

**ΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟΝ ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟΝ $\text{CuFeS}_2\text{-FeS}_2$ ΕΚ ΤΗΣ
ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΟΥ Co .
ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΕΙΣ ΤΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ Cu -ούχου FeS_2 ΕΡΜΙΟΝΗΣ
ΑΡΓΟΛΙΔΟΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΟΛΙΟΥ ΓΡΕΒΕΝΩΝ**

Υπό

Δρ. ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ ΣΚΟΥΝΑΚΗ καί ΕΥΑΓΓΕΛΙΑΣ ΣΟΒΑΤΖΟΓΛΟΥ - ΣΚΟΥΝΑΚΗ

Εισαγωγή

Ἡ ἐξαγωγή συμπερασμάτων διά τήν θερμοκρασίαν σχηματισμοῦ τῶν παραγενέσεων Cu -ούχου FeS_2 βασίζεται, ὡς γνωστόν, εἰς τήν ὄρυκτολογικήν σύστασιν καί ἱστολογικήν εἰκόνα τοῦ μεταλλεύματος. Τελευταῖαι ἔρευναι τῶν Ν.Ι. BEZ-MEN, Ν.Ι. YEREMIN κ.ἄ. (1978), αἱ ὁποῖαι βασίζονται εἰς πειραματικά δεδομένα ἔδειξαν ὅτι ἡ κατανομή τοῦ Co μεταξύ συνυπαρχόντων ὄρυκτῶν FeS , CuFeS_2 καί FeS_2 ἐλέγχεται ἀπό τήν θερμοκρασίαν. Ἡ ἔρευνα ἐπραγματοποιήθη εἰς θερμοκρασίας μεταξύ 300°C καί 500°C καί εἰς πίεσιν $1000=50 \text{ Atm}$, εἰς δείγματα εἰς τὰ ὁποῖα τό Co ὑπῆρχεν ὡς ἱχνοστοιχείον (1%).

Ἡ κατανομή τοῦ Co μεταξύ τῶν ὄρυκτῶν CuFeS_2 καί FeS_2 τὰ ὁποῖα ἀπαντοῦν μαζί δίδεται ἀπό τήν ἀντίδρασιν:



Διά τόν ὑπολογισμόν τῆς θερμοκρασίας δίδεται ὁ τύπος:

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{1,292 \log K_D \frac{\text{C}_{\text{Cp-Py}}}{\text{Co}} + 2,382 \frac{\text{C}_{\text{Cp-Py}}}{\text{Co}}} - 273$$

$$K_D = \frac{\frac{\text{C}_{\text{Cp-Py}}}{\text{Co}}}{1 - \text{X}_{\text{Cp}}} : \frac{\text{X}_{\text{Py}}}{1 - \text{X}_{\text{Py}}}$$

ὅπου X_{Cp} , X_{Py} : Μιριακαί ἀναλογίαι CuCoS_2 καί CoS_2 εἰς CuFeS_2 καί FeS_2 ἀντιστοίχως.

Ἡ τιμή K_D διά φυσικές συγκεντρώσεις Co εὑρίσκεται καί ἀπό τόν ἀπλοποιημένον τύπον:

$$K_D = \frac{\text{C}_{\text{Cp-Py}}}{\text{Co}} = [\text{Co}\% \text{ εἰς } \text{Cp-Py} : \text{Co}\% \text{ εἰς } \text{Py}] \times 1,53$$

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

Ἐπίσης ἀπό τούς ἰδίους ἐρευνητάς δίδονται ἐξισώσεις διά τόν προσδιορισμόν τῆς θερμοκρασίας ἀπό τήν κατανομήν τοῦ Co εἰς τά ὄρυκτά σιδηροπυρίτην (Py)—μαγνητοπυρίτην (Po) καί χαλκοπυρίτην (Ccp)—μαγνητοπυρίτην (Po).

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{0,538 \log K_D \frac{\text{Po-Py}}{+1.907}} - 273$$

$$K_D \frac{\text{Po-Py}}{=} = [\text{Co}\% \text{ εἰς Po} : \text{Co}\% \text{ εἰς Py}] \times 0,79$$

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{0,921 \log K_D \frac{\text{Po-Cc-p}}{+1.568}} - 273$$

$$K_D \frac{\text{Po-Ccp}}{=} = [\text{Co}\% \text{ εἰς Po} : \text{Co}\% \text{ εἰς Ccp}] \times 0,479$$

Προσδιορισμοί τῆς θερμοκρασίας ἀπό τήν συμμετοχήν τοῦ Co εἰς τήν σύστασιν CuFeS_2 καί FeS_2 ἔχουν γίνει ἀπό τούς ἀνωτέρω ἐρευνητάς εἰς κοιτάσματα τῶν Οὐραλίων.

Ἐφαρμογή τῆς μεθόδου εἰς ἑλληνικάς ἐμφάνσεις Cu-ούχου σιδηροπυρίτου

Ἐμελετήθησαν οἱ ἐμφάνσεις Cu-ούχου σιδηροπυρίτου τῶν περιοχῶν Ἑρμιόνης Ἀργολίδος καί Περιβολίου Γραβενῶν. Οἱ ἐμφάνσεις αὐτές, ὡς γνωστόν, εἶναι τῆς κατηγορίας Cu-ούχου σιδηροπυρίτου συνδεδεμένου μέ βασικά πετρώματα. Ἐπομένως ἡ παρουσία τοῦ Co εἰς τήν σύστασιν αὐτῶν ἦτο πιθανή, εἶχαν ἄλλωστε ἐπιβεβαιωθῆ εἰς τό μετάλλευμα Ἑρμιόνης. Τοῦτο προέρχεται ἀπό τήν περιοχὴν Καψοσιπίου καί εὑρίσκεται μέσα εἰς διαβάσας. Εἰς τήν περιοχὴν Περιβολίου τό Co προσδιορίζεται διά πρώτη φορά εἰς τήν παροῦσαν ἐργασίαν.

Οἱ παραγενέσεις οἱ ὁποῖες συναντῶνται εἰς τὰς δύο περιοχάς εἶναι ἀντιστοίχως:

Ἑρμιόνη: Σιδηροπυρίτης, εἰς ἰδιόμορφους καί ἀλλοτριόμορφους κρυστάλλους, χαλκοπυρίτης, εἰς μικρά ποσά σφαλερίτης, γαληνίτης σπάνιος καί μαγνητίτης.

Περιβόλι: Σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, βορνίτης καί μαρκασίτης εἰς σημαντική ἀναλογία καί χαλκοσίνης.

Ὁ προσδιορισμός τῆς περιεκτικότητος εἰς Co τοῦ FeS_2 καί CuFeS_2 ἔγινε μέ τόν ἠλεκτρονικό μικροαναλυτὴ τοῦ Ἐργαστηρίου Κοιτασματολογίας τύπου Geoscan —5. Οἱ μετρήσεις ἔγιναν εἰς κόκκους χαλκοπυρίτου-σιδηροπυρίτου οἱ ὁποῖοι εὑρίσκονται εἰς ἐπαφή, ὅπως ἄλλωστε ἀπαιτεῖται ἀπό τὴ μέθοδο ἡ ὁποία ἐφαρμόζεται.

Διά τό μεταλλευμα τῆς Ἑρμιόνης, οἱ μετρήσεις εἰς τούς ἰδιόμορφους κρυστάλλους σιδηροπιρίτου ἀναφέρονται εἰς ἐκείνους εἰς τούς ὁποίους τό Co παρουσιάζει ὁμοιόμορφον κατανομήν. Ἡ ζωνώδης κατανομή τοῦ Co ἢ ὁποία παρατηρεῖται εἰς ὠρισμένας ἰδιόμορφους κρυστάλλους σιδηροπιρίτου εἶναι ἀποτέλεσμα μεταγενεστέρας μετακινήσεως τοῦ Co (ΣΚΟΥΝΑΚΗΣ — ΣΟΒΑ-ΤΖΟΓΛΟΥ, 1975).

Οἱ περιεκτικότητες οἱ ὁποῖες εὑρέθησαν καθὼς καί οἱ ἀντίστοιχοι θερμοκρασίαι δίδονται εἰς τόν πίνακα I, εἰς τόν ὁποῖον παρατηροῦμε τά ἐξῆς διά τίς μελετώμενες περιοχές:

Περιοχή Ἑρμιόνης: Προσδιορίζονται δύο πλάισια θερμοκρασιῶν, 120^ο-195^οC, ἀπό μετρήσεις εἰς CuFeS₂ καί ἄλλοτριόμορφους κρυστάλλους FeS₂ καί 220^ο-250^οC ἀπό μετρήσεις εἰς CuFeS₂ καί ἰδιόμορφους κρυστάλλους FeS₂.

Οἱ ἰδιόμορφοι κρυστάλλοι τοῦ FeS₂ παρουσιάζουν περιεκτικότητα εἰς Co μεγαλύτερη ἐκείνης τῶν ἄλλοτριόμορφων, ἐνῶ εἰς τόν CuFeS₂ δέν παρατηροῦνται σημαντικές διαφορές.

Ἔτσι, διά τήν κύρια μάζα τοῦ μεταλλεύματος, ἢ ὁποία ἀποτελεῖται ἀπό ἄλλοτριόμορφα συστατικά προκύπτει μέση θερμοκρασία σχηματισμοῦ 153^ο=22^οC, ἐνῶ διά τά ἰδιόμορφα συστατικά ἢ μέση θερμοκρασία εἶναι 233^ο=15^οC. Δηλ. ἡ θερμοκρασία σχηματισμοῦ τῆς παραγενέσεως τῆς περιοχῆς αὐτῆς τοποθετεῖται ἀπό τό μεσοθερμικό ἕως τό ἐπιθερμικό στάδιο.

Ἄλλωστε, ἡ χαμηλή θερμοκρασία σχηματισμοῦ τοῦ μεταλλεύματος τῆς Ἑρμιόνης ὑποστηρίζεται καί ἀπό τόν APANITH (1963), τά συμπεράσματα τοῦ ὁποίου στηρίζονται εἰς τόν ἴστό καί τήν ὀρυκτολογικὴν σύστασιν.

Ἡ παρουσία ἐπίσης ὡς προϊόντων ὕδροθερμικῆς ἐξαλλοιώσεως τοῦ καολίνου καί τοῦ πορσελανίτη, εἰς τίς θέσεις μεταλλοφορίας, συνηγορεῖ διά χαμηλές θερμοκρασίες.

Περιοχή Περιβολίου: Διά τό μεταλλευμα Περιβολίου Γρεβενῶν, οἱ θερμοκρασίες οἱ ὁποῖες ὑπολογίζονται κυμαίνονται ἀπό 150^ο-250^οC. Οἱ θερμοκρασίες αὐτές ἀνταποκρίνονται εἰς μέσην τιμὴν 200^ο=55^οC δηλ. θερμοκρασίες μεσο-ἐπιθερμικοῦ σταδίου.

Εἰς τήν περιοχὴν αὐτὴν τό Co εὑρίσκεται εἰς μεγαλύτερη ἀναλογία ἀπὸ τὴν περιοχὴ Ἑρμιόνης τόσον ἐντὸς τοῦ CuFeS₂ ὅσον καί ἐντὸς τοῦ FeS₂. Ἡ κατανομή αὐτοῦ εἶναι ὁμοιόμορφος καί εἰς τά δύο ὀρυκτά. Ὄρυκτά τοῦ Co δέν διαπιστώθησαν.

Ἡ ὀρυκτολογικὴ σύστασις τοῦ μεταλλεύματος καθὼς καί ὁ ἴστός αὐτοῦ συμφωνοῦν μέ τὴν θερμοκρασίαν τοῦ μεσο-ἐπιθερμικοῦ σταδίου, πού ὑπολογίζεται ἀπὸ τίς μετρήσεις. Ἡ παρουσία τοῦ μαρκασίτου ὀρίζει ἐπιθερμικό στάδιο, ἐνῶ τοῦ βορνίτου, εἰς μεγάλη συμμετοχὴ, μεσοθερμικό.

Γενικῶς, ὡς φαίνεται ἀπὸ τά ἀνωτέρω, οἱ μελετηθεῖσες μεταλλογενέσεις τοποθετοῦνται εἰς τό μεσοθερμικό ἕως ἐπιθερμικό στάδιο. Ἀνάλογες θερμοκρασίες 245^ο-115^οC, ἔχουν ὑπολογισθεῖ διά τό κοίτασμα Prior τῶν Νοτίων Οὐαλιῶν, βάσει τῆς κατανομῆς τοῦ Co εἰς τόν CuFeS₂ καί FeS₂ αὐτοῦ. Ἡ θερμοκρασία αὐτὴ θεωρεῖται σύμφωνος πρὸς τά γεωλογικά δεδομένα τοῦ κοιτάσματος. (BEZMEN, κ.ἄ., 1978).

ΠΙΝΑΞ 1
Θερμοκρασιών εκ της περιεκτικότητας εις Co εντός CuFeS₂ και FeS₂

α/α	Περιοχή	Co%		X _{Csp} · 10 ³		X _{Py} · 10 ⁻³		K _D ^{Csp-Py}	T, °C	
		Csp	Py	X _{Csp} ^{Co}	1-X _{Csp} ^{Co}	X _{Py} ^{Co}	1-X _{Py} ^{Co}			
1	Ερμιόνη	0,056	0,084	0,00174	1,743	0,00171	1,713	1,018	145	
2*	»	0,080	0,190	0,00248	2,410	0,00380	3,881	0,642	195	
3	»	0,064	0,116	0,00198	1,984	0,00236	2,365	0,839	165	Διά τις μετρήσεις
4	»	0,056	0,064	0,00174	1,743	0,00130	1,301	1,340	120	120°—170°C
5	»	0,056	0,085	0,00174	1,743	0,00171	1,713	1,018	145	Μέσος όρος 153°
6*	»	0,058	0,165	0,00180	1,804	0,00336	3,370	0,535	220	Τυπ. απόκλ. 22°
7	»	0,044	0,073	0,00136	1,362	0,00148	1,482	0,919	155	
8*	»	0,037	0,113	0,00115	1,152	0,00230	2,305	0,500	230	
9	»	0,049	0,084	0,00152	1,523	0,00171	1,713	0,889	160	
10	»	0,050	0,073	0,00155	1,553	0,00148	1,148	1,353	120	Διά τις μετρήσεις
11	»	0,085	0,127	0,00264	2,648	0,00283	2,838	0,933	150	220°—250°C
12*	»	0,052	0,193	0,00161	1,613	0,00388	3,895	0,414	250	Μέσος όρος 233°
13	»	0,038	0,070	0,00118	1,182	0,00142	1,421	0,832	165	Τυπ. απόκλ. 15°
14	»	0,057	0,110	0,00176	1,774	0,00224	2,244	0,790	170	
1	Περιβόλι	0,051	0,111	0,00158	1,583	0,00226	2,264	0,699	185	
2	»	0,175	0,356	0,00543	5,457	0,00724	7,291	0,748	175	
3	»	0,045	0,065	0,00117	1,171	0,00132	1,321	0,886	160	
4	»	0,045	0,197	0,00117	1,171	0,00397	3,986	0,294	351	Διά τό σύνολον
5	»	0,211	0,739	0,00643	6,475	0,01500	15,228	0,425	250	των μετρήσεων
6	»	0,321	0,417	0,00996	10,060	0,00848	8,557	1,238	130	Μέσος όρος 200°
7	»	0,240	0,683	0,00744	7,500	0,01389	14,087	0,532	220	Τυπ. απόκλ. 55°
8	»	0,452	0,705	0,01403	14,229	0,01434	14,544	0,987	150	
9	»	0,286	0,738	0,00877	8,850	0,01501	15,040	0,588	205	
10	»	0,215	0,482	0,00669	6,737	0,00980	9,899	0,680	190	
11	»	0,049	0,155	0,00152	1,523	0,00315	3,159	0,482	240	
12	»	0,050	0,149	0,00155	1,553	0,00303	3,039	0,511	215	
13	»	0,115	0,320	0,00357	3,584	0,00651	6,555	0,547	215	
14	»	0,060	0,108	0,00186	1,864	0,00219	2,194	0,849	165	
15	»	0,118	0,193	0,00366	3,789	0,00392	3,904	0,970	140	

* Οι μετρήσεις 2, 6, 8, 12 αναφέρονται εις ιδιόμορφους κρυστάλλους σιδηροπυρίτου.

Ούτω ή κατανομή του Co εις τά ορυκτά $CuFeS_2$ και FeS_2 δύναται νά αποτελέσει ένα αξιόπιστο γεωλογικό θερμοόμετρο. Η εφαρμογή της μεθόδου περαιτέρω και εις άλλας αναλόγους εμφανίσεις θά επιβεβαιώσει την αξιοπιστίαν της και θά δώσει ένα πλαίσιο θερμοκρασιών σχηματισμού των παραγενέσεων Cu-ούχου σιδηροπυρίτου. Τό πλαίσιον τουτο ένδεχομένως νά είναι κοινόν διά τά κοιτάσματα Cu-ούχου σιδηροπυρίτου τά όποια συνδέονται μέ βασικά μέλη όφιολιθικών συμπλεγμάτων.

Περίληψις

Εις την έργασίαν αυτήν χρησιμοποιείται ώς γεωλογικόν θερμοόμετρον ή κατανομή του Co εις συνυπάρχοντα ορυκτά $CuFeS_2$ και FeS_2 . Επί τη βάσει της μεθόδου αυτής προσδιορίζονται αι θερμοκρασίαι σχηματισμού των μεταλλευμάτων των περιοχών Έρμιόνης Άργολίδος και Περιβολίου Γρεβενών. Η κατανομή του Co εις τά ορυκτά σιδηροπυρίτην και χαλκοπυρίτην έγένετο δι' ήλεκτρονικού μικροαναλυτοϋ. Επί τη βάσει των άποτελεσμάτων της κατανομής του Co προσδιορίζονται πλαίσια θερμοκρασιών $153^{\circ}+22^{\circ}C$ διά την Έρμιόνην και $200^{\circ}+55^{\circ}C$ διά τό Περιβόλι.

Summary

The Co-distribution between coexisting $CuFeS_2$ - FeS_2 of the Cu-bearing Pyrite ore in the Hermionis (Argolis) and Perivolis (Pindos) areas, have been used to calculate the formation temperature of these ores copper mineralization.

The defined temperatures for the above areas are found to be $153^{\circ}+22^{\circ}C$ and $200^{\circ}+55^{\circ}C$ correspondingly.

These results are in accordance with the mineralogical composition and texture figures of both the areas mineralizations.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΑΡΑΝΙΤΗΣ Σ., (1963: 'Η γένεσις των έκκρισιγενών πετρωμάτων της Έρμιονίδας και τά μετ' αυτής συνδεόμενα φαινόμενα μεταλλογενέσεως. *Ann. Géol. Pays Hellén.*, Vol. 14.
- BENZEN N.I., YEREMIN N.I., NARAZAULI I.G., POZDNYAKOVA N.V., SERGEYEVAN Ye., 1978: Cobaltdistribution and the pyrite-chalcopyrite geothermometer. *Geochem. Internat.*, Vol. 15., No. 2.
- GOLDSCHMIDT V.H., 1958: *Geochemistry*, Oxford Univ. Press.
- ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΟΥ Ε., 1951: Γεωλογική αναγνώρισις των μεταλλοφόρων εμφανίσεων χαλκοπυρίτου-σιδηροπυρίτου εις Περιβόλι και Μακρολίβαδο Πίνδου. *ΠΓΕΥ. Έκθεσις 179/1151.*
- ΜΟΥΣΟΥΛΟΣ Λ., 1958: Les gisements pyriteux du district minier d Hermione. *Ann. Géol. Pays Hellén.*, Vol. 9.
- ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΣ Γ., 1976: Κοιτασματολογία. Άθήναι.
- ΣΚΟΥΝΔΑΚΗΣ ΣΤ., ΣΟΒΑΤΖΟΓΛΟΥ Ε., 1975: Η κατανομή των ίχνοστοιχείων Co και Ni εις τό μετάλλευμα χαλκούχου σιδηροπυρίτου της περιοχής Έρμιονίδος Άργολίδος. *Πρακτ. Άκαδ. Άθην.*, T. 50.