρσενοπυρίτη σαν λειτουργία διαφόρων ρυθμιστών (όλες οι φάσεις συνυπάρχουν με ατμό). Το περιεχόμενο σε As προβάλλεται στο μέσον του πεδίου Asp+Py. Σταυροί (+) αντιπροσωπεύουν δείγματα από το επίπεδο L-132, τρίγωνα από L-122 και κύκλοι από L-112. Η γραμμή ζέκ-ζάκ και το βέλος υποδεικνύουν την υψηλότερη θερμοκρασία και την τάση μεταβολής της κρυσταλλωσης του αρσενοπυρίτη από L-60. (Kalogeropoulos, 1984). Διαφοροποιημένη κατά τους Kretschmar and Scott (1976).

Fig. 3.- Pseudosecondary T-X section along pyrite-lollingite join showing arsenopyrite composition as a function of different buffers (all phases coexist with vapour). Arsenic contents are plotted in the midpoint of the Asp+Py field. Crosses (+) are from L-132, solid triangles are from L-122 and solid circles are from L-112. Zig-Zag line and arrow indicate the highest temperatures and trend of arsenopyrite crystallization from L-60 (Kalogeropoulos, 1984). Modified after Kretschmar and Scott (1976).

Πίνακας 1.- Αναλύσεις αρσενοπυριτών με ηλεκτρονική μικροαναλυτή, και αντίστοιχες θερμοκρασίες από το υεισόχο κούτασμα Pb-Zn(Au,Ag) της Ολυμπιάδας, Α. Χαλκιδική.

Table 1.- Electron microprobe analyses of arsenopyrites and corresponding temperature estimates from the Olympias Pb-Zn(Au,Ag) sulphide ore deposit, E. Chalkidiki.

Sample no.	FeAsS wt.%				FeAsS atomic%			Temperat. estimates °C
	Fe	As	S	Total	Fe	As	S	
L-112	33.65	44.69	21.55	99.89	32.17	31.85	35.88	430
	33.92	44.22	21.40	99.54	32.42	31.50	35.62	412
	34.15	44.06	21.62	99.83	32.58	31.33	35.92	399
	35.26	42.37	23.14	100.77	33.16	29.70	37.90	307
	34.78	43.37	22.43	100.58	32.95	30.62	37.00	361
	34.67	42.48	23.12	100.27	32.61	29.78	37.88	314
	35.25	42.00	22.27	99.52	33.29	29.55	36.65	298
L-122	34.50	43.43	23.00	100.43	32.55	30.54	37.80	356
	34.95	41.50	23.06	99.51	32.80	29.03	37.70	266
	33.76	45.44	21.14	100.34	32.20	32.51	35.34	461
	33.60	44.56	22.47	100.63	31.92	31.55	37.10	415
	33.97	42.63	23.02	99.62	31.97	29.90	37.70	322
	33.70	46.00	20.26	100.06	32.63	33.09	34.16	489
	33.45	45.13	20.57	99.15	32.23	32.40	34.50	455
L-132	33.52	43.92	22.66	100.10	32.30	31.54	37.30	411

Όλα τα δεδομένα για τη σύσταση των δειγμάτων που εξετάσθηκαν δείχνουν στις η θερμοκρασία κρυστάλλωσης των αρσενοπυριτών κυμαίνεται από 266°C μέχρι 489°C με μέση τιμή 370±47°C.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της μικροθερμομετρικής μελέτης δύπας αναφέρθηκαν παραπόνως σε συνδιασμό με μικροσκοπικές παρατηρήσεις της σχέσης κατανομής στο χώρο των διαφόρων τύπων ρευστών εγκλεισμάτων, και τη στενή σχέση των εγκλεισμάτων με τα μεταλλικά ορυκτά, δείχνουν ότι παραμορφωμένα και μη παραμορφωμένα τμήματα της μεταλλοφορίας της Ολυμπιάδας σχηματίστηκαν από παρόμοια διαλύματα που χαρακτηρίζονται από τη συνύπαρξη δύο μη μυγγιούμενων ρευστών με διαφορετικό χημικαριό. Άντα είναι: Ένα ρευστό διάλυμα πλούσιο σε CO₂ και μικρή περιεκτικότητα σε νερό και διαλειμμένα άλατα και ένα δεύτερο διάλυμα πλούσιο σε νερό με ελάχιστο περιεχόμενο ποσοστό σε CO₂ και μικρή εως μέση αλατότητα. Τα δύο αυτά ρευστά διάλυματα αντιπροσωπεύονται από το περιεχόμενο των εγκλεισμάτων τύπου 2 και τύπου 1 αντίστοιχα.

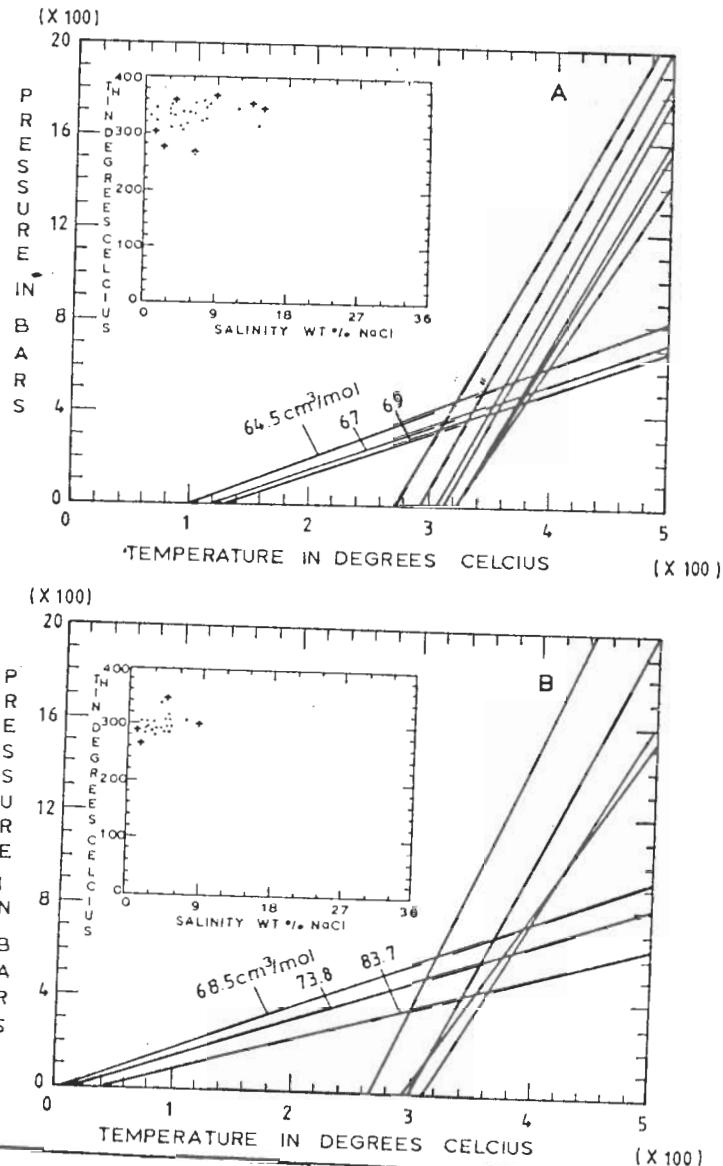
Η συνύπαρξη των δύο αυτών τύπων εγκλεισμάτων σε πρωτογενή κατανομή επιτρέπει τον υπολογισμό των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας σχηματισμού με τη τρέπει τον υπολογισμό των συνθηκών ευθεών των εγκλεισμάτων που υπολογίζονται και σχεδιάζονται από εξισώσεις ευθεών που περιγραφούν απλά χημικά συστήματα, με βάση τα αποτελέσματα της μικροθερμομετρικής μελέτης. Η επεξεργασία των δεδομένων των εγκλεισμάτων τύπου 1 έγινε στο σύστημα H₂O-NaCl (Potter and Brown, 1977) και εκείνων του τύπου 2 στο σύστημα H₂O-CO₂-NaCl (Bowers and Helgeson, 1983) με τη βοήθεια πλεκτρονικού υπολογιστή H/Y.

Η εικόνα 4 παρουσιάζει τις ισόχωρες των εγκλεισμάτων τύπου 2 με μοριακούς δύκους δύπας αναγράφονται και των εγκλεισμάτων τύπου 1 με χαρακτηριστικά θερμοκρασιών ομογενοποίησης και αλατότητας δύπας φαίνονται στα ένθετα διαγράμματα. Από τις περιοχές τομής των δύο ομάδων ισόχωρων ευθεών υπολογίζονται οι ματα. Από τις περιοχές τομής των δύο ομάδων ισόχωρων ευθεών υπολογίζονται οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας σχηματισμού σε 310°C-390°C και 330-600 bar και 300°C-350°C και 350-750 bar για μη παραμόρφωμένη και παραμόρφωμένη μεταλλοφορία αντίστοιχα.

Η σύμπτωση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των μεταλλοφόρων διαλυμάτων στους δύο "τύπους" μεταλλοφορίας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αποτελούν αναπόσαπτους δύο "τύπους" μεταλλοφορίας οι ομοιότητες πίεσης και θερμοκρασίας που βρέθηκαν φαίνεται στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που βρέθηκαν στη συνθήκη μεταμόρφωσης αμφιβολίτηκής κοιτάσματος δεν μπορεί να έχει σχέση με τη γενική μεταμόρφωση αμφιβολίτηκής προ-Ιουρασικής ηλικίας της περιοχής και επομένως αποκλείεται το παραμόρφωφάσης προ-Ιουρασικής ηλικίας της περιοχής και επομένως αποκλείεται το παραπάνω φάση και να είναι πολύ παλαιότερο του μη παραμόρφωμένου.

Το περιθάλλον σχηματισμού της Ολυμπιάδας που χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες και αντίστοιχες χαμηλές πιέσεις ομοιάζει με εκείνο κοιτάσματος επιθερμικού- τύπου αντικατάστασης (skarn) επιδεικνύοντας εναν επιγενετικό χαρακτήρα.

Τα αποτελέσματα της μελέτης των ρευστών εγκλεισμάτων σε συνδιασμό με δεδομένα ισοτόνων άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) και οξυγόνου ($\delta^{18}\text{O}$) σε ασβεστίτες από τη μεταλλοφορία, το κατώτερο μάρμαρο με χαρακτηριστικά υδροθερμικής εξαλλοίωσης (Καλογερόπουλος et al. 1987) και το ανώτερο μάρμαρο μακριά από τη μεταλλοφορία υποδεικνύουν ότι η σχέση μεταλλοφόρων διαλυμάτων στην Ολυμπιάδα αντιπροσωπεύει το αποτέλεσμα ανάμειξης ενδύς ρευστού πλούσιου σε νερό και διοξείδιο του άνθρακα "μαγματικής" προέλευσης και διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώθηκε από το φιλοξενούντα μάρμαρο στη διάρκεια της αντιδρασης με το μαγνητίσιμο αλάτι.



Εικ. 4.- Συνθήκες ρύσης και θερμοχρασίας σχηματισμού του κολτάσματος της Ολυμπείας. - Τεμνόντες λεσχώσεις ευθείες εγκλεισμάτων CO_2 (τύπος 2) με πορλακούς όγκους όπως αναγράφονται, καθώς και εγκλεισμάτων H_2O (τύπος 1) με χαρακτηριστικά θερμοχρασιμένα ουρανούνος-ηνούς κατ' αλατότητας όπως φαίνονται στα ένθετα διαγράμματα. (A). Η παραμορφωμένη μεταλλοφορία (B) παραμορφωμένη μεταλλοφορία.

Fig. 4.- Pressure and temperature conditions of formation of the Olympias deposit. Intersecting isochores of CO_2 -rich inclusions (type 2) with molar volumes as indicated, and H_2O -rich inclusions with characteristic mineralization temperatures and salinities as indicated in the inset diagrams by crosses. (A) Undeformed (B) Deformed ones.

Η σύσταση του αρσενοπυρίτη και τα δεδομένα των ρευστών εγκλεισμάτων δίνουν λίστες θερμοκρασίες απόθεσης του μεταλλεύματος ($300 - 400^\circ\text{C}$). Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι η σύσταση των αρσενοπυριτών της Ολυμπείας αντανακλά κύρια θερμοκρασίες κρυστάλλωσης παρα μεταβολές στην ενεργότητα του Θείου.

Με βάση τα στοιχεία που αναφέρθηκαν γίνεται φανερό ότι η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων μπορεί να δώσει τις φυσικοχημικές παραμέτρους εκείνων των διαλύματων που σχημάτισαν κοιτάσματα του τύπου Ολυμπείας, και να τα ξεχωρίσει από διαλύματα που σχετίζονται μόνο με τη καθολική μεταμόρφωση, ιδιαίτερα μάλιστα όταν συνδιάζεται και με ανεξάρτητες μεθόδους γεωλογικών θερμομέτρων. Η δυνατότητα αυτή παίρνει μεγαλύτερη αξία σε πολυμετάμορφικές περιοχές όπως είναι η Σερβομακεδονική Μάζα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-REFERENCES:

- BARTON, P.B. 1970: Sulfide Petrology. Miner. Soc. Amer. Spec. Pap. 3, 187-198.
- BOWERS, T.S., and HELGESON, H.C.. 1983: Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ on phase relations in geologic systems: Equation of state for $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47, 7, 1247-1275.
- KALOGEROPoulos, S.I. 1984: Composition of arsenopyrite from the Olympias Pb, Zn massive sulfide deposit, Chalkidiki Peninsula, N. Greece. N. Jb. Minér. Mh., 7, 296-300.
- ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ, Σ.Ι., ΜΠΙΤΖΙΟΣ, Δ., ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ, Δ., ΒΕΡΑΝΗΣ, Ν. 1987: Γεωλογική Ορυκτολογική και Γεωχημική Μελίτη της Θειούχου Μεταλλοφορίας Pb-Zn (Au,Ag) τύπου Ολυμπείας, Ανατολικής Χαλκιδικής, Β.Ελλάδα. Συμβολή στη Μεταλλογένεση, Κοιτασματολογικές Ερευνές, 19, ΙΓΜΕ, 36.σ.
- KALOGEROPoulos, S.I., KILIAS, S.P., BITZIOS, D.C., NICOLAOU, M., and BOTH, R.S. 1988 : On the genesis of the Eastern Chalkidiki Peninsula carbonate-hosted Pb-Zn (Au,Ag) massive sulfide ore deposits with emphasis on the Olympias deposit, N. Greece. (Submitted to ECONOMIC GEOLOGY).
- ΚΙΛΙΑΣ, Σ. 1985: Ρύθμιση της συσκευής LINKAM TH 600 για τη μικροθερμομετρική μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων, Εκθεση ΙΓΜΕ.
- KÖCKEL, F., MOLLAT, H., WALTHER, H. 1977: Erläuterungen zur geologischen Karte der Chalkidiki un angrenzender gebiete 1: 100,000 (Nord-Griechenland) Hannover, 119p.
- KRETSCHMAR, V. and SOCIET, S.O. 1976: Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. Can. Miner., 14, 364-386.

- NICOLAOU, M., and KOKONIS, I. 1980: Geology and development of Olympias mine, Eastern Chalkidiki, Macedonia, Greece, Jones (ed.), Complex Sulphide Ores, IMM, London.
- POTTER, R.W. II, and BROWN, O.L. 1977: The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature, U.S. Gelo. Survey Bull., 1421-C, 36p.
- POTY, B., LEVOY, J., JACHIMOWICZ, L. 1976: Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: L'installation de microthermomètre Chaixmeca. Cos. Francaise Minéralogie Cristallographie Bull., 99, 182-186.
- ROEDDER, E. 1984: Fluid Inclusions, Mineral. Soc. Amer. Reviews in Mineralogy, 12, 644p.
- SHEPHERD, T. 1981: Temperature programmable Heating - freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. Econ. Geol., 76, 1244-1247.