

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ f_{S_2} , f_{O_2} , f_{CO_2} , f_{Te_2} , a_{S_2} , a_{O_2} ΚΑΙ pH ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ, ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Au-Ag-Te ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ - ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ, ΤΗΝΟΥ, ΚΥΚΛΑΔΕΣ*

ΣΤ. ΤΟΜΠΡΟΣ¹, Κ.ΣΤ. ΣΕΪΜΟΥΡ¹

ΣΥΝΟΨΗ

Στην περιοχή Πανόρμου-Λαρδιάδων 20 Km Βόρεια της Τήνου, χαλαζιακές φλέβες διεισδύουν στους ασβεστοδολομίτες και στους σχιστόλιθους και τα μάγμαρα της ένότητας 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, Αυτοφύων Πολυτίμων Μετάλλων και Υπεργενετικού σταδίου.

Βάσει της μεθόδου των χημικών ισορροπιών, έγινε αναπαράσταση των φυσικοχημικών παλαιοσυνθήκων f_{S_2} , f_{O_2} , f_{CO_2} , f_{Te_2} , a_{S_2} , a_{O_2} και pH του υδροθερμικού μεταλλοφόρου ρευστού, κατά την διάρκεια απόθεσης της μεταλλοφορίας, για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της κύριας μεταλλικής παραγένεσης, από $T=300$ °C ως $T=190$ °C. Οι μεταβολές των υπολογιζόμενων παραμέτρων ήταν $f_{S_2} = 10^{-8.3}$ - $10^{-15.5}$, $f_{O_2} = 10^{-32.1}$ - 10^{-42} , $f_{CO_2} = 10^{+0.8}$ - $10^{-0.2}$, $f_{Te_2} = 10^{-6.73}$ - $10^{-19.5}$, $a_{S_2} = 10^{-7.5}$ - $10^{-13.9}$, $a_{O_2} = 10^{-41}$ - $10^{-32.1}$, $a_{Te_2} = 10^{-6.5}$ και pH = 4,95-6,9.

ABSTRACT

The evolution of the physicochemical parameters, between 300°C to 190°C, in the hydrothermal fluid that has precipitated epithermal Ag-Au-Te ores in Panormos - Liardades Bay, was studied using the Guldberg-Waage chemical equilibration method. The range of the calculated values of the physicochemical parameters for this temperature interval were: $f_{S_2} = 10^{-8.3}$ to $10^{-15.5}$, $f_{O_2} = 10^{-32.1}$ to 10^{-42} , $f_{Te_2} = 10^{-6.73}$ to $10^{-19.5}$, $f_{CO_2} = 10^{+0.8}$ to $10^{-0.2}$, $a_{S_2} = 10^{-7.5}$ to $10^{-13.9}$, $a_{O_2} = 10^{-41}$ to $10^{-32.1}$, $a_{Te_2} = 10^{-6.5}$ and 4.95 - 6.9

KEY WORDS: Epithermal, Au-Ag-Te ores, quartz stockwork, Tinos, fluid evolution, physicochemical parameters.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεταλλοφορία της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων τοποθετείται 16 Km δυτικά της τεκτονο-διεισδυτικής επαφής του Μειοκαινικού πλουτωνίτη της Τήνου, που συνίσταται από έναν 18 Μ.γ. γρανодиοριτή και έναν 14 Μ.γ. λευκογρανίτη, (Mastrakas & Seymour, 2000). Η περιοχή είναι ένα τεκτονικό παράθυρο, με γενική ΑΒΑ διεύθυνση, που αποκαλύπτει τους ασβεστοδολομίτες της ενότητας βάσης και τους υπερκείμενους κυανοσχιστολίθους, πρασινοσχιστολίθους και μάγμαρα της ένότητας κυανοσχιστολίθων.

Το φλεβικό σύστημα συνίσταται από τριάντα περίπου, φλέβες που γεμίζουν ένα συζυγές σύστημα οριζόντιων ρηγιμάτων. Αναγνωρίστηκαν δύο γενικές antitaxial φλεβών: η παλαιότερη του γαλακτόχρωμου χαλαζία, αριστερόστροφου, ανάστροφου χαρακτήρα με ΒΒΑ έως ΒΑ 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 βρασιμού και ζωνών εξαλλοίωσης.

ΜΕΘΟΔΟΣ

Για τον υπολογισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των χημικών ισορροπιών, (Henley et al., 1984, Ahmad et al., 1987, Cooke et al., 1996) και βιβλιογραφικά δεδομένα από συγγενή

* CALCULATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS f_{S_2} , f_{O_2} , f_{CO_2} , f_{Te_2} , a_{S_2} , a_{O_2} AND pH IN THE HYDROTHERMAL FLUID THAT HAS PRECIPITATED Au-Ag-Te ORES IN PANORMOS - LIARDIADES BAY AREA, TINOS ISLAND, CYCLADES.
1. Πανεπιστήμιο Πατρών, Εργαστήριο Κοιτασματολογίας, Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, 265.00 Πάτρα.

επιθερμικά κοιτάσματα με τη μεταλλοφορία. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της 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 στερεά που βρίσκονται σε ισορροπία με τα ιόντα τους ή τα ιοντικά τους σύμπλοκα, 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 σωμάτων, (Πίνακας 1). Τα στερεά, τα αέρια και το H₂O, θεωρούνται ως ιδανικά τα οποία έχουν σταθερές συγκεντρώσεις και ενεργότητες ίσες με 1.

Πίνακας 1. Τιμές σταθερών γινόμενου διαλυτότητας, (log K).

Table 1. Log K values

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	LogK	ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ	T (°C)
$3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$ (Μοσχοβίτης)	-7,82	Casadevall & Omhotto, (1977)	300
$3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$ (Μοσχοβίτης)	-8,12	Casadevall & Omhotto, (1977)	250
$3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$ (Μοσχοβίτης)	-8,49	Casadevall & Omhotto, (1977)	200
$2\text{FeS} + \text{S}_2 \leftrightarrow 2\text{FeS}_2$ (Σιδηροπυρίτης)	-10,93	Ahmad et al., (1987)	300

ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ-ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ

Από την εργαστηριακή μελέτη, με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή, αναγνωρίστηκαν τα ακόλουθα στάδια ανάπτυξης της παραγένεσης:

ΣΤΑΔΙΟ (I), που παρατηρείται απόθεση σιδηροπυρίτη, σε ιστολογική ισορροπία, με τα ορυκτά αρσενοπυρίτης (κ. β. % As = 46,045) + μαγνητοπυρίτης (Εξαγωνικός MC).

ΣΤΑΔΙΟ (II), στο οποίο παρατηρείται απόθεση τετραεδρίτη + τενναντίτη + γκολφιλνίτη (κ. β. % Te = 18,1 - 18,35).

ΣΤΑΔΙΟ (III), όπου αποτίθενται βορνίτης (Κυβικός) + χαλκοπυρίτης.

ΣΤΑΔΙΟ (IV), στο οποίο παρατηρείται απόθεση μαουσονίτη + στανίτη, βουλανζερίτη + βουρονίτη + λουτσονίτη + φαματινίτη λαγγισίτη + νικελίνη + γερσορφίτη.

ΣΤΑΔΙΟ ΤΕΛΛΟΥΡΙΔΙΩΝ (V), στο οποίο παρατηρείται απόθεση εσσίτη (Κυβικός) + σουετζίτη + καλαβερίτη + σιλβανίτη + ρικαρδίτη + βουλκανίτη + βεισσίτη + αλταίτη + κρηννιερίτη + κοστοβίτη + αυτοφούς τελλουρίου (κ. β. % Te = 98,9 - 99,7) + μελονίτη + νέες συνθέσεις + περζίτης (Ορθορομβικός).

ΣΤΑΔΙΟ (VI), στο οποίο παρατηρείται απόθεση γαληνίτη + αργεντίτη (Κυβικός) + μετετεκνίτη.

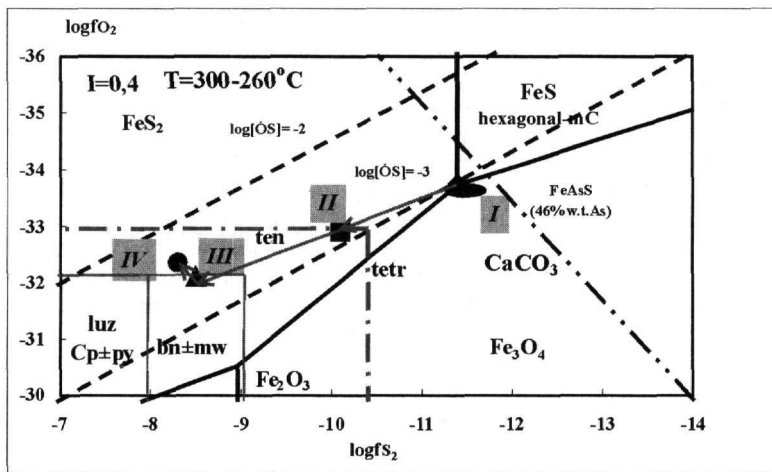
ΣΤΑΔΙΟ (VII), στο οποίο αποτίθενται σφαλερίτης (moles % Fe < 0,044) + γκρηνοκίτης + μαγνητίτης + σιδηρίτης + σμιθσονίτης.

ΣΤΑΔΙΟ ΑΥΤΟΦΥΩΝ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (VIII), στο οποίο παρατηρείται απόθεση αυτοφούς Au (κ. β. % Au = 99,2 - 99,7) + αυτοφούς Ag (κ. β. % Ag = 98,6 - 99) + αυτοφούς Cu (κ. β. % Cu = 93,6) + αυτοφούς As + στρομεγέριτη (Κυβικός) + πυραργυρίτη

ΥΠΕΡΓΕΝΕΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ (IX), όπου παρατηρείται απόθεση των ορυκτών χαλκοσίνης (Εξαγωνικός) + διγενίτης (Κυβικός) + κοβελλίνης + μπλε παραμένον κοβελλίνης + ιδαίτης + αζουρίτης + μαλαχίτης + δελαφοσίτης + κυπρίτης + τενορίτης + γκαϊτίτης + λεπιδοκροκίτης + αιματίτης + κερουσίτης + αγγλεσίτης.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ f_{S_2}

Στάδιο (I). Για τη συνύπαρξη σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη και απουσία αιματίτη, για T=300 °C, η $\log f_{\text{S}_2} = -11,4$, (Yun et al., 1996). Η συνύπαρξη σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη (46,045 % κ.β. As) και η απουσία αυτοφούς As και τετραεδρίτη, δηλώνει για T= 295 °C, τιμές $\log f_{\text{S}_2} = -11,5$ atms ως $\log f_{\text{S}_2} = -11$ atms, (Graig & Barton, 1973). Συμπεραίνουμε ένα εύρος τιμών για τη f_{S_2} από $\log f_{\text{S}_2} = -11$ atms ως $\log f_{\text{S}_2} = -11,5$ atms, με μέσο όρο $\log f_{\text{S}_2} = -11,4$ atms, που αντιστοιχεί σε $\log f_{\text{T}_2} = -14,7$ atms, (Shelton et al., 1990), (Εικόνες 1, 2).

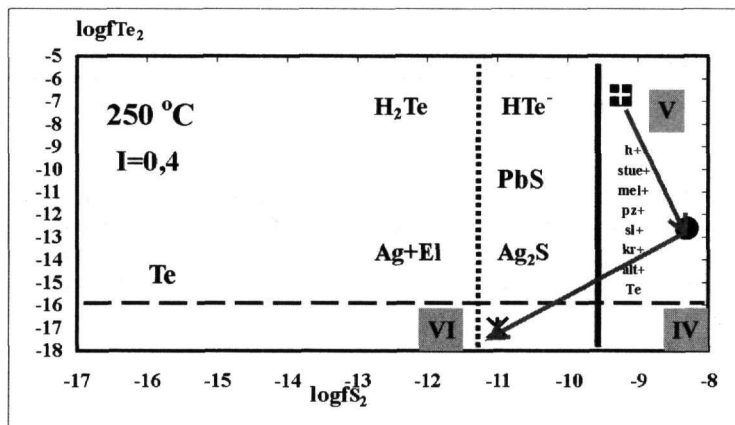


Εικόνα 1. Διάγραμμα f_{S_2} και f_{O_2} για τους 300°C και 260°C, για τα Στάδια I ως IV.

1. FeS_2 ; Σιδηροπυρίτης, 2. FeS : Μαγνητοπυρίτης, (εξαγωνικός-mC συμμετρίας), 3. $FeAsS$: Αρσеноπυρίτης, 4. Fe_3O_4 ; Μαγνητίτης, 5. Fe_2O_3 ; Αιματίτης, 6. *tetr*: Τετραεδρίτης, 7. *ten*: Τενναντίτης, 8. *cp*: Χαλκοπυρίτης, 9. *bn*: Βορνίτης, 10. *lu*: Λουτσοσίτης, 11. *mw*: Μαουσοσίτης, 12. $CaCO_3$; Υδροθερμικός ασβεστίτης.

Figure 1. f_{S_2} και f_{O_2} diagram, at 300°C and 260°C and for the Stages I to IV.

Στάδιο (II). Η παρουσία τετραεδρίτη, απουσία χαλκοπυρίτη και αρσеноπυρίτη, απαιτεί $\log f_{S_2} = -10,2$ atms για $T=280^\circ C$, (Yun et al., 1996, So et al., 1997). Η παρουσία τενναντίτη, απουσία εναργίτη, απαιτεί $\log f_{S_2} = -10,1$ atms, για $T=280^\circ C$, (Henley et al., 1984). Άρα η τιμή της f_{S_2} ήταν $\log f_{S_2} = -10,1$ atms, που αντιστοιχεί σε $\log f_{Te_2} = -14,4$ atms, (Shelton et al., 1990), (Εικόνες 1, 2).



Εικόνα 2. Διάγραμμα f_{S_2} και f_{Te_2} για τους 250°C και για τα Στάδια IV ως VI.

1. *h*: Εοσίτης, 2. *stue*: Στουεζίτης, 3. *sl*: Σουλβανίτης, 4. *mel*: Μελονίτης, 5. *kr*: Κρεννιέριτης, 7. *pz*: Πεοζίτης, 8. *alt*: Αλταίτης, 9. *Te*: Αυτοφώνες Τελλούριο, 10. *PbS*: Γαληνίτης, 11. *Ag_2S*: Αργεντίτης, 12. *Ag*: Αυτοφώνες Αργυρος, 13. *El*: Ήλεκτρο.

Figure 2. f_{S_2} και f_{O_2} diagram, at 250°C and for the Stages IV to VI.

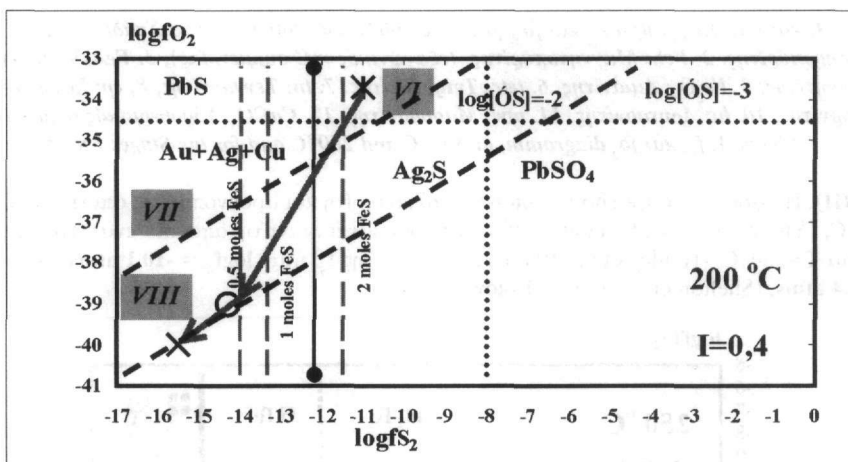
Στάδιο (III). Η συνύπαρξη βορνίτη και χαλκοπυρίτη ± σιδηροπυρίτη, δηλώνει $\log f_{S_2} = -9$ atms ως $\log f_{S_2} = -8$ atms για $T=280^\circ C$ ως $T=270^\circ C$, (Imai et al., 1985, So et al., 1997), και $\log f_{S_2} = -8,5$ atms ως $\log f_{S_2} = -9,1$ atms, (Casadevall & Omhotto, 1977). Συμπεραίνουμε ότι η τιμή της f_{S_2} , ήταν $\log f_{S_2} = -8,5$ atms, που αντιστοιχεί σε $\log f_{Te_2} = -12,8$ atms, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνα 2).

Στάδιο (IV). Ο σχηματισμός λουτσοσίτη και η παρουσία φαματινίτη, απουσία τετραεδρίτη, απαιτεί $\log f_{S_2} = -8,3$ atms, για $T=260^\circ C$, (Virke, 1985). Ο σχηματισμός μαουσοσίτη ± βορνίτη + χαλκοπυρίτη, στους $T=260^\circ C$,

απαιτεί $\log f_{S_2} = -8,5$ atms, (Lee et al., 1975). Άρα το εύρος τιμών της $\log f_{S_2} = -8$ atms ως $-8,5$ atms, με μέσο τιμή **$\log f_{S_2} = -8,3$ atms**, που αντιστοιχεί σε τιμές **$\log f_{Te_2} = -12,6$ atms**, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνες 1, 2).

Στάδιο Τελλουριδίων (V). Η συνύπαρξη αλταίτη + αυτοφρούς Te ± εσσίτη, για $T=260^\circ\text{C}$, υποδηλώνει τιμές της $\log f_{S_2} = -9$ atms και $\log f_{Te_2} = -6,5$ atms, (Zhang & Spry, 1994). Για τη συνύπαρξη κυβικό εσσίτη και στουετζίτη και απουσία αργεντίτη, η τιμή της $\log f_{S_2} = -9$, και $\log f_{Te_2} = -6,6$ atms για $T=250^\circ\text{C}$, (Shelton et al., 1990). Για τη συνύπαρξη εσσίτη, μελονίτη, αλταίτη και στουετζίτη, η $\log f_{S_2} = -9,5$ και η $\log f_{Te_2} = -6,6$ atms για $T=260^\circ\text{C}$, (Henley et al., 1984), (Εικόνα 2). Η συνύπαρξη εσσίτη, περζίτη, καλαβερίτη, στουετζίτη, σιλβανίτη και κρηννιερίτη, απαιτεί $\log f_{S_2} = -9,5$ atms και $\log f_{Te_2} = -7$ atms για $T=260^\circ\text{C}$, (Ahmad et al., 1987). Για τη συνύπαρξη βείσσιτη, ρικαρδίτη και βουλκανίτη, η $\log f_{Te_2} = -6,9$ atms για $T=250^\circ\text{C}$, (Simon & Essene, 1996). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $\log f_{S_2} = -9$ atms ως $\log f_{S_2} = -9,5$ atms, με μέση τιμή **$\log f_{S_2} = -9,25$ atms**, ενώ για τη f_{Te_2} από $\log f_{Te_2} = -6,5$ atms ως $\log f_{Te_2} = -7$ atms, με μέση τιμή **$\log f_{Te_2} = -6,7$ atms**, (Εικόνα 2).

Στάδιο (VI). Ο σχηματισμός γαληνίτη στους $T=220^\circ\text{C}$, απαιτεί $\log f_{S_2} = -8$ atms, (Imai et al., 1985). Η παρουσία αργεντίτη, απουσία αυτοφρούς Ag και ήλεκτρον, απαιτεί $\log f_{S_2} = -11$ atms, για $T=220^\circ\text{C}$, (Henley et al., 1984). Για τη συνύπαρξη αργεντίτη και Ag-σύχου γαληνίτη, η $\log f_{S_2} = -11$ atms, και $\log f_{Te_2} = -17$ atms, για $T=220^\circ\text{C}$, (Zhang & Spry, 1994). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $\log f_{S_2} = -11$ atms ως $\log f_{S_2} = -11,8$ atms, με μέση τιμή **$\log f_{S_2} = -11$ atms** που αντιστοιχεί σε **$\log f_{Te_2} = -17$ atms**, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνες 2, 3).



Εικόνα 3. Διάγραμμα f_{S_2} και f_{O_2} για τους 200°C και για τα Στάδια VI ως VIII.

1 PbS: Γαληνίτης, 2. Ag_2S : Αργεντίτης, 3. $PbSO_4$: Αγγλεσίτης, 4. Au: Αυτοφρούς Χρυσός, 5. Ag: Αυτοφρούς Αργυρός, 6. Cu: Αυτοφρούς Χαλκός, 7. moles FeS: Γραμμομοριακό κλάσμα Fe στον Σφαλερίτη.

Figure 3. f_{S_2} and f_{O_2} diagram, at 200°C and for the Stages VI to VIII.

Στάδιο (VII). Η ταυτόχρονη παρουσία των σφαλερίτη, βουρσίτη και μαγνητίτη και σύσταση του σφαλερίτη σε $X_{FeS} = 0,044$ και υποδηλώνει για $T=200^\circ\text{C}$, τιμή της $\log f_{S_2} = -14,5$ atms έως $\log f_{S_2} = -14,1$ atms, που αντιστοιχεί σε $\log f_{Te_2} = -16$ atms, (Craig & Scott, 1974, Henley et al., 1984). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $\log f_{S_2} = -14,1$ atms ως $\log f_{S_2} = -14,5$ atms, με μέση τιμή **$\log f_{S_2} = -14,3$ atms** που αντιστοιχεί σε **$\log f_{Te_2} = -17,9$ atms**, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνες 2, 3).

Στάδιο Αυτοφρών Πολύτιμων Μετάλλων (VIII). Η παρουσία αυτοφρούς Ag και Au, απουσία των αργεντίτη και ήλεκτρον, απαιτεί $\log f_{S_2} = -15,3$ atms ως $\log f_{S_2} = -15$ atms, από $T=200^\circ\text{C}$ ως $T=190^\circ\text{C}$, (Henley et al., 1984), (Εικόνα 3). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $\log f_{S_2} = -15$ atms ως $\log f_{S_2} = -16$ atms, με μέση τιμή **$\log f_{S_2} = -15,5$ atms**, που αντιστοιχεί σε **$\log f_{Te_2} = -19,5$ atms**.

Υπεργενετικό Στάδιο (IX). Η παρουσία εξαγωνικού χαλκοσίτη και διγενίτη, σε ιστολογική ισορροπία με μπλε παραμένον κοβελλίτη στους $T=157^\circ\text{C}$, υποδηλώνει **$\log f_{S_2} = -10,6$ atms**, (Barton Jr, 1970).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ f_{CO_2}

Για να υπολογιστεί η τιμή της f_{CO_2} χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Casadevall & Omhott, (1977), που υποθέτει ότι το υδροθερμικό ρευστό συμπεριφέρεται ως ιδανικό μίγμα στο σύστημα $NaCl-CO_2-H_2O$. Η f_{CO_2} υπολογίζεται από την εξίσωση $K = f_{CO_2}/X_{CO_2}$, όπου X_{CO_2} είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του CO_2 στο ρευστό

όπως υπολογίζεται από τα ρευστά εγκλεισμάτα. Υπολογίστηκαν η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή της f_{CO_2} , αφού παρατηρήθηκαν δύο ακραίες τιμές για το X_{CO_2} , $X_{\text{CO}_2\text{min}}=0,0405$ και $X_{\text{CO}_2\text{max}}=0,0893$. Για $T=190^\circ\text{C}$ η $K=4700$, ενώ για $T=300^\circ\text{C}$ η $K=4300$, για διαλύματα 0,25 m ως 1 m, (NaCl). Βάσει των παραπάνω δεδομένων υπολογίστηκε ότι η $\log f_{\text{CO}_2}$ κυμαίνονταν από $\log f_{\text{CO}_2} = -0,2$ ως $\log f_{\text{CO}_2} = 0,8$, τιμές που αντιστοιχούν σε μερική πίεση **0,5 atms** και **5,3 atms**.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ a_{S_2}

Στάδιο (I). Από την ισορροπία, για τους σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, $2\text{FeS} + \text{S}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeS}_2$, (Ahmad et al, 1987), για $\log K = -10,93$, $\text{Ph} = 5,7$, $T = 300^\circ\text{C}$, υπολογίσαμε $\log a_{\text{S}_2} = -10,9$.

Στάδιο (II). Η συνύπαρξη τετραεδρίτη και τενναντίτη, απουσία χαλκοπυρίτη, φαματινίτη και εναργίτη, απαιτεί $\log a_{\text{S}_2} = -9$, για $T = 280^\circ\text{C}$, που αντιστοιχεί σε $\log a_{\text{O}_2} = -33,5$ και $\text{Ph} = 5,3$, (Barnes, 1979).

Στάδιο (III). Η συνύπαρξη βορνίτη και χαλκοπυρίτη \pm σιδηροπυρίτη, για $T = 275^\circ\text{C}$, δηλώνει $\log a_{\text{S}_2} = -7,5$, και $\log a_{\text{O}_2} = -34$ (Barnes, 1979).

Στάδιο (IV). Η παρουσία βουλανζερίτη, απαιτεί $\log a_{\text{S}_2} = -8,5$, για $T = 260^\circ\text{C}$, που αντιστοιχεί σε $\log a_{\text{O}_2} = -34,5$, (Graig & Barton, 1973).

Στάδιο Τελλουριδίων (V). Η συνύπαρξη αλταίτη, αυτοφυούς Te, εοσίτη, στουεζίτη, μελονίτη, περζίτη, καλαβερίτη, σιλβανίτη και κρεννιερίτη, απουσία αργεντίτη, για $T = 255^\circ\text{C}$, δηλώνει $\log a_{\text{Te}_2} = -6,5$ atms που αντιστοιχεί σε $\log a_{\text{S}_2} = -10,3$, (Drabek & Moh, 1995).

Στάδιο (VI). Η παρουσία αργεντίτη και γαληνίτη, απουσία αυτοφυούς Ag υποδηλώνει $\log a_{\text{S}_2} = -12,3$, για $T = 220^\circ\text{C}$, (Graig & Barton, 1973).

Στάδιο (VII). Για τη συνύπαρξη σφαλερίτη, βουρσίτη, μαγνητίτη και σύσταση του σφαλερίτη σε $X_{\text{FeS}} = 0,044$, υπολογίστηκε ότι $\log a_{\text{S}_2} = -13,9$, για $T = 200^\circ\text{C}$, που αντιστοιχεί σε $\log a_{\text{O}_2} = -39$ και $\log a_{\text{FeS}_2} = -1,7$, (Choi et al, 1998).

Στάδιο Αυτοφυών Πολυτίμων Μετάλλων (VIII). Η συνύπαρξη των αυτοφυών Cu, Au, Ag και As, απουσία αργεντίτη, εοσίτη και ηλεκτρον απαιτεί, για $T = 195^\circ\text{C}$, $\log a_{\text{S}_2} = -13,65$, που αντιστοιχεί σε $\log a_{\text{O}_2} = -41$ και $\text{pH} = 6$, (Graig & Barton, 1973, Drabek & Moh, 1995).

Υπεργενετικό Στάδιο (IX). Η συνύπαρξη εξαγωνικού χαλκοσίτη και διγενίτη σε ιστολογική ισορροπία με μπλε παραμένων κοβελλίτη, σε $T = 150^\circ\text{C}$, υποδηλώνει $\log a_{\text{S}_2} = -10,5$, (Barnes, 1979).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ f_{O_2} ΚΑΙ Ph

Για τον ανεξάρτητο προσδιορισμό της τιμής του pH, χρησιμοποιήθηκε η ισορροπία μοσχοβίτη και αλβίτη, από τη συνύπαρξη των ορυκτών στη ζώνη εξαλλοίωσης. Από την ισορροπία, (Casadevall & Omhotto, 1977, Cooke et al. 1996), $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+$, για $\log K = -7,82$, $T = 300^\circ\text{C}$ και $[\text{K}^+] = 1,7 \cdot 10^{-2}$, υπολογίζουμε $[\text{H}^+] = 10^{-5,54}$, δηλαδή $\text{pH} = 5,54$, (Στάδιο I). Από την ίδια ισορροπία, για $\log K = -8,12$, $T = 250^\circ\text{C}$ και $[\text{K}^+] = 1,7 \cdot 10^{-2}$, υπολογίζουμε $[\text{H}^+] = 10^{-5,62}$, δηλαδή $\text{pH} = 5,62$, (Στάδιο V). Ομοίως, για $\log K = -8,49$, $T = 200^\circ\text{C}$ και $[\text{K}^+] = 1,7 \cdot 10^{-2}$, υπολογίζουμε $[\text{H}^+] = 10^{-5,94}$, δηλαδή $\text{pH} = 5,94$, (Στάδιο VIII), (Εικόνα 4).

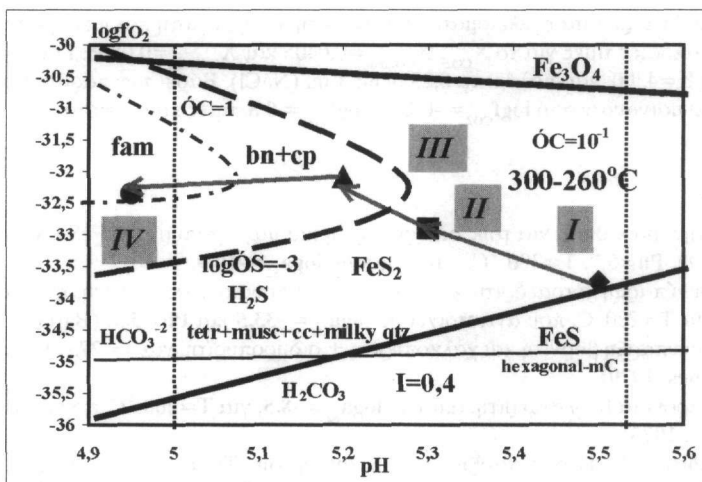
Στάδιο (I). Η συνύπαρξη σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη δηλώνει $\log f_{\text{O}_2} = -33,5$ atms ως $\log f_{\text{O}_2} = -34$ atms για $T = 295^\circ\text{C}$. Άρα η τιμή του $\text{pH} = 5,5$, (So et al., 1997), (Εικόνα 4).

Στάδιο (II). Η συνύπαρξη τετραεδρίτη και τενναντίτη, απουσία εναργίτη, φαματινίτη χαλκοπυρίτη και βορνίτη, απαιτεί $\log f_{\text{O}_2} = -32,8$ atms, για $T = 280^\circ\text{C}$, (Imai et al., 1985). Άρα η τιμή του $\text{Ph} = 5,3$, (Virke, 1985), (Εικόνα 4).

Στάδιο (III). Η συνύπαρξη χαλκοπυρίτη και βορνίτη, απαιτεί $\log f_{\text{O}_2} = -32,1$ atms, για $T = 275^\circ\text{C}$, (Casadevall & Omhoto, 1977, Virke, 1985). Άρα η τιμή του $\text{Ph} = 5,2$, (Εικόνα 4).

Στάδιο (IV). Η παρουσία φαματινίτη, απουσία τετραεδρίτη, απαιτεί $\log f_{\text{O}_2} = -32,3$ atms, ως $\log f_{\text{O}_2} = -32,4$ atms, για $T = 260^\circ\text{C}$, (Imai et al., 1985, Virke, 1985). Άρα για το Στάδιο IV, η τιμή του $\text{pH} = 4,9$ ως $\text{pH} = 5$, (Εικόνα 4).

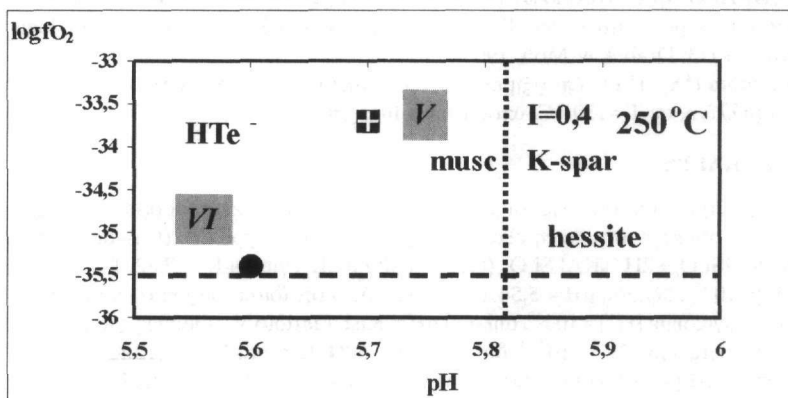
Στάδιο Τελλουριδίων (V). Στο Στάδιο V, για $T = 260^\circ\text{C}$, για τιμές των $\log f_{\text{Te}_2} = -6,7$ atms και $\log f_{\text{S}_2} = -9,25$ atms, για $\log \Sigma \text{S} = -3$ ως $\log \Sigma \text{S} = -2$ και $\log \Sigma \text{C} = -1$ ως $\log \Sigma \text{C} = 1$, η τιμή της $\log f_{\text{O}_2} = -35,4$ atms, που αντιστοιχεί σε τιμή του $\text{pH} = 5,6$ (Shelton et al., 1990). Επίσης για τιμές των $\log f_{\text{Te}_2} = -6,7$ atms, $\log f_{\text{O}_2} = -35,4$ atms στους $T = 260^\circ\text{C}$, ως $\log f_{\text{O}_2} = -34,8$ atms στους $T = 250^\circ\text{C}$ και $\text{Ph} = 5,6$, το κυρίαρχο ιόν που μεταφέρει και αποθέτει τα τελλουρίδια είναι το HTe^+ , (Mc Phail, 1995, Simon & Essene, 1996), (Εικόνα 5).



Εικόνα 4. Διάγραμμα f_{O_2} και P_h , για τους 300 °C και 260 °C, για τα Στάδια I ως IV.

1. FeS_2 : Σιδηροπυρίτης, 2. FeS : Μαγνητοπυρίτης, (εξαγωνικός-mC συμμετρίας), 3. Fe_3O_4 : Μαγνητίτης, 5. *tetr*: Τετραεδρίτης, 6. *cp*: Χαλκοπυρίτης, 7. *bn*: Βορνίτης, 8. *fam*: Φαματινίτης, 9. H_2S : Υδροθείο, 10. H_2CO_3 : Ανθρακικό οξύ, 11. *cc*: Υδροθερμικός ασβεστίτης, 12. *musc*: Μοσχοβίτης, 13. *Milky qtz*: Γαλακτόχρωμος Χαλαζίας.

Figure 4. f_{O_2} and pH diagramm, at 300 °C and 260 °C for the Stages I to IV.

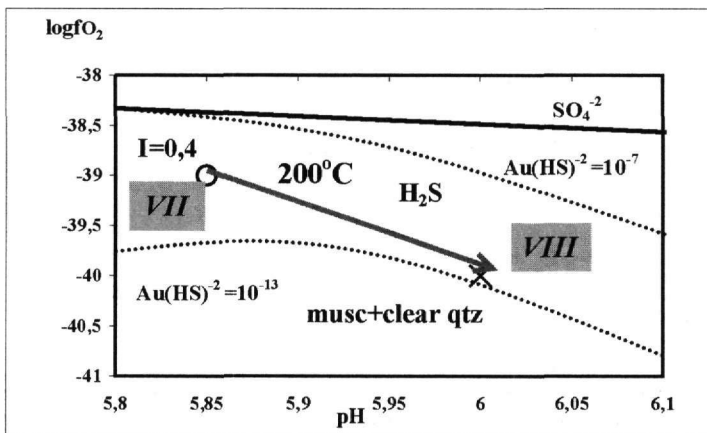


Εικόνα 5. Διάγραμμα f_{O_2} και P_h , για τους 250 °C και για τα Στάδια V, VI. 1. *hessite*: Εσσίτης, 2. *musc*: Μοσχοβίτης, 3. *K-spar*: K-σφός άστριος.

Figure 5. f_{O_2} and pH diagramm, at 250 °C and for the Stages V to VI.

Στάδιο (VI). Η απόθεση γαληνίτη απουσία αγγλεσίτη, για $T=210^\circ C$, απαιτεί $\log f_{O_2} = -34$ atms, (Barton Jr., 1970). Η συνύπαρξη κυβικού αργεντίτη και γαληνίτη, απουσία αυτοφουσός Ag και εσσίτη που αντιστοιχεί σε $\log f_{Te_2} = -17$ atms για $T=220^\circ C$, απαιτεί $\log f_{O_2} = -33,4$ atms, (Zhang & Spry, 1994). Άρα το Στάδιο VI, για $\log f_{O_2} = -33,7$ atms, η τιμή του $P_h=5,7$, (Εικόνα 5).

Στάδιο (VII). Η συνύπαρξη των σφαλερίτη, βουρτσίτη και μαγνητίτη, για $\log f_{S_2} = -14,3$ atms και σύσταση του σφαλερίτη σε $X_{FeS} = 0,044$, δηλώνει για $T=210^\circ C$, η $\log f_{O_2} = -39$ atms, (Scott & Barnes, 1971, Graig & Scott, 1974). Άρα η τιμή του $P_h=5,8$, (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Διάγραμμα f_{O_2} και Ph , για τους $200^\circ C$ και για τα Στάδια VII, VIII. 1. musc: Μοσχοβίτης, 2. Clear qtz: Γκρίζος Χαλαζίας, 3. H_2S : Υδροθείο.

Figure 6. f_{O_2} and pH diagram, at $200^\circ C$ and for the Stages VII to VIII.

Στάδιο Αυτοφυών Πολυτίμων Μετάλλων (VIII). Η παρουσία αυτοφυούς Cu για $\log f_{S_2} = -15,6$ atms και $T = 195^\circ C$, αντιστοιχεί σε $\log f_{O_2} = -40$ atms, που ισοδυναμεί σε $pH = 6$. Επίσης η παρουσία πυραργουρίτη για $\log f_{S_2} = -15,6$ atms, στους $T = 195^\circ C$, απαιτεί $\log f_{O_2} = -40$ atms, που αντιστοιχεί σε $Ph = 6$, (Shelton et al., 1990). Συμπεραίνουμε ότι η $\log f_{O_2} = -40$ atms, που αντιστοιχεί σε $pH = 6$, (Εικόνα 6).

Υπεργενετικό Στάδιο (IX). Η συνύπαρξη χαλκοσίνη, διγενίτη, κοβελλίνη και μπλε παραμένων κοβελλίνη, στους $T = 157^\circ C$ για $\log f_{S_2} = -10,6$ atms, είναι εφικτή για $pH = 6,9$, (Graig & Scott, 1973).

Πίνακας 2. Παράμετροι υδροθερμικού ρευστού περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων για τα Στάδια I ως V. 1.

Param.: Υπολογιζόμενοι παράμετροι υδροθερμικού ρευστού, 2. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας, 3. N.P.I.: Όχι εφικτός ο υπολογισμός.

Table 2. Parameters of the hydrothermal fluid in Panormos - Liardades area.

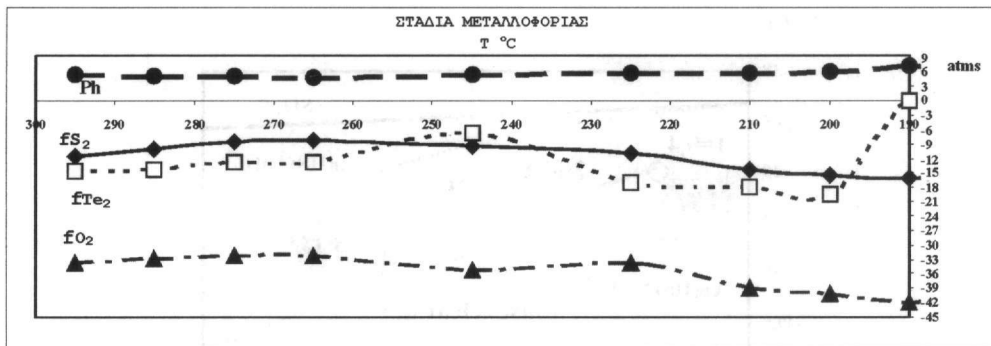
Param.	Stage I	Stage II	Stage III	Stage IV	Stage V	Stage VI	Stage VII	Stage VIII	Stage IX
T °C	299-290	289-280	279-270	269-260	265-230	235-220	219-200	199-190	189-153
$\log f_{S_2}$	-11,4	-10,1	-8,5	-8,3	-9,25	-11	-14,3	-15,5	-10,6
$\log f_{Te_2}$	-14,7	-14,4	-12,8	-12,6	-6,7	-17	-17,9	-19,5	N.P.I.
$\log a_{S_2}$	-11	-9	-7,5	-8,5	-10,3	-12,3	-13,9	-13,65	-10,25
$\log f_{O_2}$	-33,75	-32,9	-32,1	-32,35	-35,4	-33,7	-39	-40	-42
$\log a_{O_2}$	-33	-33,5	-34	-34,5	N.P.I.	N.P.I.	-39,5	-41	N.P.I.
pH	5,5	5,3	5,2	4,95	5,6	5,7	5,85	6	6,9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει της μεθόδου ισορροπιών, υπολογίστηκαν οι διακνυμάνσεις, των ακόλουθων παραμέτρων του διαλύματος, (Πίνακες 2, 3): α) f_{S_2} : $10^{-8,3} \cdot 10^{-15,5}$, β) f_{Te_2} : $10^{-6,73} \cdot 10^{-19,5}$, γ) f_{O_2} : $10^{-32,1} \cdot 10^{-42}$, δ) f_{CO_2} : $10^{+0,8} \cdot 10^{-0,2}$, ε) a_{S_2} : $10^{-7,5} \cdot 10^{-13,9}$, στ) a_{Te_2} : $10^{-6,5}$ και ζ) pH : 4,95-6,9.

Οι f_{S_2} και a_{S_2} παρουσιάζουν συνεχή αύξηση από το Στάδιο I έως το IV, ακολούθως παρουσιάζουν απότομη μείωση στο Στάδιο V και συνεχή μείωση από το Στάδιο VI έως το VIII. Η f_{Te_2} παρουσιάζει συνεχή αύξηση από το Στάδιο I έως το IV, απότομη αύξηση στο Στάδιο V και συνεχή μείωση από το Στάδιο VI έως το VIII. Η f_{O_2} παρουσιάζει αύξηση από το Στάδιο I έως το III, και συνεχή μείωση από το Στάδιο IV έως το IX, που γίνεται εντονότερη στα τελικά Στάδια VII και VIII. Η a_{O_2} παρουσιάζει συνεχή μείωση σε όλα τα στάδια. Τέλος το Ph , παρουσιάζει αύξηση, στα Στάδια I έως IX, με τιμή 4,95 - 6,9, με αποτέλεσμα το διάλυμα να μεταβαίνει από ελαφρώς όξινο προς ουδέτερο.

Οι σημαντικές μεταβολές στις φυσικοχημικές συνθήκες που παρατηρούνται στο Στάδιο V, 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 $190^\circ C$, (Εικόνα 7).



Εικόνα 7. Συμπερασματικό διάγραμμα μεταβολής των φυσικοχημικών παραμέτρων του μεταλλοφόρου ρευστού κατά την εξέλιξη της μεταλλοφορίας της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, στην Τήνο. 1. f_{S_2} : Διαφυγνότητα Θείου, 2. f_{O_2} : Διαφυγνότητα Οξυγόνου, 3. f_{Te_2} : Διαφυγνότητα Τελλουρίου.

Figure 7. Conclusive diagram for the evolution of the physicochemical parameters of the hydrothermal fluid, in the Panormos - Liardiades area.

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 Gyeongang 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., TAKENOUCHE, 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.
- YUN, S. T., CHOI, S. H., & SO C. S., 1996. Complex geochemical evolution of the hydrothermal fluids related to Cu-Zn-Pb mineralization of the Namseon Mine, Gyeongang Sedimentary Basin, Korea: *N. Jb. Miner. Abh.*, 171, 281-307.
- 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.