

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗΣ ΦΛΕΒΙΚΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Au-Ag, ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΠΗΓΑΝΙΑΣ ΤΗΝΟΥ*

Σ. ΤΟΜΠΡΟΣ¹ & K. St. SEYMOUR¹

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή Απηγανιά 10 χιλιόμετρα βορειοδυτικά της Τήνου μεταλλοφόρα χαλαζιακή φλέβα διεισδύει εντός φακού μαρμάρου της ενότητας "Κυανοσχιστολίθων" των Κυκλάδων. Η μεταλλοφορία εμφανίζεται με τη μορφή φλεβιδίων καθέτων προς την επαφή χαλαζία-μαρμάρου και ως διάσπαρτη μεταλλοφορία περιφερειακά από τα φλεβίδια. Τα κύρια μεταλλικά ορυκτά είναι γαληνίτης, σφαλερίτης, σιδηροπυρίτης, μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης και τετραεδρίτης. Μεταλλοφορία Au-Ag ως ανεξάρτητες ορυκτολογικές μικροφάσεις συνδέονται με τους σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και γαληνίτη. Το κύριο σύνδρομο ορυκτό, ο χαλαζίας, παρουσιάζεται σε δύο γενεές, ως διαιγής και ως γαλακτόχρωμος. Για τη μελέτη της θερμοκρασιακής εξέλιξης μεταλλικών και συνδρόμων υδροθερμικών ορυκτών χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός γεωθερμομετρικών μεθόδων: (i) αναστροφές πολυμόρφων και θερμοκρασιακά σημεία αντιδράσεων των ορυκτών των πολυτίμων μετάλλων, (ii) γεωθερμόμετρο σφαλερίτη - σιδηροπυρίτη - αργεντίτη - ήλεκτρον (Shikazono, 1985) και (iii) Μέθοδος ρευστών εγκλεισμάτων. Τα ρευστά εγκλείσματα υποδεικνύουν πιθανή μείξη με μετεωρικό νερό και αλατότητες υψηλότερες από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για επιθερμικό Au. Με βάση τα δεδομένα της εφαρμοσμένης γεωθερμομετρίας και της ιστολογίας, η μεγαλύτερη μάζα του διαηγούς χαλαζία εναποτέθηκε μεταξύ 200-220 °C. Τα μεταλλικά ορυκτά σφαλερίτης, σιδηροπυρίτης και μαγνητοπυρίτης στους 197 - 193°C και ο αρσενόπυρίτης στο διάστημα 193 - 190°C. Η απόθεση της πρώτης γενεάς ορυκτών των πολυτίμων μετάλλων, αργεντίτη, ήλεκτρον, στεφανίτη, κανφιλιτίτη, ξανθοκόνιτη και προυσίτη, έλαβε χώρα στους 192 - 176,5°C. Από 190 - 180°C αποτίθενται τα ορυκτά τετραεδρίτης, χαλκοπυρίτης, ραμμελσβεργίτης, λαγυίτης και κασσιτερίτης. Ο γαληνίτης εμφανίζεται στο θερμοκρασιακό παράθυρο 175 - 155°C. Η δεύτερη γενεά ορυκτών των πολυτίμων μετάλλων αργεντίτης, ακανθίτης, πολυβασίτης και ήλεκτρο αποτίθεται ως και τους 152°C, ενώ ο αργεντοπυρίτης από τους 152 - 150°C. Τα υπεργενετικά ορυκτά σχηματίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C.

ABSTRACT

A variety of geothermometric methods are applied to study the temperature evolution of the hydrothermal fluid that has precipitated clear and milky quartz and Au-Ag ores in a metalliferous vein, at Apigania, 10 km northeast of Tinos. The vein cuts through a lens of marble of the "Blueschist" Cycladic Formation, with the ore veinlets arranged perpendicular to the intrusive contact. Fluid inclusions studies were performed on sphalerite and clear and milky quartz associated with the meteoric H₂O. Salinities exceed these reported for hydrothermal fluids precipitating epithermal Au minerals. Combination of geothermometric results derived from points of polymorphic inversions, stability fields of ore minerals, fluid inclusions and the "sphalerite-electrum-pyrite-argentite" geothermometer (Shikazono 1985) indicate

* APPLIED GEOTHERMOMETRY OF THE HYDROTHERMAL Au-Ag VEIN MINERALIZATION, APIGANIA, TINOS.

¹ Πανεπιστήμιο Πατρών, Εργαστήριο Κοιτασματολογίας, Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, 265.00 Πάτρα.
Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

that: (i) the first hydrothermal mineral to precipitate was clear quartz (220-200°C), followed by sph-py-po (197-193°C) and arsenopyrite (193-190°C), (ii) deposition of the first generation of precious metal minerals occurred from 192-176.5°C, (iii) Second generation mainly quartz precipitated from 175-150°C, whilst tetrahedrite, chalcopyrite, rammelsbergite and cassiterite formed in the interval from 175-155°C, (iv) galena appeared in the temperature window from 175-155°C, (v) the second generation precious metal ore minerals precipitates down to 150°C, (vi) finally, supergene ore minerals form at temperatures lesser than 100°C.

KEY WORDS: epithermal Au-Ag mineralization, hydrothermal quartz vein, geothermometry, Tinos, Cyclades.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η υπό μελέτη χρυσοφόρος φλεβική μεταλλοφορία συναντάται 10 km βορειοδυτικά της πόλης Τήνου και είναι συνδεδεμένη με μικροκρυσταλλικό ως μεσοκρυσταλλικό χαλαζία. Ο χαλαζίας διεισδύει σε φακό μαρμάρου, που βρίσκεται εντός της ενότητας "Κυανοσχιστολίθων" της περιοχής των Κυκλάδων, με κατεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και κλίση ~ 38° ΝΔ. Το εύρος της φλέβας, στις τομές που έγινε η χαρτογράφηση, είναι περίπου 20 cm και δημιουργεί μια ζώνη εξαλλοίωσης 5-10 cm από επιδοτο, ασβεσίτη, χλωρίτη και ανκερίτη. Σημαντική είναι η παρουσία των μεταλλικών ορυκτών, σε ποσοστό που φτάνει το 11% με ευμεγέθεις κρύσταλλους 0,1 ως 1 cm, ιδιομόρφους έως υπιδιομόρφους. Η μεταλλοφορία είναι πολυμεταλλική και παρουσιάζεται με τη μορφή φλεβιδίων που διευθετούνται σχεδόν κάθετα ως προς την επαφή της χαλαζιακής φλέβας ή με διάσπαρτη μορφή ως εμποτισμοί περιφερειακά από τα φλεβίδια.

Η γεωθερμομετρία που εφαρμόστηκε στην μεταλλοφόρα παραγένεση της περιοχής Αιγαϊνιάς, βασίστηκε στις παρακάτω μεθόδους ανάλυσης: 1) Μέθοδος αναστροφών των πολυμόρφων των μεταλλικών ορυκτών, (Inversion points of polymorphs) και των πεδίων σταθερότητας μεταλλικών ορυκτών (Stability fields), 2) Μέθοδος γεωθερμομέτρου Σφαλερίτη - Σιδηροπυρίτη - Αργεντίτη - Ήλεκτρον (Shikazono, 1985), και 3) Μέθοδος ρευστών εγκλεισμάτων (Roedder, 1984). Σκοπό της γεωθερμομετρικής ανάλυσης αποτελεί η εξαγωγή όσο το δυνατόν ακριβέστερων συμπερασμάτων για το θερμοκρασιακό πλαίσιο απόθεσης της μεταλλοφορίας και των συνοδευόντων υδροθερμικών ορυκτών.

2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Αναστροφές πολυμόρφων μεταλλικών ορυκτών

Ορισμένα μεταλλικά ορυκτά υφίστανται εσωτερικές κρυσταλλο-γραφικές αλλαγές σε καθορισμένες τιμές θερμοκρασιών, κυρίως, και πιέσεων. Τέτοιες αλλαγές ή αναστροφές των πολυμόρφων μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν και έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη και τον προσδιορισμό του θερμοκρασιακού πλαισίου ανάπτυξης μιας μεταλλοφόρας παραγένεσης. Η θερμοκρασία ή ο συνδυασμός θερμοκρασίας και πίεσης, που προκαλούν την αναστροφή από το ένα πολύμορφο στο άλλο υποδηλώνουν τις ελάχιστες και τις μέγιστες συνθήκες σχηματισμού του ορυκτού. Για ορισμένες ομάδες πολυμόρφων, οι θερμοκρασίες αναστροφής είναι καλά καθορισμένες ή μεταβάλλονται εντός προκαθορισμένων ορίων, που εξαρτώνται από τους ακόλουθους παράγοντες: α) Πίεση: καθώς οι πολυμορφικές αλλαγές συνεπάγονται και αλλαγές πυκνότητας, δηλαδή μεταβολές του όγκου του κρυσταλλικού πλέγματος, β) Προσμίξεις: η παρουσία μετάλλων, όπως Pb, Ag, Au, Bi, Te, Se, αλλοιώνει τις αρχικώς προσδιορισμένες τιμές από πειραματικά δεδομένα και, γ) Ευκολία στην επαναεξισσορότηση των μεταλλικών ορυκτών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες: Τα μεταλλικά ορυκτά με μεγάλη ευκολία μεταβαίνουν από την μια πολύμορφη φάση στην άλλη με την πτώση της θερμοκρασίας, ώστε να μην διατηρούνται οι αρχικά σχηματιζόμενες υψηλόθερμες φάσεις. Για τους λόγους που αναφέρθηκαν παραπάνω οι τιμές των θερμοκρασιών που καθορίζονται από τη μέθοδο αυτή πρέπει να θεωρούνται ενδεικτικές και να συνδυάζονται με άλλες πληροφορίες που προκύπτουν από άλλες μεθόδους.

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστου", Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Ορισμένα επίσης μεταλλικά ορυκτά σχηματίζονται ως προϊόντα αντιδράσεων μέσα σε καθορισμένα πλαίσια θερμοκρασιών, γεγονός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εφαρμοσμένη γεωθερμομετρία. Η ταυτόχρονη παρατήρηση, με την βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου, των αντιδρώντων και των προϊόντων ορυκτών της αντίδρασης αποτελεί βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου.

Ο προσδιορισμός των μεταλλικών παραγενέσεων έγινε με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή στο Κέντρο Μικροαναλύσεως του τμήματος Earth and Planetary Sciences του Πανεπιστημίου Mc Gill, στο Montreal του Καναδά. Χρησιμοποιήθηκε πλήρως αυτοματοποιημένος μικροαναλυτής τύπου JOEL 8900, με δυνατότητες EDS και SEM. Οι λειτουργικές συνθήκες ήταν 15 kV και ένταση 10 nA για το ρεύμα της δέσμης ηλεκτρονίων και 20 δευτερόλεπτα για τον χρόνο των μετρήσεων. Έγινε χρήση τεχνητών αναλυτικών προτύπων και επεξεργασία των αναλυτικών δεδομένων, που είχαν υποστεί ZAF διορθώσεις από λογισμικό προμηθευμένο από την εταιρεία Cameca.

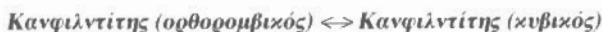
Από την εργαστηριακή μελέτη, αναγνωρίστηκαν τα ακόλουθα μεταλλικά ορυκτά: **Σφαλερίτης + Βουρσιτίης + Σιδηροπυρίτης + Μαγνητοπυρίτης + Χαλκοπυρίτης + Τετραεδρίτης + Γαληνίτης + Αιματίτης + Ραμμελσεβργίτης + Αρσενοπυρίτης + Αργεντίτης + Ακανθίτης + Αργεντοπυρίτης + Στεφανίτης + Ξανθοκονίτης + Προυσιτίης + Πολυβασίτης + Κανφιλνίτης + Ήλεκτρο + Λαγγισίτης + Κασσιτερίτης + Κοβελλίτης + Γκαϊτίτης + Κερουσίτης + Αγγλίσιτης.**

Στο σύστημα **Ag - S** (Hansen & Anderko, 1958), ο Αργεντίτης (κυβικό σύστημα) είναι η σταθερή μορφή σε υψηλές θερμοκρασίες και ο Ακανθίτης (μονοκλινές σύστημα) σε χαμηλές θερμοκρασίες με σημείο αναστροφής $176,5 \pm 0,5$ °C, σύμφωνα με την αντίδραση:



για υδροθερμικό διάλυμα πλούσιο σε Ag και μεταβολή του σημείου αναστροφής κατά $+ 1,6$ °C / 1 bar (Clark & Raporort, 1970). Το σημείο αναστροφής για το σύστημα αυτό, παρέχει ένα αξιόπιστο γεωθερμόμετρο, γιατί δεν επηρεάζεται από την έλλειψη πλήρους στοιχειομετρίας, την παρουσία προσμείξεων και την μεταβολή της πίεσης. Στην παραγένεση της περιοχής Αιθιοπίας έχουν παρατηρηθεί και οι δυο φάσεις σε ιστολογική ισορροπία, γεγονός που σημαίνει ότι η θερμοκρασία απόθεσης είχε τουλάχιστον υπερβεί τους $176,5 \pm 0,5$ °C.

Στο σύστημα **Ag - Sn - S** (Pistorius & Gorochoy 1970), ο κυβικός Κανφιλνίτης αποτελεί την υψηλότερη φάση, ενώ ο ορθορομβικός Κανφιλνίτης την χαμηλότερη, με σημείο αναστροφής τους 172 °C, σύμφωνα με την αντίδραση:



με μεταβολή του σημείου αναστροφής κατά $4,9$ °C / 1 kbar. Η παρουσία του κυβικού Κανφιλνίτη στην παραγένεση που εξετάζουμε δηλώνει τουλάχιστον υπέρβαση του σημείου αναστροφής, δηλαδή των 172 °C.

Στο σύστημα **Ag - As - S** (Hall, 1968), ο Προυσιτίης (τρικλινές σύστημα) είναι η σταθερή μορφή στις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ ο Ξανθοκονίτης (μονοκλινές σύστημα) είναι η σταθερή μορφή στις χαμηλές θερμοκρασίες με σημείο αναστροφής 192 ± 10 °C, σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην παραγένεση της περιοχής Αιθιοπίας παρατηρήθηκε άμεση ιστολογική συνύπαρξη των κρυστάλλων των παραπάνω ορυκτών, γεγονός που υποδηλώνει ότι η απόθεση τους πραγματοποιήθηκε αμφίως στην θερμοκρασία των 192 ± 10 °C.

Στο σύστημα **Ag - Fe - S** (Czamanske, 1969) η παραγένεση Σιδηροπυρίτης + Μαγνητοπυρίτης + Ag αποτελεί την υψηλότερη φάση κατά τον σχηματισμό του ορυκτού Αργεντοπυρίτης, με θερμοκρασιακό σημείο 152 ± 1 °C, για την εξής αντίδραση:



Στην υπό μελέτη παραγένεση, παρατηρήθηκε ότι ο Αργεντοπυρίτης είναι σχηματιστεί σύμ-

φωνα με την αντίδραση αυτή, αφού παρατηρήθηκε να αντικαθιστά, με την μορφή μικρών φλεβιδίων, κυρίως τον Σιδηροπυρίτη.

Στο σύστημα **Ag - Sb - S** (Keighin & Honea, 1969) η παραγένεση Πυραργυρίτης + Αργεντίτης αποτελεί την υψηλόθερμη φάση κατά τον σχηματισμό του ορυκτού Στεφανίτης, με θερμοκρασιακό σημείο αντίδρασης $197 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην παραγένεση που μελετάμε, οι ιστολογικές σχέσεις αποδεικνύουν ότι ο Στεφανίτης αποτελεί προϊόν της παραπάνω αντίδρασης, αφού αντικαθιστά τον Αργεντίτη.

Με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις που βασίζονται στα σημεία αναστροφής των πολυμόρφων και σχηματισμού των μεταλλικών ορυκτών από αντιδράσεις, εξάγουμε τα ακόλουθα ενδεικτικά συμπεράσματα: Η ελάχιστη θερμοκρασία απόθεσης των αργυρούχων μεταλλικών ορυκτών, στην μεταλλική παραγένεση της περιοχής Αιθιοπίας είναι $152 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, όπως ορίζεται από την αντίδραση:



Ως μέγιστη θερμοκρασία απόθεσης των αργυρούχων ορυκτών, πρέπει να θεωρηθεί η θερμοκρασία $197 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, όπως ορίζεται από την αντίδραση:



Η συνύπαρξη των ορυκτών Αργεντίτη - Ακανθίτη και Γαλνήτη (τελευταίο από τα κύρια ορυκτά που αποτίθενται) δηλώνει, ότι η ελάχιστη θερμοκρασία απόθεσης της κύριας παραγένεσης ήταν $176,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Γεωθερμόμετρο Σιδηροπυρίτη - Σφαλερίτη - Αργεντίτη - Ήλεκτρον.

Η μέθοδος του γεωθερμόμετρου Σιδηροπυρίτη - Σφαλερίτη - Αργεντίτη - Ήλεκτρον βασίζεται στην θερμοκρασιακή ανάλυση της εν λόγω παραγένεσης από τον ερευνητή Shikazono (1985). Για να εφαρμοστεί η μέθοδος πρέπει να πληρούνται ορισμένες προϋποθέσεις: 1). Η συνύπαρξη των κρυστάλλων των ορυκτών Σιδηροπυρίτη, Σφαλερίτη, Αργεντίτη, Ήλεκτρον, σε ιστολογική ισορροπία, χωρίς ενδείξεις για την ύπαρξη ιστών αμοιβαίας αντικατάστασης. Επειδή το γεγονός αυτό είναι δύσκολο να συμβαίνει, η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και για την περίπτωση σχεδόν ταυτόχρονης χρονικά απόθεσης, όπως συμβαίνει και στην υπό μελέτη παραγένεση της περιοχής Αιθιοπίας. 2). Τα επί της εκατό ποσοστά (%) του FeS στον Σφαλερίτη και του Ag στο Ήλεκτρο, δεν έχουν μεταβληθεί σημαντικά κατά την μετα-αποθετική περίοδο. Το επί της εκατό ποσοστό % του FeS στον σφαλερίτη είναι δύσκολο να μεταβληθεί μετά την απόθεση του ορυκτού, γιατί ο σφαλερίτης αποτελεί ένα από τα περισσότερα πυρίμαχα (refractory) σουλφίδια (Scott & Barnes, 1971) και γιατί οι θερμοκρασίες απόθεσης είναι χαμηλότερες από τους $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (Scott 1973), όπως φαίνεται από την μέθοδο των πολυμόρφων. Το ποσοστό του Ag στο Ήλεκτρο παρέμεινε αμετάβλητο, παρότι το ορυκτό δεν είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στις μετα-αποθετικές μεταβολές για δυο κυρίως λόγους: α) λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών απόθεσης και β) λόγω της παρατήρησης ότι το ποσοστό του Ag παραμένει σχεδόν σταθερό από τον πυρήνα προς τα περιθώρια των κρυστάλλων που αναλύθηκαν με την βοήθεια του μικροαναλυτή. 3). Οι προσμεϊξείζεις μεταλλικών ιόντων, όπως Mg, Cd, Cu στον σφαλερίτη και Cu, Sb στο ήλεκτρο, πρέπει να είναι ασήμαντες. Με βάση τις μικροανάλυσεις που πραγματοποιήθηκαν βρέθηκε ότι στον σφαλερίτη τα ποσοστά % των ιχνοστοιχείων είναι μικρότερα από 0,001% για τα στοιχεία Mg, Cd, ενώ το ποσοστό του Cu κυμαίνεται από: 0,076 - 0,098%. Τα ποσοστά των Ag, Sb στο ήλεκτρο κυμαίνονται από 0 ως 0,01%. Οι παραπάνω τιμές θεωρούνται αμελητέες, αφού είναι μικρότερες από 1% x.β. 4). Η επίδραση της πίεσης πρέπει να είναι αμελητέα. Οι επιθερμικές φλεβικές μεταλλικές αποθέσεις, όπως είναι αυτή της περιοχής Αιθιοπίας, έχουν σχηματιστεί σε ρηχά και χαμηλών πιέσεων γεωλογικά περιβάλλοντα, με αποτέλεσμα η επίδραση της πίεσης να θεωρείται αμελητέα.

Για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις που δίνουν τις θερμοκρασίες σχηματισμού της παραγένεσης Σιδηροπυρίτης - Σφαλερίτης - Αργεντίτης - Ήλεκτρον:

$$T = \{28.765 + 22.600(1 - N_{Ag})^2 - 6.400(1 - N_{Ag})^3\} / \{49.008 - 9.152 \log X_{FeS} + 18.2961 \log N_{Ag} + 5.5(1 - N_{Ag})^3\}$$

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

και $T = \{25.196 + 22.600 (1 - N_{Ag})^2 - 6.400 (1 - N_{Ag})^3\} / \{44.380 - 9.152 \log X_{FeS} + 18.296 \log N_{Ag} + 5.5 (1 - N_{Ag})^2\}$, όπου X_{FeS} είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του μαγνηποτυρίτη στον σφαλερίτη και N_{Ag} το γραμμομοριακό κλάσμα του αργύρου στο ήλεκτρο (Shikazono 1985). Με βάση τις μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα ορυκτά σφαλερίτη και ήλεκτρο, υπολογίστηκαν τα γραμμομοριακά κλάσματα X_{FeS} και N_{Ag} , όπως φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1):

Πίνακας 1

ΔΕΙΓΜΑ	ΟΡΥΚΤΟ	K.B. %	N_{Ag}	X_{FeS}
Ap. 50	Ήλεκτρο	19,72	0,313	-
Ap. 51	Ήλεκτρο	19,99	0,318	-
Ap. 52	Ήλεκτρο	20,33	0,323	-
Ap.115	Σφαλερίτης	6,51	-	10,244
Ap.116	Σφαλερίτης	0,087	-	0,132
Ap.117	Σφαλερίτης	0,023	-	0,035

Με βάση τους υπολογισμούς που έγιναν παραπάνω, εξήχθησαν τα ακόλουθα αποτελέσματα για τις θερμοκρασίες απόθεσης της μεταλλικής παραγένεσης της περιοχής Αιθιοπίας. Η μέγιστη θερμοκρασία απόθεσης υπολογίστηκε στους **195,3 °C**, η ελάχιστη στους **176,8 °C** με μέση θερμοκρασία απόθεσης τους **186 °C**. Συνδυάζοντας τα θερμομετρικά αποτελέσματα με τις ιστολογικές παρατηρήσεις, υποθέτουμε, ότι στις μέγιστες θερμοκρασίες αποτέθηκαν σχεδόν συγχρόνως τα ορυκτά σιδηροτυρίτης και σφαλερίτης, ενώ στις ελάχιστες τα ορυκτά των πολυτίμων μετάλλων της πρώτης γενεάς αργεντίτης και ήλεκτρο.

Μικροθερμομετρική ανάλυση Ρευστών Εγκλεισμάτων

Ο προσδιορισμός έγινε σε σύνδρομο υδροθερμικά πετρογενετικά ορυκτά της μεταλλοφορίας (π.χ. υδροθερμικός χαλαζίας) ή σε ημιδιαφανή μεταλλικά ορυκτά (π.χ. σφαλερίτης) σε παρασκευάσματα διπλά στιλβωμένων λεπτών τομών, πάχους 20 ως 100 μm. Αναλύθηκαν τέσσερα μη εξαλλοιωμένα δείγματα (Ap. 2, 5, 7, 10), στα οποία πραγματοποιήθηκαν συνολικά 40 μετρήσεις. Ο εξοπλισμός προσδιορισμού των θερμοκρασιών ομογενοποίησης T_h και ψύξης T_m αποτελείται βασικά από ένα μικροσκόπιο Leitz, με ειδική τράπεζα θέρμανσης - ψύξεως (heating - freezing stage) και συσκευή Omega Tredicator, για την καταγραφή των θερμοκρασιών, η μέτρηση των οποίων γίνεται με θερμοστοιχείο Alumel-Chromel. Το όργανο είναι ρυθμισμένο σε τρία σημεία θερμοκρασιών, χρησιμοποιώντας συνθετικά ρευστά εγκλείσματα: -56,6 °C, 0,0 °C και +374,1 °C. Η υπολογιζόμενη ακρίβεια των θερμοκρασιακών αποτελεσμάτων για θερμοκρασίες μικρότερες των 31 °C είναι $\pm 0,2$ °C, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι ± 1 °C. Η ψύξη επιτυγχάνεται με υγρό και αέριο Άζωτο (N₂). Η θέρμανση της τράπεζας του μικροσκοπίου επιτυγχάνεται με θερμαινόμενο αέρα, με την βοήθεια θερμαντικού στοιχείου, το οποίο ρυθμίζεται από μεταβλητό μετασχηματιστή. Τα δεδομένα των T_h , T_m υφίστανται επεξεργασία και διορθώσεις (όπως για την πίεση), χρησιμοποιώντας το λογισμικό FLINCOR το οποίο χρησιμοποιεί τις εξισώσεις Zhang & Frantz (1987) και Brown & Lamb (1989) για να υπολογιστούν οι ισοχωρικές T, P, V και Molality.

Πετρογραφία Ρευστών Εγκλεισμάτων

Ο φλεβικός χαλαζίας αναπτύσσεται σε ταινιωτές δομές και είναι δυο γενεών: Την πρώτη γενεά αποτελεί καθαρόχρωμος διαφανής χαλαζίας, ενώ την δεύτερη γενεά αποτελεί γαλακτόχρωμος χαλαζίας. Ιστολογικά οι δυο γενεές παρατηρήθηκαν να αντικαθίστανται και να φέρουν ιστούς έντονου τεκτονισμού. Αναλύθηκαν τα ρευστά εγκλείσματα μόνο από κρύσταλλους χαλαζία που συνυπάρχουν με μεταλλικά ορυκτά. Ο χλωρίτης είναι διαμπερής από ρευστά εγκλείσματα και συχνά συνυπάρχει με σφαλερίτη, ο οποίος διεισδύει σε αυτόν και τον αντικαθιστά. Από τα μεταλλικά ορυκτά μόνο ο σφαλερίτης αναλύθηκε για ρευστά εγκλείσματα.

Με βάση τις πετρογραφικές παρατηρήσεις που έγιναν, τα ρευστά εγκλείσματα ως προς την προέλευσή τους θεωρούνται στο σύνολό τους ως πρωτογενή (Primary). Τα κριτήρια (Roedder, 1984) που οδήγησαν στο συμπέρασμα αυτό είναι τα ακόλουθα: Το μεγάλο σχετικά μέγεθος των ρευστών εγκλεισμάτων, που συχνά φτάνει έως και 13 μm x 10 μm, με μέσο όρο μεγέθους 9 μm x 8 μm. Η παρουσία ευμεγέθων, επιπέδων εγκλεισμάτων παραλλήλων στην εξωτερική επιφάνεια των κρυστάλλων χαλαζία και οι σχετικά υψηλές T_h των ρευστών εγκλεισμάτων στο χαλαζία.

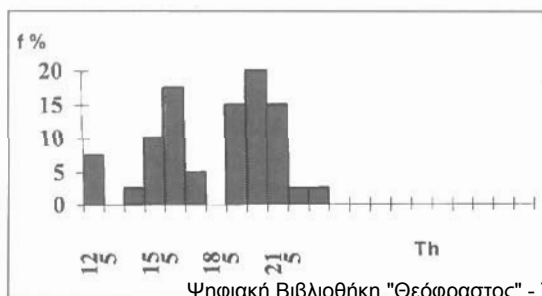
Αναγνωρίστηκε μόνο ένας τύπος ρευστών εγκλεισμάτων: Χαμηλών και μέσων αλατοτήτων, υδατικά (aqueous) εγκλείσματα, υγρής - αέριας (L - V) φάσεως, που ομογενοποιούνται στην αέρια φάση. Δεν παρατηρήθηκαν θυγατρικοί κρυστάλλοι (daughter crystals) και δεν προσδιορίστηκε αέριο CO₂, γεγονός που δηλώνει ότι μπορεί να είναι παρόν σε ποσοστό ως και 9% κ.β. (Hedenquist & Henley, 1985). Από οπτική εκτίμηση το ποσοστό των ατμών στην υγρή φάση, κυμαίνεται από 1 ως 40%, με μέσο όρο 10%. Τα ρευστά εγκλείσματα περιγράφονται στο σύστημα NaCl - H₂O (Davis et al., 1990).

Ανάλυση Θερμομετρίας - Κρυσμομετρίας

Τα αποτελέσματα των θερμομετρικών και κρυσμομετρικών μετρήσεων συνοψίζονται στις εικόνες 1, 2 και 3. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) παρουσιάζουν εύρος από 125 °C ως 223 °C, με μέσο όρο 180,1 °C, (Εικόνα 1). Παρατηρούμε την παρουσία των εξής μεγίστων: 1) Ο καθαρόχρωμος διαυγής χαλαζίας, που αποτελεί και το πρώτο σύνδρομο ορυκτό που αποτίθεται, κρυσταλλώθηκε κατά το μεγαλύτερο ποσοστό του, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 200 °C ως 220 °C, με αρχική θερμοκρασία απόθεσης τους 230 °C. Η τελική θερμοκρασία απόθεσης για το διαυγή χαλαζία φτάνει ως και τους 199 °C. 2) Ο σφαλερίτης, ένα από τα βασικά ορυκτά της μεταλλικής παραγένεσης, αποτίθεται μέσα σ'ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών από 197 °C ως 193 °C, και 3) Ο γκριζόλευκος χαλαζίας, που αποτελεί και το τελευταίο σύνδρομο ορυκτό που κρυσταλλώνεται, αποτίθεται μάλλον σε δυο φάσεις: μια πρώτη υψηλότερη φάση, από 150 °C ως 170 °C και μια δεύτερη χαμηλότερη από 120 °C έως 130 °C.

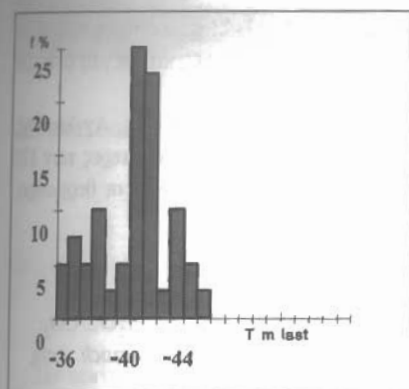
Οι θερμοκρασίες της αρχικής τήξεως ($T_{m-first}$) παρουσιάζουν εύρος από -47,2 °C ως -36 °C, με μέσο όρο -41,7 °C. Παρατηρούμε την ύπαρξη ενός μεγίστου ανάμεσα στους -42 °C και -43 °C, καθώς και την παρουσία δυο μικρότερων μεγίστων στους -39 °C και -45 °C αντίστοιχα (Εικόνα 2). Η μέση αυτή θερμοκρασία είναι σύμφωνη με τις θερμοκρασίες πήξεως των αλάτων στο σύστημα NaCl - H₂O (Davis et al., 1990). Με βάση όμως τις παρατηρούμενες θερμοκρασίες τήξεως, που είναι μικρότερες από τους -44,6 °C, υποθέτουμε την παρουσία και μικροποσοτήτων αλάτων MgCl₂ και CaCl₂ (Davis et al., 1990).

Οι θερμοκρασίες τελικής τήξεως (T_{m-last}) παρουσιάζουν εύρος από τους -4,3 °C ως -0,1 °C, με μέσο όρο -1,62 °C. Γενικά παρατηρούμε ομαλή κατανομή των συχνοτήτων, με μέγιστα στους -0,1 °C, -2,3 °C και -3 °C (Εικόνα 3). Από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρούμε τα ακόλουθα: α) Για την μοριακότητα κατά βάρος, παρατηρούμε την παρουσία μεγίστων από 0,2 m έως 0,25 m, από 0,65 m έως 0,7 m και από 0,95 m έως 1 m. Το εύρος των τιμών ήταν από 0,1m έως 1,2 m, με μέσο όρο 0,619 m, β) Για το γραμμομοριακό κλάσμα X NaCl, παρατηρούμε την παρουσία μεγίστων από 0,001 ως 0,0015 και από 0,0015 ως 0,002. Το εύρος των τιμών ήταν από 0,0025 ως 0,0225, με μέσο όρο 0,0011. γ) Για την κ.β.% ισοδύναμου NaCl αλατότητα, παρατηρούμε την παρουσία μεγίστων από 0,5 έως 1, από 4,5 έως 5, από 5,5 έως 6. Το εύρος των τιμών ήταν από 0,5 ως 6,5, με μέσο όρο 3,472.



Εικ. 1: Κατανομή συχνοτήτων των θερμοκρασιών ομογενοποίησης T_h .

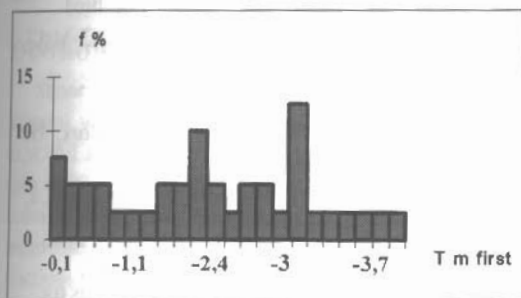
Fig. 1: Frequency diagram of the homogenization temperatures.



Εικ. 2: Κατανομή συχνοτήτων των θερμοκρασιών τέλους της πήξεως.

Fig. 2: Frequency diagram of the last melt temperatures.

Οι αλατότητες αυτές είναι υψηλότερες από τις τυπικές αλατότητες για επιθερμικά συστήματα χυτού, που εμφανίζουν μέσους όρους ~ 1,6 κ.β.% NaCl (Hedenquist & Henley, 1985).



Εικ. 3: Κατανομή συχνοτήτων των θερμοκρασιών αρχής της πήξεως $T_{f \text{ first}}$.

Fig. 3: Frequency diagram of the first melt temperatures

3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα δεδομένα της εφαρμοσμένης γεωθερμομετρίας, σε συνδυασμό με τις ιστολογικές παρατηρήσεις, παραθέτουμε τα ακόλουθα συμπερασματικά σχόλια για την εξέλιξη της μεταλλοφορίας:

1) Το πρώτο ορυκτό που εναποτέθηκε, στους κενούς χώρους (open space filling) είναι ο καθαρό-χωμιος διαγνήης χαλαζίας, ο οποίος κρυστάλλωθηκε γύρω στους 230°C. Η μεγαλύτερη μάζα του διαγνήη χαλαζία αποτέθηκε μεταξύ των 200 - 220 °C, με ελάχιστη θερμοκρασία απόθεσης για το παραπάνω ορυκτό τους 199 °C.

2) Με την πτώση της θερμοκρασίας ακολουθεί η απόθεση των μεταλλικών ορυκτών, με την ακόλουθη θερμοκρασιακή σειρά κρυστάλλωσης: Τα ορυκτά Σφαλερίτης, Βουροσίτης, Σιδηροπυρίτης και Μαγνητοπυρίτης αποτέθηκαν μέσα σ'ένα στενό εύρος θερμοκρασιών από 197 °C έως 193 °C. Ο Αρσενιοπυρίτης πρέπει να αποτέθηκε στο διάστημα από τους 193 °C έως 190 °C, αφού δεν παρατηρήθηκε να αντικαθιστά τον τετραεδρίτη παρά μόνο τον σιδηροπυρίτη. Ταυτόχρονα και από τους 192 °C ξεκινά και η απόθεση της πρώτης γενεάς ορυκτών των πολυτίμων μετάλλων, Αργεντίτη, Ηλεκτρού, Στεφανίτη, Καναφιλιτίτη, Ξανθοκονίτη και Προυσιτίτη, η οποία και ολοκληρώνεται περί τους 176,5 °C.

Μέσα στο εύρος θερμοκρασιών από τους 190 °C έως και 180 °C, όπως προκύπτει από τις ιστολογικές τους σχέσεις, αποτίθενται τα ορυκτά Τετραεδρίτης, Χαλκοπυρίτης, Ραμμελσβεργίτης, Λαγνισίτης και Κασσιτερίτης. Ο Γαλνίτης, ο οποίος αντικαθιστά τα ορυκτά Ξανθοκονίτη, Προυσιτίτη, Καναφιλιτίτη και Στεφανίτη, ενώ αντικαθιστάται από τα ορυκτά Αργεντίτη, Ακανθίτη, Πολυβασίτη και Ηλεκτρο, άρχισε να αποτίθεται από τους 175°C έως τους 155 °C. Τα ορυκτά που προ-αναφέρθηκαν αποτελούν την δεύτερη και τελευταία γενεά ορυκτών των πολυτίμων μετάλλων και αποτίθενται ως και τους 152 °C. Το μεταλλικό ορυκτό που αποτέθηκε τελευταίο, είναι ο Αργεντοπυρίτης, στους 152 °C έως 150 °C.

3) Το επόμενο σύνδρομο ορυκτό που αποτίθεται είναι ο γραιζόλενκος χαλαζίας, ο οποίος κρυσταλλώθηκε σε δυο φάσεις: σε μια αρχική και υψηλότερη, από τους 170 °C έως 150 °C, και σε μια δεύτερη φάση από τους 130 °C έως 120 °C.

4) Τέλος θα πρέπει ο σχηματισμός των υπεργενετικών ορυκτών, όπως Κοβελλίνης, Αγγλεσίτης, Κερουσοίτης, Γκαϊτίτης και Αιματίτης να πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 120 °C, ενώ τα τελευταία υπεργενετικά ορυκτά, αγγλεσίτης και κερουσοίτης να αποτέθηκαν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες και των 100 °C.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- BROWN, P. E., & LAMB, W. E., (1989). P-V-T properties of fluids in the system $\text{NaCl} \pm \text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2$: New graphical presentations and implications for fluid inclusions studies. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 53, 1209-1221.
- CLARK, J. B., & RAPOPORT, E., (1970). Effect of pressure on solid- solid transitions in some silver and cuprus chalcogenides. *J. Phys. Chem.*, 80, 524-528
- CZAMANSKE, G. K., (1969). The stability of Argentopyrite and Sternbergite. *Econ. Geol.*, 64, 459-461.
- DAVIS, D. W., LOWERENSTEIN, T. K., & SPENCER, R. J., (1990). The melting Behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 54, 591-601
- HALL, H. T., (1968). Synthesis of two new Silver sulfosalts. *Econ. Geol.*, 63, 289-291.
- HANSEN, M., & ANDERKO, K., (1958). Constitution of Binary Alloys. *Mc Graw-Hill, New York*, 350 p.
- KEIGHIN, C. W., & HONEA, R. M., (1969). System Ag-Sb-S from 600 to 200 °C. *Mineral. Deposita*, 4, p. 153-171.
- HEDENQUIST, J. W., & HENLEY, R. W., (1985). The Importance of CO_2 on freezing point measurements of fluid inclusions: Evidence from Active Geothermal Systems and implications for Epithermal ore deposition. *Econ. Geol.*, 80, 1379-1406.
- PISTORIUS, C. W. F. T., & GOROCHOV, O., (1970). Polymorphism and Stability of the semiconducting series Ag_8MX_6 (M = Si, Ge, Sn, and X = S, Se, Te) to high pressures. *Temp. - High Press.*, 2, 31-42.
- ROEDDER, E., (1984): Fluid inclusions, *Reviews in Mineralogy 12 (ed. P. H. Ribbe). Mineral. Soc. Amer.*, 550 p.
- SCOTT, S. D., (1973). Experimental calibration of the sphalerite geobarometer. *Econ. Geol.*, 68, 466-474.
- SCOTT, S. D., & BARNES, H. L., (1971). Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, 66, 653-669.
- SHIKAZONO, N., (1985). A comparison of temperatures estimated from the Electrum- Sphalerite- Pyrite- Argentite assemblage and filling temperatures of fluid inclusions from Epithermal Au-Ag Vein Type Deposits in Japan. *Econ. Geol.*, 80, 1415-1424.
- ZHANG, Y. G., & FRANTZ, J. D., (1987). Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.* 64, 335-350.