

Πρακτικά	4ου Συνεδρίου		Μάιος 1988
Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.	Τομ. XXIII/2	σελ. 261-269	Αθήνα 1989
Bull. Geol. Soc. Greece	Vol.	pag.	Athens

ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ^{18}O και ^{13}C ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΑ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΘΕΙΟΥΧΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ Ρb-Zn (Au, Ag) ΤΗΣ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑΣ ΑΝ. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ. ΣΥΜΒΟΛΗ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΓΕΝΕΣΗ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΡΕΥΝΑ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ

Σ. ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΥ, Σ. ΚΙΛΙΑ

Σ Υ Ν Ο Ψ Η

Η ισοτοπική σύσταση σε οξυγόνο ($\delta^{18}\text{O}$) και άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}$) ασβεστίτων από μη εξαλλοιωμένο ανώτερο ορίζοντα μαρμάρου ($\delta^{18}\text{O}=24.5\pm 2.9$, $\delta^{13}\text{C}=0.9\pm 2.1$) μέσω του υδροθερμικά εξαλλοιωμένου κατωτέρου ορίζοντα ($\delta^{18}\text{O}=20.6\pm 4.5$, $\delta^{13}\text{C}=0.7\pm 1.2$) προς τους υδροθερμικούς ασβεστίτες ($\delta^{18}\text{O}=11.2\pm 3.6$, $\delta^{13}\text{C}=0.0\pm 2$) της θειούχου μεταλλοφορίας της Ολυμπιάδας παρουσιάζει μια αισθητή μείωση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κύρια στην ανάμειξη ενός μεταλλούρου υδροθερμικού διαλύματος ($\delta^{18}\text{O}=9.8\pm 2.6$, στους 350°C) "μαγματικής" προέλευσης με CO_2 που κύρια εκλύθηκε από την αντίδραση του μάρμαρου (ξενιστή) και διαλύματος σε συνδυασμό με κάποια συμβολή από απλή απανθρακοποίηση του μαρμάρου στη διάρκεια της αντίδρασης. Η μεταβολή αυτή (κύρια σε οξυγόνο) μπορεί να αξιοποιηθεί στην έρευνα εντοπισμού σε ανάλογα γεωλογικά-κωτασματολογικά περιβάλλοντα. Η ισοτοπική σύσταση σε οξυγόνο των μεταλλούρων υδροθερμικών διαλυμάτων, και το ευρύ φάσμα των τιμών του, βρίσκονται σε συμφωνία με τα παραπάνω με τη προσθήκη της πυθνήης συμμετοχής μεταωρικού νερού στα τελευταία στάδια της μεταλλογένεσης.

A B S T R A C T

Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and carbon ($\delta^{13}\text{C}$) isotopic compositions show a noticeable depletion from unaltered upper marble horizon ($\delta^{18}\text{O}=24.5\pm 2.9$, $\delta^{13}\text{C}=0.9\pm 2.1$) through the hydrothermally altered lower marble ($\delta^{18}\text{O}=20.6\pm 4.5$, $\delta^{13}\text{C}=0.7\pm 1.2$) towards ore-related hydrothermal calcite ($\delta^{18}\text{O}=11.2\pm 3.6$, $\delta^{13}\text{C}=0.0\pm 2$) of the Olympias sulphide Pb-Zn (Au, Ag) mineralization. This phenomenon is mainly due to mixing of an ore-bearing hydrothermal fluid ($\delta^{18}\text{O}=9.8\pm 2.6$, at 350°C) or "magmatic"

IGME, 70, Messogion St. 115 27 ATHENS

OXYGEN (^{18}O) AND CARBON (^{13}C) ISOTOPIC CHANGES OF CARBONATE ROCKS AND MINERALS IN RELATION TO THE SULPHIDE Pb, Zn (Au, Ag) MINERALIZATION OF OLYMPIAS, E. CHALKIDIKI, N. GREECE
CONTRIBUTION TO METALLOGENY AND EXPLORATION
Φηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

by S.I. KALOGEROPOULOS* and S.P. KILIAS*

origin with CO₂ which was released from the host marble as a result of reaction with the fluid, combined with some contribution from simple decarbonation of the marble during the reaction. This change (mainly of oxygen) may be used in exploration in similar geological and ore deposit environments. The oxygen isotope composition of the ore forming hydrothermal fluids together with the accompanying wide variation of the δ¹⁸O values, are compatible with the above with possible minor contribution from meteoric waters during the last stages of ore deposition.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ισοτοπική σύσταση ορυκτών σε οξυγόνο ¹⁸O και άνθρακα ¹³C αποτελεί πολύτιμο πετρογενετικό και γεωχημικό δείκτη για μία ποικιλία κοιτασματολογικών διαδικασιών (Taylor, 1974, 1979, Ohmoto, 1972, Ohmoto and Rye, 1979). Ειδικότερα οι τιμές και τα επίπεδα μεταβολής της ισοτοπικής σύστασης σε οξυγόνο και άνθρακα ανθρακικών και πυριτικών ορυκτών από κοιτάσματα και τα μεταμορφωμένα πετρώματα που τα φιλοξενούν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ερμηνεία των κοιτασματογενετικών διαδικασιών, στην αποσαφήνιση της προέλευσης των μεταλλοφόρων διαλυμάτων, και σαν οδηγό εντοπισμού κοιτασμάτων.

Η ισοτοπική σύσταση ασβεστίτων από μαρμαρα όπως και από κάθε άλλο μεταμορφωμένο πέτρωμα εξαρτάται από : (i) την αρχική σύσταση, (ii) την επίδραση του φαινομένου της απανθρακοποίησης (decarbonation), (iii) ανταλλαγή ισοτόπων (fractionation) μεταξύ πετρώματος και υδροθερμικού διαλύματος, και (iv) θερμοκρασία ανταλλαγής.

Η μελέτη αυτή παρουσιάζει τα αποτελέσματα ισοτοπικών αναλύσεων οξυγόνου και άνθρακα σε ασβεστίτες από μη εξαλλοιωμένο ανώτερο ορίζοντα μαρμάρου, υδροθερμικά εξαλλοιωμένο κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου και σε υδροθερμικό σύνδρομο ασβετίτη με στόχο τη χρήση των συστηματικών μεταβολών τους σε μεταλλογενετικές ερμηνείες και σαν δείκτη προς τη θειούχο μεταλλοφορία, και οξυγόνου σε σύνδρομο χαλαζία συνδεδεμένο με το κοίψωμα Ολυμπιάδας, Αν. Χαλκιδικής για την αξιοποίηση του στην προέλευση των μεταλλοφόρων υδροθερμικών διαλυμάτων. Η σχετική πληροφόρηση για τη γεωλογία και την κοιτασματολογία της περιοχής είναι γνωστή σε αρκετά προχωρημένο επίπεδο (Nicolau, 1964, 1971, Kockel et al. 1977, Nicolau and Kokonis 1980, Καλογερόπουλος κ.α. 1987), και δεν επαναλαμβάνεται σαυτή τη μελέτη.

Οι περισσότερες αναλύσεις έγιναν από τον Dr. P. Pasteels, Free University, Brussels, Belgium. Επιπροσθέτως αναλύθηκαν οκτώ (8) από τα δείγματα υδροθερμικού ασβεστίτη και όλοι οι χαλαζίες στο Central Institute of Geology, Copenhagen, Denmark σε συνεργασία με τους Dr. P.H. Holme και Dr. B. Buchardt. Έγινε προσπάθεια ερμηνείας των τάσεων των ισοτοπικών μεταβολών από το ανώτερο μάρμαρο προς τη μεταλλοφορία με τη χρήση σχετικών μοντέλων. Τα δείγματα είναι 17 από τον ανώτερο και 19 από τον κατώτερο μεταλλοφόρο μαρμάρينو ορίζοντα του σχηματισμού των Κερδουλίων της αποκαλούμενης Σερβομακεδονικής μάζας και 12 από την μεταλλοφορία κοιτάσματος της Ολυμπιάδας.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι αναλύσεις οξυγόνου και άνθρακα έγιναν με βάση καθιερωμένες μεθόδους. Αέριο διοξείδιο του άνθρακα απελευθερώθηκε από τους ασβεστίτες μετά από αντίδραση με 100% φωσφορικό οξύ (McCrea, 1950) και κατόπιν αναλύθηκε για αμφότερα ¹³C και ¹⁸O με τη βοήθεια φασματογράφου μάζας. Οξυγόνο απελευθερώθηκε από το χαλαζία μετά από αντίδραση με Br F₃ και αφού μετατράπηκε σε CO₂

μετά από αντίδραση με γραφίτη αναλύθηκε με φασματογράφο μάζας (Clayton and Mayeda, 1963).

Οι τιμές των ισοτόπων του άνθρακα παρουσιάζονται σαν δ¹³C (‰) σε σχέση με το PDB (Per Dee Belemnite) standard, και του οξυγόνου σαν δ¹⁸O (‰) σε σχέση με το SMOW (Standard Mean Ocean Water) standard όπου:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{^{13}C/^{12}C_{\text{ΔΕΙΓΜΑ}}}{^{13}C/^{12}C_{\text{PDB}}} - 1 \right) \times 1.000$$

$$\delta^{18}O = \left(\frac{^{18}O/^{16}O_{\text{ΔΕΙΓΜΑ}}}{^{18}O/^{16}O_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \times 1.000$$

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε ασβεστίτες που αναπαρήχθησαν με σφάλμα ±0.15 φαίνονται αναλυτικά στον πίνακα 1. Τα αποτελέσματα του πίνακα 1 δείχνουν μια μείωση των τιμών των ισοτόπων για τα δ¹⁸O και δ¹³C σε ασβεστίτες μεταβαίνοντας από το ανώτερο μάρμαρο δια μέσω του κατωτέρου μαρμάρου προς τους ασβεστίτες της μεταλλοφορίας.

Η τάση αυτή συμφωνεί με τις παρατηρούμενες αντίστοιχες γεωχημικές αυξήσεις του ξενιστή μαρμάρου σε μεταλλικά στοιχεία που υποδεικνύουν αυξανόμενο βαθμό αντίγρασης ανάμεσα στα μεταλλοφόρα υδροθερμικά διαλύματα και το μάρμαρο (Καλογερόπουλος κ.α. 1987, σε προετοιμασία). Οι παρατηρούμενες μειώσεις μπορεί να οφείλονται είτε σε απλή απανθρακοποίηση του μαρμάρου όπου το εκλυόμενο CO₂ παίρνει μαζί τα "βαρύτερα" ισοτοπα αφήνοντας "μειωμένο υπόλειμμα", είτε μαζί με ανάμειξη του ελαφρότερου CO₂ του μεταλλοφόρου διαλύματος με το αντίδρον μάρμαρο.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΑΠΛΗΣ ΑΠΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η "μείωση" των τιμών των ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα υπολογίστηκε στο σύστημα ασβεστίτης-CO₂ για διαφορετικά κλάσματα "υπολειματικού" ανθρακικού για θερμοκρασίες που προκύπτουν από ρευστά εγκλείσματα, χρησιμοποιώντας τη παρακάτω εξίσωση (Brown et al., 1985)

$$\delta^{13}C_{\text{CALCITE}} = \delta^{13}C_{\text{system}} + X_{\text{CO}_2} (\Delta^{13}C_{\text{CALCITE-CO}_2})$$

$$\delta^{18}O_{\text{CALCITE}} = \delta^{18}O_{\text{system}} + X_{\text{CO}_2} (\Delta^{18}O_{\text{CO}_2\text{-CALCITE}})$$

όπου X_{CO₂} = κλάσμα του άνθρακα σε moles σε CO₂ ή ασβεστίτη.

Οι τιμές Δ (Δ_{A-B} = δ_A - δ_B) υπολογίστηκαν για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας εξισώσεις συνθηκών ισορροπίας ανταλλαγής ισοτόπων (equilibrium fractionation equation) από τους Friedman and O'Neil (1977). Σαν τιμές για δ¹³C system και δ¹⁸O system επιλέχτηκαν οι 3.5‰ και 25‰ αντίστοιχα, οι οποίες προσεγγίζουν τις τιμές ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου του μη εξαλλοιωμένου ανώτερου μαρμάρου της περιοχής της Ολυμπιάδας, και αντιπροσωπεύουν τυπικές τιμές παλαιοζωικών θαλάσσιων ασβεστολίθων (Veizer and Hoefs, 1976). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 2 και προβάλλονται στην εικόνα 1.

Πίνακας 1.- Σύσταση ισοτόπων οξυγόνου και άνθρακα υπο ασβεστίτες σε σχέση με θειούχο μεταλλοφορία Pb-Zn.

Table 1.- Oxygen and carbon isotope compositions of carbonates in relation to Pb-Zn sulfide ores.

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)			$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)		
	x	1σ	Range	x	1σ	Range
Upper Marble (n ¹ = 17)	24.5	2.9	17.4 to 28.9	0.9	2.1	-3.5 to 4.1
Ore host						
Lower Marble (n = 19)	20.6	4.5	14 to 27.6	0.7	1.2	-2.6 to 2.3
Hydrothermal						
calcites	14.2	3.6	7.8 to 20.3	0.0	2	-3.8 to 2.4

1 : n = number of measurements.

Πίνακας 2.- Υπολογισμός της μείωσης των τιμών $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ σαν αποτέλεσμα απλής απανθρακοποίησης ενός "μέσου" ασβεστίτη C $\delta^{18}\text{O} = +25.0$, $\delta^{13}\text{C} = +3.5$ ‰ στους 400 και 250°C

Table 2.- Calculated $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ - depletions resulting from simple decarbonation of an average marble calcite ($\delta^{18}\text{O} = +25.0$, $\delta^{13}\text{C} = +3.5$ ‰) at 400° and 250 °C

Mole percent C Remaining in marble	$\delta^{13}\text{C}$ residual calcite		$\delta^{18}\text{O}$ residual calcite	
	400°C	250°C	400°C	250°C
100	3.5	3.50	2.5	2.5
90	3.27	3.27	24.1	23.9
80	3.03	3.24	23.2	22.81
70	2.8	3.12	22.30	22.00
10	1.40	2.35	16.9	15.18

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

ΜΟΝΤΕΛΛΟ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ "ΜΑΓΜΑΤΙΚΟΥ" H₂O

Οι επιδράσεις της ανάμειξης "μαγματικού" H₂O, και "μεταμορφικού" CO₂ προέρχονται από απανθρακοποίηση του ανώτερου μαρμάρου κάτω από συνθήκες χημικής ισορροπίας στους 250°C και 400°C υπολογίστηκαν από την παρακάτω εξίσωση (Bowman et al., 1985).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{X_0\text{H}_2\text{O}\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_1 + X_0\text{CO}_2\delta^{18}\text{O}(\text{CO}_2) - \Delta(\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}) X_0\text{CO}_2}{X_0\text{H}_2\text{O} + a(\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}) X_0\text{CO}_2} \quad \text{όπου}$$

X₀CO₂ κ' X₀H₂O είναι τα Mass fractions του οξυγόνου στο CO₂ και στο H₂O, στο μείγμα CO₂-H₂O.

Εξισώσεις ισοτοπικών ανταλλαγών C-O σε συνθήκες χημικής ισορροπίας επιλέχθηκαν από Bottinga (1968) (CO₂-ασβεστίτης) Friedman and O'Neil (1977) (Ασβεστίτης-H₂O, Fig. 13; CO₂-ασβεστίτης, Fig. 12, Ασβεστίτης-CO₂, Fig. 31).

Οι τελικές τιμές ισοτόπων άνθρακα $\delta^{13}\text{C}$ CO₂ (τ) του τελικού μεικτού διαλύματος υπολογίστηκαν με βάση τη παρακάτω εξίσωση.

$$\delta^{13}\text{C} \text{ CO}_2 (\text{τελ.}) = \frac{X_c\text{CO}_2\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) M + X_c\text{CO}_2\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) m}{X_c\text{CO}_2 M + X_c\text{CO}_2 m}$$

"μαγματικό" και "μεταμορφικό" αντίστοιχα, και X_cCO₂ είναι το mass fraction του οξυγόνου σε "μαγματικό" και "μεταμορφικό" CO₂. Τα αποτελέσματα προβάλλονται στην Εικ. 1.

Η Εικ. 1 επιδέχεται σαν καλύτερη ερμηνεία ότι καταδεικνύει ανάμειξη ενός υδροθερμικού διαλύματος το οποίο ευρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας με ένα γρανιτικό πέτρωμα πριν την εισαγωγή του στο περιβάλλον μεταλλικής απόθεσης, με τον ξενιστή μάρμαρο, σε συνδιασμό με κάποια συμβολή από απλή απανθρακοποίηση του μαρμάρου στη διάρκεια αντίδρασης, με το μεταλλοφόρο διάλυμα.

ΙΣΟΤΟΠΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

Χρησιμοποιώντας τις θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν από τη συνδιασμένη μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων και του γεωθερμομέτρου του αρσενιοπυρίτη (Κιλίας 1987, Kiliias and Kalogeropoulos, 1988, σε προετοιμασία), τις κατάλληλες εξισώσεις ανταλλαγής ισοτόπων σε συνθήκες χημικής ισορροπίας χαλαζία-νερού και ασβεστίτη-νερού των Matsuhi et al. (1979), και Friedman and O'Neil (1977) αντίστοιχα, και τις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ που μετρήθηκαν, μπορούμε να υπολογίσουμε την ισοτοπική σύσταση του οξυγόνου στο υδροθερμικό διάλυμα από το οποίο αποτέθηκαν τα παραπάνω ορυκτά, υποθέτοντας συνθήκες χημικής ισορροπίας.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών για θερμοκρασίες 350°C φαίνονται στον Πίνακα 3.

Οι ισοτοπικές αυτές συστάσεις συμφωνούν με μαγματικά ή μεταμορφικά υδροθερμικά διαλύματα και είναι "βαρύτερες" ισοτοπικά σε σχέση με τα περισσότερα μετεωρικά ή θαλάσσια νερά που έχουν υποστεί ισοτοπική ανταλλαγή

Εικ. 1.- Προβολή των μέσων τιμών $\delta^{18}\text{O}$ και $\delta^{13}\text{C}$ του κατώτερου μάρμαρου (κανονικό τρίγωνο), και από υδροθερμικούς ασβεστίτες από την κύρια μεταλλοφορία (ανάποδο τρίγωνο). Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν σταθερές αποκλίσεις (1σ). Το σημείο "Igneous Fluid" αντιπροσωπεύει ένα διάλυμα σε χημική ισορροπία με μία μέση μαγματική πηγή με ισοτοπικά χαρακτηριστικά $\delta^{18}\text{O}=8$ και $\delta^{13}\text{C}=-5.5$. Το σημείο "Igneous Calcite" αντιπροσωπεύει έναν θεωρητικό ασβεστίτη που σχηματίστηκε από το ανωτέρω μαγματικό διάλυμα στους 400°C και 250°C .

Οι καμπύλες AA_1 και A-A_2 αντιπροσωπεύουν τη γενική ροπή της μείωσης των τιμών $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ η οποία θα μπορούσε να προέλθει από απλή ανθρακοποίηση του ανώτερου μάρμαρου ($\delta^{18}\text{O}=25$, $\delta^{13}\text{C}=3.5$) στους 400°C και 250°C αντίστοιχα. Οι ευθείες A-A_3 και A-A_4 αντιπροσωπεύει τη μείωση των τιμών $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ σε ασβεστίτη που προέρχεται από ανταλλαγή ισοτόπων, στη διάρκεια ανάμειξης κάτω από συνθήκες χημικής ισορροπίας, ενός μαγματικού H_2O ($\delta^{18}\text{O}=8$, $\delta^{13}\text{C}=-5.5$, $\text{XCO}_2=0.02$) με μεταμορφικό CO_2 στους 250°C και 400°C αντίστοιχα.

Fig. 1- Plot of $\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ mean values for lower marble (triangle) and ore-related hydrothermal calcites (reverse triangle). Dotted lines represent standard deviations (1σ). Point labelled "Igneous Fluid" is the inferred location of a fluid in equilibrium with an average magmatic source with $\delta^{18}\text{O}=8$, $\delta^{13}\text{C}=-5.5$. Point labelled "Igneous Calcite" is the theoretical location of a calcite formed from, or in equilibrium with the above defined igneous fluid at 400 degrees C and 250 degrees C.

The lines A-A_1 and A-A_2 are the trends of $\delta^{13}\text{C}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ - depletion which could result from simple decarbonation of unaltered, non ore-related upper marble ($\delta^{18}\text{O}=25$, $\delta^{13}\text{C}=3.5$) at 400 degrees C and 250 degrees C respectively. The lines A-A_3 and A-A_4 represent $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ - depletions in calcite resulting from isotopic exchange during equilibrium mixing of "magmatic" H_2O ($\delta^{18}\text{O}=8$, $\delta^{13}\text{C}=-5.5$, $\text{XCO}_2=0.02$) with metamorphic CO_2 at 250 degrees and 400 degrees C respectively.

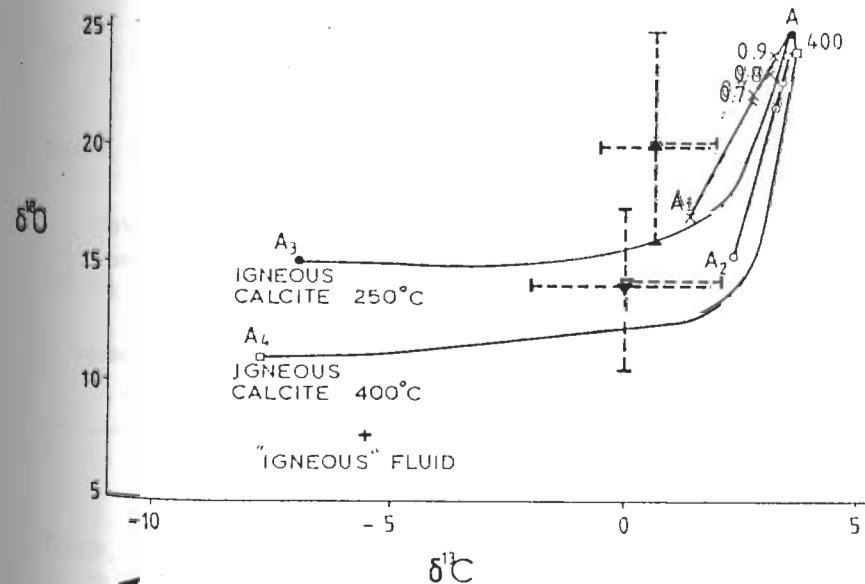
Mixing relations used are summarized in the text. Equilibrium C-O isotope fractionations are from Bottinga (1968) and Friedman and O'Neil (1977), Figs. 12, 12 and 31).

Πίνακας 3.- Δεδομένα ισοτόπων οξυγόνου από σύνδρομο χαλαζία και ασβεστίτη και το αντίστοιχο ρευστό διάλυμα σε χημική ισορροπία στους 350°C .

Table 3.- Oxygen isotope data of ore-related quartz and calcite and corresponding equilibrium fluid at 350°C .

Mineral	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰ SMOW}$			$\delta^{18}\text{O}/\text{‰ SMOW, fluid}$		
	Mean	1σ	Range	Mean	1σ	Range
Quartz	15.1	2.6	12.1 to 19.3	9.8	2.6	6.3 to 14.0
Calcite	14.2	3.6	7.8 to 20.3	8.6	4.1	3.5 to 16.0

1 Fractionation equation of Matsuhisa et al. (1979).



με πετρώματα του φλοιού σε υψηλές θερμοκρασίες (Taylor, 1974, 1979). Η σχετική ευρεία μεταβολή των τιμών δ¹⁸O του υδροθερμικού διαλύματος από "πυριγενείς" τιμές (5-10‰) έως πάνω από 12‰ πιθανόν να σημαίνει κάποια συμβολή οξυγόνου από το "βαρύτερο" δ¹⁸O του μαρμάρου. Παρ'όλα αυτά δεν μπορεί να αποκλειστεί μετεωρική προέλευση μέχρι κάποιο ποσοστό, ιδίως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (<300°C) όπως φαίνεται από τις χαμηλότερες τιμές δ¹⁸O που υπολογίζονται για διαλύματα σε χημική ισορροπία με ασβεσίτη (Πίνακας 3).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα της μελέτης αυτής είναι:

1. Η μείωση των τιμών των ισοτόπων οξυγόνου δ¹⁸O και άνθρακα δ¹³C κατά τη μετάβαση από τον υδροθερμικά μη εξαλλοιωμένο ανώτερο ορίζοντα μαρμάρου, διαμέσου του εξαλλοιωμένου κατώτερου ορίζοντα προς υδροθερμικούς ασβεσίτες στη κυρία μεταλλοφορία καταδεικνύει ανάμειξη ενός υδροθερμικού διαλύματος το οποίο ευρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας με ένα γρανιτικό πέτρωμα, πριν την εισαγωγή του στο περιβάλλον μεταλλικής απόθεσης, με τον ξενιστή μάρμαρο, σε συνδιασμό με κάποια συμβολή από απλή απανθρακοποίηση του μαρμάρου στη διάρκεια αντίδρασης με το μεταλλοφόρο διάλυμα. Η μεταβολή της ισοτοπικής σύστασης κύρια δ¹⁸O μαρμάρου σε σχέση με τη θειούχο μεταλλοφορία μπορεί να αποτελέσει γεωχημικό δείκτη για τον εντοπισμό της.
2. Η ισοτοπική σύσταση οξυγόνου των διαλυμάτων που σχημάτισαν υδροθερμικό χαλαζία και ασβεσίτη σε θερμοκρασία 350°C άμεσα σχετιζόμενος με τη θειούχο μεταλλοφορία σε συνδιασμό με τα ισοτοπικά στοιχεία οξυγόνου και άνθρακα, όπως προαναφέρθηκαν, υποδεικνύουν μία "μαγματική" προέλευση των μεταλλοφόρων διαλυμάτων χωρίς να μπορεί να αποκλεισθεί η συνεισφορά νερού μετεωρικής προέλευσης ιδιαίτερα στις τελευταίες φάσεις της μεταλλογενετικής διαδικασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - REFERENCES

- BOTTINGA, Y. 1968: Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water: Jour. Physics Chemistry, 72, 800-803.
- BROWN, P.E., BOWMAN, J.R., and KELLY, W.C. 1985: Petrologic and Stable isotope constraints on the source and evolution of skarn-forming fluids at Pine Creek, California: ECON. GEOL., 80, 72-95.
- BOWMAN, J.R., O'NEIL, J.R., and ESSENE, E.J. 1985: Contact skarn formation at Elkhorn, Montana: Amer. Jour. Sci., 285, 621-660.
- CLAYTON, R.N., and MAYEDA, T.K. 1963: The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis: Geochim. et Cosmochim. Acta, 27, 43-52.

ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ, Σ.Η., ΜΗΤΖΙΟΣ, Δ., ΠΑΙΟΠΟΥΛΟΣ, Δ., και ΒΕΡΑΝΗΣ Ν. 1987:

Γεωλογική, Ορυκτολογική και Γεωχημική Μελέτη της Θειούχου Μεταλλοφορίας Pb-Zn (Au,Ag) τύπου Ολυμπιάδας, Ανατολικής Χαλκιδικής, Β. Ελλάδα. Συμβολή στη Μεταλλογένεση: Κοιτασματολογικές Ερευνες, τ.19, ΙΓΜΕ, 366.

ΚΙΛΙΑΣ, Σ.Π. 1988: Φυσικοχημικές συνθήκες σχηματισμού του κοιτάσματος συμπλεγμένων θειούχων Pb,Zn (Au,Ag) της Ολυμπιάδας, Αν.Χαλκιδική, όπως προκύπτουν από τη μελέτη ρευστών, εγκλεισμάτων, Εκθεση ΙΓΜΕ.

KILIAS, S.P., and KALOGEROPOULOS, S.I. 1988: Physicochemical conditions during ore formation of the Olympias Pb-Zn (Au,Ag) ore deposit, Chalkidiki Peninsula, N.Greece: evidence from fluid inclusion studies and arsenopyrite geothermometry. (in prep.)

MATSUMIYA, Y., GOLDSMITH, J.R., and CLAYTON, R.N. 1979: Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water: Geochim. et Cosmochim. Acta, 43, 1131-1140.

McCREA, J.M. 1950: The isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale: Jour. Chem. Physics, 18, 849-857.

NICOLAOU, M., and KOKONIS, D. 1980: Geology and development of Olympias mine, Eastern Chalkidiki, Macedonia, Greece: Jones ed., Complex sulphide ores, 1MM, London.

OHMOTO, H. 1972: Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits: ECON. GEOL., 65, 551-579.

OHMOTO, H. and RYE, R.O. 1979: Isotopes of sulfur and carbon in Barnes, H.L., ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits: New York, Wiley Intersci., 509-567.

TAYLOR, H.P., JR, 1974: The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition: ECON. GEOL., 69, 843-883.

_____ 1979: Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits, in Barnes, H.L., ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits: New York, Wiley Intersci, 501-567.

VEIZER, J., and HOEFS, J. 1976: The nature of O¹⁸/O¹⁶ and C¹³/C¹² secular trends in sedimentary carbonate rocks: Geochim. et Cosmochim. Acta, 40, 1367-1395.