

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΣ, ΣC, $a_{\text{H}_2\text{S}}$ , I ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΣΕ ΠΕΤΡΟΓΕΝΕΤΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ, ΤΟΥ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ, ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Au-Ag-Te ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ - ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ, ΤΗΝΟΥ, ΚΥΚΛΑΔΕΣ\*

ΣΤ. ΤΟΜΠΡΟΣ<sup>1</sup>, Κ.ΣΤ. ΣΕΪΜΟΥΡ<sup>1</sup>

### ΣΥΝΟΨΗ

Στην περιοχή Πανόρμου-Λαρδιάδων Τήνου, μεταλλοφόρες και μη, χαλαζιακές φλέβες διεισδύουν στις ενότητες βάσης και κυανοσχιστολίθων. Η Ag-Au-Te πολυμεταλλική μεταλλοφορία εμφανίζεται στο φλεβικό σύστημα των γαλακτόχρωμου και γκριζου χαλαζία και αναπτύσσεται σε 9 ακόλουθα στάδια (I έως IX) με απόθεση Βασικών Μετάλλων, Τελλουριδίων, Αυτοφυνών Πολυτίμων Μετάλλων και ενός Υπεργενετικού σταδίου στο τέλος.

Βάσει της μεθόδου των χημικών ισορροπιών, υπολογίστηκε η περιεκτικότητα σε μεταλλικά ή μη ιόντα και έγινε αναπαράσταση των φυσικοχημικών συνθήκων  $a_{\text{H}_2\text{S}}$ , ΣΣ, ΣC και I του μεταλλοφόρου ρευστού, για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της κύριας μεταλλικής παραγένεσης, από  $T=300^\circ\text{C}$  ως  $T=190^\circ\text{C}$ . Οι διακυμάνσεις των υπολογιζόμενων παραμέτρων ήταν  $\Sigma\text{S}=10^{-3}-10^{-2}$ ,  $\Sigma\text{C}=10^{-1}-10^0$ ,  $a_{\text{H}_2\text{S}}=10^{-2.9}-10^{-9.2}$  και  $I=0,4$ .

### ABSTRACT

The Guldberg - Waage chemical equilibration method was applied to calculate the ionic content of the hydrothermal fluid that has precipitated Ag-Au-Te ores with milky and clear quartz in a stockwork of veins at Panormos - Liardades Bay.

The Au-Ag-Te mineralization is developed in nine (I to IX) successive stages with Base Metals Tellurides, Native precious metals and a supergene stage at the end.

The metallic and non-metallic ions content of the hydrothermal fluid was calculated for temperatures between  $300^\circ\text{C}$  and  $190^\circ\text{C}$ . Reconstruction of the evolution of physicochemical conditions in the fluid within the same temperature interval yielded calculated values of  $\Sigma\text{C}=10^{-1}$  to  $10^0$ ,  $a=10^{-2.9}$  to  $10^{-9.2}$  and  $I=0.4$

**KEY WORDS:** Epithermal, Au-Ag-Te, quartz veins, Tinos, fluid evolution, ionic content, Guldberg-Waage method.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεταλλοφορία της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων συνδέεται γενετικά με τον 14 Μ.γ. λευκογρανίτη της Τήνου, (Mastrakas & Seymour, 2000). Η περιοχή είναι ένα τεκτονικό παράθυρο, που αποκαλύπτει τις ενότητες βάσης και κυανοσχιστολίθων. Οι παραπάνω ενότητες τέμνονται από ένα φλεβικό σύστημα, τριάντα περίπου, χαλαζιακών φλεβών που γεμίζουν ένα συζυγές σύστημα οριζόντιων ρηγμάτων.

Αναγνωρίστηκαν δύο γενιές antitaxial φλεβών: η παλαιότερη του γαλακτόχρωμου χαλαζία, αριστερόστροφου, ανάστροφου χαρακτήρα με ΒΑ έως ΒΒΑ διεύθυνση, και η νεότερη του γκριζου χαλαζία, δεξιόστροφου, κανονικού χαρακτήρα με ΒΔ έως ΔΒΔ διεύθυνση, που μετατοπίζει τον γαλακτόχρωμο χαλαζία. Οι φλέβες χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολυάριθμων φλεβιδίων, λατυποπαγών βρασμού και ζωνών εξαλλοίωσης.

### ΜΕΘΟΔΟΣ

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε βασικά και πολύτιμα μέταλλα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των χημικών ισορροπιών, (Henley et al., 1984, Ahmad et al., 1987, Cooke et al., 1996). Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα από συγγενή επιθερμικά κοιτάσματα με τη μεταλλοφορία. Οι

\* CALCULATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ΣΣ, ΣC,  $a_{\text{H}_2\text{S}}$ , I AND OF THE METAL IONS CONTENT OF THE HYDROTHERMAL FLUID THAT HAS PRECIPITATED Au-Ag-Te ORES IN PANORMOS - LIARDADES BAY AREA, TINOS ISLAND, CYCLADES.

1. Πανεπιστήμιο Πατρών, Εργαστήριο Κοιτασματολογίας, Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, 265.00 Πάτρα.

υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της κύριας μεταλλικής παραγένεσης, από T=300 °C ως T=190 °C, ενώ η πίεση θεωρείται σταθερά μικρότερη από 1 Kbar. Χρησιμοποιήθηκε ο νόμος της χημικής ισορροπίας ή νόμος δράσεως των μαζών των Guldberg-Waage, για στέρεα που βρίσκονται σε ισορροπία με τα ιόντα τους ή τα ιοντικά τους συμπλόκα, στο διάλυμα. Για την κάθε χημική ισορροπία υπολογίστηκαν οι σταθερές διαλυτότητας K, εκφρασμένες σε logK, οι οποίες εξαρτώνται από την θερμοκρασία και την φύση των αντιδρώντων και προϊόντων, (Πίνακας 1). Τα στερεά, τα αέρια και το H<sub>2</sub>O, θεωρούνται ως ιδανικά τα οποία έχουν σταθερές συγκεντρώσεις και ενεργότητες ίσες με 1.

Πίνακας 1. Τιμές σταθερών γινομένου διαλυτότητας, (logK).

Table 1. Log K values

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	LogK	ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ	T (°C)
$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^-$ (Ασβεσίτης)	-2,22	Henley et al., (1984)	290
$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^-$ (Ασβεσίτης)	-1,33	Henley et al., (1984)	250
$3\text{Mg}^{+2} + 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+$ (Τάλκης)	-14,9	Seyfried et. al, (1988)	290
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-15,8	Casadevall & Omhotto, (1977)	300
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-15,8	Casadevall & Omhotto, (1977)	285
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-16,1	Casadevall & Omhotto, (1977)	275
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-16,2	Casadevall & Omhotto, (1977)	265
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-16,2	Casadevall & Omhotto, (1977)	250
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-16,3	Casadevall & Omhotto, (1977)	230
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-16,4	Casadevall & Omhotto, (1977)	210
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{--}$ (Υδροθείο)	-17,7	Casadevall & Omhotto, (1977)	160
$\text{H}_2\text{Te} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HTe}^-$ (Υδροτελλούριο)	-5,5	Ahmad et al., (1987)	250
$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 0,5\text{O}_2$ (Σιδηροπυρίτης)	-14,4	Cooke et al., (1996)	300
$\text{FeAsS} + \text{S}^{--} \leftrightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{As}$ (Αρσενοπυρίτης)	-10	Cooke et al., (1996)	300
$\text{CuFeS}_2 + \text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{FeS}_2 + \text{Cu}^+ + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ (Χαλκοπυρίτης)	+7,3	Cooke et al., (1996)	280
$\text{Ag}_2\text{Te} \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + 0,5\text{Te}_2$ (Εσσίτης)	-8,2	Ahmad et al., (1987)	250
$\text{Au} + \text{Te}_2 \leftrightarrow \text{AuTe}_2$ (Καλαβερίτης)	-9,38	Ahmad et al., (1987)	250
$\text{PbS} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ (Γαληνίτης)	-5,2	Henley et al., (1984)	220
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ (Αργενίτης)	-11,4	Henley et al., (1984)	220
$\text{ZnS} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ (Σφαλερίτης)	4,02	Ahmad et al., (1987)	210
$\text{CbS} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{Cb}(\text{HS}_2)^-$ (Γκρηνοκίτης)	-5,08	Barnes, (1979)	210
$\text{Ag}^+ + 2\text{HS}^- \leftrightarrow \text{Ag}(\text{HS})_2^-$ (Αυτοφυής Ag)	17,17	Barnes, (1979)	195
$\text{Au} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{Au}(\text{HS})_2 + \text{H}^+$ (Αυτοφυής Au)	2,4	Barnes, (1979)	195

## ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ-ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ

Αναγνωρίστηκαν τα ακόλουθα στάδια ανάπτυξης της μεταλλικής παραγένεσης, στην περιοχή Πανόρμου-Λαρδιάδων:

ΣΤΑΔΙΟ (I): σιδηροπυρίτης + αρσενοπυρίτης (κ. β. % As = 46,045) + μαγνητοπυρίτης (Εξαγωνικός MC).

ΣΤΑΔΙΟ (II): τετραεδρίτης + τενναντίτης + γκολφιλνίτης (κ. β. % Te = 18,1 - 18,35).

ΣΤΑΔΙΟ (III): βορνίτης (Κυβικός) + χαλκοπυρίτης.

ΣΤΑΔΙΟ (IV): μαουσονίτης + σταννίτης + βουλανζερίτης + βουροννίτης + λουτσονίτης + φαματινίτης + λαγγισίτης + νικέλινης + γεροδορφίτης.

ΣΤΑΔΙΟ ΤΕΛΛΟΥΡΙΔΙΩΝ (V): εοσίτης (Κυβικός) + σουτεζίτης + καλαβερίτης + σιλβανίτης + ρικαρόδιτης + βουλκανίτης + βεισσίτης + αλταίτης + κρηννιερίτης + κοστοβίτης + Αυτοφυές τελλούριο (κ. β. % Te = 98,9 - 99,7) + μελονίτης + νέες συνθέσεις + περζίτης (Ορθορομβικός).

ΣΤΑΔΙΟ (VI): γαληνίτης + αργεντίτης (Κυβικός) + μπετεκνίτης.

ΣΤΑΔΙΟ (VII): σφαλερίτης (moles % Fe < 0,044) + κρηνοκίτης + μαγνητίτης + σιδηρίτης + σιμθσονίτης.

ΣΤΑΔΙΟ ΑΥΤΟΦΥΩΝ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (VIII): Αυτοφυής Au (κ. β. % Au = 99,2 - 99,7) + Αυτοφυής Ag (κ. β. % Ag = 98,6 - 99) + Αυτοφυής Cu (κ. β. % Cu = 93,6) + Αυτοφυές As + στορομεγερίτης (Κυβικός) + πυραργυρίτης

ΥΠΕΡΓΕΝΕΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ (IX): χαλκοσίνης (Εξαγωνικός) + διγενίτης (Κυβικός) + κοβελλίνης + μπλε παραμένων κοβελλίνης + ιδαίτης + αζουρίτης + μαλαχίτης + δελαφοσίτης + κυπρίτης + τενορίτης + γκαϊτίτης + λεπιδοκροκίτης + αιματίτης + κερουσίτης + αγγλεσίτης.

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΣ, ΣC, a <sup>H2S</sup> ΚΑΙ I

Το επιθερμικό σύστημα της Τήνου στο σύνολό του χαρακτηρίζεται ως χαμηλής θείωσης, (Casadevall & Ohmoto, 1977, Barnes, 1979, Henley & Ellis, 1983, Shelton et al., 1990, Zhang & Spry, 1994, White & Hedenquist, 1995, Cooke et al., 1996, Spry et al., 1996, So et al., 1997, Choi et al., 1998). Οι παρατηρήσεις που οδήγησαν στο παραπάνω συμπέρασμα είναι οι ακόλουθες:

Για τα μεταλλικά ορυκτά, η παρουσία: α) *Ηλεκτρον*, (Περιοχή Απηνανιάς, Tombros & Seymour, 1998), β) *Αυτοφούς Au*, γ) *Τελλουριδίων*, δ) *Γαληνίτη* και ε) *Χαλκοπυρίτη*. Αντίθετα η παρουσία των ορυκτών: α) *Γκολντφιλντίτη-Τετραεδρίτη-Τενναντίτη*, β) *Εναργίτη-Λουτσονίτη* και γ) *Σφαλερίτη-Βουροσίτη-Κρηνοκίτη*, κυρίως στα αρχικά στάδια απόθεσης φανερώνει χαρακτηριστές επιθερμικού συστήματος υψηλής θείωσης, το οποίο μεταβαίνει συνολικά προς χαμηλής θείωσης, (Zhang & Spry, 1994, White & Hedenquist, 1995, Cooke et al., 1996).

Για τα σύνδρομα υδροθερμικά ορυκτά, στις ζώνες εξαλλοίωσης, η παρουσία: α) *Ασβεσίτη*, β) *Τάλκη*, γ) *Βαρίτη* και δ) η απουσία *Αλουνίτη*, (πιστοποιήθηκε με τη βοήθεια XRD).

Για τους τύπους εμφάνισης των αποθέσεων: α) Η κυρίαρχη παρουσία στις φλέβες, ιστών ανάπτυξης σε κενό χώρο, (open space filling), β) η παρουσία μικρού ποσοστού εμφάνισης της μεταλλοφορίας, σε διάσπαρτο τύπο και τύπο αντικατάστασης, σε σχέση με τη κοινή παρουσία τύπου αναστομομένων φλεβιδίων (stockwork).

Χρησιμοποιώντας την υπόθεση ότι το επιθερμικό σύστημα στη Τήνο είναι χαμηλής θείωσης, τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές για επιθερμικά φλεβικά συστήματα πολύτιμων μετάλλων και τελλουριδίων (Casadevall & Ohmoto, 1977, Barnes, 1979, Shelton et al., 1990, Zhang & Spry, 1994, Cooke et al., 1996, Spry et al., 1996, So et al., 1997, Choi et al., 1998) και τη μέθοδο εκτίμησης των Barton et al., (1977), συμπεραίνουμε ότι η συνολική συγκέντρωση ΣΣ στο ρευστό κυμαίνονταν από  $10^{-3}$  m ως  $10^{-2}$  m, δηλαδή από  $\log \Sigma S = -3$  ως  $\log \Sigma S = -2$ .

Από την ισορροπία  $H_2S \leftrightarrow 2H^+ + S^{2-}$ , (Casadevall & Ohmoto, 1977, Henley et al., 1984), για τιμή της  $\log K = -15,77$ , pH=5,5,  $[S^{2-}] = 10^{-11}$  και  $T = 300^\circ C$  και υπολογίζουμε  $[H_2S] = 10^{-6,23}$ , (Στάδιο I). Ομοίως, για  $\log K = -15,85$ , pH=5,3,  $T = 285^\circ C$ ,  $[S^{2-}] = 10^{-9}$ , υπολογίζουμε ότι η  $[H_2S] = 10^{-4,15}$ , (Στάδιο II). Επίσης για  $\log K = -16,05$ , pH=5,2,  $T = 275^\circ C$  και  $[S^{2-}] = 10^{-7,5}$ , υπολογίζουμε  $[H_2S] = 10^{-2,9}$ , (Στάδιο III). Ομοίως για  $\log K = -16,17$ , pH=5,5,  $T = 265^\circ C$  και  $[S^{2-}] = 10^{-8,5}$ , υπολογίζουμε ότι  $[H_2S] = 10^{-6,4}$ , (Στάδιο IV). Από την ίδια ισορροπία για  $\log K = -16,21$ , pH=5,6,  $[S^{2-}] = 10^{-10,3}$  και  $T = 250^\circ C$  η  $[H_2S] = 10^{-10,1}$  δηλαδή  $\log \Sigma H_2S = -10,1$  για το μεταλλοφόρο ρευστό που αποθέτει τα τελλουρίδια, υπολογίζουμε ότι  $m_{\Sigma S} = 0,024$  ppb, (Στάδιο V). Ομοίως για  $\log K = -16,29$ , pH=5,7,  $T = 230^\circ C$  και  $[S^{2-}] = 10^{-12,3}$ , υπολογίζουμε  $[H_2S] = 10^{-7,4}$ , (Στάδιο VI). Επίσης για  $\log K = -16,41$ , pH=5,85,  $T = 210^\circ C$  και  $[S^{2-}] = 10^{-13,9}$ , υπολογίζουμε  $[H_2S] = 10^{-9,2}$ , (Στάδιο VII). Από την ίδια ισορροπία, για  $\log K = -16,74$ , pH=6,  $[S^{2-}] = 10^{13,65}$  και  $T = 200^\circ C$ , υπολογίζουμε ότι  $[H_2S] = 10^{-4,24}$ , (Στάδιο VIII). Τέλος, για  $\log K = -17,7$ , pH=6,9,  $T = 160^\circ C$  και  $[S^{2-}] = 10^{-10,25}$ , υπολογίζουμε  $[H_2S] = 10^{-6,24}$ , (Στάδιο IX). Η συγκέντρωση του  $H_2S$ , που μεταφέρει και αποθέτει τα σουλφίδια, κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $\log \Sigma H_2S = -10,1$  ως  $\log \Sigma H_2S = -2,9$  και  $m_{\Sigma S} = 93,34$  ppb ως  $m_{\Sigma S} = 0,024$  ppb. Οι υπολογισμοί γίνονται σε ppb, (Barnes, 1979). Τέλος από την ισορροπία  $H_2Te \leftrightarrow H^+ + HTe^-$ , (Ahmad et al., 1987), για  $\log K = -5,5$ , pH=5,6,  $T = 250^\circ C$  και  $[H_2Te] = 10^{-6,5}$ , (Ahmad et al., 1987, Mc PHail, 1995) για το ρευστό που αποθέτει τα τελλουρίδια, υπολογίζουμε  $[HTe^-] = 10^{-3,9}$ . Η συγκέντρωση των ιόντων κυμαίνεται στην τιμή  $\log \Sigma HTe = -3,9$  και η  $m_{\Sigma HTe} = 9,78$  ppb, (Πίνακες 2, 3).

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του  $SiO_2$  στο μεταλλοφόρο ρευστό που γεμίζει τα κενά στις χαλαζιακές φλέβες, χρησιμοποιήθηκε η ισορροπία  $Χαλαζία \leftrightarrow SiO_{2(aq)}$ , (Henley et al., 1984, Cooke et al. 1996). Από

την ισορροπία αυτή, για  $\log K = -2,02$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,5$  και λιθοστατική πίεση  $P = 550$  bars, υπολογίζουμε  $[\text{SiO}_{2(\text{aq})}] = 10^{-2,02}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{SiO}_{2(\text{aq})} = -2,02$  και  $m_{\text{SiO}_{2(\text{aq})}} = 159,16$  ppb. Από την ίδια ισορροπία, για  $\log K = -2,21$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5,6$  και λιθοστατική πίεση  $P = 550$  bars, υπολογίζουμε  $[\text{SiO}_{2(\text{aq})}] = 10^{-2,21}$ , δηλαδή η τιμή  $\log \Sigma \text{SiO}_{2(\text{aq})} = -2,21$  και  $m_{\text{SiO}_{2(\text{aq})}} = 102,62$  ppb. Ομοίως, για  $\log K = -1,84$ ,  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6$  και υδροστατική πίεση  $P = 250$  bars, υπολογίζουμε  $[\text{SiO}_{2(\text{aq})}] = 10^{-1,84}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{SiO}_{2(\text{aq})} = -1,84$  και  $m_{\text{SiO}_{2(\text{aq})}} = 210,9$  ppb, (Πίνακες 2, 3).

Το επιθερμικό σύστημα στο νησί της Τήνου, είναι ένα σύστημα Υψηλού C, λόγω του γεγονότος ότι τα πετρώματα-ξενιστές είναι οι ασβεστοδολομίτες της ενότητας βάσης, και τα ασβεστιτικά μάρμαρα της ενότητας κυανοσχιστολίθων, (Shelton et al., 1990, Zhang & Spry, 1994, Choi et al., 1998). Η παρουσία στα ρευστά εγγελευσμένα υγρού ή αερίου  $\text{CO}_2$ , δηλώνει μέγιστη τιμή  $\Sigma C = 10$  m, (Zhang & Spry, 1994, Choi et al., 1998). Ως κατώτατο όριο θεωρείται η τιμή  $\Sigma C = 0,1$  m, για επιθερμικά φλεβικά συστήματα που συσχετίζονται με ασβεστιτικά πετρώματα-ξενιστές και για θερμοκρασίες  $T < 300^\circ\text{C}$ , (Barnes, 1979). Η συνολική συγκέντρωση  $\Sigma C$  στο ρευστό κυμαίνονταν από  $10^{-1}$  ως  $10^1$ , δηλαδή από  $\log \Sigma C = -1$  ως  $\log \Sigma C = 1$ . Οι Ahmad et al., (1987), αναφέρουν ότι για τις παραπάνω συνθήκες το κυρίαρχο ανθρακικό ιόν στο διάλυμα είναι  $\text{HCO}_3^-$ , και ότι ισχύει  $m_{\Sigma C} = m_{\text{HCO}_3^-}$ . Από την προηγούμενη παρατήρηση έγινε δυνατόν να υπολογιστεί, στο διάλυμα η  $m_{\text{HCO}_3^-}$ , που κυμαίνεται από  $1,6 \cdot 10^{-3}$  ως και  $m_{\text{HCO}_3^-} = 6,1 \cdot 10^{-1}$ , (Πίνακες 2, 3).

**Πίνακας 2. Φυσιοχημικές παράμετροι και μάζες διαλυμένων ιόντων, περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων για Στάδια I ως V. 1. Parameters: Υπολογιζόμενοι παράμετροι υδροθερμικού ρευστού, 2. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας, 3. milky: Γαλακτοχρόμος χαλαζίας, 4. N.P.I.: Μη εφικτός υπολογισμός.**

**Table 2. Parameters of the hydrothermal fluid and ionic masses, for stages I to V**

Parameters	Stage I	Stage II	Stage III	Stage IV	Stage V
$\log a_{\text{H}_2\text{S}}$	-6,23	-4,15	-2,9	-6,4	-10,1
$m_{\text{S}}$	15,63	42,21	93,34	16,75	0,024
$m_{\text{HTe-1}}$	N.P.I	N.P.I	N.P.I	N.P.I	9,78
$m_{\text{Na}^+ + \text{K}^+}$	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9
$m_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$	159,16 milky	-	-	-	102,62 milky
$m_{\text{Ca}^{+2}}$	342,17	N.P.I	N.P.I	N.P.I	293,7
$m_{\text{Mg}^{+2}}$	19,9	N.P.I	N.P.I	N.P.I	N.P.I

Από την ισορροπία για τον ασβεστίτη (Henley et al, 1984, Cooke et al., 1996),  $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^-$ , για  $\log K = -2,22$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $T = 290^\circ\text{C}$ ,  $[\text{HCO}_3^-] = 6,1 \cdot 10^{-4}$ , για  $X_{\text{CO}_2} = 0,0726$  και  $[\text{CaCO}_3] = 1$  υπολογίζουμε  $[\text{Ca}^{+2}] = 0,163 \cdot 10^{-3}$ , (Στάδιο I), δηλαδή  $\log \Sigma \text{Ca}^{+2} = -5,06$  και  $m_{\text{Ca}^{+2}} = 342,17$  ppb. Βάσει της παραπάνω ισορροπίας, για  $\log K = -1,33$ ,  $\text{pH} = 5,6$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ , για  $X_{\text{CO}_2} = 0,0459$ ,  $[\text{HCO}_3^-] = 1,6 \cdot 10^{-3}$  και  $[\text{CaCO}_3] = 1$  υπολογίζουμε ότι η  $[\text{Ca}^{+2}] = 0,625 \cdot 10^{-4}$ , (Στάδιο V), δηλαδή  $\log \Sigma \text{Ca}^{+2} = -5,84$  και  $m_{\text{Ca}^{+2}} = 293,7$  ppb. Από την ισορροπία για τον τάλκη, (Large, 1977, Seyfried et. al, 1988),  $3\text{Mg}^{+2} + 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \llcorner \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+$ , για  $\log K = -14,9$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $T = 290^\circ\text{C}$ ,  $[\text{SiO}_2] = 1$ ,  $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] = 1$ , και  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ , υπολογίζουμε  $[\text{Mg}^{+2}] = 10^{-6,03}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Mg}^{+2} = -6,03$  και  $m_{\text{Mg}^{+2}} = 19,9$  ppb, (Πίνακες 1, 2).

Για τον υπολογισμό του σθένους των ιόντων (I) χρησιμοποιήθηκε η σχέση  $I = 0,5 m_i z_i^2$ , όπου  $m_i =$  η κατά βάρος μοριακότητα του ιόντος στο διάλυμα και  $z_i =$  το φορτίο του ιόντος, (Casadevall & Ohmotto, 1977, Henley et al., 1984). Για τις θερμοκρασίες απόθεσης της μεταλλικής παραγένεσης, που κυμαίνονται από  $T = 300^\circ\text{C}$  ως  $T = 190^\circ\text{C}$ , το μέσο ιονικό σθένος υπολογίστηκε  $I = 0,443 \gg 0,4$ .

Στα περισσότερα υδροθερμικά διαλύματα ισχύει  $I = m_{(\text{Na}^+ + \text{K}^+)}$ , (Henley et al., 1984). Έτσι για περίπτωση της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων και για  $T = 190^\circ\text{C}$  ως  $T = 300^\circ\text{C}$  και  $\text{pH} = 5$  ως  $\text{pH} = 6,9$  υπολογίζουμε ότι η μέγιστη  $m_{(\text{Na}^+ + \text{K}^+)} = 0,9$ , δηλαδή  $\log m_{(\text{Na}^+ + \text{K}^+)} = -0,045$ , ενώ η ελάχιστη  $m_{(\text{Na}^+ + \text{K}^+)} = 0,4$ , δηλαδή  $\log m_{(\text{Na}^+ + \text{K}^+)} = -0,398$ .

**Πίνακας 3. Μάζες διαλυμένων ιόντων περιοχής Πανόρμου-Λαοδιάδων, για Στάδια VI ως IX. 1. Parameters: Υπολογιζόμενοι παράμετροι υδροθερμικού ρευστού, 2. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας, 3. Clear: Γκρίζος χαλαζίας, 4. N.P.I.: Μη επικτός υπολογισμός.**

**Table 3. Parameters of the hydrothermal fluid and ionic masses, for stages VI to IX.**

Parameters	Stage VI	Stage VII	Stage VIII	Stage IX
$\log a_{\text{H}_2\text{S}}$	-7, 4	-9, 2	-4, 24	-6, 24
$m_{\text{O}_2}$	1, 25	0, 02	39, 435	N. P. I.
$m_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$	-	-	210, 9 clear	-

### ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΟ ΡΕΥΣΤΟ

**Στάδιο I.** Από την ισορροπία για τον σιδηροπυρίτη,  $\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 0,5\text{O}_2$ , (Henley et al, 1984, Cooke et al., 1996), για  $\log K = -14,37$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $\log a_{\text{O}_2} = -33$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ ,  $[\text{FeS}_2] = 1$  και  $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{6,23}$ , υπολογίζουμε ότι  $[\text{Fe}^{+2}] = 10^{-3,59}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Fe}^{+2} = -3,59$  και  $m_{\text{Fe}^{+2}} = 4,6$  ppb. Από την ισορροπία για τον αρσενιοπυρίτη σε ισολογική ισορροπία με σιδηροπυρίτη,  $\text{FeAsS} + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{As}^-$ , (Cooke et al., 1996), για  $\log K = -10$ ,  $\text{pH} = 5,5$ ,  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $[\text{FeAsS}] = 1$ ,  $[\text{FeS}_2] = 1$  και υπολογιζόμενη για τις παραπάνω επικρατούσες συνθήκες  $[\text{S}_2] = 10^{-6,23}$ , υπολογίζουμε  $[\text{As}^-] = 10^{-8,11}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{As}^- = -8,11$  και  $m_{\text{As}^-} = 0,1$  ppb.

**Στάδιο III.** Από την ισορροπία για το χαλκοπυρίτη, που αντικαθιστά τον σιδηροπυρίτη (Henley et al, 1984, Cooke et al, 1996),  $\text{CuFeS}_2 + \text{H}^+ + 0,25\text{O}_2 \leftrightarrow \text{FeS}_2 + \text{Cu}^+ + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , για  $\log K = +7,3$ ,  $\text{pH} = 5,2$ ,  $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $\log a_{\text{O}_2} = -34$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$ ,  $[\text{FeS}_2] = 1$  και  $[\text{CuFeS}_2] = 1$ , υπολογίζουμε  $[\text{Cu}^+] = 10^{-6,4}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Cu}^+ = -6,4$  και  $m_{\text{Cu}^+} = 2,52$  ppb.

**Στάδιο V.** Από την ισορροπία για τον εσσίτη,  $\text{Ag}_2\text{Te} \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + 0,5\text{Te}_2$ , (Ahmad et al., 1987, Cooke et al, 1996), για  $\log K = -8,2$ ,  $\text{pH} = 5,6$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\log a_{\text{Te}_2} = -6,7$  και  $[\text{Ag}_2\text{Te}] = 1$ , υπολογίζουμε  $[\text{Ag}^+] = 10^{-4,85}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Ag}^+ = -4,85$  και  $m_{\text{Ag}^+} = 1,51$  ppb.

Από την ισορροπία για τον καλαβερίτη,  $\text{Au} + \text{Te}_2 \leftrightarrow \text{AuTe}_2$ , (Ahmad et al., 1987, Cooke et al, 1996), για  $\log K = -9,38$ ,  $\text{pH} = 5,6$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\log a_{\text{Te}_2} = -6,7$  και  $[\text{AuTe}_2] = 1$ , υπολογίζουμε  $[\text{Au}] = 10^{-4,68}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Au}^+ = -4,68$  και  $m_{\text{Au}^+} = 10,6$  ppb, (Πίνακες 4, 5).

**Στάδιο VI.** Από την ισορροπία για τον γαληνίτη,  $\text{PbS} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ , (Henley et al, 1984), για  $\log K = -5,2$ ,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 220^\circ\text{C}$ ,  $[\text{PbS}] = 1$  και  $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-5,24}$ , η υπολογιζόμενη  $[\text{Pb}^{+2}] = 10^{-5,6}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Pb}^{+2} = -5,6$  και  $m_{\text{Pb}^{+2}} = 1,21$  ppb.

Από την ισορροπία για τον αργεντίτη που συνυπάρχει με γαληνίτη,  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ , (Henley et al, 1984), για  $\log K = -11,4$ ,  $[\text{Ag}_2\text{S}] = 1$ ,  $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-5,24}$ ,  $\text{pH} = 5,7$ ,  $T = 220^\circ\text{C}$ , υπολογίζουμε  $[\text{Ag}^{+2}] = 10^{-8,78}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Ag}^{+2} = -8,78$  και  $m_{\text{Ag}^{+2}} = 0,15$  ppb.

**Πίνακας 4. Μάζες διαλυμένων μεταλλικών ιόντων περιοχής Πανόρμου-Λαοδιάδων, για Στάδια I ως V. 1. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας.**

**Table 4. Ionic masses, for stages I to V.**

(ppb)	Stage I	Stage II	Stage III	Stage IV	Stage V
$m_{\text{Fe}^{+2}}$	4, 6	-	-	-	-
$m_{\text{As}^-}$	0, 13	-	-	-	-
$m_{\text{Cu}^+}$	-	-	2, 52	-	-
$m_{\text{Ag}^+}$	-	-	-	-	1, 51
$m_{\text{Au}^+}$	-	-	-	-	10, 6

**Στάδιο VII.** Από την ισορροπία για τον σφαλερίτη,  $\text{ZnS} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{+2} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ , (Ahmad et al, 1987), για  $\log K = 4,02$ ,  $\text{pH} = 5,8$ ,  $T = 210^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-5,24}$  και  $[\text{ZnS}] = 1$ , υπολογίζουμε  $[\text{Zn}^{+2}] = 10^{-10,38}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Zn}^{+2} = -10,38$  και  $m_{\text{Zn}^{+2}} = 27,32$  ppb. Από την ισορροπία για τον γκρηνοκίτη,  $\text{CbS} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{Cb}(\text{HS}_2)^-$ , (Barnes, 1979), για  $\log K = -5,08$ ,  $\text{pH} = 5,8$ ,  $T = 210^\circ\text{C}$ ,  $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-5,24}$  και  $[\text{CbS}] = 1$ , υπολογίζουμε  $[\text{Cb}(\text{HS}_2)^-] = 10^{-10,32}$ , δηλαδή  $\log \Sigma \text{Cb}^{+3} = -10,32$  και  $m_{\text{Cb}^{+3}} = 4,27$  ppb.

**Στάδιο VII.** Από την ισορροπία για τον Ag,  $Ag^+ + 2HS^- \leftrightarrow Ag(HS)_2^-$ , (Barnes, 1979), για  $\log K = 17,17$ ,  $pH = 6$ ,  $T = 195^\circ C$ ,  $[H_2S] = 10^{-5,24}$ ,  $[Ag^+] = 1$  και  $[HS^-] = 10^{-10,94}$ , υπολογίζουμε  $[Ag(HS)_2^-] = 10^{-6,23}$ , δηλαδή  $\log \Sigma Ag = -6,23$  και  $m_{Ag} = 0,63$  ppb.

**Πίνακας 5. Μάζες διαλυμένων μεταλλικών ιόντων περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, για Στάδια VI ως IX. 1.**  
Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας.

**Table 5. Ionic masses, for stages VI to IX.**

(ppb)	Stage VI	Stage VII	Stage VIII	Stage IX
$m_{Pb+2}$	1, 21	-	-	-
$m_{Zn}^{+2}$	-	27, 3	-	-
$m_{Cd}^{+2}$	-	4, 27	-	-
$m_{Ag+1}$	0, 15	-	-	-
$m_{Hg}$	-	-	0, 63	-
$m_{Au}$	-	-	0, 49	-

Από την ισορροπία για τον Au,  $Au + H_2S_{(aq)} + HS^- \leftrightarrow Au(HS)_2^- + H^+$ , (Barnes, 1979), για  $\log K = 2,4$ ,  $pH = 6$ ,  $T = 195^\circ C$ ,  $[H_2S] = 10^{-5,24}$ , και υπολογιζόμενη  $[(HS)^-] = 10^{-10,94}$ , υπολογίζουμε  $[Au(HS)_2^-] = 10^{-7,78}$ , δηλαδή  $\log \Sigma Au = -7,78$  και  $m_{Au} = 0,49$  ppb. Τέλος, από το διάγραμμα των Porter & Ripley, (1985), (από Barnes, 1979), για  $\log f_{O_2} = -40$  και  $pH = 6$ , υπολογίζουμε  $[Au] = 3,9 \cdot 10^{-8}$ , που αντιστοιχεί σε τιμή  $\log \Sigma Au = -7,41$ , (Πίνακας 4, 5).

### ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΛΟΓΟΥ $M_{\Sigma Ag}^+ / M_{\Sigma Au}$ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΟ ΡΕΥΣΤΟ

Για την εκτίμηση του λόγου  $m_{\Sigma Ag}^+ / m_{\Sigma Au} = \lambda$ , στο μεταλλοφόρο ρευστό χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση των Cole & Drummond, (1986), (από Ahmad et al., 1987), για τις συνθήκες μετά το Β' επεισόδιο βρασμού, για  $T = 200^\circ C$  ως  $T = 190^\circ C$ ,  $pH = 6,9$  και για τη μεταφορά και απόθεση των αυτοφυών πολύτιμων μετάλλων ως σύμπλοκα σουλφίδια.

Χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση των Cole & Drummond, (1986), (από Ahmad et al., 1987):

$$\lambda = m_{\Sigma Ag}^+ / m_{\Sigma Au} = m_{\Sigma Ag}^+ + m_{\Sigma AuCl} + m_{\Sigma AuCl_2} / m_{\Sigma Au} + m_{\Sigma Au(HS)_2}^{-1} + m_{\Sigma AuCl_2}^{-1} = a_{Ag}^+ / a_{Au} [1/\gamma_{Ag}^+ + K_{AgCl} a_{Cl} / \gamma_{AgCl} + K_{AgCl_2} (a_{Cl}^{-1})^2 / \gamma_{AgCl_2}]; [1/\gamma_{Au} + K_{Au(HS)_2}^{-1} a_{(HS)^-}^{-1} 2] / \gamma_{Au(HS)^-} + a_{(Cl)^-} / a_{AuCl_2}^{-1}$$

Επειδή το επιθερμικό σύστημα της Τήνου είναι κυρίαρχο σε  $H_2S$ , για την απλοποίηση των υπολογισμών, θεωρούμε ότι η παράμετρος  $a_{Cl}^{-1} \approx 0$ , οπότε  $\lambda = m_{\Sigma Ag}^+ / m_{\Sigma Au} = a_{Ag}^+ / a_{Au} [1/\gamma_{Ag}^+]; [1/\gamma_{Au} + K_{Au(HS)_2}^{-1} a_{(HS)^-}^{-1} 2]$ .

Για  $\gamma_{Ag}^+ \approx \gamma_{Au} = 0,16$ ,  $\log K_{Au(HS)_2}^{-1} = -21,1$ ,  $a_{(HS)^-}^{-1} = 10^{-4,24}$ ,  $\gamma_{Au(HS)^-} = -0,16$ , (Ahmad et al., 1987), υπολογίζουμε  $\lambda = m_{\Sigma Ag}^+ / m_{\Sigma Au} = 0,117$ .

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το επιθερμικό σύστημα της Τήνου είναι χαμηλής θείωσης και υψηλού C με μέσο σθένος ιόντων  $I = 0,4$  και λόγο  $\lambda = m_{\Sigma Ag}^+ / m_{\Sigma Au} = 0,117$ . Βάσει της μεθόδου χημικών ισορροπιών, υπολογίστηκαν οι διακυμάνσεις κατά την απόθεση της μεταλλικής παραγένεσης της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, των ακόλουθων παραμέτρων του υδροθερμικού διαλύματος, (Πίνακας 2, 3, 4, 5.): α)  $a_{H_2S} = 10^{-2,9} - 10^{-9,2}$ , β)  $\Sigma S = 10^{-3} - 10^{-2}$ , γ)  $\Sigma C = 10^{-1} - 10^0$ , δ)  $m_{\Sigma S} = 93,94 - 0,024$  ppb, ε)  $m_{(Na+K)} = 0,4 - 0,9$  ppb, στ)  $m_{SiO_2} = 102,62 - 210,9$  ppb, η)  $m_{HFe}^{-1} = 9,78$  ppb, θ)  $m_{Cu}^{+2} = 342,17$  ppb, ι)  $m_{Mg}^{+2} = 19,9$  ppb, ια)  $m_{Fe}^{+2} = 4,6$  ppb, ιβ)  $m_{As}^{-1} = 0,13$  ppb, ιγ)  $m_{Cu}^{+1} = 2,52$  ppb, ιδ)  $m_{Ag}^{+1} = 1,51 - 0,15$  ppb, ιε)  $m_{Au} = 10,6 - 0,49$  ppb, ιστ)  $m_{Pb}^{+2} = 1,21$  ppb, ιζ)  $m_{Zn}^{+2} = 27,3$  ppb και ιη)  $m_{Cd}^{+2} = 4,27$  ppb.

Η  $a_{H_2S}$  παρουσιάζει αύξηση από το Στάδιο I έως το III, απότομη μείωση από το Στάδιο V έως το VII και έντονη αύξηση στο Στάδιο VIII. Οι σημαντικές μεταβολές στις φυσικοχημικές συνθήκες που παρατηρούνται στο Στάδιο V, όπου έχουμε και την απόθεση των τελοριδίων, οφείλονται στο Α' επεισόδιο βρασμού που υπέστη το υδροθερμικό ρευστό στους  $250^\circ C$ , ενώ οι μεταβολές στο Στάδιο VIII στο Β' επεισόδιο βρασμού που υπέστη το ρευστό στους  $190^\circ C$ , όπου και αποτίθενται τα πολύτιμα μέταλλα.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- AHMAD, M., SOLOMON, M., & WALSH, J.L., 1987. Mineralogical and geochemical studies of the Emperor Gold-Telluride Deposit, Fiji: *ECONOMIC GEOLOGY*, 87, 345-370.
- BARNES, L. H., 1979. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: Sec. Edit. John Wiley and Sons inc., New York, 800 pp.
- BARTON, P. B., Jr., 1970. Sulfide petrology: *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 3, 187-198.
- CASADEVALL, T., & OHMOTO, H., 1977. Sunnyside Mine, Eureka Mining District, San Juan Country, Colorado: Geochemistry of gold and base metal ore deposition in a volcanic environment: *ECONOMIC GEOLOGY*, 72, 1285-1320.
- CHOI, S. H., SO, C. S., YUN, S. J., & SHELTON, K., 1998. Geochemistry and genesis of the hydrothermal Cu deposits in the Gyeongsang Basin, Korea, Masan mineralized area: *N. Jb. Miner. Abh.*, 173, 189-206.
- COOKE, R., Mc PHAIL, D., & BLOOM, M., 1996. Epithermal gold mineralization, Acupan, Baguio district, Phippines: Geology, mineralization, alteration and the thermochemical environment of ore deposition: *ECONOMIC GEOLOGY*, 94, 243-272.
- CRAIG J., R., & SCOTT, S. D., 1974. Sulfide phase equilibria: *Min. Soc. of America. Short Course Notes, Sulfide Mineralogy*, 1, 1-57.
- DRABEK, M., & MOH, G. H., 1995. The Pb-Sn-Te-S system and its geological applications: *N. Jb. Miner. Abh.*, 169, 267-272.
- GRAIG, J. R., & BARTON, P. B. Jr., 1973. Thermochemical approximations for Sulfosalts. *ECONOMIC GEOLOGY*, 68, 498-506.
- HENLEY R.W., TRUESDELL, H. A., WHITNEY, J.A., & BARTON, P. B. Jr, 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems: Ed. Robertson J., *Rev. ECONOMIC GEOLOGY*, 1, 267.
- IMAI H., KAWASAKI M., YAMAGUCHI M., & TAKAHASHI M., 1985. Mineralization and paragenesis of the Huanzala mine, C. Peru: *ECONOMIC GEOLOGY*, 80, 461-478.
- LEE, M.S., TAKENOUCI, S., & IMAI H., 1975. Syntheses of stannoidite and mawsonite and their genesis in ore deposits: *ECONOMIC GEOLOGY*, 59, 834-843.
- MASTRAKAS, N., & SEYMOUR, St. K., 2000. Geochemistry of Tinos granite: A window to the Miocene micropate tectonics of the Aegean region: *N. Jb. Miner. Abh.* 175, 295-315.
- Mc PHAIL, C.D.; 1995. Thermodynamic properties of aqueous Tellurium species between 25 and 300 °C: *Geoch. Et Cosmoch. Acta*, 59, 851 -866.
- SCOTT, S., D., & BARNES, H., L., 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry: *ECONOMIC GEOLOGY*, 66, 653-669.
- SHELTON, L.K., SO, C.S., HAEUSSER, T., CHI, S. J., & LEE, K.Y., 1990. Geochemical studies of the Tongyoung Gold-Silver deposits, Republic of Korea: Evidence of meteoric water dominance in a Te-bearing epithermal system: *ECONOMIC GEOLOGY*, 85, 1114-1132.
- SIMON G., & ESSENE J. E., 1996. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria: *ECONOMIC GEOLOGY*, 91, 1183-1208.
- SO, C. S., CHOI, S. H., & SHELTON, L.K., 1997. Geochemistry and genesis of hydrothermal Cu deposits in the Gyeongsang Basin (Andong Area), Korea: A link between porphyry and epithermal systems: *N. Jb. Miner. Abh.*, 171, 281-307.
- VIRKE G. P., 1985. Precious metal vein systems in the national district Humboldt Country, Nevada: *ECONOMIC GEOLOGY*, 80, 360-393.
- ZHANG, X., & SPRY, P., 1994. Petrological, mineralogical, fluid inclusions and stable isotopes studies of the Gies gold-silver telluride deposit, Judith Mountains, Montana: *ECONOMIC GEOLOGY*, 89, 602-627.