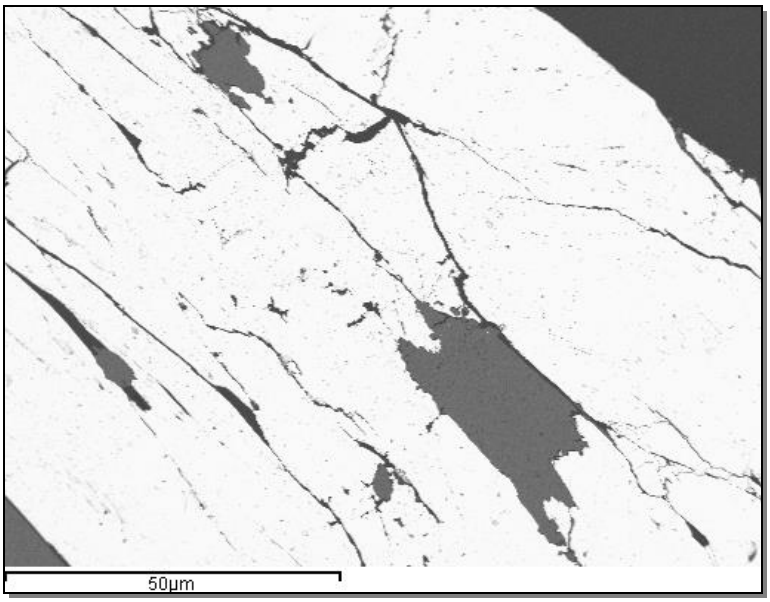
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ–ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ–ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

Ορυκτολογικά, Ορυκτοχημικά και κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του αντιμονίτη Μαύρων Πετρών Χαλκιδικής



Λιβάς Γ. Άγις

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επιβλέπων
Ν. Καντηράνης
Επίκ. Καθηγητής Α.Π.Θ.

Θεσσαλονίκη 2014

19/2/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α.1 Γενικά στοιχεία αντιμονίτη 1

Α.2 Κοιτάσματα αντιμονίτη στον ελληνικό χώρο 2

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ Β.Α. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Β.1 Γεωλογία και γένεση των κοιτασμάτων 5

Β.2 Κοιτάσματα της περιοχής 6

α. Ολυμπιάδα 7

β. Σκουριές 7

γ. Στρατώνι 7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Γ.1 Προετοιμασία στιλπνής τομής 13

Γ.2 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) 13

Γ.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) 14

Γ.4 Κρυσταλλογραφία 16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Δ.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD) 17

Δ.2 Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) 19

Δ.3 Κρυσταλλογραφία 21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 27

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 29

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Α.
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Α.1 Γενικά στοιχεία αντιμονίτη

Το ορυκτό αντιμονίτης (antimonite) ή στιβνίτης (stibnite) έχει χημικό τύπο Sb_2S_3 με σύσταση 71,5% αντιμόνιο και 28,5% θείο. Κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα με στοιχεία συμμετρίας (2/m 2/m 2/m ή mmm) και ομάδα συμμετρίας χώρου (Pbnm). Η κρυσταλλική του μορφή είναι πρισματική και συνήθως απαντάται σε συσσωματώματα βελονοειδών κρυστάλλων (Εικ. Α1).

Εικόνα Α1: Αντιμονίτης από *Stayton District, California, Η.Π.Α.*
(Tony Kampf, The Photo-Atlas of Minerals)

Έχει τέλειο σχισμό κατά (010) και η σκληρότητά του στην κλίμακα Mohs είναι 2. Η πυκνότητά του κυμαίνεται από 4,52 gr/cm^3 έως 4,62 gr/cm^3. Το χρώμα του είναι μολυβδότεφρο και έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη.

Μεταλλογενετικά εμφανίζεται σε χαμηλής θερμοκρασίας υδροθερμικά κοιτάσματα με μορφή φλεβών, σε κοιτάσματα αντικατάστασης και σε κοιτάσματα θερμών πηγών. Απαντά με ορυκτά του αντιμονίου που προκύπτουν από αποσύνθεση, καθώς και με σιδηροπυρίτη (FeS_2), κινναβαρίτη (HgS), γαληνίτη (PbS), σφαλερίτη (ZnS), κόκκινη σανδαράχη (AsS), κίτρινη σανδαράχη (As_2S_3), μαρκασίτη (FeS_2), βαρύτη ($BaSO_4$), ασβεστίτη ($CaCO_3$), χαλαζία (SiO_2) και χρυσό (Au) (Θεοδωρίκας, 2013).

Πλούσια σε αντιμόνιο και βισμούθιο σουλφίδια και θειοάλατα με συστάσεις κοντά σε αυτές του συστήματος AgS-Sb_2S_3-Bi_2S_3 είναι συνηθισμένα συστατικά φλεβικών πολυμεταλλικών υδροθερμικών κοιτασμάτων σουλφιδίων επιθερμικού-μεσοθερμικού τύπου (e.g. Bartos, 1990; Brooker and Jaireth, 1995; Bussell et al., 1990; Gibson et al., 1990; Gröpper et al., 1991; Johnson and Meinert, 1994; Lueth et al., 1990).

Ο αντιμονίτης χρησιμοποιείται, κυρίως, για την παραγωγή αντιμονίου, το οποίο σε μορφή κράματος με μόλυβδο που του προσδίδει σκληρότητα, βρίσκει εφαρμογές στους συσσωρευτές των αυτοκινήτων. Ακόμα, χρησιμοποιείται στην κατασκευή τυπογραφικών στοιχείων, στα χρώματα και σε διάφορες άλλες περιπτώσεις.

Α.2 Κοιτάσματα αντιμονίτη στον ελληνικό χώρο

Σύμφωνα με το ΙΓΜΕ (1973), στον ελληνικό χώρο είναι γνωστές δώδεκα εμφανίσεις, όλες φλεβικής μορφής και υδροθερμικής προέλευσης συνδεόμενης με την τεκτονική. Οι περισσότερες εμφανίσεις χαρακτηρίζονται ως μικρής μεταλλευτικής σημασίας, με σημαντικότερη να είναι εκείνη της περιοχής Λαχανά *Θεσσαλονίκης*. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα κοιτάσματα αντιμονίτη βρίσκονται σε περιοχές της βόρειας Ελλάδας.

Η συνηθέστερη παραγένεση των κοιτασμάτων αυτών είναι αντιμονίτης και σιδηροπυρίτης, μαζί με σύνδρομα μη μεταλλικά ορυκτά. Η παραγένεση αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως χαμηλής θερμοκρασίας παραγένεση.

Ακολούθως περιγράφονται συνοπτικά οι δώδεκα προαναφερθείσες εμφανίσεις:

1) Στον οικισμό *Χλόη Κομοτηνής*, ο οποίος βρίσκεται κοντά στα Βουλγαρικά σύνορα, έχει διαπιστωθεί μεταλλοφόρο ρήγμα μήκους 400μ. μέσα σε χλωριτικούς και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους όπου παρατηρούνται

19/2/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

διάσπαρτοι κρύσταλλοι και συσσωματώματα αντιμονίτη και σιδηροπυρίτη με ακτινωτή μορφή.

2) Σε θέση 4 χμλ. βόρεια του χωριού *Καλλυντήρι Κομοτηνής* και μέσα σε περιβάλλον μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων εμφανίζεται ρήγμα μήκους 380μ. με διάσπαρτα συσσωματώματα κρυστάλλων σιδηροπυρίτη και γαληνίτη. Σε νεότερη διάρρηξη, εγκάρσια προς την κατεύθυνση του κύριου ρήγματος, φιλοξενείτε αντιμονίτης υπό μορφή φλεβιδίων.

3) Στη θέση *«Τρία Δένδρα»,* που βρίσκεται 5χλμ. ΒΑ του χωριού *Ριζανά* της περιοχής *Λαχανά, Κιλκίς,* συναντάται το σημαντικότερο γνωστό ελληνικό κοίτασμα αντιμονίτη. Μέσα σε περιβάλλον μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων και γνευσίων συναντάται ρήγμα μήκους 600μ. με κατά θέσεις μεταλλοφορία αντιμονίτη υπό μορφή ακανόνιστων φακοειδών σωμάτων. Στα φακοειδή αυτά σώματα ο κεντρικός πυρήνας είναι πλουσιότερος σε μετάλλευμα, περιβαλλόμενος από φτωχότερο μεταλλοφόρο πέτρωμα με διάσπαρτους κρυστάλλους αντιμονίτη και σιδηροπυρίτη, δημιουργώντας ένα είδος «νέφους» εντός του χαλαζία.

4) Στη θέση *«Πιλάφ – Τεπέ»,* που βρίσκεται 4χλμ. ΒΑ του χωριού *Ριζανά*, και μέσα σε ίδιο περιβάλλον μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων, συναντάται ρήγμα εντός του οποίου παρατηρείται ασυνεχής μεταλλοφορία με μορφή φλεβιδίων ή διάσπαρτων κρυστάλλων κυρίως αντιμονίτη και βολφραμίτη. Η συγκεκριμένη θέση ερευνήθηκε από τους Γερμανούς κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου και σύμφωνα με πληροφορίες εξήχθησαν 50 τόνοι μεταλλεύματος προς εμπλουτισμό.

5) Σε απόσταση 2χλμ. ΒΔ του χωριού *Ριζανά*, με τις ίδιες προαναφερθείσες συνθήκες, εμφανίζεται ρήγμα μήκους 40μ. με μεταλλοφορία αντιμονίτη και σιδηροπυρίτη σε μορφή φλεβιδίων, πάχους μερικών εκατοστών.

6) Σε απόσταση 1χλμ. ανατολικά του χωριού *Ισώματος Κιλκίς* εμφανίζεται ρήγμα μήκους 150μ., εντός μαρμαρυγιακών σχιστόλιθων, στο οποίο διακρίνονται λεπτά φλεβίδια αντιμονίτη με χαλαζία, πάχους μερικών εκατοστών.

7) Σε θέση που απέχει 3χλμ. ΒΑ του χωριού *Ελληνικό Κιλκίς* εμφανίζεται ρήγμα με μικρή παρουσία αντιμονίτη με χαλαζία, υδροθερμικής προέλευσης και φλεβικής μορφής, πάχους μερικών εκατοστών.

8) Σε δύο θέσεις ΒΑ και ΝΑ του χωριού *Φιλαδέλφειου Θεσσαλονίκης* συναντώνται ρήγματα με μεταλλοφορία αντιμονίτη, τα οποία διασχίζουν μεταμορφωμένα πετρώματα.

9) Μικρή εμφάνιση αντιμονίτη αναφέρεται στην περιοχή *Αγιάς – Πολυδενδρίου Μαγνησίας.*

10) Στη θέση *«Μετόχι Παναγιάς»* 2χλμ. ΝΔ του χωριού *Δράκεια Μαγνησίας.*

11) Εμφάνιση αντιμονίτη αναφέρεται ΝΑ της *Χώρας της Μυτιλήνης*.

12) Σε θέσεις της περιοχής του χωριού *Κέραμος Χίου* υπάρχουν εμφανίσεις αντιμονίτη που αποτέλεσαν αντικείμενο εκμετάλλευσης μέχρι το 1952.

Στη συγκεκριμένη εργασία διερευνάτε η εμφάνιση αντιμονίτη στην περιοχή Μαύρες Πέτρες του Ν. Χαλκιδικής, ορυκτολογικά, ορυκτοχημικά και κρυσταλλογραφικά προκειμένου να αναγνωρισθούν όλα τα χαρακτηριστικά της εμφάνισης. Είναι η πρώτη φορά που αναφέρεται εμφάνιση αντιμονίτη στην ευρύτερη περιοχή και είναι σημαντικό να χαρακτηριστεί πλήρως το ορυκτό, καθώς και να συγκριθεί με τις υπόλοιπες εμφανίσεις του Ελληνικού χώρου, όπου βέβαια υπάρχουν διαθέσιμα βιβλιογραφικά στοιχεία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Β.
ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΤΗΣ ΒΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Β.1 Γεωλογία και γένεση κοιτασμάτων

Η περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής ανήκει στη Σερβομακεδονική Μάζα η οποία γεωλογικά δομείται κύρια από κρυσταλλοσχιστώδη Παλαιοζωικά πετρώματα και νεότερες πυριγενείς διεισδύσεις του Τριτογενούς. Η Σερβομακεδονική κρυσταλλοσχιστώδης μάζα στην περιοχή μελέτης υποδιαιρείται στον σχηματισμό Κερδυλίων στα ανατολικά και στον υπερκείμενο σχηματισμό Βερτίσκου στα δυτικά. Η επαφή μεταξύ των δύο παραπάνω σχηματισμών, αν και δύσκολα εντοπίζεται, εντούτοις κατά θέσεις διαπιστώνεται, ότι πρόκειται για μια μείζονα ρηγματογενή ζώνη (ρήγμα/επώθηση Στρατωνίου-Βαρβάρας).

Ο σχηματισμός Κερδυλίων συνίσταται από βιοτιτικό γνεύσιο με ενστρώσεις κεροστιλβικού γνεύσιου, αμφιβολιτών και μαρμάρου. Ο υπερκείμενος σχηματισμός του Βερτίσκου αποτελείται κυρίως από διμαρμαρυγιακό γνεύσιο με παρεμβολές διμαρμαρυγιακών σχιστόλιθων και βιοτιτικών γνεύσιων. Στο σχηματισμό του Βερτίσκου συχνά συναντάται η ακολουθία των μεταβασικών (γάββροι, διαβάσες) και μεταϋπερβασικών (δουνίτες, χαρτζβουργίτες, πυρόξενοι) πετρωμάτων. Τα ανθρακικά πετρώματα Μεσοζωικής ηλικίας, που απαντώνται στο σχηματισμό του Βερτίσκου θεωρείται, ότι ανήκουν στην Περιροδοπική Ζώνη και έχουν τεκτονικά τοποθετηθεί στην περιοχή μέσω της αλπικής ορογένεσης. Τέτοιες ζώνες είναι η τεκτονική επαφή μεταξύ των Κερδυλίων και Βερτίσκου, που ελέγχει τη μεταλλοφορία Μαντέμ Λάκκου και Μαύρων Πετρών και τα μικρής γωνίας ρήγματα, που ελέγχουν τους ορίζοντες μαρμάρων και τη μεταλλοφορία του κοιτάσματος της Ολυμπιάδας.

Γενικά, τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Σερβομακεδονικής Μάζας λόγω των Αλπικών πτυχώσεων και της Νεοτεκτονικής δραστηριότητας είναι έντονα κατακερματισμένα από συστήματα επωθήσεων, ρηγμάτων και κατακλάσεων.

Κοινό χαρακτηριστικό των σχιστοποιημένων και γνευσιακών πετρωμάτων είναι οι μεταγενέστερης ηλικίας ακανόνιστοι φακοί και οι φλεβικού τύπου διεισδύσεις πηγματιτών και απλιτών, που είναι νεότεροί τους και φιλοξενούν τους μεταλλοφόρους ορίζοντες.

19/2/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Οι νεότερες αποθέσεις στην περιοχή μελέτης είναι Πλειστοκαινικής-Ολοκαινικής ηλικίας και εντοπίζονται κύρια στις πεδινές περιοχές Ολυμπιάδας, Στρατωνίου και Κοκκινόλακκα.

Το όριο μεταξύ των δύο παραπάνω σχηματισμών Βερτίσκου-Κερδυλίων τοποθετείται κατά μήκος μίας τεκτονικής διαταραχής, του ανάστροφου ρήγματος/επώθησης Στρατωνίου–Πιάβιτσας–Βαρβάρας. Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι οι παραπάνω σειρές Κερδυλίων–Βερτίσκου έχουν υποστεί πλαστική παραμόρφωση (με κλειστές και ισοκλινείς κατακεκλιμένες πτυχές) και καθολικό μεταμορφισμό ο οποίος φθάνει την αμφιβολιτική φάση από το Ιουρασικό έως το Άνω Κρητιδικό. Κατά το στάδιο αυτό πιθανώς τα ιζηματογενή λέπη της Περιροδοπικής ζώνης να επωθήθηκαν επί της σειράς του Βερτίσκου, ενώ συγχρόνως να διείσδυσε ο συντεκτονικός γρανίτης της Αρναίας στα δυτικά και νότια της περιοχής μελέτης.

Τα μεταμορφικά πετρώματα της Σερβομακεδονικής μάζας από το Άνω Κρητιδικό έως το Τριτογενές υπόκεινται σε συνεχείς διαφορικές ανοδικές κινήσεις που είχαν σαν αποτέλεσμα την κορύφωση των ανατηκτικών φαινομένων, αλλά και τον ασβεσταλκαλικό μαγματισμό.

Στην ευρύτερη περιοχή, ο μαγματισμός αυτός εκφράζεται όχι μόνο από τους γρανοδιορίτες του Ηωκαίνου–Ολιγικαίνου (Ιερισσού–Στρατωνίου) αλλά και από τους ασβεσταλκαλικούς πορφυρίτες του Μειοκαίνου (Σκουριές–Αλατίνα–Φυσώκα). Η μαγματική αυτή δραστηριότητα, εκτός των φαινομένων μεταμορφισμού επαφής και ανάδρομης πρασινοσχιστολιθικής φάσης, οδήγησε και στις υδροθερμικές μεταλλοφόρες συγκεντρώσεις της περιοχής (Frei, 1995).

Β.2 Κοιτάσματα της περιοχής

Σύμφωνα με τη Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων των Μεταλλευτικών-Μεταλλουργικών Εγκαταστάσεων της εταιρείας «Ελληνικός Χρυσός» στη Χαλκιδική, το υπέδαφος της ευρύτερης περιοχής της ΒΑ Χαλκιδικής φιλοξενεί σημαντικά κοιτάσματα: τα μικτά θειούχα μεταλλεύματα στο Μαντέμ Λάκκο και τις Μαύρες Πέτρες, τα χρυσοφόρα θειούχα μεταλλεύματα Ολυμπιάδας και το κοίτασμα πορφυρικού χαλκού-χρυσού στις Σκουριές Μεγάλης Παναγιάς (Εικ. Β1).

Ακολουθεί στις παρακάτω παραγράφους μία σύντομη περιγραφή για την κοιτασματολογία στην περιοχή της Ολυμπιάδας, των Σκουριών και του Στρατωνίου.

α. Ολυμπιάδα

Το κοίτασμα στην περιοχή της Ολυμπιάδας εντοπίζεται στον κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου, ο οποίος εμφανίζεται επιφανειακά 2,5 χλμ. Β της ομώνυμης Κοινότητας. Πρόκειται για μικτή θειούχα μεταλλοφορία (χρυσοφόρα) κυρίως σε συμπαγή μορφή και με καλή (ευμεγέθη) ανάπτυξη. Το κοίτασμα είναι υδροθερμικής προέλευσης, μέσης έως χαμηλής θερμοκρασίας και συνδέεται γενετικά με τους απλίτες της περιοχής. Εκτός από το συμπαγή τύπο, η μεταλλοφορία εμφανίζεται σε διάσπαρτη μορφή (πλήρωση ανοικτών εγκοίλων) καθώς και ως breccia. Η εμφάνιση του τύπου breccia (λατύπες μεταλλεύματος θειούχων ορυκτών και εξαλλοιωμένου απλίτη ή μαρμάρου), αποδίδεται σε ρηξιγενή τεκτονική δραστηριότητα και σε φαινόμενα καρστικοποίησης.

β. Σκουριές

Η ηλικία του κοιτάσματος των Σκουριών είναι Ολιγοκαινική-Μειοκαινική. Φιλοξενείται σε ένα σχεδόν κάθετο πορφυρικό βαθύλιθο, που έχει μορφή αυλού (σωλήνα) και έχει διεισδύσει μέσα σε αμφιβολιτικούς και βιοτιτικούς σχιστολίθους. Ο μεταλλοφόρος πορφύρης, γνωστός και ως κεντρική ζώνη μεταλλοφορίας, εμφανίζεται στην επιφάνεια με διάμετρο περίπου 200m. Η κεντρική ζώνη περιλαμβάνει δύο περιοχές με υψηλή περιεκτικότητα, μία κοντά στην επιφάνεια και μία δεύτερη στα 350m κάτω από την επιφάνεια. Η ίδια η κεντρική ζώνη μεταπίπτει πλευρικά σε μεταλλοφορία μικρότερης περιεκτικότητας, που δεν βρίσκεται στα πυριγενή, αλλά στα μεταμορφωμένα πετρώματα. Η μεταλλοφορία αυτή πιθανώς να συνδέεται με μια πιθανόν δεύτερη διείσδυση πορφύρη, που σύμφωνα με τα αποτελέσματα πρόσφατης χαρτογράφησης και γεωφυσικής έρευνας, μπορεί να βρίσκεται 750m Ν από το μεταλλοφόρο κοίτασμα των Σκουριών. Οι περιεκτικότητες του χρυσού συνδέονται άμεσα με τη μεταλλοφορία του χαλκού με υψηλό συντελεστή συσχέτισης, που εξαρτάται από τη λιθολογία.

γ. Στρατώνι

Κατά το Ολιγόκαινο μέσα στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο διείσδυσαν όξινα μάγματα, πλούσια σε μεταλλικά συστατικά, σχηματίζοντας το γρανοδιορίτη του Στρατωνίου και τους γύρω από αυτόν πηγματίτες και απλίτες, καθώς και πολλά μικρά υποηφαιστειακά πορφυριτικά πετρώματα. Τα υδροθερμικά διαλύματα, που απέμειναν μετά την κρυστάλλωση του πλουτωνίτη, απέθεσαν το μεταλλικό τους περιεχόμενο σχηματίζοντας κοιτάσματα μεικτών θειούχων ανάμεσα στα μάρμαρα και τους γνευσίους.

Γενετικά τα κοιτάσματα αυτά χαρακτηρίζονται ως υδροθερμικά κοιτάσματα αντικατάστασης μολύβδου–ψευδαργύρου, ενώ υπάρχουν και άλλοι τύποι μεταλλοφορίας όπως πορφυριτικού χαλκού, τύπου Skarn και οξειδίων μαγγανίου.

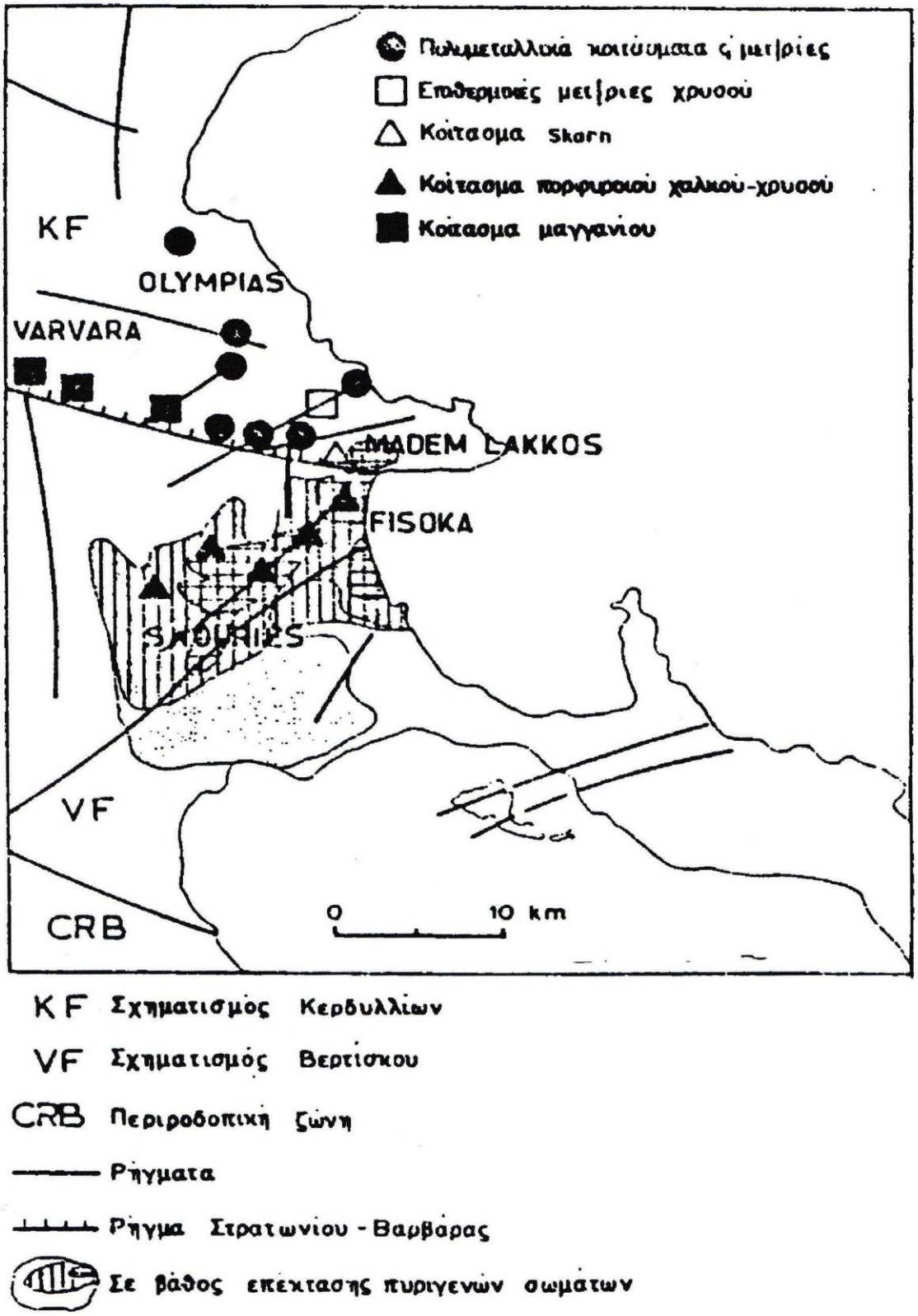
Η μεταλλοφορία στην περιοχή Μάντεμ Λάκκου-Μαύρων Πετρών εντοπίζεται κατά μήκος αντικλίνου με άξονα Β-ΝΑ και ακολουθεί γενικά το ρήγμα-επώθηση Στρατωνίου-Βαρβάρας, που έχει παράταξη ΒΔ-ΝΑ και κλίση 30-55° Ν. Ανήκει στην κατηγορία των υδροθερμικών κοιτασμάτων αντικατάστασης, μέσης έως χαμηλής θερμοκρασίας (μεσο-υποθερμικού τύπου). Γενικά τα μεταλλοφόρα σώματα είναι στρωματοειδή και απαντώνται στον κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου κοντά στην επαφή του με υπερκείμενο βιοτιτικό γνεύσιο.

Ο κατώτερος ορίζοντας μαρμάρων δεν είναι ενιαίος, αλλά συνίσταται από διαδοχή φακών μαρμάρου με έντονα μεταβαλλόμενο πάχος που φθάνει έως τα 300m, εντός βιοτιτικού γνευσίου. Η μεταλλοφορία του Μάντεμ Λάκκου εντοπίζεται στον στρωματογραφικά κατώτερο φακό του εν λόγω ορίζοντα μαρμάρου, ενώ στον αμέσως ανώτερό του εκείνη των Μαύρων Πετρών. Το μάρμαρο αυτό είναι γαλαζωπό ή λευκό, χονδρόκοκκο, παχυστρωματώδες, τοπικά δολομιτιωμένο.

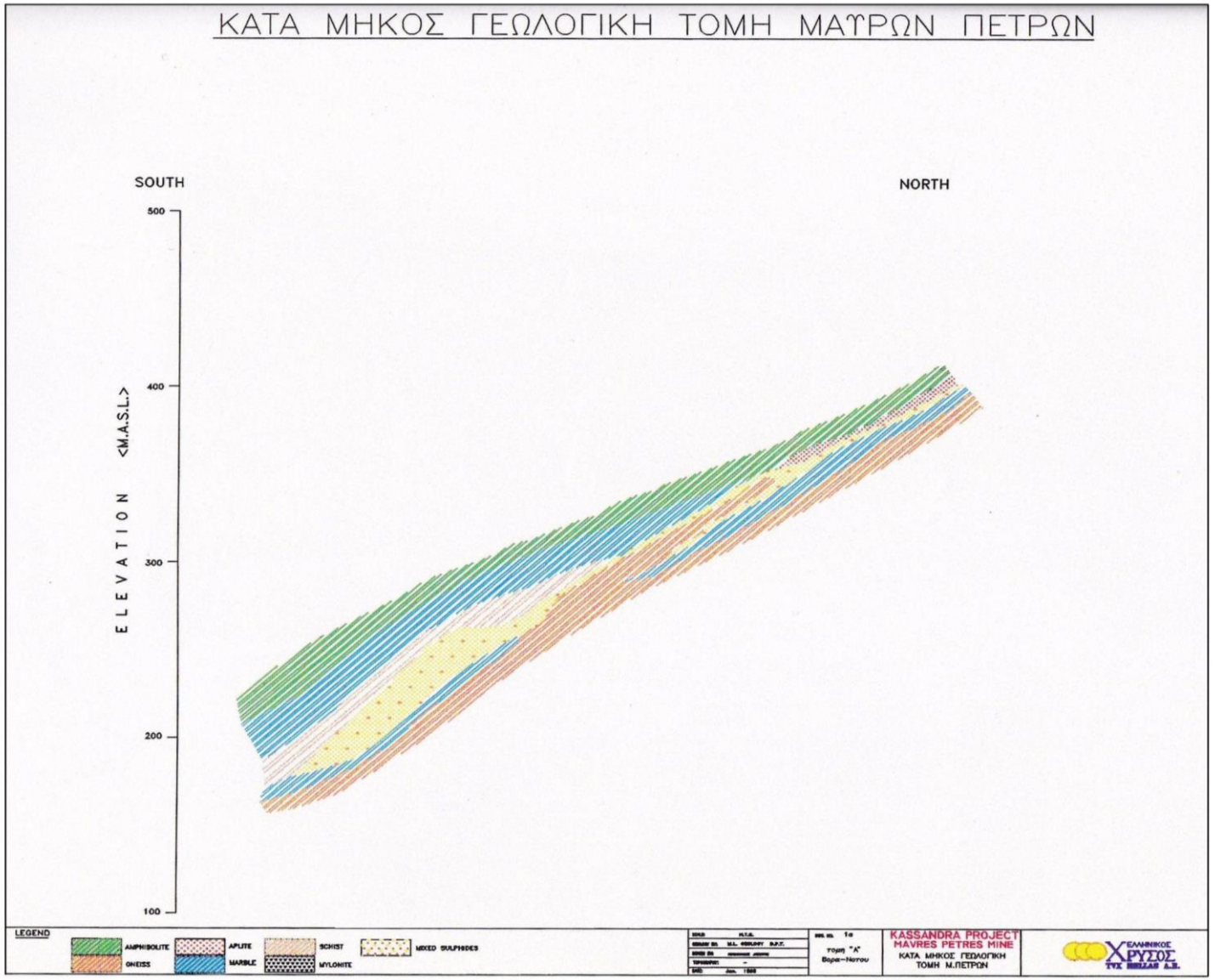
Το μεταλλοφόρο σώμα των Μαύρων Πετρών είναι ουσιαστικά ένα ενιαίο στρωματοειδές σώμα που φιλοξενείται εντός του στρωματογραφικά ανώτερου από τους δύο ορίζοντες μαρμάρου, κοντά στην επαφή του μαρμάρου με τον υπερκείμενο τεκτονικό αμφιβολίτη, ο οποίος στην επαφή του με την μεταλλοφορία παρουσιάζεται έντονα εξαλλοιωμένος σε καολίνη. Η θειούχος μεταλλοφορία συνδέεται γενετικά με τους απλίτες της περιοχής, που είναι έντονα σερικιτιωμένοι-καολινιτοποιημένοι λεπτόκοκκοι έως μεσόκοκκοι πηγματίτες (Σχ. Β2 και Β3). Η μεταλλοφορία των Μαύρων Πετρών συνίσταται κυρίως από σιδηροπυρίτη, γαληνίτη, και σφαλερίτη. Δευτερεύοντα ορυκτά είναι τετραεδρίτης, χαλκοπυρίτης, αρσενοπυρίτης, βουλανζερίτης κ.λ.π.

Γενικά, η μεταλλοφορία όλων των παραπάνω κοιτασμάτων αποτελείται κυρίως από Σιδηροπυρίτη (FeS_2), Γαληνίτη (PbS), και Σφαλερίτη (ZnS). Επιπλέον, υπάρχουν Αρσενοπυρίτης, Τετραεδρίτης, Βουλανζερίτης, Χαλκοπυρίτης, Αντιμονίτης, Γραφίτης, Βουρνονίτης και άλλα ορυκτά του μολύβδου, του ψευδαργύρου και του χαλκού. Τα σπουδαιότερα σύνδρομα ορυκτά είναι ο Χαλαζίας, ο Ασβεστίτης, ο Ροδοχρωσίτης και άλλα σε μικρότερη αναλογία. Τα κοιτάσματα είναι εκμεταλλεύσιμα για το Σφαλερίτη, το Γαληνίτη και το Σιδηροπυρίτη απ’ όπου εξάγεται ο Ψευδάργυρος (Zn), ο Μόλυβδος (Pb) και το

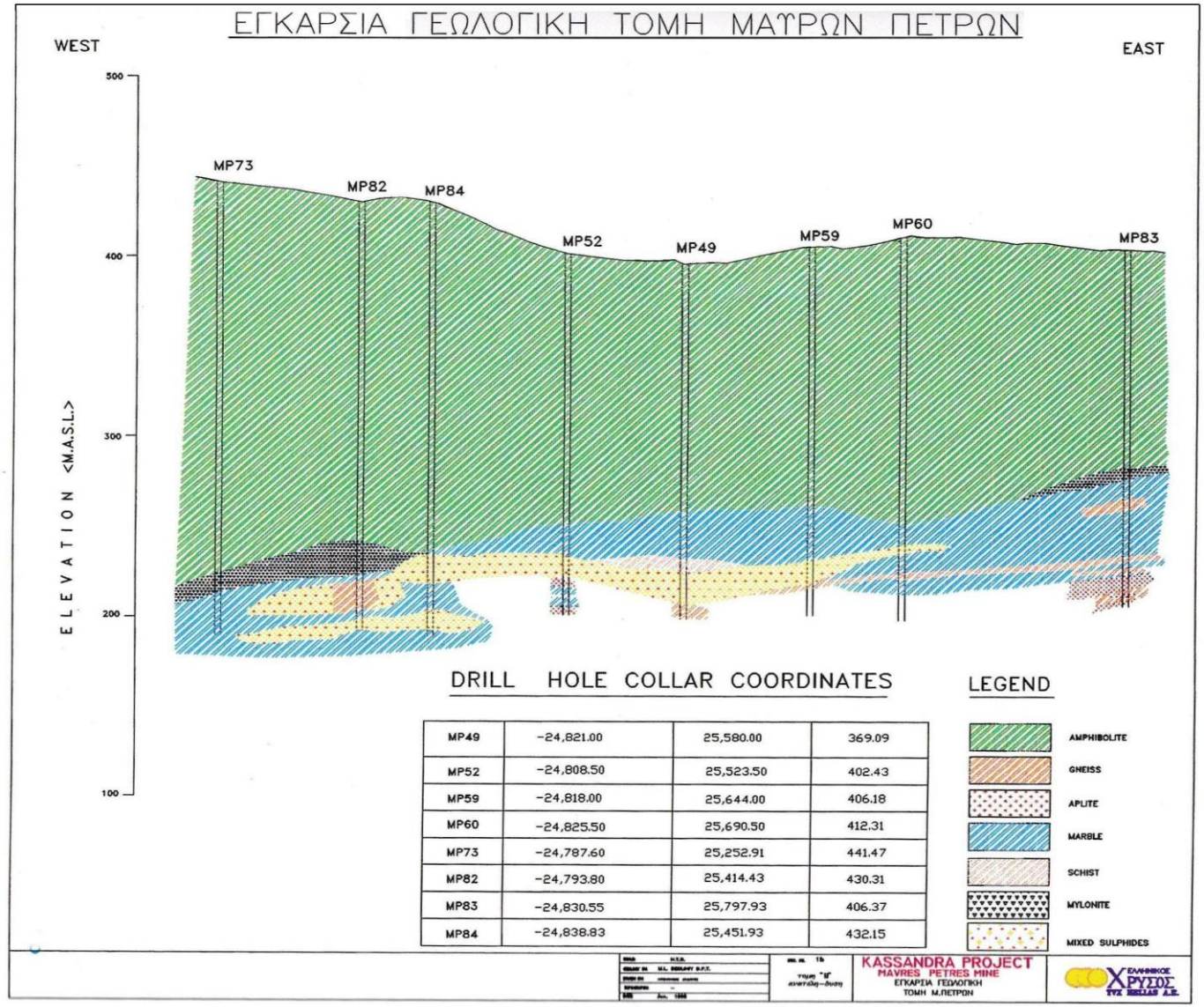
Θείο (S) αντίστοιχα, καθώς και για τη σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα Χρυσού (Au) στο Σιδηροπυρίτη και Αρσενοπυρίτη και Αργύρου (Ag) στο Γαληνίτη.



Σχήμα Β1: Απλοποιημένος χάρτης με τα κοιτάσματα της ΒΑ Χαλκιδικής (Αρβανιτίδης κ.α., 1994)



<u>Σχήμα Β2:</u> Κατά μήκος γεωλογική τομή Μαύρων Πετρών (Πούλιου 2000).



<u>Σχήμα Β3:</u> Εγκάρσια γεωλογική τομή Μαύρων Πετρών (Πούλιου 2000).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Γ.
ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Γ1. Προετοιμασία στιλπνής τομής

Από το εξεταζόμενο δείγμα μεταλλεύματος προετοιμάστηκε στιλπνή τομή προκειμένου να γίνει μελέτη και φωτογράφιση του αντιμονίτη στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και μικροανάλυση του ορυκτού στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Η στιλπνή τομή ετοιμάστηκε στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

Γ.2. Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

Από το εξεταζόμενο δείγμα μεταλλεύματος λήφθηκαν με προσεκτική διαλογή κάτω από στερεοσκοπική παρατήρηση δύο δείγματα, ένα σχεδόν καθαρού μεταλλεύματος και ένα από το στείρο υλικό προκειμένου να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση. Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης του εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με την χρήση περιθλασιμέτρου τύπου PHILIPS PW1820/00 που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuKa ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν 5-80° για τον αντιμονίτη και 3-63° για το σύνδρομο, με ταχύτητα σάρωσης 1,2°/min (Εικ. Γ1).

Για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό PC-APD (v3.6j, 1999) της PHILIPS. Πριν την ακτινογράφηση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασιμέτρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων πραγματοποιήθηκε βάσει των απαριθμήσεων (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, οι οποίες δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων που αναγνωρίστηκαν.

19/2/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

Εικόνα Γ1: Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου PHILIPS PW1820/00 του Τομέα Ο-Π-Κ.

Γ.3. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Το κύριο όργανο σχηματισμού εικόνας από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ. Γ2). Το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) αποτελείται από τα εξής μέρη: α) το ηλεκτρονικό τηλεβόλο, β) τον έλεγχο ευθυγράμμισης, γ) την αεροστεγής βαλβίδα, δ) τους συμπυκνωτές φακούς, ε) το διάφραγμα, στ) τα πηνία σάρωσης, ζ) τον αντικειμενικό φακό, η) την τράπεζα και θ) τον θάλαμο δείγματος.

Το ηλεκτρονικό τηλεβόλο είναι η πηγή του φωτός για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Είναι ο χώρος όπου παράγονται, επιταχύνονται και εστιάζονται τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρονικής δέσμης. Η ηλεκτρονική δέσμη παράγεται από ένα νήμα βολφραμίου που έχει σχήμα V και αποτελεί την κάθοδο (αρνητικό δυναμικό). Στο νήμα εφαρμόζεται ρεύμα με αποτέλεσμα αυτό να πυρακτώνεται και να εκπέμπει τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η άνοδος (θετικό δυναμικό) έλκει τα ηλεκτρόνια ώστε αυτά να επιταχύνονται.

Καθώς η δέσμη διέρχεται από τη στήλη του μικροσκοπίου περνάει από το σύστημα των συμπυκνωτών φακών. Αυτοί οι φακοί μειώνουν την διάμετρο της δέσμης και ελέγχουν την φωτεινότητα της ηλεκτρονικής δέσμης που πέφτει πάνω στο δείγμα.

Ο αντικειμενικός φακός είναι ο βασικός φακός του μικροσκοπίου που σχηματίζει το είδωλο του δείγματος και συνδυάζεται με το διάφραγμα. Η διάμετρος του διαφράγματος καθορίζει το ποσοστό των ηλεκτρονίων που θα εισέλθουν από αυτό και θα συνεισφέρουν στο σχηματισμό της εικόνας του δείγματος.

Εικόνα Γ2: Σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).

Τα πηνία σάρωσης δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο που αναγκάζει τη δέσμη να κινείται μπρος πίσω σαρώνοντας έτσι την επιφάνεια του δείγματος.

Προκειμένου οι παρατηρούμενες επιφάνειες να είναι αγώγιμες, γίνεται εξάχνωση ενός λεπτού αγώγιμου υμενίου ώστε να αποφευχθούν προβλήματα από την τοπική φόρτιση του δείγματος. Η διακριτική ικανότητα της επιφάνειας στο σαρωτικό μικροσκόπιο δεν είναι πολύ μεγάλη επειδή το ίχνος της δέσμης πάνω σε αυτήν μεγαλώνει από πολλαπλή σκέδαση. Καλύπτει την περιοχή μεταξύ του οπτικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού διερχόμενης δέσμης και είναι της τάξης μεγέθους του 0,1 μm. Το τελικό είδωλο είναι ιδιαίτερα φωτεινό και πλούσιο σε αντίθεση (contrast).

Οι ακτίνες-Χ που εκπέμπονται από το δείγμα δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Επομένως, μπορεί να γίνει στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος που ονομάζεται *μικροανάλυση*. Σε περίπτωση χρήσης διαγράμματος έντασης-ενέργειας γίνεται ανάλυση ενεργειακής διασποράς σε αντίστοιχο φασματόμετρο (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). Η διαδικασία

χρήσης μικροαναλυτή περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) την προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση, β) την προετοιμασία οργάνου, και γ) την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Η στιλπνή τομή του εξεταζόμενου μεταλλεύματος μελετήθηκε με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου Jeol JSM - 840 του εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. (Εικ. Γ2), προκειμένου να εξαχθούν τόσο μορφολογικά συμπεράσματα σχετικά με τον εξεταζόμενο αντιμονίτη, όσο και να διερευνηθεί η ορυκτοχημεία του εξεταζόμενου μεταλλικού ορυκτού. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης < 3 nA και διαμέτρου 1 μm.

Γ4. Κρυσταλλογραφία

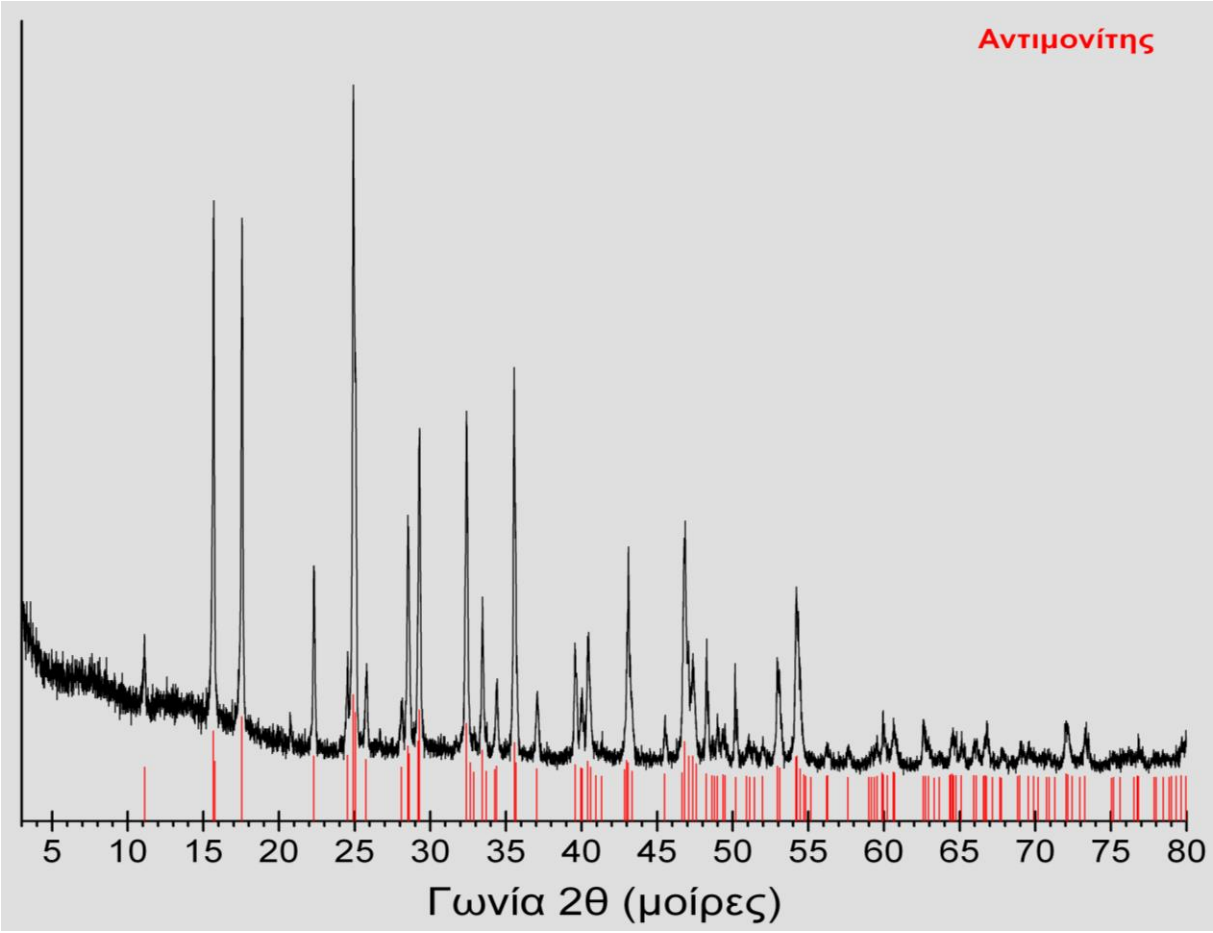
Από τα δεδομένα της ορυκτολογικής ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ έγινε μελέτη της κυψελίδας του εξεταζόμενου αντιμονίτη προκειμένου να διερευνηθούν οι διατάσεις των αξόνων συμμετρίας, καθώς και ο όγκος της κυψελίδας. Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα της μικροανάλυσης, θα γίνει σύγκριση της κυψελίδας με τη θεωρητική κυψελίδα του αντιμονίτη και θα γίνει μια προσπάθεια να διερευνηθεί ο ρόλος της ορυκτοχημείας και κυρίως των ιχνοστοιχείων, στη διαμόρφωσή της.

Για τις κρυσταλλογραφικές μελέτες χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα CHEKCELL το οποίο είναι μια τροποποιημένη έκδοση της εφαρμογής CELREF που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των δεδομένων που εξάγονται από το πρόγραμμα CRYSFIRE. Έχει αναπτυχθεί στα εργαστήρια Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique του École Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG) από τους Jean Laugier και Bernard Bochu.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Δ.
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Δ.1 Περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ (XRD)

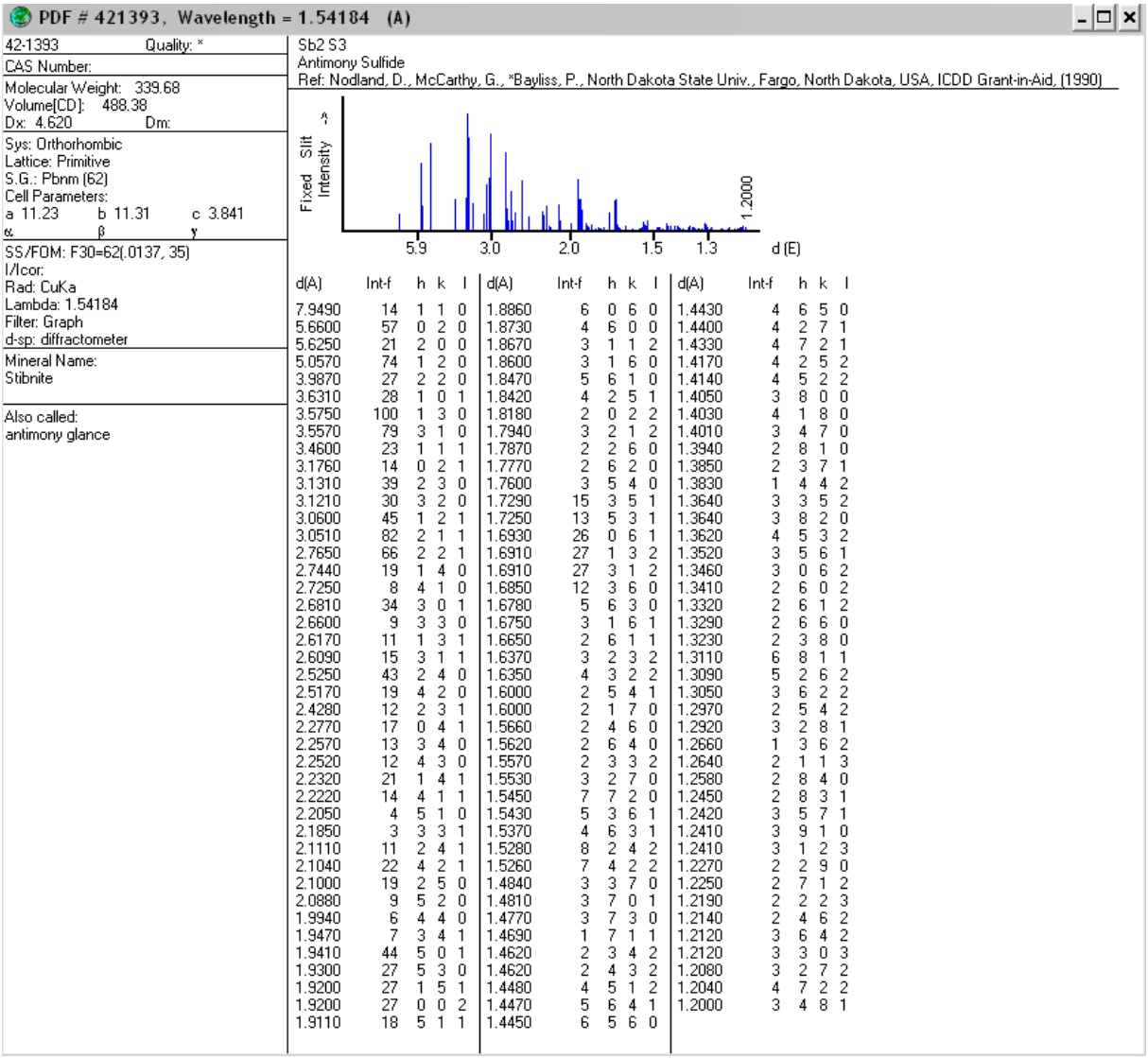
Στην εικόνα Δ1 παρουσιάζεται το περιθλασιόγραμμα του εξεταζόμενου δείγματος αντιμονίτη. Από την αξιολόγηση των δεδομένων του περιθλασιογράμματος διαπιστώνεται ότι το δείγμα αποτελείται από 100% αντιμονίτη. Η πρότυπη καρτέλα του αρχείου του διεθνούς κέντρου περιθλασιετρίας ακτίνων-Χ (ICDD) που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση του αντιμονίτη ήταν η 42-1393 (Εικ. Δ2).



Εικόνα Δ1: Περιθλασιόγραμμα δείγματος καθαρού αντιμονίτη.

Τα αποτελέσματα της εξέτασης του δείγματος του στείρου υλικού δίνονται στον πίνακα Δ1, ενώ το περιθλασιόγραμμα του δείγματος παρουσιάζεται στην εικόνα Δ3. Στο στείρο υλικό ο δολομίτης αποτελεί την κύρια φάση με ποσοστό

85% κ.β., ενώ σε μικρότερα ποσοστά αναγνωρίστηκαν ασβεστίτης (7% κ.β.), χαλαζίας (2% κ.β.) και πλαγιόκλαστο (1% κ.β.). Επιπλέον, αναγνωρίστηκε αντιμονίτης σε ποσοστό 5% κ.β.



PDF # 421393, Wavelength = 1.54184 (A)

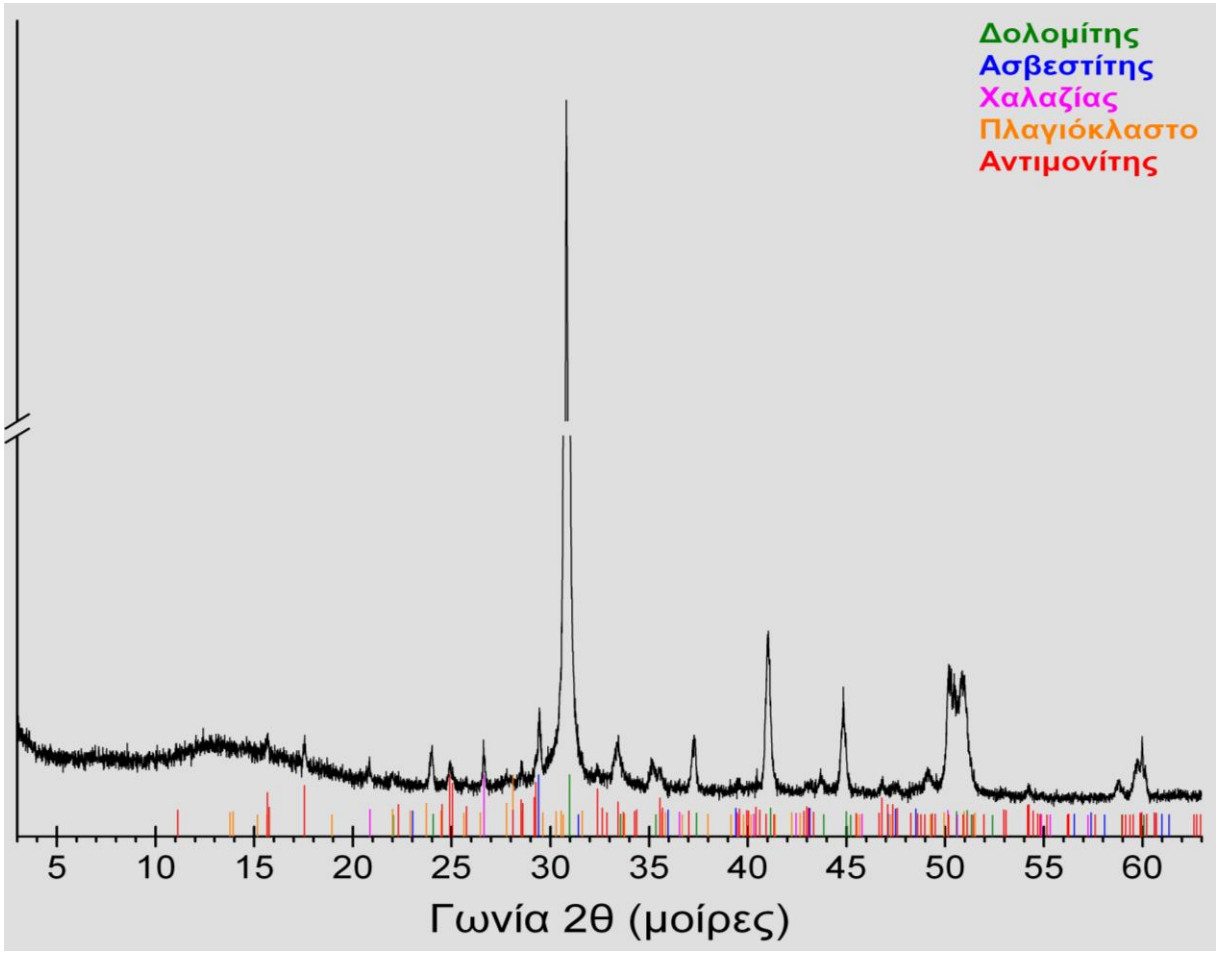
42-1393 Quality: *
CAS Number:
Molecular Weight: 339.68
Volume[CD]: 488.38
Dx: 4.620 Dm:
Sys: Orthorhombic
Lattice: Primitive
S.G.: Pbnm (62)
Cell Parameters:
a 11.23 b 11.31 c 3.841
α β γ
SS/FOM: F30=62(.0137, 35)
I/Icor:
Rad: CuKa
Lambda: 1.54184
Filter: Graph
d-sp: diffractometer
Mineral Name:
Stibnite
Also called:
antimony glance

Sb2 S3
Antimony Sulfide
Ref: Nodland, D., McCarthy, G., *Bayliss, P., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1990)

d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l	d(A)	Int-f	h	k	l
7.9490	14	1	1	0	1.8860	6	0	6	0	1.4430	4	6	5	0
5.6600	57	0	2	0	1.8730	4	6	0	0	1.4400	4	2	7	1
5.6250	21	2	0	0	1.8670	3	1	1	2	1.4330	4	7	2	1
5.0570	74	1	2	0	1.8600	3	1	6	0	1.4170	4	2	5	2
3.9870	27	2	2	0	1.8470	5	6	1	0	1.4140	4	5	2	2
3.6310	28	1	0	1	1.8420	4	2	5	1	1.4050	3	8	0	0
3.5750	100	1	3	0	1.8180	2	0	2	2	1.4030	4	1	8	0
3.5570	79	3	1	0	1.7940	3	2	1	2	1.4010	3	4	7	0
3.4600	23	1	1	1	1.7870	2	2	6	0	1.3940	2	8	1	0
3.1760	14	0	2	1	1.7770	2	6	2	0	1.3850	2	3	7	1
3.1310	39	2	3	0	1.7600	3	5	4	0	1.3830	1	4	4	2
3.1210	30	3	2	0	1.7290	15	3	5	1	1.3640	3	3	5	2
3.0600	45	1	2	1	1.7250	13	5	3	1	1.3640	3	8	2	0
3.0510	82	2	1	1	1.6930	26	0	6	1	1.3620	4	5	3	2
2.7650	66	2	2	1	1.6910	27	1	3	2	1.3520	3	5	6	1
2.7440	19	1	4	0	1.6910	27	3	1	2	1.3460	3	0	6	2
2.7250	8	4	1	0	1.6850	12	3	6	0	1.3410	2	6	0	2
2.6810	34	3	0	1	1.6780	5	6	3	0	1.3320	2	6	1	2
2.6600	9	3	3	0	1.6750	3	1	6	1	1.3290	2	6	6	0
2.6170	11	1	3	1	1.6650	2	6	1	1	1.3230	2	3	8	0
2.6090	15	3	1	1	1.6370	3	2	3	2	1.3110	6	8	1	1
2.5250	43	2	4	0	1.6350	4	3	2	2	1.3090	5	2	6	2
2.5170	19	4	2	0	1.6000	2	5	4	1	1.3050	3	6	2	2
2.4280	12	2	3	1	1.6000	2	1	7	0	1.2970	2	5	4	2
2.2770	17	0	4	1	1.5660	2	4	6	0	1.2920	3	2	8	1
2.2570	13	3	4	0	1.5620	2	6	4	0	1.2660	1	3	6	2
2.2520	12	4	3	0	1.5570	2	3	3	2	1.2640	2	1	1	3
2.2320	21	1	4	1	1.5530	3	2	7	0	1.2580	2	8	4	0
2.2220	14	4	1	1	1.5450	7	7	2	0	1.2450	2	8	3	1
2.2050	4	5	1	0	1.5430	5	3	6	1	1.2420	3	5	7	1
2.1850	3	3	3	1	1.5370	4	6	3	1	1.2410	3	9	1	0
2.1110	11	2	4	1	1.5280	8	2	4	2	1.2410	3	1	2	3
2.1040	22	4	2	1	1.5260	7	4	2	2	1.2270	2	2	9	0
2.1000	19	2	5	0	1.4840	3	3	7	0	1.2250	2	7	1	2
2.0880	9	5	2	0	1.4810	3	7	0	1	1.2190	2	2	2	3
1.9940	6	4	4	0	1.4770	3	7	3	0	1.2140	2	4	6	2
1.9470	7	3	4	1	1.4690	1	7	1	1	1.2120	3	6	4	2
1.9410	44	5	0	1	1.4620	2	3	4	2	1.2120	3	3	0	3
1.9300	27	5	3	0	1.4620	2	4	3	2	1.2080	3	2	7	2
1.9200	27	1	5	1	1.4480	4	5	1	2	1.2040	4	7	2	2
1.9200	27	0	0	2	1.4470	5	6	4	1	1.2000	3	4	8	1
1.9110	18	5	1	1	1.4450	6	5	6	0					

Εικόνα Δ2: Πρότυπη καρτέλα αντιμονίτη (ICDD card 42-1393) που χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση του εξεταζόμενου δείγματος.

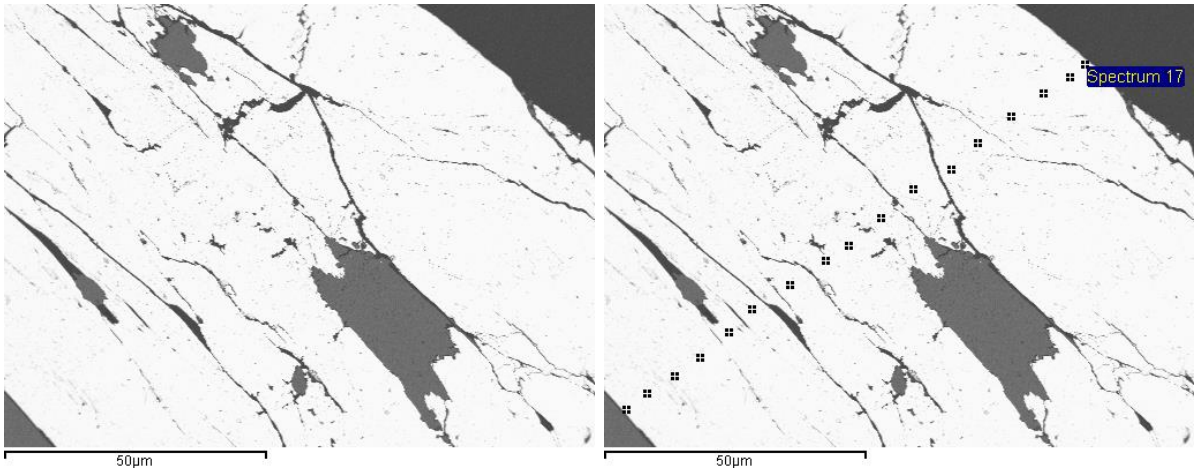
Πίνακας Δ1. Ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) του δείγματος στείρου υλικού.	
Δολομίτης	85%
Ασβεστίτης	7%
Χαλαζίας	2%
Πλαγιόκλαστο	1%
Αντιμονίτης	5%



Εικόνα Δ3: Περιθλασιόγραμμα του στείρου δείγματος.

Δ.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Στην εικόνα Δ4 δίνεται αντιπροσωπευτική μικροφωτογραφία του αντιμονίτη, καθώς και οι θέσεις που έγιναν στη συγκεκριμένη φωτογραφία οι μικροαναλύσεις.



Εικόνα Δ4: Αντιπροσωπευτική μικροφωτογραφία αντιμονίτη (αριστερά) και θέσεις που έγιναν οι μικροαναλύσεις (δεξιά).

Σε κάθε σημείο μετρήθηκαν τα ακόλουθα στοιχεία: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Au, Tl, Pb, Bi και Th. Από τα στοιχεία αυτά, το αντιμόνιο (Sb) και το θείο (S) είναι οι κύριες φάσεις, ενώ εκτός από το βισμούθιο (Bi) κανένα άλλο στοιχείο δεν έδειξε σταθερή παρουσία σε όλες τις αναλύσεις σε μετρήσιμες ποσότητες.

Η θεωρητική χημική σύσταση του αντιμονίτη είναι Sb 71,45% κ.β. και S 28,42 % κ.β. (Anthony et al., 1990). Επίσης, ο αντιμονίτης μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες σιδήρου, μολύβδου, χαλκού, αργύρου και χρυσού (Θεοδωρίκας 2013). Στο εξεταζόμενο δείγμα το αντιμόνιο (Sb) μετρήθηκε με μέση τιμή 68,88±1,85% κ.β. και διακύμανση μεταξύ 63,35 και 71,49% κ.β. Το θείο μετρήθηκε με μέση τιμή 26,73±0,98% κ.β. και διακύμανση μεταξύ 24,47 και 28,69% κ.β.

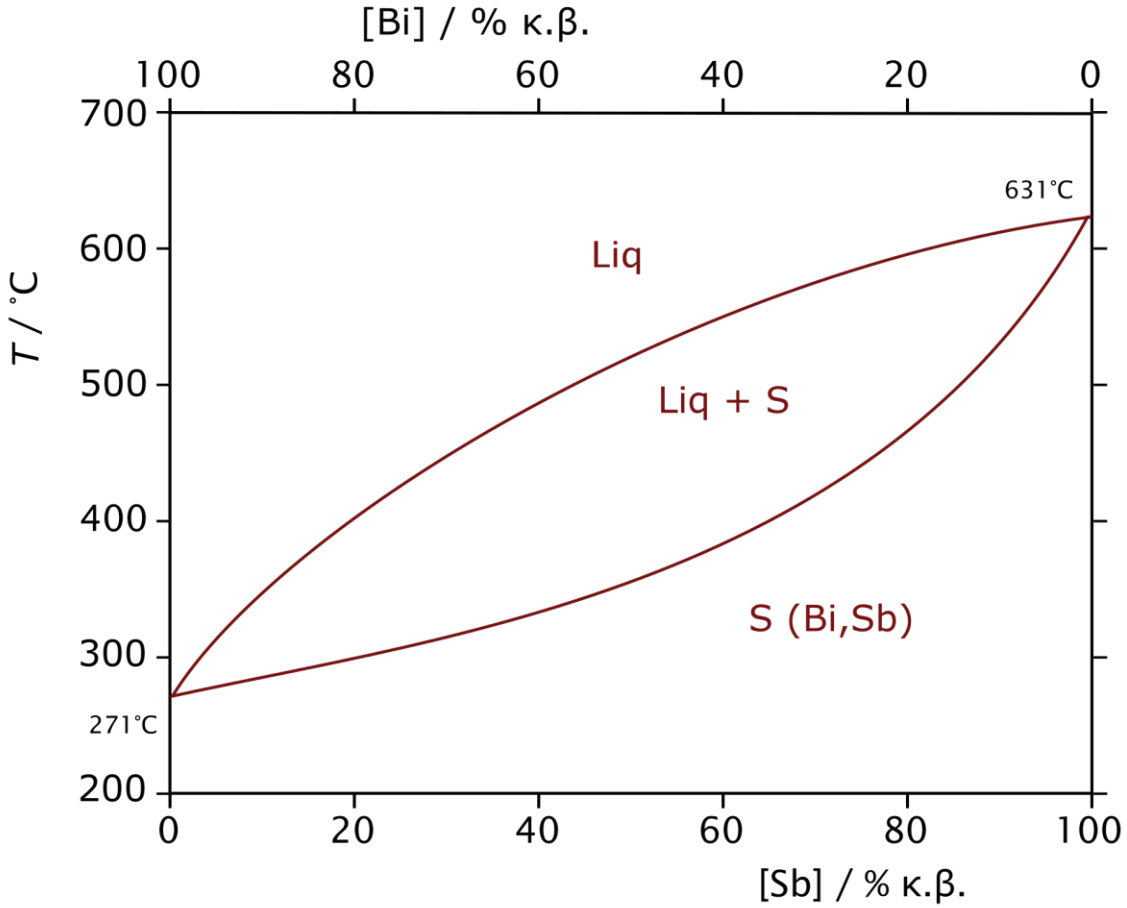
Πίνακας Δ2: Μέση χημική σύσταση (% κ.β.) του εξεταζόμενου αντιμονίτη.

	Μέση Τιμή (n=54)	Τυπική απόκλιση	Ελάχιστο	Μέγιστο
Sb	68,88	1,85	63,35	71,49
Bi	4,39	2,01	2,13	11,24
S	26,73	0,98	24,47	28,69

Ιδιαίτερα για το βισμούθιο (Bi) διαπιστώθηκε από τις μικροαναλύσεις ότι εμφανίζεται σε σημαντικά ποσοστά με μέση τιμή 4,39±2,01% κ.β. (n=54) και διακύμανση μεταξύ 2,13 και 11,24% κ.β.

Από τις μικροαναλύσεις του αντιμονίτη υπολογίστηκε ο χημικός τύπος του ορυκτού λαμβάνοντας υπόψη το ατομικό βάρος των ιόντων που συμμετέχουν (Sb = 121,76, Bi = 209,98 και S = 32,06) και έχοντας υπόψη ότι για να είναι στοιχειομετρικά σωστός ο χημικός τύπος του αντιμονίτη θεωρείται ότι το ιόν του S έχει σταθερό με πλήθος ανιόντων = 3. Έτσι, προέκυψε ότι ο πραγματικός χημικός τύπος του εξεταζόμενου αντιμονίτη που είναι $\mathbf{Sb_{1,928}Bi_{0,072}S_3}$.

Προβάλλοντας στο διμερές διάγραμμα φάσεων Bi-Sb τη μέση στοιχειακή ανάλυση του εξεταζόμενου δείγματος αντιμονίτη (Bi 5,21% - Sb 94,79%, μετά από αναγωγή της μέσης χημικής σύστασης), διαπιστώνουμε ότι η θερμοκρασία κατά την οποία το συγκεκριμένο μίγμα Sb-Bi βρίσκονταν όλο σε στερεά κατάσταση ήταν μικρότερη των 275-280 °C.



<u>Εικόνα Δ5:</u> Διμερές διάγραμμα φάσεων Bi-Sb (Baker et al., 1992)

Δ3. Κρυσταλλογραφία

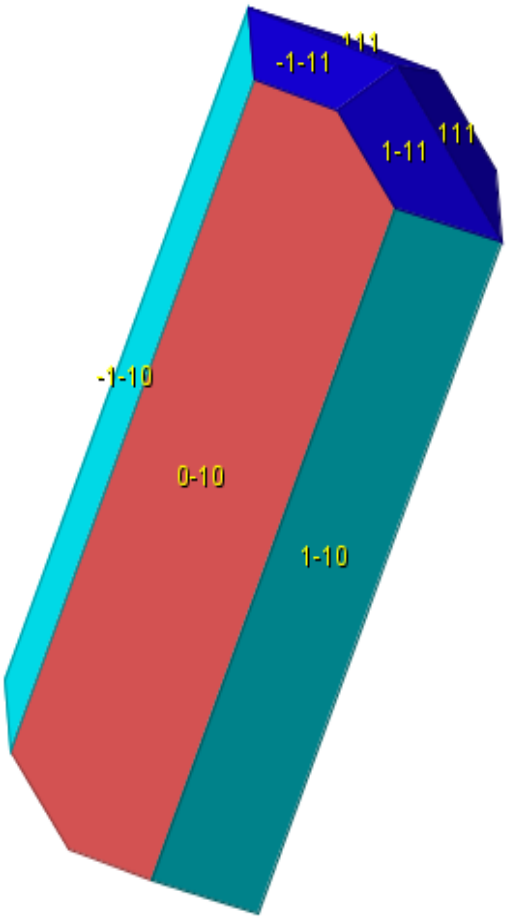
Ο αντιμονίτης κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα με στοιχεία συμμετρίας (2/m 2/m 2/m ή mmm) και με ομάδα συμμετρίας χώρου (Pbnm). Η κρυσταλλική μορφή είναι πρισματική (Εικ. Δ6), ενώ απαντά και σε συσσωματώματα βελονοειδών κρυστάλλων.

Οι διαστάσεις της κυψελίδας του αντιμονίτη είναι a_o= 11,22Å, b_o= 11,30Å και c_o= 3,84Å. Ο σχισμός του είναι τέλειος κατά (010), ενώ η σκληρότητα είναι 2 στην κλίμακα Mohs και η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ 4,52 και 4,62 g/cm^3.

Σύμφωνα με τη μελέτη της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ ο εξεταζόμενος αντιμονίτης ταυτοποιείται σύμφωνα με το διεθνές κέντρο περιθλασιετρίας ακτίνων-Χ (ICDD) με την πρότυπη καρτέλα 42-1393. Τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά που περιγράφονται για το συγκεκριμένο ορυκτό στην καρτέλα αυτή είναι:

- Κρυσταλλικό σύστημα: Ορθορομβικό

- Πλέγμα: Primitive
- Κρυσταλλική τάξη: Pbnm
- Χαρακτηριστικά μοναδιαίας κυψελίδας:
    - a-άξονας = 11,23Å
    - b-άξονας = 11,31Å
    - c-άξονας = 3,841Å
    - Όγκος κυψελίδας = 488,38Å^3
- Όπως έχει αναφερθεί, για τον προσδιορισμό της κυψελίδας έγινε επεξεργασία των δεδομένων της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ με την εφαρμογή CHECKCELL, από τη οποία προέκυψαν τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα του Πίνακα Δ3. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της μοναδιαίας κυψελίδας του εξεταζόμενου αντιμονίτη.



Εικόνα Δ6: Κρυσταλλική μορφή αντιμονίτη (© 2006 WebMineral)

Πίνακας Δ4: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της κυψελίδας του εξεταζόμενου δείγματος.					
H	K	L	2Th(obs)	2Th(Calc)	diff.
0	2	0	15,6650	15,6701	-0,0051
0	2	0	15,7050	15,6701	0,0349
2	2	0	22,3100	22,3114	-0,0014
1	0	1	24,5500	24,4930	0,0570
2	1	1	29,2500	29,2558	-0,0058
3	0	1	33,4550	33,4243	0,0307
2	4	0	35,5500	35,5477	0,0023
2	3	1	37,0650	37,0499	0,0151
1	4	1	40,4400	40,4173	0,0227
4	4	0	45,5150	45,5300	-0,0150
4	3	1	46,7600	46,7632	-0,0032
5	0	1	46,8400	46,8571	-0,0171
0	0	2	47,3600	47,3322	0,0278
0	6	0	48,2700	48,2797	-0,0097
0	6	0	48,3950	48,2797	0,1153
6	0	0	48,6600	48,6458	0,0142
2	5	1	49,4200	49,5004	-0,0804
0	2	2	50,1550	50,1650	-0,0100
2	0	2	50,2900	50,2046	0,0854
2	6	0	51,0550	51,1123	-0,0573
2	2	2	52,9600	52,9235	0,0365
1	3	2	54,2150	54,2185	-0,0035
5	4	1	57,6400	57,6459	-0,0059
6	4	0	59,1900	59,2000	-0,0100
3	3	2	59,5200	59,3829	0,1371
3	6	1	59,9350	59,9928	-0,0578
4	2	2	60,6450	60,6736	-0,0286
7	2	1	65,1300	65,1364	-0,0064
0	8	0	66,0550	66,0886	-0,0336
4	4	2	67,8100	67,7727	0,0373
5	3	2	69,0150	68,9917	0,0233
5	6	1	69,5650	69,5546	0,0104
6	6	0	70,8650	70,9613	-0,0963
7	4	1	72,0100	72,0035	0,0065
4	8	0	75,1600	75,2543	-0,0943
2	1	3	76,8550	76,8242	0,0308
7	1	2	78,0900	78,0742	0,0158
0	9	1	80,5150	80,3982	0,1168
9	0	1	80,9650	81,0230	-0,0580

Προέκυψε λοιπόν ότι ο εξεταζόμενος αντιμονίτης έχει χαρακτηριστικά μοναδιαίας κυψελίδας τα εξής:

- a-άξονας = 11,2358Å
- b-άξονας = 11,3106Å
- c-άξονας = 3,8300Å
- Όγκος κυψελίδας = 487,74Å^3

Στον πίνακα Δ5 δίνονται συγκριτικά οι θεωρητικές διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας καθαρού αντιμονίτη (Sb_2S_3), καθώς και οι διαστάσεις που υπολογίστηκαν για τον εξεταζόμενο αντιμονίτη.

Πίνακας Δ5: Θεωρητικές και πειραματικές τιμές της μοναδιαίας κυψελίδας του εξεταζόμενου αντιμονίτη.		
Διαστάσεις	Θεωρητικές τιμές	Πειραματικές τιμές
a-άξονας (Å)	11,2300	11,2358
b-άξονας (Å)	11,3100	11,3106
c-άξονας (Å)	3,8410	3,8300
Όγκος κυψελίδας (Å^3)	488,38	487,74

Διαπιστώνεται λοιπόν ότι η παρουσία του βισμουθίου στο χημικό τύπο του αντιμονίτη προκαλεί μια ελαφριά έκταση της κυψελίδας ως προς τους άξονες a και b και μία σημαντική συρρίκνωση ως προς τον άξονα c. Συγκεκριμένα, ο άξονας a εκτείνεται από 11,2300 σε 11,2358 Å, ο άξονας b εκτείνεται από 11,3100 σε 11,3106 Å, ενώ ο άξονας c συρρικνώνεται από 3,8410 σε 3,8300 Å. Η συρρίκνωση αυτή προκαλεί και την μείωση στον όγκο της κυψελίδας από 488,38 σε 487,74 Å^3.

Σε μελέτες που έχουν γίνει και αναφέρονται στην αντικατάσταση Bi^{3+} από Sb^{3+}, στην ισόμορφη σειρά Bi–Sb, παρατηρήθηκαν κρυσταλλογραφικές μεταβολές επηρεαζόμενες από τη στερεοχημική δραστηριότητα. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίστηκαν δύο κρυσταλλογραφικές αλλαγές των M1 και M2 πολυέδρων του κρυστάλλου του στερεού.

Τα M1 πολύεδρα αποτελούν βασικό στοιχείο της κρυσταλλικής δομής του βισμουθινίτη $(Sb,Bi)_2S_3$ σχηματίζοντας άπειρες [M4S6] αλυσίδες (Makovicky 1981), οι οποίες αναπτύσσονται παράλληλα στο *b*-άξονα. Από την άλλη πλευρά, τα M2 πολύεδρα στον αντιμονίτη μπορούν να θεωρηθούν ότι βρίσκονται σε

διάταξη με το θείο (Skowron and Brown 1994; Kyono al. 2002) και ότι σε αυτά οφείλεται η συνοχή που παρουσιάζουν οι κρύσταλλοί του.

Οι Kyono and Kimata (2004) εκτελώντας πειράματα με αντικατάσταση Bi^{3+} από Sb^{3+} κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο όγκος V της μοναδιαίας κυψελίδας του βισμουθινίτη αυξανόταν σταθερά. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι το Bi^{3+} έχει την τάση να λαμβάνει θέση στα πολύεδρα M1 σε σχέση με τα M2. Εξαιτίας, λοιπόν, και του μεγαλύτερου ιοντικού δυναμικού που παρουσιάζει το Bi^{3+} σε σχέση με το Sb^{3+} προκαλείται διόγκωση της κυψελίδας όταν το πρώτο αντικαθίσταται από το δεύτερο.

19/2/2015 Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστος - Τμήμα Γεωλογίας - Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ε.
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μεταλλοφορία αντιμονίτη από την περιοχή Μαύρες Πέτρες Χαλκιδικής μελετήθηκε ορυκτολογικά, ορυκτοχημικά και κρυσταλλογραφικά για πρώτη φορά, προκειμένου να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά του αντιμονίτη. Υπολογίστηκε ο χημικός του τύπος και τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά της μοναδιαίας κυψελίδας του.

Διαπιστώθηκε ότι ο αντιμονίτης είναι το μόνο μεταλλικό ορυκτό που αναγνωρίστηκε, ενώ στα σύνδρομα υλικά συμμετείχαν κυρίως δολομίτης και δευτερεύοντος ασβεστίτης, χαλαζίας και πλαγιόκλαστο.

Το αντιμόνιο (Sb) στη δομή του αντιμονίτη μετρήθηκε με μέση τιμή 68,88±1,85% κ.β. και διακύμανση μεταξύ 63,35 και 71,49% κ.β, ενώ το θείο μετρήθηκε με μέση τιμή 26,73±0,98% κ.β. και διακύμανση μεταξύ 24,47 και 28,69% κ.β. Ιδιαίτερα για το βισμούθιο (Bi) διαπιστώθηκε από τις μικροαναλύσεις ότι εμφανίζεται σε σημαντικά ποσοστά με μέση τιμή 4,39±2,01% κ.β. και διακύμανση μεταξύ 2,13 και 11,24% κ.β. Από τις μικροαναλύσεις του αντιμονίτη υπολογίστηκε ο χημικός τύπος του εξεταζόμενου μεταλλικού ορυκτού που είναι **$Sb_{1,928}Bi_{0,072}S_3$**.

Από την κρυσταλλογραφική μελέτη προέκυψε ότι η παρουσία του βισμουθίου στο χημικό τύπο του αντιμονίτη προκαλεί μια ελαφριά έκταση της κυψελίδας ως προς τους άξονες a και b και μία αξιοσημείωτη συρρίκνωση ως προς τον άξονα c. Η συρρίκνωση αυτή προκαλεί μείωση στον όγκο της κυψελίδας. Αυτό οφείλεται στο μεγαλύτερο ιοντικό δυναμικό που παρουσιάζει το Bi^{3+} σε σχέση με το Sb^{3+} με αποτέλεσμα να προκαλείται συρρίκνωση της κυψελίδας όταν το δεύτερο αντικαθίσταται από το πρώτο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Τα γεωλογικά και κοιτασματολογικά στοιχεία που αναφέρονται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έχουν ληφθεί, στη μεγαλύτερή τους έκταση, από τη Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων των Μεταλλευτικών-Μεταλλουργικών Εγκαταστάσεων της εταιρείας «Ελληνικός Χρυσός» στη Χαλκιδική. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω βιβλιογραφία:

Ελληνική

Αρβανιτίδης Ν.Δ., Βεράνης Ν., Κωνσταντινίδης Κ.Α., 1994. *Η Μεταλλοφορία Χρυσού στο Νομό Χαλκιδικής.* Πρακτ. Ημερίδας «Ορυκτός Πλούτος του Ν. Χαλκιδικής-Περιβάλλον», ΓΕΩΤΕΕ, Γερακινή Χαλκιδικής, 151-162.

Ίδρυμα Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ), 1973. *Επεξηγηματικό τεύχος του μεταλλογενετικού χάρτου 1:1.000.000* Εκδόσεως 1965, Αθήνα, σελ. 12-17.

Θεοδωρίκας Σ., 2013. *Ορυκτολογία – Πετρολογία,* Εκδόσεις Ερωδιός, 4η Έκδοση, Θεσσαλονίκη, σελ. 556-557.

Πούλιου Ζ.Δ., 2000. *Τύποι Μεταλλευμάτων στο Μαδέμ Λάκκο και τη γύρω περιοχή.* Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, 1979. *Ο Ελληνικός Ορυκτός Πλούτος,* Αθήνα, σελ. 263-265.

Φιλιππίδης Α.Α., Μιχαηλίδης Κ.Μ., Βαβελίδης Μ.Κ., 1990. *Σημειώσεις Κοιτασματολογίας ΙΙ*, Τμήμα Εκδόσεων Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.

Διεθνής

Anthony W.J., Bideaux A.R., Bladh W.K., and Nichols C.M., 1990. *Stibnite. In: Handbook of mineralogy*, volume I: Elements, Sulphides, Sulfosalts. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, p. 498.

Bartos P.J., 1990. Metal ratios of the Quirivilca mining district, northern Peru. Economic Geology*,* 85, 1629 44.

Baker H. et al., 1992. ASM Handbook, vol. 3, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, Ohio, USA.

Brooker M. and Jaireth S., 1995. Mount Rawdon, southeast Queensland, Australia - A diatreme-hosted gold-silver deposit. Economic Geology, 90, 1799-817.

Bussell M.A., Alpers C.N., Petersen U., Shepherd T.J., Bermudez C. and Baxter A.N., 1990. The Ag-Mn-Pb-Zn vein, replacement, and skarn deposits of Uchucchacua, Peru: Studies of structure, mineralogy, metal zoning, Sr isotopes, and fluid inclusions. Economic Geology, 85, 1348-83.

Frei R., 1995. Evolution of Mineralizing Fluid in the Porphyry Copper System of the Skouries Deposit, Northern Chalkidiki (Greece): Evidence from combined Pb-Sr and Stable Isotope Data. Economic Geology, 90, 746-762.

Gibson P.C., Noble D.C. and Larson L.T., 1990. Multistage evolution of the caldera epithermal Ag-Au vein system, Orcopampa district, southern Peru: first results. Economic Geology, 85, 1504-19.

Gröpper H., Calvo M., Crespo H., Bisso C.R., Cuadra W.A., Dunkerley P.M. and Aguine E., 1991. The epithermal gold-silver deposit of Choquelimpie, northern Chile. Economic Geology, 86, 1206-21.

Johnson T.W. and Meinert L.D., 1994. Au-Cu-Ag skarn and replacement mineralization in the McLaren deposit, New World district, Park County, Montana. Economic Geology, 89, 969-93.

International Center of Diffraction Data, 1997. Standard card of stibnite, PC-PDF number, 42-1393.

Kampf A.R., 2007. *The Photo-Atlas of Minerals,* Produced by the Gem & Mineral Council National History of Los Angeles County, Version 2.0.

Kyono A. and Kimata M., 2004. Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series $(Sb,Bi)_2S_3$. American Mineralogist, 89, 932-940.

Kyono A., Kimata M., Matsuhisa M., Miyashita Y., and Okamoto K., 2002. Low-temperature crystal structures of stibnite implying orbital overlap of Sb $5s^2$ inert pair electrons. Physics and Chemistry of Minerals, 29, 254-260.

Lueth V.W., Goodell P.C. and Pingtore N.E.Jr., 1990. Encoding the evolution of an ore system in bismuthinite-stibnite compositions: Julcani, Peru. Economic Geology, 85, 1462-72.

Makovicky E., 1981. The building principles and classification of bismuth-lead sulphosalts and related compounds. Fortschritte der Mineralogie, 59, 137-190.

PC-APD, 1994. Software for automated powder diffraction, version 3.6, The Netherlands, Philips Analytical XRay B.V.

Skowron A. and Brown I.D., 1994. Crystal chemistry and structures of lead-antimony sulfides. Acta Crystallographica, B50, 524-538.

Ιστοσελίδες

http://webmineral.com/data/Stibnite.shtml#.U7md7EAufIc, © 2006 WebMineral.