

Πρακτικά	4ου Συνεδρίου		Μάϊος 1988
Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.	Τομ. XXIII/2	σελ. 207-223	Αθήνα 1989
Bull. Geol. Soc. Greece	Vol.	pag.	Athens

ΑΥΤΟΦΥΗ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΕ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ-ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ

Ε. ΔΗΜΟΥ

A B S T R A C T

Native metals often occur in rocks and mineralizations of the Hellenic territory, but always in small quantities. All the native metals, which have hitherto been located, are mineralogically studied in the present work f.ex.: antimony, silver, arsenic, bismuth, nickel, iron, tellurium, copper, gold. Apart from the latter two, which are well known, the majority of the others, are reported for the first time in Greece. The native metals are individually described and their exact sites given. Furthermore, it is attempted, the relationship between the mode of occurrence in the host rocks and the possibility of their probable recovery (in case they are valuable, as for example gold-silver) or their rejection (in case they are harmful, as for example arsenic).

Σ Υ Ν Ο Ψ Η

Αυτοφύη μέταλλα παρουσιάζονται συχνά σε μεταλλοφορίες και πετρώματα του Ελλαδικού χώρου, αλλά πάντα σε μικρές περιεκτικότητες. Στην παρούσα εργασία μελετώνται, ορυκτολογικά, όλα τα αυτοφύη μέταλλα που έχουν ως τώρα εντοπισθεί: Αντιμόνιο, Άργυρος, Αρσενικό, Βισμούθιο, Νικέλιο, Σίδηρος, Τελλούριο, Χαλκός, Χρυσός. Εκτός από τα δύο τελευταία που είναι πολύ γνωστά, τα υπόλοιπα, κατά πλειοψηφία, αναφέρονται για πρώτη φορά στην Ελλάδα. Γίνεται μεμονωμένη περιγραφή των αυτοφύων μετάλλων και δίνονται οι ακριβείς θέσεις όπου εντοπίστηκαν. Ακόμη γίνεται συσχέτιση του τρόπου παρουσίας τους μέσα στον ξενιστή, με την δυνατότητα πιθανής ανάκτησής τους (αν είναι πολύτιμα όπως π.χ. χρυσός-άργυρος) ή της απομάκρυνσής τους (αν είναι βλαπτικά όπως π.χ. αρσενικό).

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως γνωστό, στη φύση, τα διάφορα μεταλλικά στοιχεία παρουσιάζονται με τη μορφή θειούχων, οξειδίων, αρσενιδίων κ.λ.π. Με την στοιχειακή μορφή τους (αυτοφύη μέταλλα) παρουσιάζονται πολύ σπάνια. Αν προσθέσουμε και το ότι απαντώνται σε μικρές συνήθως διαστάσεις, καταλαβαίνουμε γιατί είναι πολύ λίγοι οι ερευνητές που ασχολήθηκαν αποκλειστικά με αυτά. Βέβαια υπάρχουν περιπτώσεις που τα αυτοφύη μέταλλα ξεπερνούν το όριο της μικροσκοπικής κλίμακας (μακροσκοπικά ορατά) και τότε φυσικά παρουσιάζουν άλλο ενδιαφέρον. Σε ειδικές περιπτώσεις δημιουργούνται μεταξύ τους και φυσικά κράμματα, επάνωμα ή όχι.

Η παρουσία ενός αυτοφύου μέταλλου, δεν είναι συνάρτηση της αφθονίας του στοιχείου του στη φύση. Παράδειγμα, τα μεταλλικά στοιχεία Pb-Zn, ενώ σχηματίζουν άφθονες ενώσεις και ιδιαίτερα θειούχες (γαληνίτης-σφαλερίτης), ως αυτοφύη μέταλλα λογίζονται σαν τα πλέον σπάνια.

Οι βιβλιογραφικές αναφορές για αυτοφύη μέταλλα (με εξαίρεση τον χαλκό και χρυσό) δεν είναι πολλές και κυρίως δεν υπάρχουν ουγκεντρικές μελέτες που ν'αφο-

E. ΔΗΜΟΥ: Native metals in rocks and mineralizations of the Hellenic territory and their significance.

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

JGME, 70 Messoghion St. 115 27 ATHENS

ρούν το σύνολο αυτών. Ενδεικτικά αναφέρουμε ορισμένες μεμονωμένες μελέτες, μέσα στις οποίες περιγράφονται διάφορα αυτοφυή μέταλλα: Ο P. Ramdohr το 1967 αναφέρεται στην παρουσία των αυτοφυών μετάλλων Fe, Ni, Cu καθώς και των κραμμάτων τους wairuite (Cofe), auricupride (AuCu₂) awaruite (Ni₃Fe) σε διάφορα σερπεντινιτώδη υπερβασικά σώματα. Οι J. Lorañu-M. Pinet το 1983 περιγράφουν αυτοφυή σιδηρό μαζί με wairuite στο υπερβασικό σώμα Ronza της Ισπανίας. Ο J. Thouvenin το 1983 εντόπισε αυτοφυές τελλούριο, σε πολυμεταλλική μεταλλοφορία στο κεντρικό Περού. Ο H. Brill το 1983-1985 αναφέρει παρουσία αυτοφυούς αντιμονίου σε μεταλλοφορία της περιοχής Brioude-Massiac στο Massif Central της Γαλλίας. Οι E. Marceau κ.αλ. το 1984 εκτός από το αυτοφυές αντιμόνιο, προσθέτουν και το αυτοφυές αρσενικό στο Massif Armoricain της Γαλλίας. Περισσότερες πληροφορίες για το αυτοφυές αντιμόνιο σε συνδυασμό με την παρουσία χρυσού και αυτοφυούς νικελίου, δίνει ο P. Picot το 1986 σε αδημοσίευτη έκθεσή του.

Για τον Ελλαδικό χώρο, τα βιβλιογραφικά στοιχεία είναι ελάχιστα, με εξαίρεση αυτά που αφορούν στον αυτοφυή χαλκό και χρυσό. Στο Λαύριο θέση Αγριλέζα, αναφέρεται από τους Γ. Μαρίνο-Μ. Πετρασσεκ το 1956 παρουσία αυτοφυούς αργύρου ενώ, προφορικές πληροφορίες (Στ. Παπασταύρος-Π. Γρηγόρης) επισημαίνουν την ανεύρεση του ίδιου μετάλλου, στην θέση Ασημότριπες Παγγαίου, από την Εταιρ. Ηλιόπουλοι. Το 1961 ο L. Burnol, πρώτος, ανακάλυψε την παρουσία αυτοφυούς τελλουρίου στην πολυμεταλλική μεταλλοφορία των Πεύκων Ροδόπης και το 1980 ο Ν. Μελιδώνης εντόπισε το ίδιο μέταλλο στην Ν. Τήνο. Πρόσφατα, σε διάφορες μελέτες, οι Ε. Δήμου και άλλοι (1985, 1986, 1987) αναφέρουν τα αυτοφυή μέταλλα Sb, As, σε διάφορες θέσεις.

Στην παρούσα εργασία εξετάζονται όλα τα είδη των αυτοφυών μετάλλων που εντοπίστηκαν στον Ελλαδικό χώρο. Αν εξαιρέσουμε τον αυτοφυή χαλκό και τον χρυσό που είναι από τα πιο κοινά αυτοφυή μέταλλα και που έχουν πολλές φορές επισημανθεί σε πετρώματα-μεταλλοφορίες της Ελλάδας, τα άλλα αυτοφυή μέταλλα που μελετώνται, είναι σπάνια και μερικά μάλιστα αναφέρονται εδώ, για πρώτη φορά. Εκτός από την περιγραφική αναφορά στα σπάνια αυτά μεταλλικά, επιχειρείται, όπου είναι δυνατόν, η γενετική τους ερμηνεία και η επίδραση που έχουν στην οικονομική πλευρά του μεταλλεύματος. Επειδή γενικά υπάρχουν δυο είδη αυτοφυών μετάλλων, τα βλαπτικά όπως π.χ. As και τα πολύτιμα όπως π.χ. Au, εκφράζονται και μερικές σκέψεις σχετικά με την εμπλουτισιμότητα του μεταλλεύματος μέσα στο οποίο εμπιέρονται.

Τα δείγματα που περιείχαν τα αυτοφυή μέταλλα, εξετάστηκαν μικροσκοπικά στο ανακλώμενο φως και αναλύθηκαν στον μικροαναλυτή της Ecole Nat. Sup. de Mines de Paris, με εξαίρεση τριών αναλύσεων χρυσού που έγιναν στον μικροαναλυτή του ΙΓΜΕ (Γ. Οικονόμου-Ι. Κατσίκης).

2. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ-ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

Η σειρά με την οποία περιγράφονται τα αυτοφυή μέταλλα, είναι αλφαβητική και δεν σχετίζεται ούτε με την περιεκτικότητα τους στον ξενιστή, ούτε με την ενδεχόμενη αξία τους.

Στον πίνακα 1, για λόγους αποκλειστικά συγκριτικούς, τα αυτοφυή μέταλλα που βρέθηκαν στην Ελλάδα, ταξινομούνται με σειρά φθίνουσας ανακλαστικής ικανότητας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Ανακλαστική ικανότητα αυτοφυών μετάλλων
(σε λευκό και μονοχρωματικό φως κατά P. Picot)
Reflectivity of native metals

	R%		540nm πηλ.
	Λευκό φως	max.	
Αργύρος	89	81	-
Αντιμόνιο	74	72	70
Χρυσός	72	63	-
Βισμούθιο	68,5	64	63
Τελλούριο	57	69	57
Νικέλιο	61	60	59
Σιδηρός	59	57	-
Αρσενικό	52	53	47
Χαλκός	48	48	-
Σιδηροπυρίτης (για σύγκριση)	51	54	-

Αυτοφυές αντιμόνιο

Είναι ρομβοεδρικό και κατά συνέπεια ανισότροπο, χωρίς όμως έντονα και ιδιαίτερα χαρακτηριστικά χρώματα πόλωσης. Έχει λευκό χρώμα με μικρή ροδίνη απόχρωση και υψηλή ανακλαστική ικανότητα (R=74%).

Εκείνο όμως που είναι πολύ χαρακτηριστικό και που σ' αυτό στηρίζεται κυρίως η οπτική αναγνώρισή του, είναι οι διδυμίες που παρουσιάζει. Η ιδιότητα του αυτή καθώς και το ότι δεν διαβρώνεται, το διαφοροποιούν από το αυτοφυές αρσενικό που επίσης βρίσκεται στις ίδιες μεταλλικές παραγενέσεις.

Είναι ένα σπάνιο αυτοφυές μέταλλο, αλλά όχι τόσο, όσο παλαιά πίστευαν. Παρατηρήθηκε σε πολλές φλεβικές αντιμονιούχες μεταλλοφορίες στην Γαλλία (Brill 1983-1984, Marceau κ.αλ. 1984, Picot 1986) και η προέλευσή του θεωρείται μαγματική-υδροθερμική.

Στην Ελλάδα, απ' όλες τις γνωστές αντιμονιούχες εμφανίσεις (Χίου, Σάμου, Πηλίου, Καλλυνητρίου Ροδόπης και Λαχανά-Θεσσαλονίκης-Γερακαριού Μακεδονίας), μόνο αυτή στο Γερακαριό (Κιλκίς) περιέχει αυτοφυές αντιμόνιο. Το αυτοφυές αυτό μέταλλο, εντοπίστηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα και αναφέρθηκε, από την ίδια την συγγραφέα το 1987 σε εσωτερική έκθεση του ΙΓΜΕ (Δήμου κ.αλ. 1987).

Η αντιμονιούχος μεταλλοφορία στο Γερακαριό Κιλκίς είναι φλεβικής μορφής, με την σπάνια μεταλλική παραγένεση: αντιμόνιτης-βερθεριίτης-αρσενοπυρίτης-λολλινγίτης-μαγνητοπυρίτης-αυτοφυές αντιμόνιο-χρυσός-μελνικοβίτης. Είναι υδροθερμική υψηλών σχετικά θερμοκρασιών (350-400°C), όπως αποδεικνύει η συνύπαρξη των ορυκτών λολλινγίτης-αρσενοπυρίτης-βερθεριίτης-αυτοφυές αντιμόνιο. Πρόκειται για την αντιμονιούχο μεταλλοφορία με την υψηλότερη θερμοκρασία σχηματισμού, απ' όλες τις άλλες που έχουν ως τώρα εξετασθεί.

Η συμμετοχή του αυτοφυούς αντιμονίου στο Γερακαριό, είναι σημαντική. Αναπτύσσεται σε κρυστάλλους ωσειδούς συνήθως σφηκτικής, από μερικές δεκάδες έως μερικές εκατοντάδες μμ (μικ.!). Φαίνεται σαφώς ότι αναπτύχθηκε σχεδόν ταυτόχρονα με τον βερθεριίτη και τον πρωτόγενή αντιμόνιτη και σε καμία περίπτωση δεν είναι προϊόν απόμειξης. Τα αϊτία της δημιουργίας του, ανάγονται, όχι τόσο στα πλούσια σε αντιμόνιο διαλύματα, όσο στη μικρή σε θείο περιεκτικότητα τους (απουσία σιδηροπυρίτη).

Το αυτοφυές αντιμόνιο, εκτός του ότι μας δίνει πληροφορίες για την σύστασή και την θερμοκρασία των διαλυμάτων που κυκλοφόρησαν, θεωρείται από πολλούς (Picot 1986) και σαν δείκτης ταυτόχρονης παρουσίας χρυσού. Πράγματι στο Γερακαριό βρέθηκε χρυσός μαζί με το αυτοφυές αντιμόνιο (Δήμου κ.αλ. 1987) πράγμα που ενισχύει ακόμη περισσότερο το ενδιαφέρον για χρυσό στην ευρύτερη περιοχή της ζώνης Βεστίκου.

Μικροαναλύσεις που έγιναν σε κρυστάλλους αυτοφυούς αντιμονίου από το Γερακαριό, έδειξαν μια περιεκτικότητα σε αντιμόνιο περίπου 100%. Η απόλυτη αυτή

καθαρότητα σε αντιμόνιο, συνετέλεσε ώστε να ζητηθούν, από το τμήμα μικροανάλυσης της Ecole de Mines de Paris, δείγματα περιέχοντα αυτοφύες αντιμόνιο, για να χρησιμοποιηθούν σαν standards.

Αυτοφύης άργυρος

Είναι κυβικού συστήματος, αλλά με ψευδοανιστροπία, που οφείλεται στις συχνές χαραγές, λόγω μικρής σκληρότητας ($H=2,5-3$). Έχει την υψηλότερη απ' όλα τα αυτοφύη μέταλλα, ανακλαστική ικανότητα ($R\%=85$), αλλά οξειδώνεται τόσο εύκολα κατά την έκθεσή του στο φως, που καθιστά δύσκολη την φωτογράφησή του. Αυτή ακριβώς η ιδιότητά του τον διαχωροποιεί από το αυτοφύες μέταλλο της πλατίνας, που είναι μεν οπτικά παρόμοιο, αλλά ούτε οξειδώνεται ούτε προσβάλλεται από τα αντιδραστήρια.

Ο άργυρος κάνει συχνά στερεά διαλύματα με Au, Cu, Bi, Hg. Είναι ένα πολύτιμο αυτοφύες μέταλλο και όταν υπάρχει σ' ένα μετάλλευμα, αυξάνει την τιμή του τελευταίου, όσο κανένα άλλο αργυρούχο ορυκτό. Κατά τον P. Ramboerh (22) δημιουργείται με διάφορους τρόπους: από ανερχόμενα διαλύματα (υδροθερμικά), από κατερχόμενα διαλύματα, στη ζώνη οξειδωσης σαν δευτερογενής εμπλουτισμός, από αναγωγή οργανικών ουσιών κ.λ.π.

Ο αυτοφύης άργυρος είναι βέβαια σπάνιο μέταλλο, αλλά όχι από τα σπανιότερα και εντοπίστηκε σε πολλές αργυρούχες μεταλλοφορίες. Στην Ελλάδα ενώ τα αργυρούχα ορυκτά αντιπροσωπεύονται με μια σχετικά σημαντική ποικιλία και συχνότητα, σε διάφορους τύπους μεταλλοφοριών, μόνο σε ελάχιστες θέσεις εντοπίστηκε αυτοφύης άργυρος. Επιστημονικά το 1956 στο μετάλλευμα του Λαυρίου (θέση Αγριλέζα) από τους Γ.Μαρίνο-Μ.Ρετρασσεκ βρέθηκε στο Παγγαίο (θέση Ασημότριπες) από την εταιρεία Ηλιόπουλοι (προφορική πληροφορία των γεωλόγων Π.Γρηγόρη-Στ.Παπαταύρου), καθώς επίσης και στην Τήνο (περιοχή Πανόρμου) το 1960 από τον Ν.Μελιδώνη.

Το μοναδικό δείγμα χειρός που περιείχε αυτοφύη άργυρο και εξετάζεται σ' αυτή τη μελέτη, είναι ένα δείγμα με μεταλλοφορία ΡΒ6 πάλι από το Λαύριο (Καμάριζα). Περιέχει περίπου ένα γραμμάριο αυτοφύους άργυρου, ο οποίος δημιουργεί δένδροειδές-σταλαγματικό επάνθημα πάνω σε γαληνίτη. Η μεταλλική παραγένεση του δείγματος είναι πολύ απλή: γαληνίτης-σφαλερίτης-σιδηροπυρίτης-αυτοφύης άργυρος-πυραργυρίτης. Ο τρόπος εμφάνισης του αυτοφύους αργύρου, δείχνει ότι πρόκειται για υστερογενή απόθεση (υπεργενετικός), προφανώς από απόπλυση άλλων αργυρούχων ορυκτών.

Η μικροανάλυση έδειξε για τον αυτοφύη αυτόν άργυρο, πολύ υψηλή καθαρότητα: $Ag=98,85-98,61\%$, $Au=0,24-0,18\%$, $Cu=0,27-0,32\%$.

Η εικόνα 2 δείχνει τμήμα από το δένδροειδές επάνθημα Ag, όπως φαίνεται στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο.

Αυτοφύης αρσενικό

Είναι ένα από τα λιγότερο σπάνια αυτοφύη μέταλλα και παρουσιάζεται κυρίως στις αντιμονιούχες μεταλλοφορίες. Παρόλο που συχνά απαντάται στην ίδια ακριβώς παραγένεση με το αυτοφύες αντιμόνιο, εύκολα ξεχωρίζει απ' αυτό, χάρις στις πολύ χαρακτηριστικές του οπτικές ιδιότητες. Είναι λευκό και ανισότροπο όπως το αυτοφύες αντιμόνιο, αλλά, απ' ενός τα χρώματα πόλωσης είναι πολύ πιο έντονα (σε τόνους κίτρινου, χρυσού, καστανού, γκριζού), απ' ετέρου σχηματίζει σχεδόν πάντα πολύ χαρακτηριστικά σφαιροειδή σχήματα με ομοκεντρική ρυθμική υφή και ακτινοειδή ελάσματα (εικ. 3, 4). Συνήθως οι ομοκεντρικές αυτές υφές οφείλονται σε εγκλωβισμένες περιεκτικότητες αντιμόνιου. Το πιο χαρακτηριστικό του όμως γνώρισμα, που χρησιμοποιείται και στην διάγνωση του, είναι η εξαιρετικά ταχεία οξειδωση που παθαίνει, ακόμη και σε κλάσματα δευτερολέπτου, όταν εκτεθεί σε ισχυρό φωτισμό.

Η παρουσία του έχει αναφερθεί σε αρκετές αντιμονιούχες εμφανίσεις στον κόσμο. Στην Ελλάδα εμφανίζεται κυρίως στις αντιμονιούχες εμφανίσεις του Λαχανά (Ακτάς, Τασ-Καπού, Πιλάφ Τεπέ, Αγ.Τριάδα) και στο Καλλυντήρι Ροδόπης (Δήμου κ.αλ. 1985). Στο Καλλυντήρι εντοπίζεται και το φυσικό κράμμα Sb-As (Άλλεμονίτης) και μάλιστα σε μεγαλύτερη αναλογία από το αυτοφύες αρσενικό.

Στο αντιμονιούχο κοίτασμα του Λαχανά το αυτοφύες αρσενικό βρίσκεται, ως

επί το πλείστον, μέσα στο στείορο χαλαζιακό υλικό σε σφαιρίδια μεγέθους από 5μμ έως 60μμ, ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό βρίσκεται εγκλωβισμένο μέσα στους κρυστάλλους αντιμόνιτη σε μικροσκοπικά εγκλείσματα μεγέθους $< 5\mu\text{m}$. Η παραπάνω διαπίστωση που προέρχεται από οπτική παρατήρηση, οδήγησε τους εργαστηριακούς εμπλουτιστές της ΔΤΕΜ/ΓΓΜΕ στην βελτίωση του συμπυκνώματος του αντιμονιούχου μεταλλεύματος, με την απομάκρυνση σημαντικού μέρους αρσενικού (από 2,5-3% As, σε 1,2-1,5%). Το αυτοφύες όμως αρσενικό που βρίσκεται εγκλωβισμένο μέσα στον αντιμόνιτη, στάθηκε αδύνατον να απομακρυνθεί μηχανικά.

Η μικροανάλυση πολλών κόκκων αυτοφύους αρσενικού, έδειξε ότι μπορεί να είναι απόλυτα καθαρότερο (εγκλείσματα), αλλά και να περιέχει κατά θέσεις μεγάλες ποσότητες αντιμόνιου έως 30% (ελεύθερα σφαιρίδια).

Αυτοφύες βισμούθιο

Είναι πολύ σπάνιο, ίσως το πιο σπάνιο αυτοφύες μεταλλικό, μετά τον μόλυβδο και ψευδάργυρο. Απαντάται σε μικροσκοπικούς κρυστάλλους, κυρίως σαν εγκλείσμα μέσα σε άλλα ορυκτά του βισμούθιου. Είναι ρουβεδρικό, με λευκό-κρεμ χρώμα, που γίνεται κοκκινωπό, όταν εκτεθεί αρκετά στον αέρα. Έχει έντονη και πολύ χαρακτηριστική ανιστροπία σε πράσινα χρώματα, που κανένα άλλο αυτοφύες μέταλλο δεν παρουσιάζει. Τα χρώματα πόλωσης και οι διδυμίες του, το κάνουν μοναδικό και εύκολο στην οπτική αναγνώρισή του. Συνήθως είναι απόλυτα καθαρό με πολύ μικρές περιεκτικότητες αρσενικού. Κατά τον P. Ramboerh 1985 το αυτοφύες βισμούθιο δημιουργείται κάτω από πηγματιτικές-πνευματολυτικές-υδροθερμικές συνθήκες ή από μεταμόρφωση επαφής (είναι άγνωστο στον ιζηματογενή κύκλο).

Οι Γ.Μαρίνος-Μ.Ρετρασσεκ το 1956 αναφέρουν, για πρώτη φορά, παρουσία αυτοφύους βισμούθιου μέσα σε βισμούθινη στο μετάλλευμα της Καμάριζας (Μερκάτι, Τραχυκέρα). Πρόσφατα όμως παρατηρήθηκε αυτοφύες βισμούθιο και σε μια άλλη θέση και συγκεκριμένα στο κοίτασμα Αγ.Φιλίππου στην Κίρκη. Η μεταλλοφορία στους Αγ.Φιλίππους είναι πολυμεταλλική με την εξής μεταλλική παραγένεση: σιδηροπυρίτης, σφαλερίτης, βουρτοίτης, γαληνίτης, κερκίτης, ιορδανίτης (Βι-ούχος), τενναντίτης, κοστερίτης, χαλκοπυρίτης, μαρκασίτης, βισμούθινης, κοζαλίτης, εναρνίτης, λουζονίτης, σελιγμανίτης, αρσενοπυρίτης, στανίτης, βορνίτης, βουρνονίτης. Το αυτοφύες βισμούθιο βρίσκεται υπό μορφή σταγονοειδών απομίξεων μέσα σε ελάχιστους κρυστάλλους βισμούθινης. Η διάγνωση του στηρίχθηκε κυρίως στον μικροαναλυτικό έλεγχο, που έδειξε ποσοστό Bi 99,6% με 0,2% As. Η παρουσία του αυτοφύους βισμούθιου επιβεβαιώνει την άποψη ότι η μεταλλοφορία της περιοχής συνδέεται με μαγματική δράση (υδροθερμική).

Αυτοφύες νικέλιο

Είναι πολύ σπάνιο, και απαντάται στη φύση σε πολύ μικρές περιεκτικότητες και σε πολύ μικρούς κρυστάλλους.

Εύκολα συγχέεται με τον αυτοφύη σίδηρο με τον οποίο βρίσκεται, ως επί το πλείστον στις ίδιες παραγενέσεις. Είναι όμως ελαφρά πιο κίτρινο, με ανακλαστική ικανότητα υψηλότερη (61% έναντι 59%). Μπορεί να περιέχει λίγο Co και Fe ($< 2\%$).

Παρουσία αυτοφύους νικελίου αναφέρεται στους υπερβασίτες της Ν.Καληδονίας. Στην Ελλάδα επιστημονικά μόνο σε μια θέση, στο χρωμιτικό κοίτασμα Ξερολίβαδου, στο Βούρινο. Πιο συγκεκριμένα εντοπίστηκε στα προϊόντα επίπλευσης, σαν απομικτική φάση μέσα σε κρύσταλλο Εξλεγονδίτη (Ni_3S_2). Η διάγνωση του στηρίχθηκε αποκλειστικά στην ποιοτική μικροανάλυση. Επειδή ακριβώς βρέθηκε μόνο στα προϊόντα επίπλευσης, δεν μπορούμε να δώσουμε άλλες λεπτομέρειες, παρά μόνο την πληροφορία ότι απαντάται σε υπερβασίτες σώματα μαζί με αυτοφύη σίδηρο.

Αυτοφύης σίδηρος

Είναι πολύ σπάνιος και συνδέεται αποκλειστικά με βασαλτικά και σερπεντινικά πετρώματα. Επειδή, απαραίτητη προϋπόθεση για την δημιουργία του, είναι οι ισχυρές αναγωγικές συνθήκες, μπορεί να παρουσιασθεί και σε υψηλά βιτομηνιούχα ιζήματα.

Είναι λευκός, ισότροπος, πολύ εύκαμπος και ισχυρά μαγνητικός. Συχνά πε-

ριέχει μικρές περιεκτικότητες C και Ni, με τα οποία μπορεί να οχηματίσει και φυσικά κράμματα, όπως είναι το πολύ γνωστό αβαρουίτης (Ni_3Fe).

Αρκετοί συγγραφείς (Lorand-Pinet 1983, Ramdohr 1967) έχουν αναφέρει μικρές περιεκτικότητες μεταλλικού σιδήρου σε σερπεντινικά πετρώματα και συνδέουν την παρουσία του με το φαινόμενο της σερπεντινίωσης.

Στην Ελλάδα αυτοφυής σίδηρος βρέθηκε στο υπερβασικό σώμα και στο χρωμιτικό μετάλλευμα schlieren του ξερολίβαδου, αλλά και σε άλλες θέσεις του Βούρινου, όπως Κερασίτσα, Τσούκα. Στις θέσεις αυτές, μαζί με τον αυτοφυή σίδηρο υπάρχει και το φυσικό κράμμα αβαρουίτης, η δε σερπεντινίωση είναι πολύ λαχυρή έως ολική.

Η παρουσία του αυτοφυούς σιδήρου έχει ήδη αναφερθεί σε μια προγενέστερη μελέτη σχετικά με τα θειούχα ορυκτά στο Ξερολίβαδο (Δήμου υπό δημοσίευση) και δεν θα επεκταθούμε εδώ. Απλώς θα αναφέρουμε ότι οι μικροαναλύσεις έδωσαν πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο ($Fe=99,6\%$ και $Ni=0,2\%$). Ο αυτοφυής σίδηρος και ο αβαρουίτης ήταν τα δυο κύρια ορυκτά (εκτός από τον μαγνητίτη) που ανέβασαν την μαγνητική επιδεκτικότητα του στείρου σερπεντινικού υλικού, με αποτέλεσμα να μην γίνει ικανοποιητικά ο εμπλουτισμός του χρωμίτη, δια της μαγνητικής οδού, στον Ν. Τομέα του Ξερολίβαδου.

Η εικόνα 5 δείχνει τον εύκαμπτο αυτοφυή σίδηρο, σε δείγματα από τα προϊόντα δοκιμών εμπλουτισμού, στο Ξερολίβαδο.

Αυτοφύες τελλούριο

Είναι επίσης ένα σπάνιο αυτοφύες μέταλλο, το οποίο παρουσιάζεται αποκλειστικά σε συγκεκριμένο περιβάλλον και παραγένεση. Συνδέεται γενετικά με υποψαιστειακά πετρώματα και βρίσκεται συχνά σε υδροθερμικές φλέβες πλούσιες σε χρυσό και άργυρο. Παρουσιάζεται όμως και σαν προϊόν οξειδωσης τελλουριδίων (δευτερογενές).

Είναι τριγωνικό συστήματος, λευκό με υψηλή ανακλαστική ικανότητα. Το λευκό χρώμα και η έντονη, αλλά χωρίς χρώματα ανισοτροπία του, το διαφοροποιούν από τα άλλα ανισότροπα αυτοφυή μέταλλα.

Στην Ελλάδα αυτοφύες τελλούριο αναφέρεται το 1980 από τον Ν.Μελιδώνη στην Νήσο Τήνο (περιοχή Πανόμου), σαν εγκλείσμα μαζί με αλταίτη μέσα σε κρυστάλλους τετραεδρίτη-γαληνίτη. Πρόσφατα όμως εντοπίστηκε αυτοφύες τελλούριο σε σημαντική αλαογία στα Πεύκα Ροδόπης. Πρέπει να διευκρινισθεί ότι πρώτος ο Γάλλος κοιτάσματολόγος L. Buzhol επεσήμανε την παρουσία εγκλεισμάτων αυτοφύους τελλουρίου στην πολυμεταλλική μεταλλοφορία των Πεύκων Ροδόπης, όταν το 1961 επισκέφθηκε την περιοχή.

Μελετώντας τα δείγματα της ατομικής συλλογής του, καθώς και δείγματα μεταλλεύματος που δόθηκαν από το Παράρτημα Ξάνθης του ΙΓΜΕ, διαπιστώθηκε ότι η αναλογία του αυτοφύους τελλουρίου, ήταν, σε ορισμένα επιλεγμένα δείγματα, τόσο μεγάλη, που έφθανε ως τα όρια κάλυψης του ήμισυ της επιφάνειας μιας στιλπνής τομής. Είναι η μοναδική περίπτωση, όπου ένα αυτοφύες μέταλλο παρουσιάζεται με τόσο μεγάλη αναλογία σε μια παραγένεση (με εξαίρεση φυσικά τις παραγέσεις με αυτοφυή χαλκό). Στην συγκεκριμένη παραγένεση των Πεύκων Ροδόπης το αυτοφύες τελλούριο βρίσκεται σε διάφορες μορφές, όπως μεμονωμένοι ξενόμορφοι κόκκοι, εγκλείσματα μέσα σε ορυκτά της ομάδας τετραεδρίτη-τενναντίτη (cuiñre gris) καθώς και απομίξεις (εικ.6,7,8). Ορισμένες πάντως μορφές μας οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του αυτοφύους τελλουρίου προέρχεται από αποβολή του τελλουρίου από το πλέγμα του goldfieldite $Cu_{12}(Te, As, Sb)_4S_{13}$, ο οποίος όπως απέδειξαν οι μικροαναλύσεις, περιέχει έως 18% τελλούριο. Η αποβολή του τελλουρίου (και η κρυστάλλωση του σε μεταλλική μορφή) έχει σαν συνέπεια την μετατροπή του αρχικού goldfieldite σε κοινό cuiñre gris χωρίς τελλούριο (εικ. 7). Υπάρχουν βέβαια και όλες οι ενδιάμεσες μορφές, με περισσότερο ή λιγότερο τελλούριο. Αυτό επιβεβαιώνεται απόλυτα από την παρατήρηση ότι ο goldfieldite δεν περιέχει ποτέ απομίξεις αυτοφύους τελλουρίου, ενώ ο ευρισκόμενος σε άμεση επαφή τετραεδρίτης, είναι καλυμένος από μικροσκοπικούς κρυστάλλους αυτοφύους τελλουρίου.

Περισσότερα στοιχεία για την ενδιαφέρουσα αυτή παρουσία αυτοφύους τελλουρίου, θα προκύψουν αργότερα, μετά την ολοκλήρωση της μελέτης της μεταλλοφορίας των Πεύκων, που τώρα εκπονείται.

Αυτοφύες χαλκός

Είναι το πιο κοινό από τα αυτοφυή μέταλλα και παρουσιάζεται σε διάφορα

είδη πετρωμάτων. Μεγάλες όμως συγκεντρώσεις δεν δημιουργούνται και κατά συνέπεια από μόνο του, έχει μικρή οικονομική σημασία.

Είναι κυβικού συστήματος, ισότροπο αλλά ποτέ απόλυτα σκοτεινό (ψευδοανιστροπία). Είναι πολύ μαλακό ($H=2 \lambda - 3$) με συνέπεια να παραμορφώνεται εύκολα. Έχει χρώμα έντονο κόκκινο, με μεταβαλλόμενη απόχρωση, ανάλογα με την περιεκτικότητα του σε Au ή Ag.

Μπορεί να έχει πρωτογενή μαγματική προέλευση όπως π.χ. στα υπερβασικά και βασικά πετρώματα, υδροθερμική προέλευση σε σερπεντινίτες και σε διάφορες χαλαζιακές φλέβες, αλλά και υπεργενετική προέλευση από απόπλευση-εμπλουτισμό στο κατώτερο μέρος της ζώνης οξειδωσης των θειούχων ορυκτών του χαλκού.

Στην Ελλάδα αυτοφύες χαλκός παρατηρήθηκε σε πάρα πολλές θέσεις και σε διάφορους ξενιστές. Ενδεικτικά μόνο αναφέρουμε μερικά παραδείγματα: Σαν πρωτογενής μαγματικός υψηλών θερμοκρασιών, δημιουργεί μικροσκοπικά εγκλείσματα μέσα στους κρυστάλλους ολιβίνη-χρωμίτη του υπερβασικού σώματος Βούρινου (Ξερολίβαδο-Τσούκα). Χαμηλότερων θερμοκρασιών θα πρέπει να είναι ο αυτοφύες χαλκός που απαντάται στα διάφορα βασαλτικά και μικροδιαβασικά πετρώματα της Όρθουρας (Ανάβρα-Στύρφακα) καθώς και στο πορυρτιτικό τύπου κοιτάσμα, των Σκουριών Χαλκιδικής. Προϊόν έντονης σερπεντινίωσης θεωρείται η παρουσία του αυτοφύους χαλκού στους σερπεντινίτες της περιοχής Δίστρατου Ηπείρου, ενώ σαφώς υπεργενετικός από απόπλευση χαλκοπυρίτη είναι ο αυτοφύες χαλκός μέσα στα προϊόντα οξειδωσης που πληρούν ρήγματα, στην ίδια περιοχή (Μελιδώνης, Δήμου 1979). Από την τελευταία περίπτωση είναι και οι εικόνες 9, 10 που παρουσιάζουν διάφορα υπεργενετικά χαλκούχα προϊόντα: υπολειμματικός αυτοφύες χαλκός, κυπρίτης-χαλκοτριχίτης, δελαιοσίτης ($CuFeO_2$), γκαϊτίτης.

Αυτοφύες χρυσός (πρωτογενής)

Ο χρυσός είναι από τα πιο συνηθισμένα αυτοφυή μέταλλα, παραμένοντας όμως πάντα σε μικρές περιεκτικότητες. Το έντονο κίτρινο χρώμα του, τον κάνει να ξεχωρίζει από τα άλλα αυτοφυή μέταλλα. Αν και κυβικού συστήματος, δεν είναι ποτέ σκοτεινός στα κάθετα πρίσματα, παρουσιάζοντας μια χαρακτηριστική ψευδοανισοτροπία. Η ανακλαστική του ικανότητα είναι χαμηλότερη από εκείνη του αυτοφύους αντιμονίου, αλλά αυξάνεται με την περιεκτικότητα του σε άργυρο (δείκτης καθαρότητας).

Στην Ελλάδα, ο χρυσός γνωστός από την αρχαιότητα, έχει εντοπισθεί, κατά καιρούς, σε πάρα πολλές θέσεις και έχουν γραφεί πολλά κείμενα (Βαβελίδης-Μιχαηλίδης 1987, Grossou 1976, Ηλιόπουλος 1985, Mark 1964, Μπόσκος 1976, Σταυρόπουλος 1982).

Για τον εμπλουτισμό ενός μεταλλεύματος που περιέχει χρυσό, έχει ιδιαίτερη σημασία ο τρόπος με τον οποίο αυτός παρουσιάζεται (εγκλείσμα, ελεύθερος), το μέγεθος των κόκκων του και το είδος του ξενιστή. Η ανεύρεση, χημικά και μόνο, του στοιχείου Au, δεν αρκεί πολλές φορές για την σωστή ανάκτηση του.

Επειδή με το θέμα του πρωτογενούς χρυσού ασχολούνται, κοιτάσματολογικά, αρκετοί συνάδελφοι, στην παρούσα εργασία θα περιοριστούμε μόνο στην ορυκτολογία-ορυκτοχημεία του χρυσού σαν αυτοφύες μέταλλο, μέσα σε λίγες αλλά αντιπροσωπευτικές παραγέσεις, από γνωστές ή άγνωστες εμφανίσεις. Όπου δε είναι δυνατόν γίνονται και μερικές συζητήσεις μεταξύ του τρόπου εμφάνισης και του χημισμού του, με την μεταλλογένεση.

Νικήσιανη Παγγαίου (Θέση Ράχες). Πρόκειται για μια φλεβική θειούχο εμφάνιση (πλήρωση ανοικτού ρήγματος στα μάρμαρα), με την εξής μεταλλική παραγένεση: χαλκοπυρίτης (κύριο), σιδηροπυρίτης, μαγνητοπυρίτης, αρσενιοπυρίτης, τετραεδρίτης χρυσός και άφθονα υπεργενετικά, χαλκοσύνης, κοβελλίνης, γκαϊτίτης και άμορφο υδροξείδια του σιδήρου.

Αυτοφύες χρυσός εντοπίστηκε σε πολλά δείγματα και μάλιστα είναι η μοναδική περίπτωση που παρατηρήσαμε πρωτογενή αυτοφυή χρυσό, μακροσκοπικά ορατό (1 mm). Φιλοξενείται μέσα σε δυο ξενιστές: α) μέσα στα προϊόντα οξειδωσης του χαλκοπυρίτη (κύριως) και β) μέσα στον χαλαζία (εικ. 11, 12). Η διαπίστωση αυτή είναι σημαντική, γιατί σε περίπτωση ανάκτησης προϊόντος πλούσιου σε χρυσό, θα αποφευχθεί η μηχανική απόρριψή του, μαζί με το στείρο. Αλλά και η κοκκομετρία του, παίζει, κυρίως για την λειοτριβήση, σημαντικό ρόλο. Οι κόκκοι που βρίσκονται μέσα στον χαλαζία είναι αποστρογγυλωμένοι και μικροί (από μερικά μm έως 30 μm ενώ αυτοί

που βρίσκονται μέσα στα προϊόντα οξειδωσης του χαλκοπυρίτη είναι κυρίως γωνιώδεις και σαφώς μεγαλύτεροι (μερικές δεκάδες μm έως 1mm).

Γενικά ο χρυσός στην Νικήσιανη, χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε άργυρο που κυμαίνεται από 10 έως 16% (πίνακας 2). Χωρίς να έχει γίνει καμιά στατιστική μελέτη για επιβεβαίωση, φαίνεται ότι, τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε άργυρο τις περιέχει ο χρυσός που είναι μέσα στον χαλαζία. Αν αυτό αληθεύει, είναι απόλυτα αιτιολογημένο, από το γεγονός ότι τα τελευταία πυριτικά διαλύματα (χαμηλότερης θερμοκρασίας), είναι πλουσιότερα σε άργυρο.

Στην περίπτωση της Νικήσιανης, ο χρυσός θεωρείται μαγματικής-υδροθερμικής γένεσης. Γι' αυτόν που είναι μέσα στα προϊόντα οξειδωσης, πιστεύουμε ότι αρχικά βρισκόταν εγκλωβισμένος μέσα στα πρωτογενή θειούχα (κυρίως χαλκοπυρίτη) και απελευθερώθηκε αργότερα με υπεργενετικές διαδικασίες. Μια απόδειξη είναι οι θραυσματογενείς συνήθως κόκκοι του, σε αντίθεση με τους αποστρογγυλωμένους μέσα στον χαλαζία. Αν δεχθούμε σαν ξενιστή του χρυσού τον χαλκοπυρίτη, τότε θα πρέπει να είναι και αυτός υψηλών σχετικά θερμοκρασιών (-500°C), όπως ακριβώς και ο χαλκοπυρίτης που φέρει πλήθος χαρακτηριστικών γνωρισμάτων-δεικτών υψηλής θερμοκρασίας (stars σφαλερίτη, απομίξεις μακκίναβίτη, κουβανίτη, μαγνητοπυρίτη, χαλκοπυρίτη).

- Άγγιστο Σερρών (Κρασοχώρι). Μικρές φλέβες μέσα στα μάρμαρα με σιδηροπυρίτη, μαγνητοπυρίτη, αρσеноπυρίτη, χαλκοπυρίτη, βισμουτινίτη, χρυσό, με άφθονα υπεργενετικά όπως μελνικοβίτη (birds eye), λειμωνίτη. Ο χρυσός εντοπίστηκε μέσα σε τρεις ξενιστές, στον αρσеноπυρίτη, στον σιδηροπυρίτη και στον χαλαζία, πάντα σε πολύ μικρούς κόκκους έως 10 μm. Οι κόκκοι του χρυσού είναι, ως επί το πλείστον γωνιώδεις και δείχνουν να κατέλαβαν αργότερα διακρυσταλλικά κενά ή μικρές ρωγμές των πρωτογενών θειούχων.

- Σκουριές Χαλκιδικής. Πρόκειται για χαλκούχο, πορφυριτικού τύπου μέταλλευμα, με την εξής μεταλλική παραγένεση: μαγνητίτης-αιματίτης, σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, βορνίτης, χαλκοσίνης, χρυσός. Ο χρυσός εδώ απαντάται εγκλωβισμένος μόνο μέσα στον χαλκοπυρίτη. Οι κόκκοι του είναι κατά πλειοψηφία αποστρογγυλωμένοι (εγκλείσματα) και σχετικά μεγάλοι (έως 200 μm). Δοκιμές εμπλουτισμού του μεταλλεύματος (Grossou 1975), επιβεβαίωσαν την παραπάνω παρατήρηση και έδειξαν ότι όλος ο χρυσός ακολουθεί το συμπύκνωμα του χαλκού. Οι εικόνες 13, 14, δείχνουν διάφορους κόκκους χρυσού μέσα στον ξενιστή χαλκοπυρίτη.

- Δίλοφο Χαλκιδικής. Πρόκειται, στη θέση αυτή, για διάσπαρτη θειούχο μεταλλοφορία μέσα στον υποφθασιίτη (πορφυριτικός μικρογρανοδιορίτης). Η μεταλλική παραγένεση είναι σιδηροπυρίτης, γαληνίτης, σφαλερίτης, τετραεδρίτης, χαλκοπυρίτης, χρυσός. Ο χρυσός εντοπίστηκε μόνο μέσα στα προϊόντα οξειδωσης του τετραεδρίτη σε πολύ μικρούς κόκκους, μερικών μόνο μm.

- Κισσός Πηλίου (θέση Τύμπανο). Διάσπαρτη μικτή θειούχος μεταλλοφορία, έντονα οξειδωμένη, μέσα σε μάρμαρα-σχιστολίθους, με την εξής μεταλλική παραγένεση: σιδηροπυρίτης, γαληνίτης, χαλκοπυρίτης, χρυσός και άφθονα υδροξείδια του σιδήρου. Ο χρυσός εντοπίστηκε αποκλειστικά μέσα στον σιδηροπυρίτη σε γωνιώδεις κόκκους μεγέθους έως 100 μm (εικ. 15). Ο χρυσός του Πηλίου παρουσιάζει την υψηλότερη σε Ag περιεκτικότητα 26% (πίνακας 2).

- Λαχανάς-Φιλαδέλφεια. Ο χρυσός και στις δύο θέσεις βρίσκεται μέσα σε αντιμονιούχο μεταλλοφορία. Στο Λαχανά εντοπίστηκε μόνο στα προϊόντα επίπλευσης (απορρίματα), σε σπάνια μικροσκοπικά εγκλείσματα μέσα στον χαλαζία. Στα Φιλαδέλφεια ο χρυσός εντοπίστηκε σε μεγαλύτερους κόκκους (έως 50 μm) μέσα σε φλεβίδια μαζί με αντιμονίτη-κερκεσίτη (εικ. 16).

- Γερακαριό Κιλκίς. Ο χρυσός βρίσκεται σε αντιμονιούχο φλεβική μεταλλοφορία, υψηλών θερμοκρασιών. Η μεταλλική παραγένεση αντιμονίτης, βερθιερίτης, αρσеноπυρίτης, αυτοφυές αντιμόνιο, λολιγγίτης, μελνικοβίτης, χρυσός, αποτελεί μοναδική περίπτωση στον Ελλαδικό χώρο. Ο χρυσός εντοπίστηκε αποκλειστικά μέσα στον δευτερογενή αντιμονίτη (β) ή στα προϊόντα οξειδωσης του αντιμονίτη α-βερθιερίτη (σερζαντίτης, σιμπικονίτης) σε σκελετοειδείς, ως επί το πλείστον, κόκκους.

Η απόλυτη σχεδόν καθαρότητα του (Au=99,97%), και οι ξενόμορφοι κόκκοι του, που συχνά περιχαράκωνουν περιγράμματα παλαιών μικρών κρυστάλλων συνηγούν στο ότι έχει αποβληθεί από το πλέγμα του βερθιερίτη, όπου προφανώς αντικαθίστασε τον σίδηρο (Δήμου κ. αλ. 1987).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2

Μικροαναλύσεις κόκκων πρωτογενούς χρυσού

(κατά σειρά ελαττωμένης περιεκτικότητας σε Ag)
Electron microprobe analyses of gold grains.

Εμφάνιση	Au%	Ag%	Cu%*	Fe%*	Ξενιστής
Κισσός Πηλίου	74,53	23,26	0,36	0,26	σιδηροπυρίτης
Νικήσιανη Παγγαίου	83,10 88,30	16,60 10,91	- 0,22	- 0,15	χαλαζίας χαλκοπυρίτης
Δίλοφο Χαλκιδικής	92,31	6,06	0,66	0,15	τετραεδρίτης
Σκουριές Χαλκιδικής	95,70	3,18	0,68	0,36	χαλκοπυρίτης
Άγγιστρο Σερρών	96,08	3,10	-	0,8	αρσеноπυρίτης, σιδηροπυρίτης, χαλαζίας
Λαχανάς	96,74	3,08	0,22	-	χαλαζίας
Φιλαδέλφεια	96,66	3,05	0,18	0,17	αντιμονίτης χαλαζίας
Γερακαριό	99,97	ίχνη	-	-	αντιμονίτης

*πιθανόν τα στοιχεία Fe και Cu οφείλονται στο άμεσο περιβάλλον του χρυσού.

Από αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω και από τον πίνακα 2 των χημικών αναλύσεων του χρυσού, προκύπτουν μερικά ενδιαφέροντα στοιχεία όπως:

- Ο αυτοφυής χρυσός μπορεί να περιέχεται σε έναν ή σε περισσότερους ταυτόχρονα ξενιστές μέσα στην ίδια εμφάνιση.
- Η χημική του σύσταση, δεν είναι η ίδια σε όλες τις θέσεις και συχνά ούτε σ' όλους τους κόκκους της ίδιας παραγένεσης. Προφανώς οι διαφορές στο χημισμό του χρυσού οφείλονται στην σύσταση και θερμοκρασία των διαλυμάτων, στο χρόνο απόθεσης, στο είδος του ξενιστή και του περιβάλλοντος.
- Υψηλότερες τιμές σε χρυσό, παρουσιάζονται στον αυτοφυή χρυσό των θέσεων που ανήκουν στην γεωτεκτονική ενότητα της Σερβομακεδονικής Μάζας και συγκεκριμένα στην Ζώνη Βερτίσκου.
- Οι τρεις τελευταίες θέσεις, Λαχανάς-Φιλαδέλφεια-Γερακαριό, παρουσιάζουν και άλλα κοινά χαρακτηριστικά όπως αντιμονιούχο μεταλλοφορία και ύπαρξη υπερβασιικών πετρωμάτων ή λισβενιτών στο άμεσο περιβάλλον τους. Η υπόθεση της προέλευσης του χρυσού από την λισβενίτιση των υπερβασιικών (μετασώματωση από θερμά πυριτικά ± ανθρακικά και συχνά αντιμονιούχα διαλύματα), κερδίζει τελευταία συνεχώς έδαφος. Στην εμφάνιση του Γερακαριού, ίσως, θα πρέπει να αναζητηθούν οι ενδείξεις για την υποστήριξη αυτής της θεωρίας, δεδομένου ότι παρουσιάζει πολλά χαρακτηριστικά γνωρίσματα, όπως: υπερβασιικά πετρώματα, παρουσία χρυσού σε αντιμονιούχα φλεβική μεταλλοφορία υψηλών θερμοκρασιών, και χρυσό απόλυτα καθαρό (ο Ag απουσιάζει από τα υπερβασιικά).

Στην παρούσα εργασία μελετώνται εννέα αυτοφυή μέταλλα, που εντοπίστηκαν κατά καιρούς σε διάφορες περιοχές στην Ελλάδα: αντιμόνιο, άργυρος, αρσενικά, βισμούθιο, νικέλιο, σίδηρος, τελλούριο, χαλκός, χρυσός. Εκτός από τα δυο τελευταία που είναι πολύ γνωστά, τα υπόλοιπα, κατά πλειοψηφία, αναφέρονται για πρώτη φορά. Όπως ήδη, στον Ελλαδικό χώρο, υπάρχουν και άλλα αυτοφυή μέταλλα (όπως π.χ. το αυτοφυές μέταλλο Ρε), που όμως, επειδή είναι πολύ σπάνια, δεν έχουν ακόμη εντοπισθεί, ή δεν έχουν επαρκώς μελετηθεί.

Στο ερώτημα, ποιός είναι ο παράγοντας που κάνει ένα αυτοφυές μέταλλο να είναι πιο σπάνιο από ένα άλλο, σίγουρα απάντηση, για την ώρα, δεν υπάρχει. Υπάρχουν μεταλλικά στοιχεία πολύ κοινά, όπως π.χ. Pb- Zn, που ενώ σχηματίζουν πολλές μεταλλικές ενώσεις, στη φύση δεν κρυσταλλώνονται (ή πολύ σπάνια) στην στοιχειακή τους μορφή. Συμβαίνει όμως και το αντίθετο, όπως π.χ. το στοιχείο Au, που ενώ είναι σπάνιο στη φύση, κατά προτίμηση κρυσταλλούται στη στοιχειακή του μορφή. Η δομή του ατόμου του στοιχείου, η τάση που έχει το στοιχείο να ενώνεται ή όχι με άλλα στοιχεία και οι ειδικές συνθήκες που χρειάζονται για τον σκοπό αυτό, είναι τρεις κύριοι λόγοι.

Στις ειδικές συνθήκες κρυστάλλωσης των αυτοφυών μετάλλων, δεν συμπεριλαμβάνεται απαραίτητα η αφθονία του στοιχείου στο διάλυμα, αλλά κυρίως η λοιπή σύσταση του διαλύματος. Παράδειγμα, το αυτοφυές αντιμόνιο στο Γερακαριό σχηματίστηκε λόγω των πτωχών σε θείο διαλυμάτων και όχι λόγω της αφθονίας του στοιχείου του.

Η μελέτη λοιπόν των αυτοφυών μετάλλων, εκτός από τον καθαρά θεωρητικό-ακαδημαϊκό χαρακτήρα της, παρέχει και άλλες χρήσιμες πληροφορίες, περισσότερο ή λιγώτερο πρακτικού ενδιαφέροντος. Σε μερικές περιπτώσεις τα αυτοφυή μέταλλα σε συνδυασμό με άλλες χαρακτηριστικές φάσεις, μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την θερμοκρασία και την σύσταση των διαλυμάτων. Ακόμη ο βαθμός χημικής καθαρότητάς τους, μπορεί να δείξει την πορεία της διέλευσης των διαλυμάτων (π.χ. διέλευση από υπερβασικά--> απόπλυση ορισμένων μόνον στοιχείων: π.χ. Au χωρίς Ag).

Ο πιο πρακτικός όμως στόχος που επιτυγχάνεται με την σωστή γνώση των αυτοφυών μετάλλων, είναι ο καθορισμός της σχέσης που έχουν αυτά, με την ποιότητα του μεταλλεύματος. Αν ανήκουν στην κατηγορία των χρήσιμων μεταλλικών, όπως χρυσός, άργυρος, είναι απαραίτητο να γνωρίζει ο ασχολούμενος με τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος πού ακριβώς βρίσκονται και πώς συνδέονται με τις υπόλοιπες φάσεις (ξενιστές), ώστε τελικά να επιλέξει τον σωστότερο τρόπο για την ανάκτησή τους. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε ότι, διαφέρει ο τρόπος επεξεργασίας του μεταλλεύματος αν ο αυτοφυής χρυσός βρίσκεται εγκλωβισμένος στον χαλκοπυρίτη, στον αρσενοπυρίτη ή στον χαλαζία. Αλλά και αν ακόμη πρόκειται για βλαπτικά αυτοφυή μέταλλα, όπως π.χ. As, πάλι είναι απαραίτητος ο ακριβής εντοπισμός τους, ώστε να συντελεστεί επιτυχώς η απομάκρυνσή τους από το μέταλλευμα. Σαν παράδειγμα αναφέρουμε την βελτίωση του συμπυκνώματος αντιμονίτη από τον Λαχανά, (ΔΤΕΜ/ΓΓΜΕ), όταν διαπιστώθηκε ότι το αυτοφυές αρσενικό εντοπιζόταν κυρίως στο χαλαζία με μέγεθος κόκκων πάνω από 5μm(από 2,5-3% As έφθασε 1,2-1,5% As).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ, Μ.-ΜΙΧΑΗΛΙΔΗΣ Κ. (1987): Σύσταση χρυσού στις υδροθερμικές χαλαζιακές φλέβες Fe-Pb-Cu (Ag-Zn) της περιοχής Καλλιανού, Ν. Εύβοια. Περίληψη από 3^η επιστημονική Συνεδρία Ε.Γ.Ε.
- ΒΕΡΑΝΗ, Ν. - ΜΗΤΤΖΙΟ, Δ. (1987): Πρόδρομη έκθεση για τη μεταλλοφορία χρυσού στους σιδηρούχους σχηματισμούς Φτερούδας και Σμπουρνούδι περιοχής Μεταγγίτου Ν.Χαλκιδικής. Αθήνα. έκθεση ΓΓΜΕ.
- BRILL, H. (1983): Étude metallogénique des minéralisations à antimoine et associées du district de Brioude-Massiac (massif Central Français). An.Scien. de Clermont-Ferrand II Geol. Minéral. 35^e fascicule No 77.
- BRILL, H. (1985): Conditions de stabilité des sulfures dans les filons de haute températures du district de Brioude-Massiac (Massif Central Français) Bull. Minéral., 108, p. 161-171.
- BURNOL, L. (1961): La recherche pour Cuivre de Pevka. Αθηνοσέυτη έκθεση BRGM.
- GROSSOU, M. (1976): A process design study for a low grade porphyry copper ore from Skouries Area Chalkidiki Peninsula Northern Greece. D.T.C. M. Sc. London.
- ΔΗΜΟΥ, Ε.-ΠΑΠΑΣΤΑΥΡΟΥ, Στ.-SERMENT, R. (1985): Μελέτη εμφανίσεων και κοιτασμάτων αντιμονίου στη Β.Ελλάδα. Αθην. έκθεση ΓΓΜΕ αριθμ. βιβλίου 4561.
- ΔΗΜΟΥ, Ε.-ΠΑΠΑΣΤΑΥΡΟΥ, Στ.-SERMENT, R. (1986): Μελέτη εμφανίσεων και κοιτασμάτων αντιμονίου στη Ν.Χίο και στο Πήλιο. Μέρος δεύτερο. Αθην. έκθεση ΓΓΜΕ αριθμ. βιβλ. 4968
- ΔΗΜΟΥ, Ε.-ΠΑΠΑΣΤΑΥΡΟΥ, Στ.-SERMENT, R. (1987): Το Sb στην Ελλάδα (μέρος 3ο) Η. Σάμος, Γερακαριό, Πεύκα Ροδόπης. Αθην. έκθεση ΓΓΜΕ.
- ΔΙΜΟΥ, Ε.: The Bi-Fe-Cu-Co-As opaque assemblages (Sulfides, Native Metals, Natural alloys, Arsenides) at the Xerolivado Chromite Deposit IGCP Programme. Για δημοσίευση.
- ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ, Δ.-ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ, Σ. (1985): Πρόδρομη ιεράρχηση γνωστών εμφανίσεων πρωτογενούς χρυσού στον Ελλαδικό χώρο, και ερευνητική μεθοδολογία. Αθην. έκθεση ΓΓΜΕ αρ. Ε4864.
- ΚΟΥΚΟΥΖΑΣ, Κ. (1976): Επί της κοιτασματολογικής Ερεύνης περιοχής Αγ. Κων/νου-Πότοκα Αγκρίστρου Ξερρών. Αθην. έκθεση ΓΓΜΕ 2295.
- LORAND J.P., PINET, M. (1983): Sur la présence de fer natif et de wairuite(FeCO) dans les péridotites serpentinisées du massif ultramafique de Ronda (cordillière Betique, Espagne du Sud) C.R.Acad. Sc. Paris T.297, Serie II, p. 501-504.
- MARCOUX, E.-SERMENT, R.-ALLON, A. (1984): Les gîtes d'antimoine de Vendée (Massif armoricain, France). Historique des recherches et synthèse métallogénique). Cron. rech. min. n° 476 p. 3-30

- ΜΑΡΙΝΟΣ, Γ.-PETRASCHICK, W. (1956): Λαύριον. Γεωλογ.-Γεωφυσ. Μελέται (ΓΓΕΥ)
T. IV αριθμ. 1.
- MARK, E. (1964): Die Goldvorkommen in Griechisch-Makedonien. Zeit. Erzbergbau und Metallhüttenwesen. Bd XVII H 1 p.p. 9-18.
- ΜΕΛΙΔΩΝΗΣ, Ν. (1980): Γεωλογική δομή και κοιτασματολογία της Ηήσου Τήνου (Κυκλάδες). Ειδικές μελέτες επί της Γεωλογίας Ελλάδας, Νο 13 ΓΓΜΕ.
- ΜΕΛΙΔΩΝΗΣ, Ν.-ΔΗΜΟΥ, Ε. (1979): Η θειούχος μεταλλοφορία των μαγματικών (υπερβασιτών-δολομιτών) και μεταμορφωτών της περιοχής Διστράτου-Αρμάτων της Επαρχίας Κόνιτσας. Κοιτασματολογικές έρευνες Νο 12 ΓΓΜΕ, Αθήνα.
- ΜΠΟΣΚΟΣ, Ε. (1976): Ορυκτολογική έρευνα χαλκούχου μεταλλοφορίας μετά χρυσού ανατολικώς της Κορωνούδας (Ν.Κυκλάδες).
- PICOT, P. (1986): Nouvelles données sur la métallogenic de l'or et de l'antimoine. Action de recherche coordonnées. PIRSEM.
- RAMDOHR, P. (1967): A Widespread Mineral Association, connected with serpentinization. N.J.b. Miner. Abh 107/3 p.p. 241-165 Stuttgart.
- RAMDOHR, P. (1985): The ore minerals and their intergrowths. 2nd Edition Vol.1, Pergamon Press.
- ΣΤΑΥΡΟΠΟΔΗΣ, Ι. ΜΠΑΣΙΑΚΟΣ, Ι. (1982): Χρυσός, άργυρος και αρχαία μεταλλεία στο Αιγαίο. Δελτίο ενημέρωσης προσωπικού. Ελλην. Εκπ. Ατομ. Ενέργειας Σειρά 2, τ. 33.
- THOUVENIN J.M. (1983): Les minéralisations polymétalliques à Zn-Pb-Cu-Ag de Huaron (Pérou Central). Thèse de 1^{er} Ec.Nat. Sup. des Mines de Paris.

EIKONEΣ - FIGURES

- Εικ.1: κόκκοι αυτοφυούς αντιμονίου (Sb) στην επαφή δυο μεγάλων κρυστάλλων αντιμονίτη (Stb). Γερακιάρειο Κυκλάς. Inc. light, // nicols, X60.
- Fig.1: grains of native antimony (Sb) in the contact of two great antimonite crystals (Stb). Gerakiarío Kilkis.
- Εικ.2: αυτοφυής άργυρος (Ag) σε επαφή με πυραργυρίτη (Pyr) Λαύριου. Inc. light, // nicols, oil imm. X120.
- Fig.2: native silver (Ag) in contact with pyrrargyrite (Pyr) Laurium.
- Εικ.3: διάσπαρτοι σφαιροειδείς κόκκοι αυτοφυούς αρσενικού (As) μέσα σε χαλαζία. Λαχανάς. Inc. light, // nicols, X60.
- Fig.3: dispersed spheroidal grains of native arsenic (As) into quartz. Lachanas.
- Εικ.4: κόκκοι αυτοφυούς αρσενικού (As) με ομοκεντρική δομή. Λαχανάς. Inc. light, // nicols, X120.
- Fig.4: grains of native arsenic (As) with homocentric structure. Lachanas.
- Εικ.5: εύκαμπτος κόκκος αυτοφυούς σιδήρου (Fe) κοντά σε ιδιομορφο κόκκο χρωμίτη (Grm). Ξερολίβαδο. Inc. light, // nicols, oil imm. X300.
- Fig.5: tensile grain of native iron (Fe) near a chromite grain (Grm). Xerolivado.
- Εικ.6: αυτοφύες τελλούριο (Te) στα περιώρια συγκέντρωσης τενναντίτη (Ten). Πεύκα. Inc. light, // nicols, X60.
- Fig.6: native tellurium (Te) in the margins of tennantite concentration (Ten). Peika.
- Εικ.7: εγκλείσματα και απομίξεις αυτοφυούς τελλουρίου (Te) στον τενναντίτη (Ten). Πεύκα. Inc. light, // nicols, oil imm. X300.
- Fig.7: inclusions and exsolutions of native tellurium (Te) into tennantite (Ten).
- Εικ.8: αυτοφύες τελλούριο (Te) μέσα σε τενναντίτη (Ten). Διακρίνονται ιδιομορφου κόκκοι χαλαζία. Πεύκα. Inc. light, // nicols, X60.
- Fig.8: native tellurium (Te) into tennantite (Ten). Idiomorphic crystals of quartz are distinguished (Peika).
- Εικ.9: υπολειμματικοί κόκκοι αυτοφυούς χαλκού (Cu) με στεφάνη από κοπρίτη (Cup). Δίστρατο Ηλείου. Inc. light, // nicols, X120.
- Fig.9: residual grains of native copper (Cu) into cuprite (Cup). Distrato.
- Εικ.10: κόκκος αυτοφυούς χαλκού (Cu) περιβαλλόμενος από δολαφοσίτη (Dlf). Δίστρατο Ηλείου. Inc. light, // nicols, X120.
- Fig.10: grains of native copper (Cu), bordered by delafossite (Dlf). Distrato.
- Εικ.11: αυτοφύες χρυσός (Au) σε ξενιστή χαλαζία. Νικήσιανη Παγγαίου. Inc. light, // nicols, oil imm. X120.
- Fig.11: native gold (Au) into quartz. Nikisiani Pangaion.
- Εικ.12: αυτοφύες χρυσός (Au) μέσα στα προϊόντα οξειδωσης του χαλκοπυρίτη (Chl). Νικήσιανη Παγγαίου. Inc. light, // nicols, oil imm. X120.
- Fig.12: native gold (Au) into chalcopyrite (Chl) oxidizing products. Nikisiani Pangaion.
- Εικ.13: δυο σφαιροειδή εγκλείσματα αυτοφυούς χρυσού (Au) μέσα σε χαλκοπυρίτη (Chl). Σκουριές Χαλκιδικής. Inc. light, // nicols, oil imm. X300.
- Fig.13: two spheroidal inclusions of native gold (Au) into chalcopyrite (Chl). Skouries Chalkidiki.
- Εικ.14: εγκλείσμα αυτοφυούς χρυσού (Au) σε χαλκοπυρίτη (Chl). Διακρίνεται ιδιομορφος κρυστάλλος μαγνητίτη (Mgt). Σκουριές Χαλκιδικής. Inc. light, // nicols, oil immersion X120.
- Fig.14: native gold inclusion (Au) into chalcopyrite (Chl). Idiomorphic crystal of magnetite (Mgt) is distinguished. Skouries Chalkidiki.
- Εικ.15: αυτοφύες χρυσός (Au) μέσα σε σιδηροπυρίτη (Pyr). Κισσός Πελοπ. Inc. light, // nicols, oil imm. X120.
- Fig.15: native gold (Au) into chalcopyrite (Pyr) Kissos Pelion.
- Εικ.16: αυτοφύες χρυσός (Au), μέσα σε φλεβίδιο αντιμονίτη (Stb). Φιλαδέλφεια. Inc. light, // nicols, oil imm. X120.
- Fig.16: native gold (Au) into antimonite veinlets (Stb). Philadelphia.



