



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



ΧΡΗΣΤΟΣ Γ. ΓΙΑΠΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ ΚΙΛΚΙΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2017



ΧΡΗΣΤΟΣ Γ. ΓΙΑΠΗΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ ΚΙΛΚΙΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

14/09/2017

Επιβλέπων Καθηγητής

Κλέοπας Μ. Μιχαηλίδης

Εξεταστές

Καθηγητής Μιχαήλ Κ. Βαβελίδης

Καθηγητής Ανέστης Α. Φιλιππίδης

Επικ. Καθηγητής Βασίλειος Ι. Μέλφος

©Χρήστος Γ. Γιαπής/ Christos G. Giapis

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, 2017

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ ΚΙΛΚΙΣ

STUDY OF THE PORPHYRY TYPE MINERALIZATION IN KORYFI OF KILKIS

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται στον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν επίσης θέσεις του Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Πρόλογος	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	8
2.1. ΔΟΜΗ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ – ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΘΕΣΗ – ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΔΟΜΟΥΝ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ	8
2.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	11
2.2.1 Ποταμοχερσαίες αποθέσεις και σύστημα ποτάμιων αναβαθμίδων (κατώτερο- μεσαίο-ανώτερο)	13
2.2.2 Πορφύρες.....	13
2.2.3 Πορφυριτικά λατυποπαγή	14
2.2.4 Διμαρμαρυγιακοί γενεύσιοι	14
2.2.5 Αμφιβολίτες-αμφιβολιτικοί σχιστόλιθοι	14
2.2.6 Περιδοτίτες-Σερπεντινίτες.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	15
3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	15
3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	15
3.2.1 Μικροσκόπιο διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός	15
3.2.2 Μικροανλύσεις με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Microanalyzer-SEM-EDS)	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	17
4.1 ΓΕΝΙΚΑ	17
4.1.1 Προηγούμενες έρευνες στην περιοχή	17
4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΩΝ ΘΕΣΕΩΝ	18
4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΣΤΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ	22
4.3.1 Πετρώματα ξενιστές και μορφή της μεταλλοφορίας.....	22
4.3.2 Περιγραφή μεταλλικών ορυκτών	28
4.4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ	35
4.4.1 Πετρογενετικά ορυκτά	35
4.4.2 Ορυκτά της μεταλλοφορίας.....	52
4.4.3 Ορυκτά με σπάνια στοιχεία	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΡΟΠΟΥ ΓΕΝΕΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ	64
5.1 ΓΕΝΙΚΑ	65

5.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ.....	69
Περίληψη	70
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	72

Πρόλογος

Τα κοιτάσματα διαποτίσεως είναι μια από τις πιο σημαντικές υποκατηγορίες των υδροθερμικών κοιτασμάτων. Στα συστήματα αυτά τα μεταλλοφόρα διαλύματα αποθέτουν το περιεχόμενο τους μέσα στους πόρους και τα διάκενα των κόκκων των ορυκτών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτού του τύπου, είναι τα ευρέως γνωστά πορφυριτικά κοιτάσματα, τα οποία συνδέονται με ενδιάμεσο έως όξινο μαγματισμό.

Τα πορφυριτικά κοιτάσματα έχουν μεγάλη εξάπλωση και οικονομικό ενδιαφέρον σε ολόκληρο τον κόσμο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι περιέχουν σημαντικά και χρήσιμα μέταλλα σε μικρές περιεκτικότητες, αλλά με μεγάλα αποθέματα. Βασισμένο στα παραπάνω, το Εργαστήριο Κοιτασματολογίας του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ, τα τελευταία χρόνια διεκπεραιώνει εκτεταμένη μελέτη των εμφανίσεων πορφυριτικών συστημάτων σε ολόκληρη τη βόρεια Ελλάδα (Melfos 2002,2013).

Η παρούσα πτυχιική εργασία πραγματεύεται το πορφυριτικό σύστημα που αναπτύσσεται στον οικισμό Κορυφή του νομού Κιλκίς. Στα πλαίσια της έρευνας μελετάται η ορυκτολογία και ορυκτοχημεία της μεταλλοφορίας τόσο στον πορφύρη όσο και στο γειτονικό του σχηματισμό, το γενέσιο. Το σύστημα αυτό δεν έχει μελετηθεί μέχρι και σήμερα και με βάση τα δεδομένα που προκύπτουν γίνεται μια προκαταρκτική συζήτηση για τον τρόπο γένεσης του συστήματος.

Την ιδέα για την παρούσα έρευνα είχε ο αποχωρήσας λόγω συνταξιοδότησης Καθηγητής Κλεόπας Μιχαηλίδης. Επιβλέπων της παρούσας πτυχιικής, ο οποίος έθεσε στη διάθεση μου τα δείγματα και τα παρασκευάσματα (λεπτές και στιλπνές τομές) για την εκπόνηση της μελέτης. Του οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για τη δυνατότητα που μου έδωσε να δουλέψω σε αυτό το θέμα και να μπορέσω να διευρύνω τους ορίζοντες μου στον τομέα της Κοιτασματολογίας. Επίσης, θέλω να τον ευχαριστήσω για τις συμβουλές και το χρόνο που μου αφιέρωσε.

Θέλω να ευχαριστήσω θερμά την Επίκουρη Καθηγήτρια Λαμπρινή Παπαδοπούλου, η οποία με στήριξε και με καθοδήγησε στην επεξεργασία των δεδομένων που πάρθηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, αλλά και για τις χρήσιμες συμβουλές, που μου έδωσε κατά τη συγγραφή της πτυχιικής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Λέκτορα Αντώνιο Μουρατίδη και τη Msc Γεωλόγο Γεωργία Καραδήμου για την καθοδήγηση και το χρόνο που αφιέρωσαν κατά την κατασκευή του χάρτη της περιοχής μελέτης με τη χρήση του προγράμματος ArcGIS.

Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής Καθηγητές Μιχαήλ Βαβελίδη, Ανέστη Φιλίππιδη και Επίκουρο Καθηγητή Βασίλειο Μέλφο ευχαριστώ για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις τους για τη βελτίωση της πτυχιικής εργασίας μου.

Τέλος, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους γονείς μου και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου και με στήριζαν καθόλη την διάρκεια της έρευνάς μου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι θειούχες μεταλλοφορίες που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα, εντοπίζονται λίγο πιο βόρεια από τον οικισμό της Κορυφής της Περιφερειακής ενότητας του Κιλκίς. Γεωμορφολογικά η θέση παρουσιάζεται ως ένας λόφος που αποτελείται από τον κύριο ξενιστή της μεταλλοφορίας, έναν πορφύρη. Σε άμεση γειτονία με τον πορφύρη βρίσκονται ένας γνεύσιος, ο οποίος αποτελεί, σε περιορισμένο βαθμό, το δεύτερο ξενιστή της μεταλλοφορίας, καθώς και σερπεντινωμένα υπερβασικά πετρώματα.

Στο πλαίσιο της εργασίας μελετήθηκε η ορυκτολογία και η ορυκτοχημεία της μεταλλοφορίας και στα δύο πετρώματα ξενιστές και γίνεται προσπάθεια για την απόδοση των συνθηκών σχηματισμού της.

Αρχικά, στο Κεφάλαιο 2 μελετάται η γεωλογία της Σερβομακεδονικής μάζας όπου ανήκει γεωτεκτονικά η ευρύτερη περιοχή.

Στο Κεφάλαιο 3 αναλύονται οι μέθοδοι έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της ορυκτολογικής και ορυκτοχημική μελέτης της μεταλλοφορίας.

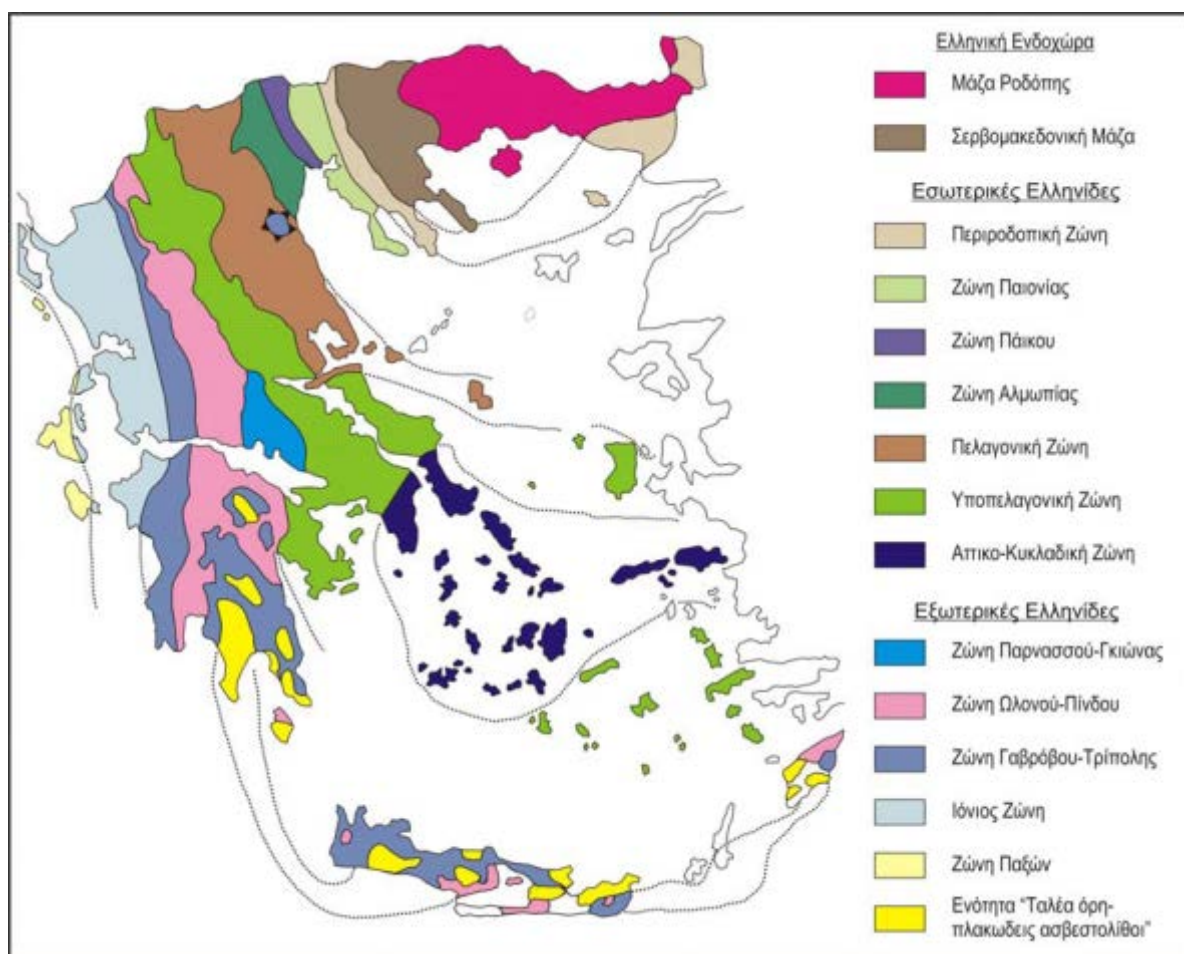
Στο Κεφάλαιο 4 αναπτύσσονται τα αποτελέσματα από την παρατήρηση τομών των δειγμάτων στα μικροσκόπια διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός, αλλά και τα αποτελέσματα από τη μελέτη δειγμάτων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, δίνονται τα μικροσκοπικά χαρακτηριστικά των μεταλλοφόρων δειγμάτων αλλά και τα αναλυτικά δεδομένα από τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM-EDS).

Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται ένας πιθανός τρόπος γένεσης της μεταλλοφορίας, ενώ τέλος, στο Κεφάλαιο 6 τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. ΔΟΜΗ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ – ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΘΕΣΗ – ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΟΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΙ ΠΟΥ ΔΟΜΟΥΝ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, η περιοχή που πραγματοποιείται η μελέτη είναι κοντά στο χωριό Κορυφή της Περιφερειακής Ενότητας του νομού Κιλκίς, η οποία γεωλογικά ανήκει στη Σερβομακεδονική μάζα. Είναι μια γεωτεκτονική ζώνη με ΒΒΔ-ΝΝΑ διεύθυνση και έκταση από την F.Y.R.O.M. έως τη χερσόνησο της Χαλκιδικής. Στη σύγχρονη βιβλιογραφία η Σερβομακεδονική μάζα μαζί, με την μάζα της Ροδόπης, θεωρείται ότι ανήκουν στις Εσωτερικές Ελληνίδες, γεγονός που αναιρεί την παλαιότερη άποψη, ότι αποτελούσαν την Ενδοχώρα, καθώς η τεκτονική τους συνδέεται στενά με την αλπική ορογένεση (Εικόνα 2.1). Αποτελείται από δύο γεωτεκτονικές ζώνες, την ανώτερη σειρά του Βερτίσκου και την κατώτερη σειρά των Κερδυλλίων (Kockel et al. 1977, Burg et al. 1995, Kilias et al. 1999). Η μεταλλοφόρα περιοχή που μελετάται υπάγεται στην ενότητα του Βερτίσκου (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.1: Γεωτεκτονικό σχήμα των Ελληνίδων ζωνών (από Μουντράκης, 2010).

Η Σερβομακεδονική μάζα εμφανίζει μια ιδιαίτερα πολύπλοκη τεκτονική και αποτελείται από ένα σύνολο μεταμορφωμένων πετρωμάτων, Παλαιοζωϊκής ή/και παλαιότερης ηλικίας, που διακόπτονται από γρανитоειδή σώματα Μεσοζωϊκής και Καινοζωϊκής ηλικίας πχ. γρανίτης της Αρναίας (Κ. Τριαδικό), γρανίτες του Μονοπήγαδου και Φανού (Αν. Ιουρασικό), γρανίτης της Σιθωνίας (Ηώκαινο) και γρανίτης Ολυμπιάδος και Στρατωνίου (Ολιγόκαινο-Μειόκαινο) (Kochel et al. 1971, 1977, Jacobshagen et al. 1978, Sakelariou 1989, Chatzidimitriadis et al. 1989, Kourou 1991, Sidiropoulos 1991). Ο έντονος μαγματισμός της μάζας είναι από τους σημαντικότερους λόγους για την εμφάνιση πολλών κοιτασμάτων και γενικότερα μεταλλοφοριών σε αυτήν.

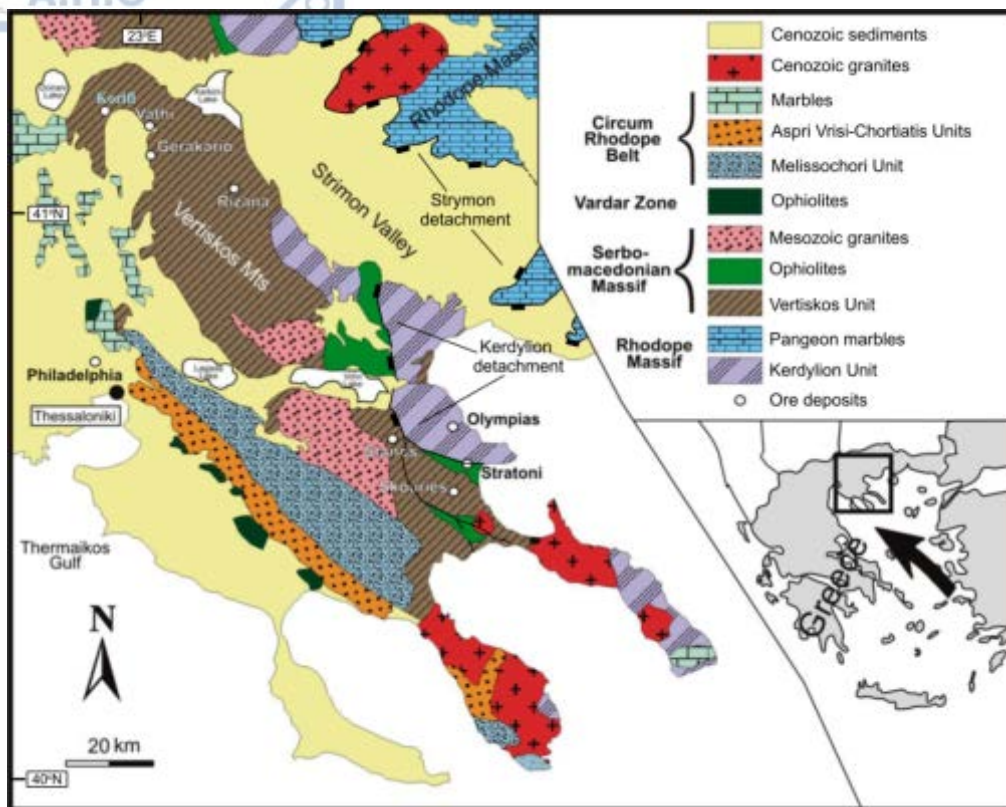
Η κατώτερη σειρά των Κερδυλλίων εκτείνεται από το τελευταίο τμήμα του ποταμού Στρυμόνα μέχρι και την περιοχή του Στρατωνίου. Καταλαμβάνει μεγάλο μέρος της ανατολικής Χαλκιδικής και αποτελείται κυρίως από σκουρόχρωμους βιοτιτικούς γνεύσιους με ενστρώσεις μαρμάρων και αμφιβολίτες. Τα πετρώματα αυτά χαρακτηρίζονται από μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης, η οποία είναι μεγαλύτερου βαθμού στα βαθύτερα τμήματα. Πιο συγκεκριμένα, χαρακτηρίζεται από συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (670° - 680° C) και πίεσης (3.5 kbar), οι οποίες συνδέονται και με ανατηκτικά φαινόμενα που οδηγούν στη γένεση Ιουρασικής ηλικίας μιγματιτικών πετρωμάτων στα κατώτερα τμήματα (Kockel et al. 1971, Δημητριάδης 1974).

Νεότερες έρευνες έδειξαν ότι η ενότητα των Κερδυλλίων έχει σημαντικές ομοιότητες με την ενότητα του Σιδηρονερίου, που τεκτονικά ανήκει στη μάζα της Ροδόπης, τόσο ως προς τη λιθολογία και τεκτονική, όσο και ως προς την ηλικία ψύξης (Burg et al. 1993, Turpaud 2006, Himmerkus et al. 2006). Έτσι επικράτησε η θεωρία ότι τα Κερδύλλια ανήκουν στη μάζα της Ροδόπης και ο Βερτίσκος στη Σερβομακεδονική. Βέβαια, βρέθηκαν πολλά σημαντικά στοιχεία ώστε να διακριθούν αυτές οι ενότητες σε ξεχωριστή ζώνη, αν και φαίνεται ότι είναι τμήματα ενοτήτων της Ροδόπης (Dimitrijevic 1959, 1963, Jaranov 1960, Arasovski 1961).

Από την άλλη μεριά, η ανώτερη σειρά του Βερτίσκου βρίσκεται δυτικά της ενότητας των Κερδυλλίων και εκτείνεται βόρεια μέχρι το όριο της με την Περιοδοπική. Αποτελείται κυρίως από γνεύσιους, μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους, αμφιβολίτες, εκλογίτες, λεπτές ενστρώσεις μαρμάρων και τεκτονικά τοποθετημένα σώματα σερπεντινιτών. Τα πετρώματα αυτά έχουν υποστεί μεταμόρφωση από τρία διαφορετικά γεγονότα. Το πρώτο ήταν Ιουρασικής έως Κ. Κρητιδικής ηλικίας σε συνθήκες αμφιβολιτικής φάσης, το δεύτερο Κρητιδικής ηλικίας σε πρασινοσχιστολιθικές συνθήκες και το τρίτο Άνω Κρητιδικής ηλικίας με συνθήκες χαμηλότερου βαθμού από την πρασινοσχιστολιθική (Papadopoulos & Kilias 1995).

Θεωρείται ότι ο Βερτίσκος είτε αποτελεί ξεχωριστή ενότητα, είτε αποτελεί το ανώτερο τμήμα της ενότητας της Κίμης, με την πρώτη θεωρία να υπερισχύει, καθώς ο Βερτίσκος έχει παλαιότερη ηλικία ψύξης από την Κίμη (Άνω Κρητιδικό: Βερτίσκος, Κρητιδικό-Παλαιόκαινο: Κίμη). Το όριο μεταξύ των δύο ενοτήτων ορίζεται από την οφιολιθική σειρά Άθως – Βόλβη (Kockel et al. 1977, Himmerkus et al. 2006), η οποία αποτελείται από βασικά και υπερβασικά πετρώματα (μανδυακό υλικό) αλλά και από μεταϊζήματα και γνευσί-

ους που είναι τεκτονικά τοποθετημένα τμήματα του υποβάθρου (Dinox and Dimitriadis 1984, Boven and Dileck 2009, Himmerkus et al. 2009).



Εικόνα 2.2: Τεκτονικό σκαρίφημα της Σερβομακεδονικής μάζας (από Melfos and Voudouris, 2012), όπου σημειώνεται η θέση της κοινότητας Κορυφής

Από τα μεγαλύτερα ερωτήματα για τη Σερβομακεδονική μάζα είναι η ακριβής τοποθέτηση του Δυτικού ορίου της με την Περιοδοπική, αφού σε κάποια σημεία εμφανίζεται η Περιοδοπική να επιπνέει σχηματισμούς του Βερτίσκου και αλλού οι σχηματισμοί του Βερτίσκου να επιπνέουν την Περιοδοπική. Νέότερες έρευνες έδειξαν ότι το δυτικό όριο, είναι ένα ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης, δεξιόστροφο, με σημαντική ανάστροφη συνιστώσα (transpression τεκτονική) και διακρίνει τη Σερβομακεδονική μάζα από την Περιοδοπική, η οποία αποτελεί την ηπειρωτική κατωφέρεια της πρώτης (Kauffman et al. 1976, Kockel et al. 1977). Βέβαια, η τοποθέτησή του σε κάποια σημεία είναι προβληματική.

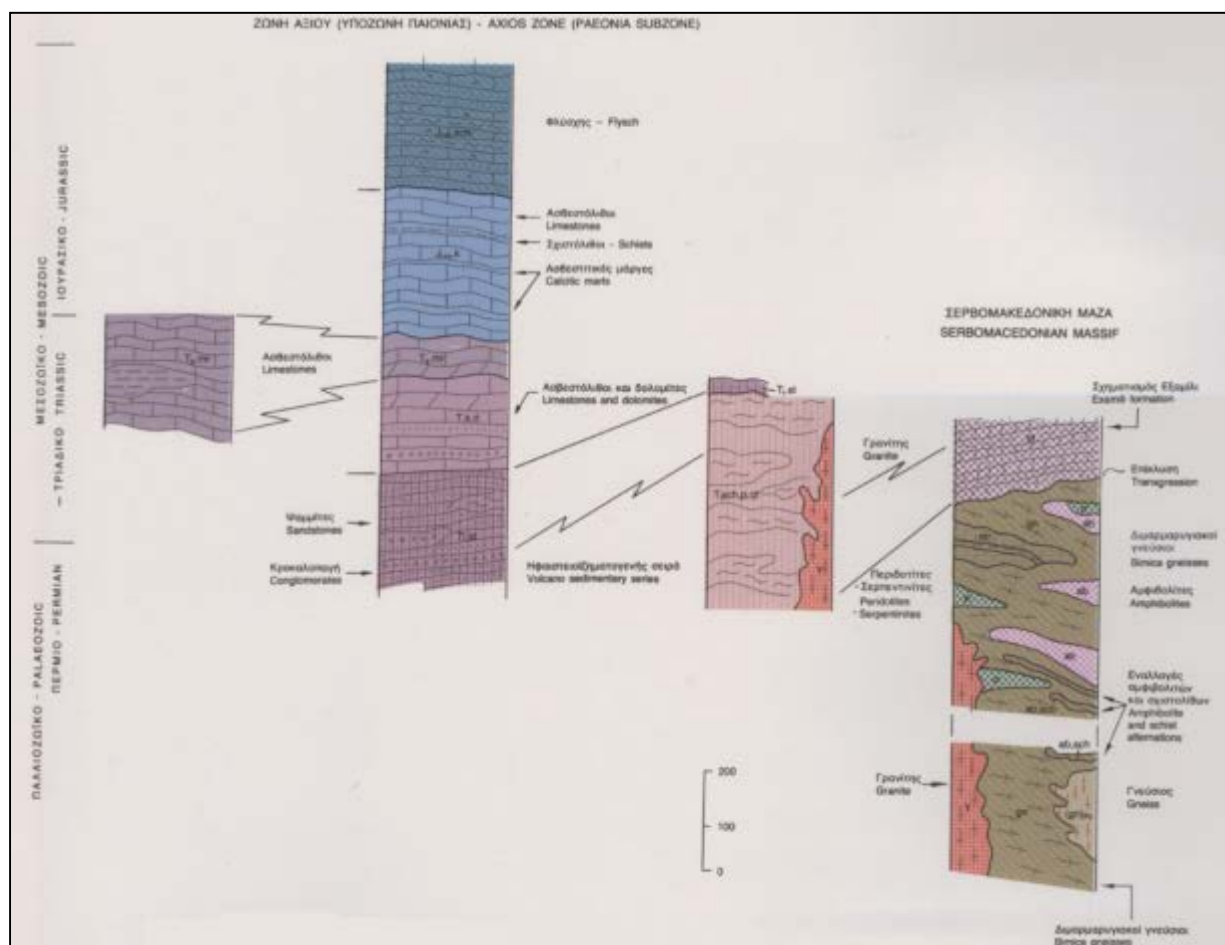
Όσον αφορά το ανατολικό όριο, υπάρχουν πολλές θεωρίες για το είδος του ρήγματος που οριοθετεί τις δυο μάζες. Η τελευταία που είναι και πιο ορθή, χαρακτηρίζει το ρήγμα του Στρυμόνα ως ένα ρήγμα αποκόλλησης (κανονικό ρήγμα) Ολιγοκαινικής – Μειοκαινικής ηλικίας και το συνδέει με την γένεση της transpression τεκτονικής στο δυτικό όριο και την ανάπτυξη της λεκάνης του Στρυμόνα (η οποία χαρακτηρίζεται ως supra detachment λεκάνη) (Dinter and Royden 1993, Sokoutis et al. 1993, Dinter 1998, Kilias et al. 1999). Λαμβάνοντας υπόψη τη θεωρία ότι τα Κερδύλλια ανήκουν στην κατώτερη ενότητα του Παγγαίου και ότι μόνο η ενότητα του Βερτίσκου αποτελεί τμήμα της Σερβομακεδονικής μάζας, τότε το όριο μεταξύ των Κερδυλλίων και του Βερτίσκου είναι το ρήγμα απο-

κόλλησης των Κερδυλλίων (Brun and Sokoutis 2007, Kydonakis et al. 2014, Kiliyas et al. 2015).

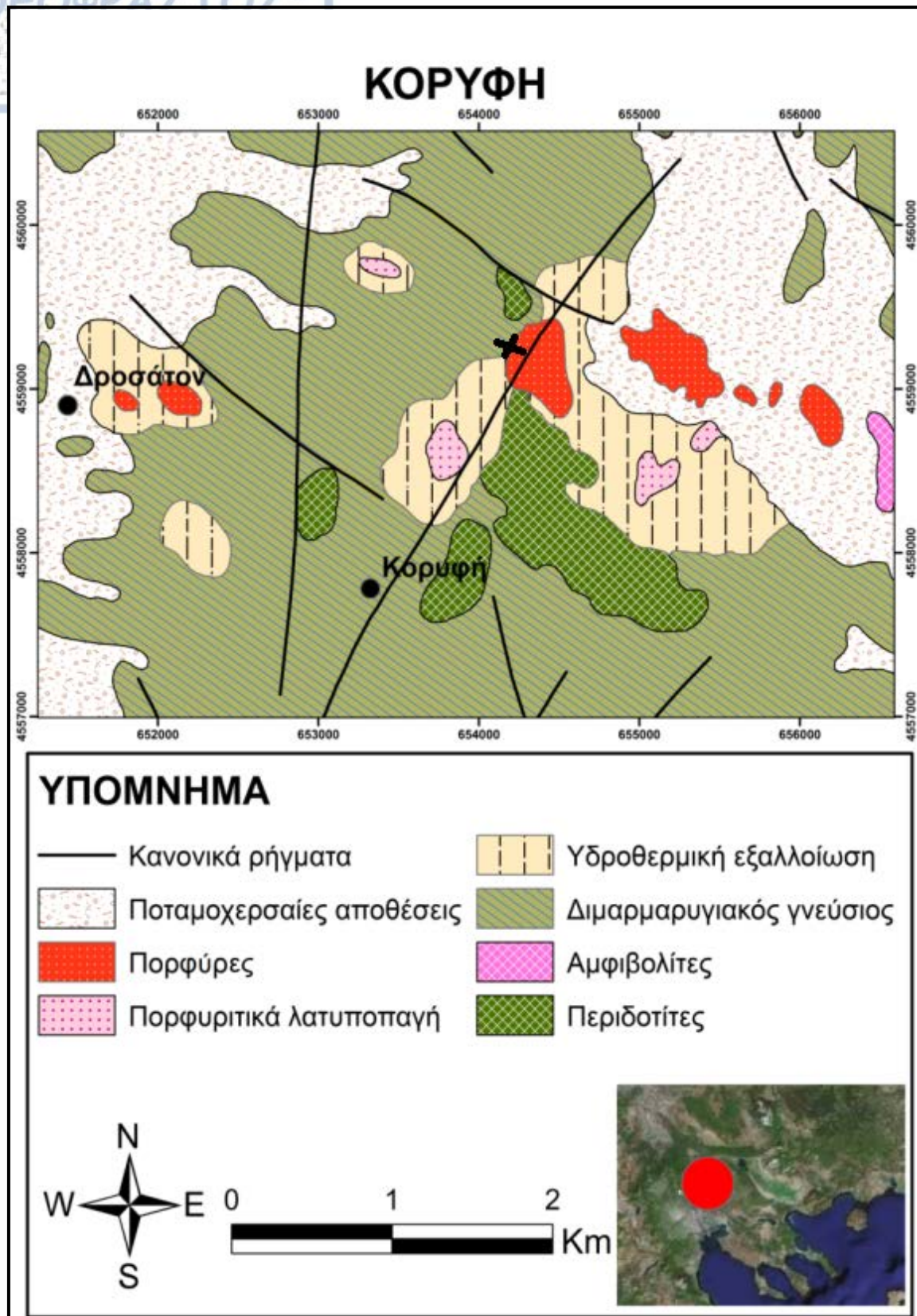
Η περιοχή μελέτης, σύμφωνα με το φύλλο χάρτου Χέρσον (Ι.Γ.Μ.Ε, 1990) δομείται από σχηματισμούς όπως: οι ποταμοχερσαίες αποθέσεις, ο διμαρμαρυγιακός γενεύσιος, οι πορφυρίτες, οι αμφιβολίτες, οι περιδοτίτες και τα πορφυριτικά λατυποπαγή (Χάρτης 2.1).

2.2 ΣΥΝΤΟΜΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΛΙΘΟΛΟΓΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Στην περιοχή μελέτης πέρα από τον πορφύρη και το γενεύσιο που μελετούνται εμφανίζονται και άλλα είδη πετρωμάτων. Τα πετρώματα από το νεότερο στο παλιότερο είναι: οι ποταμοχερσαίες αποθέσεις και σύστημα ποτάμιων αναβαθμίδων (κατώτερο-μεσαίο-ανώτερο), οι πορφυρίτες, τα πορφυριτικά λατυποπαγή, οι διμαρμαρυγιακοί γενεύσιοι, οι αμφιβολίτες-αμφιβολιτικοί σχιστόλιθοι και οι περιδοτίτες (Kourou 1991, Sidiropoulos 1991, Ι.Γ.Μ.Ε. 1990). Η σχέση και η θέση των πετρωμάτων γύρω από την περιοχή μελέτης, δίνεται στην Εικόνα 2.4, ενώ χαρακτηριστικές στήλες δίνονται στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3: Η στρωματογραφική στήλη όπως δίνεται στο φύλλο του Χέρσου (από Ι.Γ.Μ.Ε, φύλλο Χέρσον 1:50.000).



Εικόνα 2.4: Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής (Ι.Γ.Μ.Ε, 1990, ψηφοποιήθηκε από τον συγγραφέα). X: περιοχή δειγματοληψίας.

2.2.1 Ποταμοχερσαίες αποθέσεις και σύστημα ποτάμιων αναβαθμίδων (κατώτερο-μεσαίο-ανώτερο)

Αποτελούν ιζήματα Πλειστοκαινικής ηλικίας από κροκάλες, χαλίκια και άμμους με αργιλώδες κάλυμμα στο κατώτερο σύστημα. Το ανώτερο σύστημα αποτελείται από ερυθρούς αργιλούχους άμμους με μερικούς ορίζοντες κροκαλολατυπών και διάσπαρτους ογκόλιθους από μεταμορφωμένα πετρώματα διαφόρων μεγεθών.

2.2.2 Πορφύρες

Αποτελούν πυριγενή πετρώματα που διεισδύουν στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο ηλικίας Άνω Πλειοκαίνου – Κάτω Πλειστοκαίνου. Είναι κυρίως όξινης σύστασης και εμφανίζονται σε σωρούς ή φλέβες, με έντονο πορφυριτικό ιστό και ισχυρές κατά θέσεις υδροθερμικές εξαλλοιώσεις. Η περιοχή υδροθερμικής εξαλλοίωσης παρατηρείται στους πορφυριτικούς σωρούς και φλέβες, στα πορφυριτικά λατυποπαγή και στα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα. Πρόκειται για πυριτίωση, σερικιτίωση, προπυλιτίωση και χλωριτίωση. Οι πορφυρίτες που έχουν βρεθεί στην περιοχή κατηγοριοποιούνται, από άποψη σύστασης (IGME, 1990, Φύλλο: Χερσον), σε:

1. Ρυόλιθος-δακίτης: αποτελείται από φαινοκρυστάλλους K-ούχων αστρίων και όξινων πλαγιοκλάστων με ζωνώδη ανάπτυξη, βιοτίτη, πρωτογενή και δευτερογενή χαλαζία και επουσιώδη ορυκτά. Συναντάται στην περιοχή της Δοϊράνης
2. Τραχείτης (μικροσυνήιτης)-ανδεδίτης: Εμφανίζεται στην περιοχή Μονολίθι-Γάβρα και απαρτίζεται από φαινοκρυστάλλους σανίδινου και πλαγιόκλαστου (ανδεδίτης), πυρόξενους, βιοτίτες και διάφορα επουσιώδη ορυκτά όπως, ζirkόνιο, ρουτίλιο και μαγνητίτη.
3. Ρυόλιθος-δακίτης: Παρατηρείται στην περιοχή Γερακάριο και από ορυκτολογικής άποψης αποτελείται από φαινοκρυστάλλους χαλαζία, ορθόκλαστο περθιτιωμένο, σανίδινο, πλαγιόκλαστο με $An=30\%$, βιοτίτη, πυρόξενο και επουσιώδη ορυκτά όπως, το ζirkόνιο, το ρουτίλιο, ο απατίτης και ο τιτανίτης.
4. Ρυοδακίτης: Συναντάται στην περιοχή Βάθη και με ορυκτολογική σύσταση αποτελούμενη από φαινοκρυστάλλους χαλαζία, ορθοκλάστου, σανίδινου, βιοτίτη και επουσιώδη ορυκτά: ζirkόνιο, ιλμενίτη, τιτανίτη, ρουτίλιο, μαλαχίτη και τορβερνίτη.
5. Δακιτανδεδίτης (αυγιτικός, βιοιτικός): Εμφανίζεται στην περιοχή «Άσπρο πηγάδι» και αποτελείται από φαινοκρυστάλλους σανίδινου, πλαγιόκλαστου με $An=30\%$ με ζωνώδη ανάπτυξη, αυγίτη, βιοτίτη, αμφίβολο, χλωρίτη και επουσιώδη ορυκτά όπως, ο τιταίνης, το ζirkόνιο και το επίδοτο.

Με βάση την παρούσα μελέτη, ο πορφύρης της κοινότητας Κορυφής ανήκει στην πρώτη κατηγορία, δηλαδή είναι σύστασης ρυόλιθος-δακίτης. Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία για την ονοματολογία των πορφυριτικών πετρωμάτων, η ορθή ονομασία του είναι: «πορφυριτικός γρανίτης-γρανοδιορίτης».

2.2.3 Πορφυριτικά λατυποπαγή

Ονομάζονται αλλιώς και τοφφίτες (Murawski 1965, Μελιδώνης 1972), πρόκειται για πετρώματα που αποτελούνται από λατύπες και κροκάλες γενευσίων και αμφιβολιτών της ενότητας του Βερτίσκου. Επίσης, περιλαμβάνουν λατύπες ή κροκάλες διαφόρων μεγεθών από τους πορφυρίτες. Χαρακτηρίζονται από αργιλική συνδετική ύλη, υδροθερμική εξαλλοίωση, με χρώματα τεφρά έως τεφρόλευκα, κατά θέσεις έντονα ερυθρά και βρίσκονται δίπλα από τους πορφυρίτες.

2.2.4 Διμαρμαρυγικοί γενεύσιοι

Αποτελούν το επικρατέστερο πέτρωμα των σχηματισμών του Βερτίσκου και χρονολογούνται στο Παλαιοζωικό. Είναι σκοτεινότεφροι ή καστανοί, λεπτο- έως μεσοκρυσταλλικοί με πλαγιόκλαστα ($An=25-30\%$), χαλαζία, μοσχοβίτη, βιοτίτη, περθιτικούς καλιούχους άστριους, επίδοτο και επουσιώδη ορυκτά. Σε μερικές θέσεις, όπως βόρεια της Μαυροπλαγιάς, μέσα στο σχηματισμό αυτό παρεμβάλλονται γρανατούχοι (κυρίως αλμάνδινης) διμαρμαρυγικοί-μαρμαρυγικοί γενεύσιοι. Ακόμα, σε μερικές θέσεις απαντούν βιοτιτικοί γενεύσιοι, σκοτεινότεροι ή καστανωποί, λεπτόκοκκοι με πλαγιόκλαστα ($An=40\%$), χαλαζία βιοτίτη, τιτανίτη και διάφορα επουσιώδη ορυκτά. Πολλές φορές, οι γενεύσιοι διασχίζονται από πηγματοειδείς φλέβες και παρείσακτες κοίτες με φυλλοδομή και σχιστώδεις απλιτικές-γρανιτικές παρείσακτες κοίτες. Τα πετρώματα αυτά έχουν υποστεί εν μέρει ανάδρομη μεταμόρφωση προς χλωριτικούς γενεύσιους με υπολείμματα αστρίων. Τέλος, έχει βρεθεί πλαγιόκλαστικός, μικροκλινικός γενεύσιος ο οποίος εναλλάσσεται με γενεύσιους και σχιστόλιθους.

2.2.5 Αμφιβολίτες-αμφιβολιτικοί σχιστόλιθοι

Πρόκειται για σκοτεινοπράσινους ή μαύρους, ενίοτε ερυθρούς (σιδηροξείδια), λεπτόκοκκους έως μεσόκοκκους σχηματισμούς. Εμφανίζονται σε στρώματα με καλή στρώση και μεγάλη σκληρότητα. Αποτελούνται από πράσινη κεροστίλβη, πλαγιόκλαστα ($An=20-30\%$), μερικές φορές υπολείμματα δοκίδων πλαγιόκλαστου και πυρόξενου, υπολείμματα οφειτικού ιστού, επίδοτο, τιτανίτη με ή όχι χαλαζία και επουσιώδη ορυκτά. Σε αυτή την ομάδα ανήκουν οι ακτινολιθικοί και κεροστίλβηκοί γενεύσιοι.

2.2.6 Περιδοτίτες-Σερπεντινίτες

Αποτελούνται από σερπεντινωμένους εξαλλοιωμένους και μεταμορφωμένους σε ταλκικούς και αντιγοριτικούς σχιστολίθους στα περιθωριακά τμήματά τους. Κατά θέσεις εμφανίζεται τάλκης και χρυσοτιλικός αμιάντος (Κορυφή, Αμάραντα κ.ά.).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ). Η υπαίθρια έρευνα και η συλλογή δειγμάτων στην περιοχή του οικισμού Κορυφή, πραγματοποιήθηκαν αρχικά από τον επιβλέποντα Καθηγητή της εργασίας. Συλλέχθηκαν μεταλλοφόρα δείγματα τόσο από τον πορφύρη όσο και από το γνεύσιο, ο οποίος έρχεται σε επαφή με τον πορφύρη. Στη συνέχεια έγινε επίσκεψη στην περιοχή, μετά την ανάθεση του θέματος για διπλωματική εργασία, οπότε έγινε ξανά δειγματοληψία και λήψη φωτογραφιών από τους γεωλογικούς σχηματισμούς.

3.2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η εργαστηριακή έρευνα έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Κοιτασματολογίας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, καθώς και στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του ΑΠΘ.

3.2.1 Μικροσκόπιο διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός

Από τα δείγματα, που είχαν συλλεχθεί, επιλέχθηκαν ορισμένα για την κατασκευή λεπτών και λεπτών-στιλπνών τομών, έξι τον αριθμό, στα Εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας. Η επιλογή του είδους των λεπτών-στιλπνών τομών έγινε λόγω του ότι αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μελέτη στο πετρογραφικό (διερχόμενο φως) αλλά και στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο (ανακλώμενο φως). Επίσης, είναι καταλληλότερες για την ταυτόχρονη εκτέλεση μικροανάλυσεων διαφανών και αδιαφανών ορυκτών. Χρησιμοποιήθηκε πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου-ανακλώμενου φωτός.

Στο στάδιο της μικροσκοπικής μελέτης, πραγματοποιήθηκε τόσο ιστολογικός όσο και ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των πετρωμάτων και της μεταλλοφορίας. Η λήψη φωτογραφιών έγινε με την χρήση μικροσκοπίου Laborlux 12PolS της Leitz.

3.2.2 Μικροανάλυσεις με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Microanalyzer-SEM-EDS)

Οι αναλύσεις των ορυκτών έγιναν στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ, με ηλεκτρονικό σαρωτικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscope, SEM-EDS) τύπου JEOL JSM-840A συνδεδεμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer, E.D.S.) INCA 300. Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού Co. Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι παρακάτω:

- Τάση λειτουργίας: 20 kV

- Ρεύμα δέσμης: 0.4 mA
- Χρόνος ανάλυσης: 80 sec
- Διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων: $\sim 1 \mu\text{m}$

Τα δείγματα για να αναλυθούν πρέπει να έχουν τέλεια αγωγιμότητα και γι' αυτό γίνεται εξάχνωση σε κενό ενός αγωγίμου υλικού -που στην περίπτωση αυτή είναι άνθρακας- από μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το πάχος της επικάλυψης με άνθρακα δεν ξεπερνά τα 200 Å ώστε να εξασφαλίζεται η ιδανική αγωγιμότητα χωρίς να επηρεάζεται η ευαισθησία του οργάνου. Η επανθράκωση έγινε με JEOL-4X εξαχνωτή κενού.

Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα φυσικά ή συνθετικά ορυκτά και καθαρά μέταλλα. Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε η εικόνα οπισθοδιασκεδαζόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (backscattered electron image), που στηρίζεται στη διαφορά ατομικού αριθμού των στοιχείων, για την καλύτερη διάκριση μεταξύ των διαφορετικών ορυκτολογικών φάσεων ή μικροδιαφορών στη σύσταση της ίδιας φάσης. Στο ίδιο Εργαστήριο πάρθηκαν και οι μικροφωτογραφίες με SEM-EDS.

Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν τόσο σε δείγματα του πορφύρη όσο και του γνευσίου σε επιλεγμένα σημεία, τα οποία εντοπίστηκαν προηγουμένως με την παρατήρηση σε μικροσκόπιο διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός.

Τα δεδομένα επεξεργάστηκαν σε προγράμματα χημικών αναλύσεων για τον προσδιορισμό των χημικών τύπων. Για την επεξεργασία χρησιμοποιήθηκαν προγράμματα των Brady and Perkins (2017) και Caramichael et al. (1967).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

4.1.1 Προηγούμενες έρευνες στην περιοχή

Η περιοχή του νομού Κιλκίς τα τελευταία χρόνια έχει λειτουργήσει ως πόλος έλξης για πολλούς γεωεπιστήμονες. Έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες με διάφορες θεματολογίες, κοιτασματολογικές, πετρολογικές, ορυκτολογικές, λιθολογικές και γεωχημικές, όπως η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή του όρους Δύσωρο (Κρούσια), βόρεια του Κιλκίς, με αντικείμενο τη λιθολογία, γεωχημεία, τεκτονική και μεταμόρφωση του βορειο-δυτικού τμήματος της ενότητας του Βερτίσκου (Σιδηρόπουλος 1991). Επίσης, έχει μελετηθεί η μεταλλογένεση στην περιοχή του Λαοδικινού-Λειψυδρίου (Θυμιάτης 1995), η παρουσία ζωνωδών χρωμιούχων σπινελλίων στους σερπεντινίτες της περιοχής Αμάραντα (Michailidis 1995) αλλά και η γεωχημεία και δομή του πορφυριτικού κοιτάσματος συστάσεως Cu-Au±U±Mo στην περιοχή Βάθης του Νομού Κιλκίς (Stergiou et al. 2016).

Τα τελευταία χρόνια έχουν δημοσιευθεί πολλά άρθρα που αναφέρονται στην πιθανή ύπαρξη οικονομικής σημασίας μεταλλοφοριών στην ευρύτερη περιοχή. Τέτοια παραδείγματα είναι: η Ποντοκερασιά, όπου υπάρχουν ενδείξεις για ύπαρξη κοιτάσματος Au, το Δροσάτο και το Μυριόφυτο για σημαντικές θειούχες μεταλλοφορίες καθώς και το Σκρά για μεταλλοφορία Pb+Zn (Tsirambides, Fillipidis 2012) (Εικόνα 4.1). Αυτό ήταν και το έναυσμα για την διεξαγωγή πολλών ερευνών στην περιοχή.

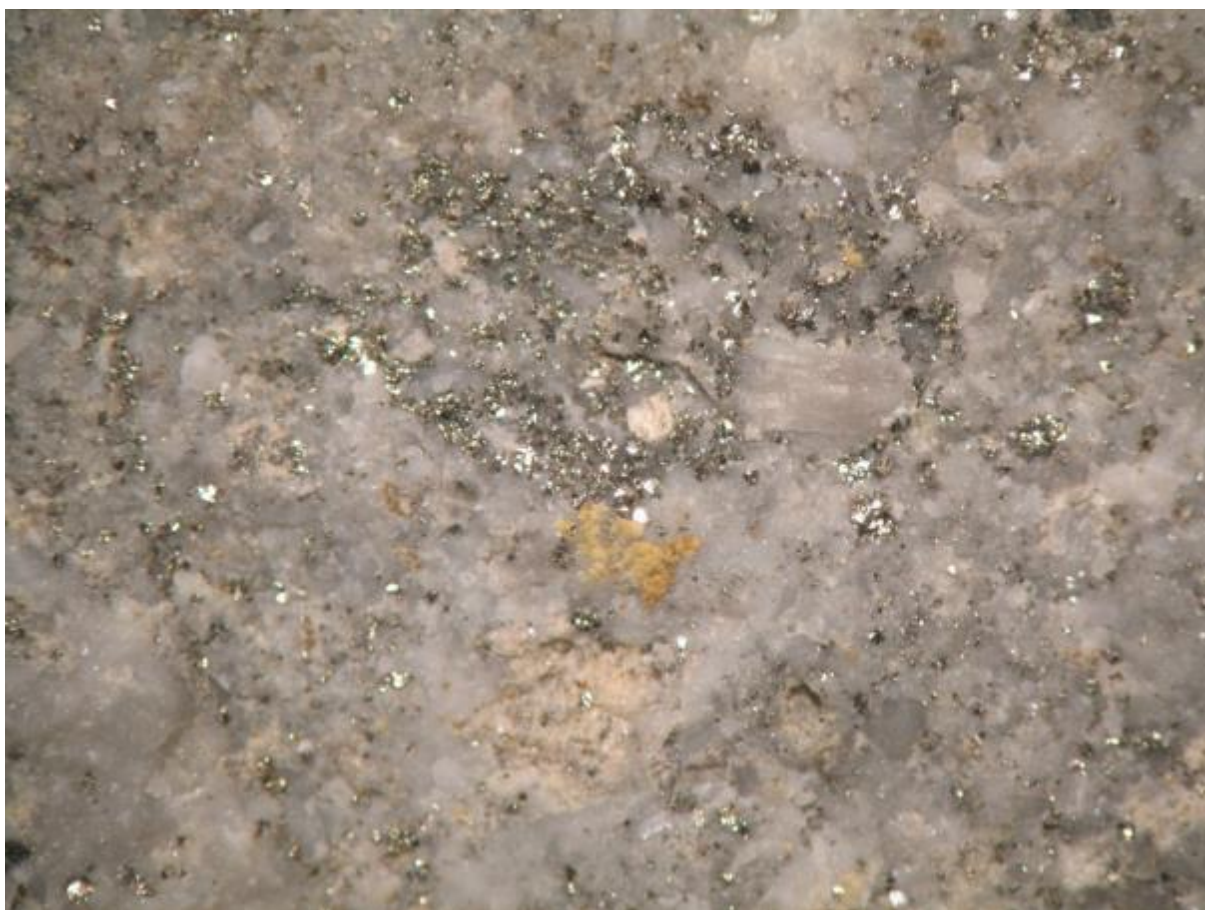


Εικόνα 4.1: Χάρτης της ευρύτερης περιοχής του οικισμού Κορυφής με άλλες θέσεις που έχουν εμφανίσεις με κοιτασματολογικό ενδιαφέρον (Βάθη, Ποντοκερασιά, Δροσάτο) (από Google Earth).

4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΩΝ ΘΕΣΕΩΝ

Η υπαίθρια μελέτη έδειξε ότι πρόκειται για μια μεταλλοφορία που εμφανίζεται κυρίως διάσπαρτη σε ένα σώμα πορφύρη (Εικόνα 4.2) αλλά και σε μικροφλεβίδια, πόρους ή στα διάκενα του πορφύρη αλλά και των γειτονικών γνευσιακών πετρωμάτων. Ο πορφύρης συχνά περιέχει διαφορετικού μεγέθους εγκλείσματα από τα γειτονικά πετρώματα (Εικόνα 4.3). Επιπλέον, διαπιστώθηκαν τα έντονα φαινόμενα δευτερογενούς εξαλλοίωσης, τόσο του πορφύρη όσο και των σχηματισμών με τους οποίους έρχεται σε επαφή, όπως τα υπερβασικά πετρώματα και οι γνεύσιοι.

Η εξαλλοίωση διακρίνεται σε υδροθερμική, όπως είναι η έντονη αργιλοποίηση του πορφύρη (Εικόνα 4.4) και του γνεύσιου (Εικόνες 4.5 – 4.6) ή η ταλκοποίηση των υπερβασικών πετρωμάτων. Παρατηρήθηκαν όμως και τα οξειδωμένα επιφανειακά τμήματα του πορφύρη από μια διεργασία επιφανειακής αποσάθρωσης και δευτερογενούς διαφορισμού βάθους, όπου η οξείδωση της μεταλλοφορίας οδήγησε στο σχηματισμό κολλοειδών συσσωματωμάτων λειμωνίτη (Εικόνες 4.7 – 4.8).



Εικόνα 4.2: Φωτογραφία από στερεοσκόπιο μακροσκοπικού δείγματος του πορφύρη από την περιοχή μελέτης, όπου παρατηρείται μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη σε διάσπαρτη μορφή. Μεγάλη διάστασης φωτογραφίας 1cm.



Εικόνα 4.3 Φωτογραφία από δείγμα του πορφύρη με λευκό χρώμα, λόγω έντονης αργιλοποίησης.



Εικόνα 4.4: Φωτογραφία από δείγμα του γκρί πορφύρη της περιοχής μελέτης. Εμφανίζεται με εγκλείσματα γενεύσιου (σκούρο χρώμα δεξιά) και πορφύρη (ανοικτό χρώμα αριστερά) (porphyry breccia).



Εικόνα 4.5: Φωτογραφία από την επιφανειακή εμφάνιση του γνευσίου στην περιοχή μελέτης, που χαρακτηρίζεται από έντονη εξαλλοίωση, αλλά διατηρείται υπολειμματικά η γνευσιακή του υφή.



Εικόνα 4.6: Φωτογραφία από την επαφή του πορφύρη (δεξιά) με το γνεύσιο (αριστερά), στην περιοχή μελέτης. Ο γνεύσιος εμφανίζεται ιδιαίτερα αλλοιωμένος, αποτέλεσμα δράσης των υδροθερμικών ρευστών και ο πορφύρης με επιφανειακή οξείδωση.



Εικόνα 4.7: Φωτογραφία από την επιφανειακή εμφάνιση του πορφύρη στην περιοχή μελέτης.



Εικόνα 4.8: Φωτογραφία από οξειδωμένες συγκεντρώσεις σιδηροπυρίτη που μετατράπηκαν σε λειμωνίτη, στην περιοχή κοντά στον οικισμό Κορυφής.

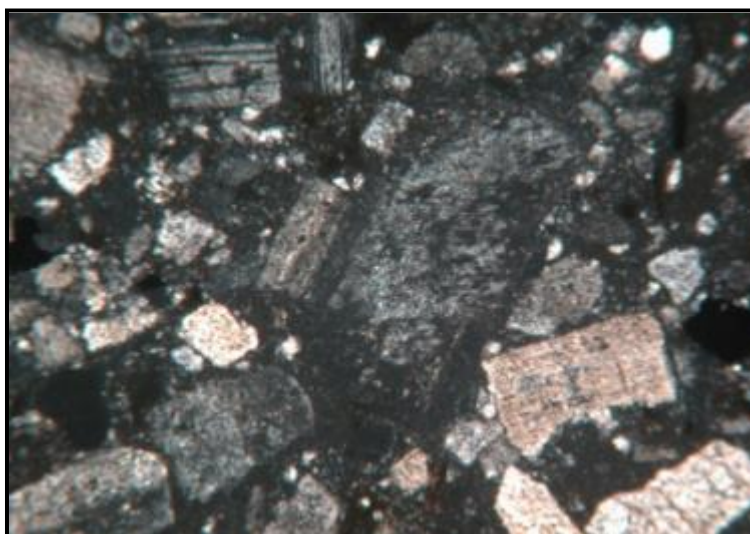
4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΣΤΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

4.3.1 Πετρώματα ξενιστές και μορφή της μεταλλοφορίας

Για την ορθότερη παρατήρηση της μεταλλοφορίας και της σχέσης της με τα πετρώματα ξενιστές πραγματοποιήθηκε διττή μελέτη των τομών και στους δύο τύπους μικροσκοπίων (διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός). Σε πρώτο στάδιο μελετήθηκαν λεπτές και λεπτές-στιλπνές τομές (παρατήρηση στο μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός), με σκοπό την αναγνώριση των πετρογενετικών ορυκτών και των ιστολογικών χαρακτηριστικών της μεταλλοφορίας. Σε δεύτερο στάδιο η μελέτη επικεντρώθηκε στην παρατήρηση λεπτών-στιλπνών τομών (παρατήρηση στο μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός), για την ορυκτολογική αναγνώριση των μεταλλικών παραγενέσεων, καθώς και των σχέσεων μεταξύ των ορυκτών της μεταλλοφορίας. Θα πρέπει να τονιστεί ότι ορισμένα ορυκτολογικά συστατικά λόγω, είτε μικρού μεγέθους, είτε στενής σύμφυσής τους με τα κύρια συστατικά των πετρωμάτων ή της μεταλλοφορίας η ταυτοποίηση της παρουσίας τους έγινε μόνο με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και του SEM-EDS.

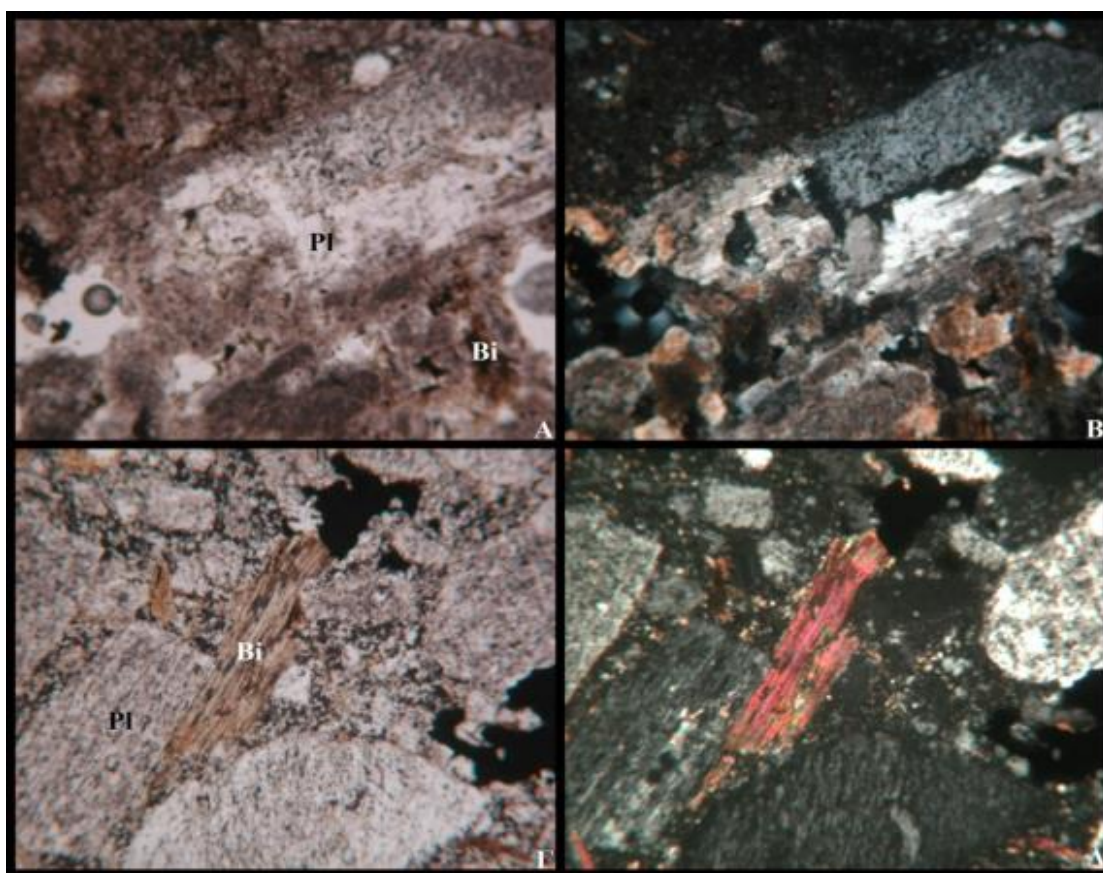
Πορφυριτικός γρανίτης-γρανодиρίτης

Η μελέτη στο πολωτικό μικροσκόπιο έδειξε ότι ο πορφύρης από ορυκτολογική άποψη αποτελείται από τα εξής κύρια ορυκτά: χαλαζία (Qz), βιοτίτη (Bt), πλαγιόκλαστα (Pl) και αλκαλιούχους αστρίους (Kf). Επίσης, εντοπίστηκαν και κρύσταλλοι ρουτιλίου ως επουσιώδεις ορυκτά και σε ίχνη μοναζίτης. Ο τελευταίος εμφανίζεται σε πολύ μικρού μεγέθους κόκκους και για αυτό η επιβεβαίωση της παρουσίας του πραγματοποιήθηκε στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS). Όλα τα δείγματα χαρακτηρίζονται από την παρουσία φαινοκρυστάλλων διαφόρων ορυκτών μέσα σε θεμελιώδη ή κύρια μάζα, με μικρότερη κρυσταλλικότητα. Ο ιστός αυτός ονομάζεται πορφυριτικός και είναι χαρακτηριστικός των υποηφαιστειακών πετρωμάτων (Εικόνα 4.9).



Εικόνα 4.9: Μικροφωτογραφία, από πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός, πορφύρη της περιοχής Κορυφής. Διακρίνονται φαινοκρύσταλλοι αστρίων σε κύρια μάζα μικρότερου μεγέθους ορυκτών. Παρατήρηση με πολωτή και αναλυτή. Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 4.5mm

Οι άστριοι διακρίνονται σε πλαγιόκλαστα και αλκαλιούχους αστρίους, που μικροσκοπικά γίνονται διακριτοί από τις διδυμίες τους. Τα πλαγιόκλαστα χαρακτηρίζονται από την αλβιτική και περικλινική διδυμία (Εικόνα 4.10), ενώ οι άστριοι από την ύπαρξη μόνο της διδυμίας Carlsbad. Η Carlsbad εμφανίζεται και στα πλαγιόκλαστα, αλλά με τη συνοδεία της αλβιτικής ή/και της περικλινικής πολυδυμίας. Εμφανίζονται ως υπιδιόμορφοι-πρισματικοί φαινοκρύσταλλοι σε διάφορα μεγέθη, με πολυάριθμα εγκλείσματα και εμφανείς εξαλλοιώσεις. Οι εξαλλοιώσεις που εμφανίζονται είναι η καολινίωση (μετατροπή σε καολίνη), η σερικιτίωση (μετατροπή σε σερικήτη) και η σωσσυριτίωση (μετατροπή σε συσσωμάτωμα επιδότου, ζοϊσίτη, αλβίτη και σερικήτη, που ονομάζεται σωσσυρίτης και είναι ένδειξη προπυλιτικής εξαλλοίωσης) (Εικόνα 4.10).

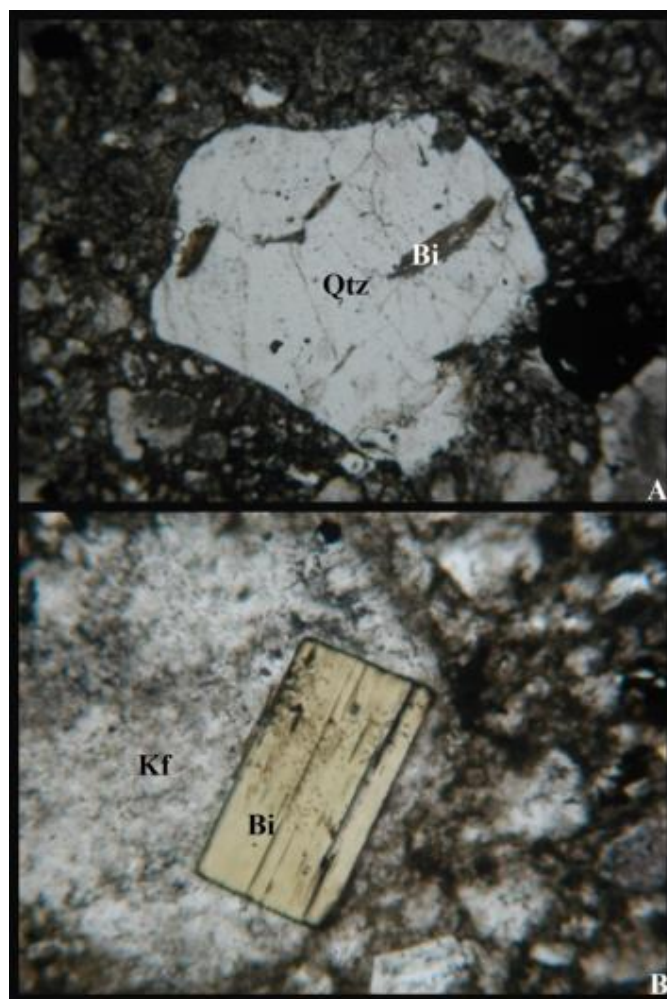


Εικόνα 4.10: Μικροφωτογραφίες, από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός, τομών του πορφύρη. Φαινοκρύσταλλοι πλαγιόκλαστων (Pl) και βιοτίτη (Bi) σε θεμελιώδη μάζα. Στο Γ φαίνεται με μαύρο χρώμα η μεταλλοφορία σε διάσπαρτη μορφή. Εικόνες με πολωτή (Α και Γ), εικόνες με πολωτή και αναλυτή (Β και Δ). Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 2mm και 4.5mm, αντίστοιχα (δείγμα: ΚΗ₃Δ).

Μικροσκοπικά ο χαλαζίας εμφανίζεται με αλλοτριόμορφους έως υπιδιόμορφους φαινοκρυστάλλους ή συμμετέχει στη θεμελιώδη-κύρια μάζα του πετρώματος. Οι φαινοκρύσταλλοι χαλαζία εμφανίζονται αναλλοίωτοι σε διάφορα μεγέθη, με χαμηλά χρώματα πόλωσης (έως λευκά 1^{ης} τάξης), σπασίματα, κυματοειδή κατάσβεση και συχνά με διάφορα εγκλείσματα άλλων πετρογενετικών ορυκτών, όπως ο βιοτίτης, και είναι υδροθερμικής προέλευσης (Εικόνα 4.11Α).

Στο πετρογραφικό μικροσκόπιο, ο βιοτίτης χαρακτηρίζεται από πρισματικούς κρυστάλλους, διαφόρων μεγεθών, οι οποίοι εμφανίζονται είτε αυτοτελείς είτε ως εγκλείσματα μέσα στους φαινοκρυστάλλους του χαλαζία και του αστρίου. Ο βιοτίτης που εμφανίζεται σαν εγκλείσμα μέσα στο χαλαζία, είναι υδροθερμικός και συνδέεται με την ποτασική εξαλλοίωση. Εμφανίζει τέλειο σχισμό, έντονο πλεοχροϊσμό, ορθή κατάσβεση, υψηλά έως πολύ υψηλά χρώματα πόλωσης (3ης έως 4ης τάξης) και μαρμαρυγή στη θέση κατάσβεσης (Εικόνες 4.11Α,Β).

Εκτός από τα ορυκτά που έχουν περιγραφεί στον πορφύρη με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και του SEM-EDS ταυτοποιήθηκε και η παρουσία του βαριούχου αστρίου υαλοφανή σε στενή σύμφυση με καλιούχο άστριο (Εικόνα 4.21).



Εικόνα 4.11:Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός δείγματος πορφύρη της περιοχής Κορυφής, σε παρατήρηση με μόνο τον πολωτή.

Α. Φαινοκρύσταλλος χαλαζίας (Qtz) με εγκλείσματα κρυστάλλων βιοτίτη (bi) . Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 4.5mm.

Β. Φαινοκρύσταλλος εξαλλιωμένου αλκαλιούχου αστρίου (Kf) με εγκλείσμα ιδιόμορφου κρυστάλλου βιοτίτη (Bi). Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 2mm. (Δείγμα: KH₃Δ).

Στην Εικόνα 4.10Γ φαίνεται η μορφή και ο τρόπος ανάπτυξης της μεταλλοφορίας μέσα στον πορφύρη της περιοχής μελέτης. Περισσότερες λεπτομέρειες στην περιγραφή των μεταλλικών ορυκτών.

Διμαρμαρυγιακός Γνεύσιος

Η μικροσκοπική μελέτη έδειξε ότι ο γνεύσιος από ορυκτολογική άποψη αποτελείται από τα εξής ορυκτά: χαλαζία (Qz), άστριοι (Kf&Pl), χλωρίτη (Chl), βιοτίτη (Bi), σερίκίτη (Serc) και επίδοτο (Ep). Ιστολογικά, χαρακτηρίζεται γενικά από τη γνευσιακή υφή. Η γνευσιακή υφή αποτελεί ένα συνδυασμό επίπεδης και γραμμωτής υφής, με την τελευταία να αναπτύσσεται επάνω στα επίπεδα της πρώτης, καθώς πρισματικοί, βελονοειδείς ή φυλλώδεις κρύσταλλοι διατάσσονται με τους κύριους άξονες ανάπτυξης τους υποπαράλληλους στο ίδιο επίπεδο. Διαφορετικά ονομάζεται γνευσιακή στρωμάτωση ή μεταμορφική στρωμάτωση (Δημητριάδης 1988). Αυτή η στρωμάτωση μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους, είτε να κληρονομηθεί από τον πρωτόλιθο, με την προϋπόθεση ότι είναι ιζηματογενούς προελεύσεως, είτε από μεταμορφικές διεργασίες. Έχει αποδειχτεί ότι η στρωμάτωση αυτή κατά κόρον είναι αποτέλεσμα μεταμορφικών μηχανισμών, όπως ο λεγόμενος μεταμορφικός διαχωρισμός. Σύμφωνα με αυτόν, παρατηρούνται κατά τόπους συγκεντρώσεις ορυκτών, οι οποίες είναι αποτέλεσμα δράσης παραμορφωτικών τάσεων (ανισότροπων, ώστε να πραγματοποιηθεί ιστολογική μεταβολή) ή ανακρυστάλλωσης του πετρώματος. Η εμφάνιση της φολίδωσης ενοείται από την αυξημένη παρουσία φυλλόμορφων ορυκτών στον πρωτόλιθο, ενώ η γράμμωση ενοείται από τα πρισματικά ορυκτά.

Στο μικροσκόπιο ο γνεύσιος εμφανίζει τοπικά διάφορους ιστούς, αφού όλα τα ορυκτά δεν συμπεριφέρονται το ίδιο στους μεταμορφικούς μηχανισμούς. Έτσι εμφανίζονται δύο ιστοί: ο λοβοειδής γρανοβλαστικός και ο λεπιδοβλαστικός/ινοβλαστικός (σχιστοφυής). Ο πρώτος εμφανίζεται κυρίως στα συσσωματώματα του χαλαζία, στα οποία διακρίνεται το χαρακτηριστικό τριπλό σημείο επαφής υπό γωνία 120° (Εικόνα 4.12Α,Β). Ο δεύτερος αναφέρεται στα φυλλόμορφα και ινώδη ορυκτά του πετρώματος, τα οποία λόγω της μεταμορφικής διαδικασίας εμφανίζουν μια στρωσιφυή ανάπτυξη (Εικόνα 4.12Γ,Δ).

Αναλυτικά, ο χαλαζίας εμφανίζεται σε συσσωματώματα και ανά 3 κόκκους εμφανίζεται το τριπλό σημείο επαφής με γωνία 120° . Οι κόκκοι του είναι κυρίως αλλοτριόμορφοι, χωρίς σχισμό, με χαμηλά χρώματα πόλωσης και τη χαρακτηριστική κυματοειδή κατάσβεση.

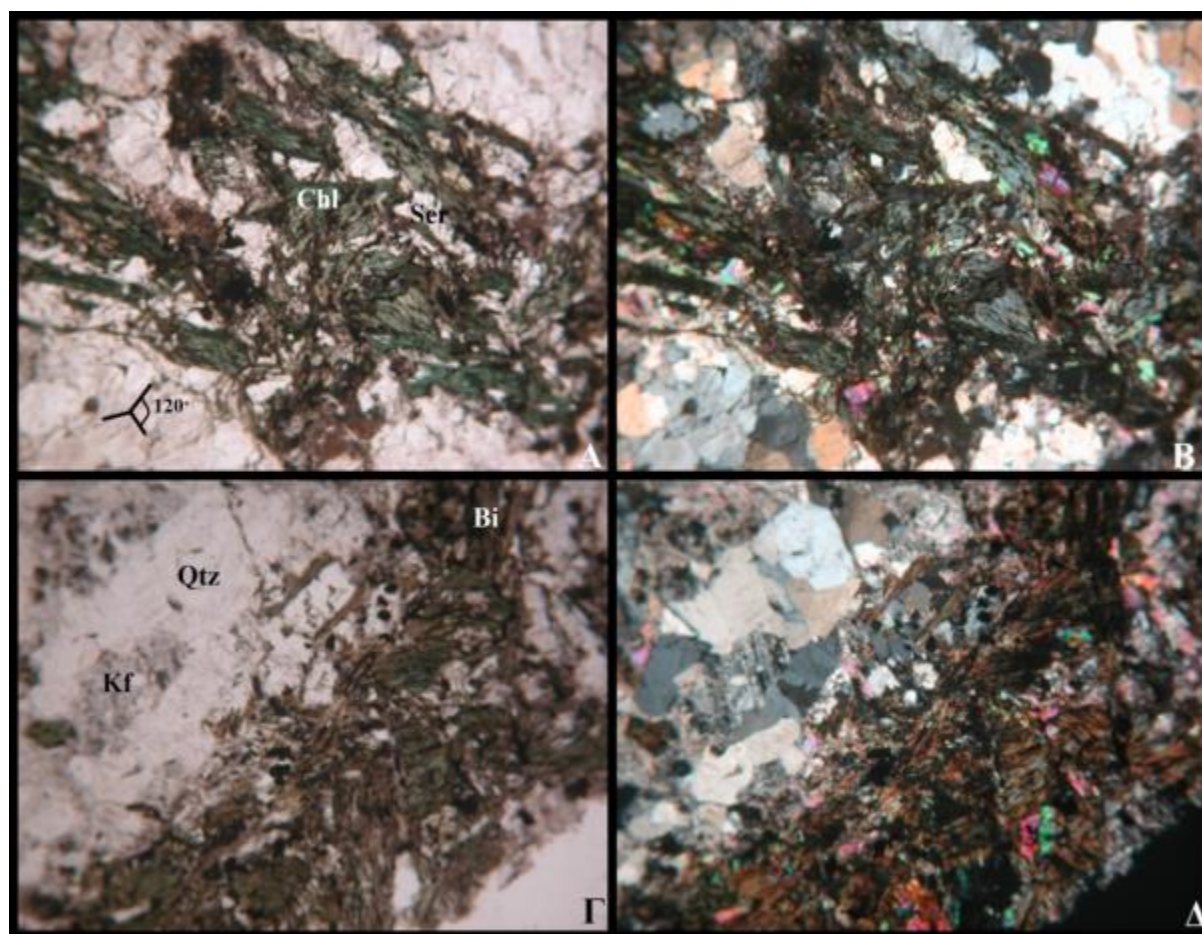
Οι άστριοι στο μικροσκόπιο εμφανίζονται με αλλοτριόμορφους ή υπιδιόμορφους κρυστάλλους πρισματικού σχήματος, όταν είναι τέλεια κρυσταλλωμένοι και βρίσκονται είτε μεμονωμένοι, είτε σε συσσωματώματα. Γενικά, χαρακτηρίζονται από χαμηλό ανάγλυφο, χαμηλά γκρίζα χρώματα πόλωσης και εμφανίζουν διάφορες αλλοιώσεις και διδυμίες. Οι αλκαλιούχοι άστριοι εμφανίζουν κυρίως την καολινίωση και τη σερικιτίωση, από αλλοιώσεις, ενώ διακρίνονται από την ύπαρξη επίσης διδυμίας τύπου Carlsbad. Αντίθετα, τα πλαγιόκλαστα εμφανίζουν και τη σωσσυριτίωση ως αλλοίωση, πέρα από την καολινίωση και τη σερικιτίωση, αλλά και επίσης τις πολυδυμίες αλβιτική και περικλινική, πέρα από τη διδυμία τύπου Carlsbad.

Ο βιοτίτης μικροσκοπικά εμφανίζεται σε μεμονωμένους, καστανούς, πρισματικούς και υπιδιόμορφους κρυστάλλους. Εμφανίζει τέλειο σχισμό, έντονο πλεοχροϊσμό, υψηλά χρώματα πόλωσης, ορθή κατάσβεση και μαρμαρυγή στη θέση κατάσβεσης. Επίσης, εμφα-

νίζεται εκτεταμένα το φαινόμενο της χλωριτίωσης. Είναι μια μορφή αλλοίωσης κατά την οποία ο κρύσταλλος του βιοτίτη μετατρέπεται μερικώς ή εξ' ολοκλήρου σε χλωρίτη.

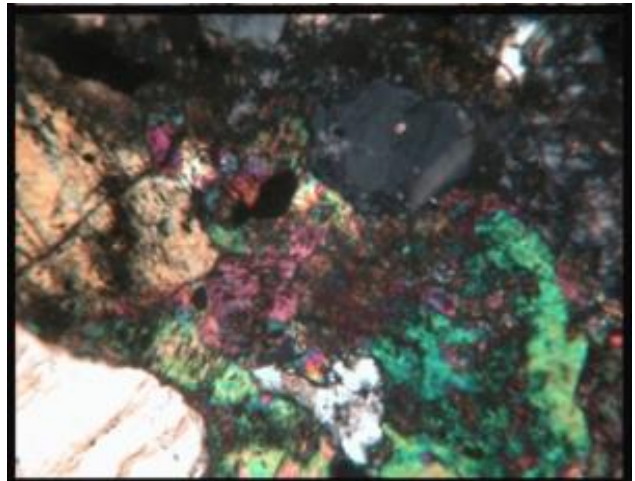
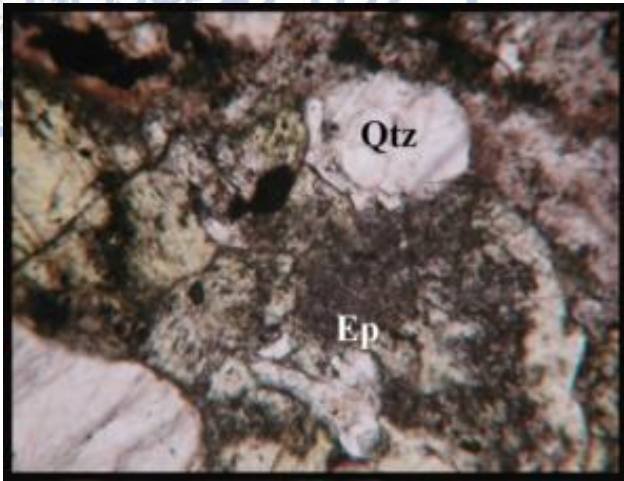
Μικροσκοπικά ο χλωρίτης εμφανίζεται σε φυλλώδη συσσωματώματα με ανοιχτο-πράσινα χρώματα και χαρακτηριστικά ανώμαλα (ιώδη) χρώματα πόλωσης. Είναι προϊόν αλλοίωσης του βιοτίτη και εμφανίζεται μαζί με βιοτίτη και σερικήτη (Εικόνα 4.12).

Ο σερικήτης στο μικροσκόπιο εμφανίζεται με λεπτόκοκκους, άχρωμους και φυλλόμορφους κρυστάλλους. Εμφανίζει τέλειο σχισμό, μεταβολή του αναγλύφου με περιστροφή της τράπεζας, ορθή κατάσβεση, μαρμαρυγή στη θέση κατάσβεσης και υψηλά χρώματα πόλωσης. Βρίσκεται μαζί με βιοτίτη και χλωρίτη, αλλά και μεμονωμένος (Εικόνα 4.12).

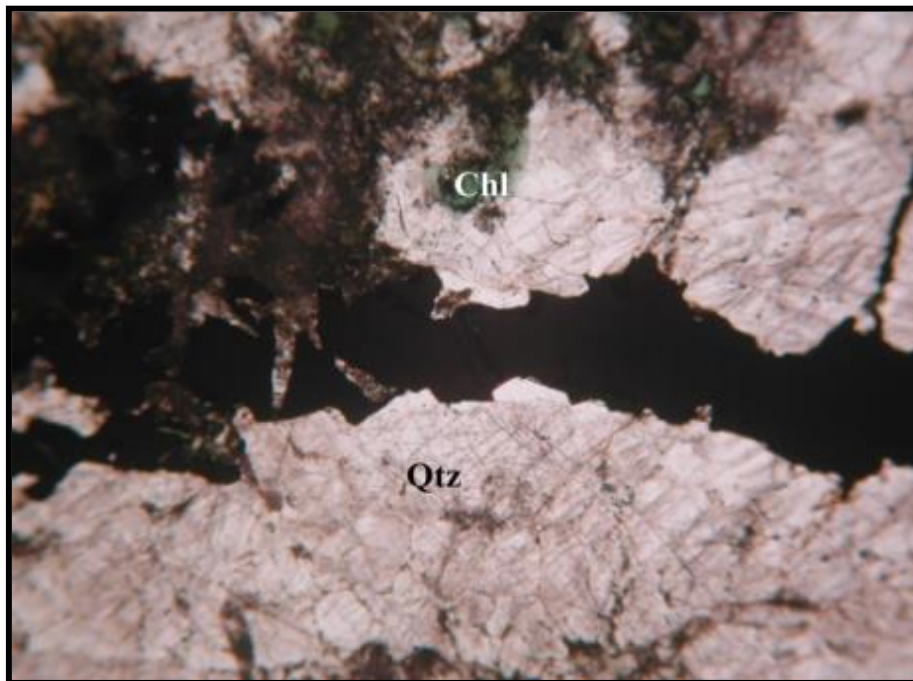


Εικόνα 4.12: Μικροφωτογραφίες, από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός, του γνευσίου, με χαρακτηριστικούς τοπικούς ιστούς που αναπτύσσονται στο πέτρωμα. Ο λοβοειδής γρανοβλαστικός εμφανίζεται στα συσσωματώματα του χαλαζία (Qtz), ενώ ο λεπιδοβλαστικός στους φυλλόμορφους κρυστάλλους του χλωρίτη (Chl) και του βιοτίτη (Bi). Επίσης, παρατηρούνται κρύσταλλοι αστρίου (Kf) και σερικήτη (Ser). Εικόνες με χρήση μόνο πολωτή (α&γ), εικόνες με χρήση πολωτή και αναλυτή (β&δ). Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 4.5mm (δείγμα: ΚΔΕ₄).

Το επίδοτο εμφανίζεται με αλλοτριόμορφους και άχρωμους έως πρασινοκίτρινους κρυστάλλους. Εμφανίζει σχισμό, υψηλά φωτεινά (έως 3^{ης} τάξης) χρώματα πόλωσης και πλάγια κατάσβεση (Εικόνα 4.13).



Εικόνα 4.13: Μικροφωτογραφία, από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός, γνευσίου. Παρατηρείται κρύσταλλος επιδότου (Ep) με τα χαρακτηριστικά υψηλά χρώματα πόλωσης, σε συνοδεία κρυστάλλων χαλαζία (Qtz). Εικόνα με πολωτή (αριστερά), εικόνα με πολωτή και αναλυτή (δεξιά). Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 2mm (δείγμα: ΚΔΕ₃).



Εικόνα 4.14: Μικροφωτογραφία, από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός, του γνευσίου με ανάπτυξη της μεταλλοφορίας (μαύρο) σε μορφή φλεβιδίου. Εικόνα με χρήση μόνο πολωτή. Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 4,5mm. (Δείγμα: ΚΔΕ₂).

Στην Εικόνα 4.14 παρατηρείται η μορφή και σχέση της μεταλλοφορίας με τα πετρογενετικά ορυκτά του γνευσίου. Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλικά ορυκτά δίνουν την εικόνα διεύθυνσης σε προϋπάρχοντα κενά, δημιουργώντας έτσι μορφές φλεβικές ανάμεσα σε πετρογενετικά ορυκτά, όπως ο χαλαζίας και ο χλωρίτης. Παρατηρούνται όμως, όπως και στον πορφύρη διασπορές των μεταλλικών ορυκτών μέσα στο πέτρωμα.

4.3.2 Περιγραφή μεταλλικών ορυκτών

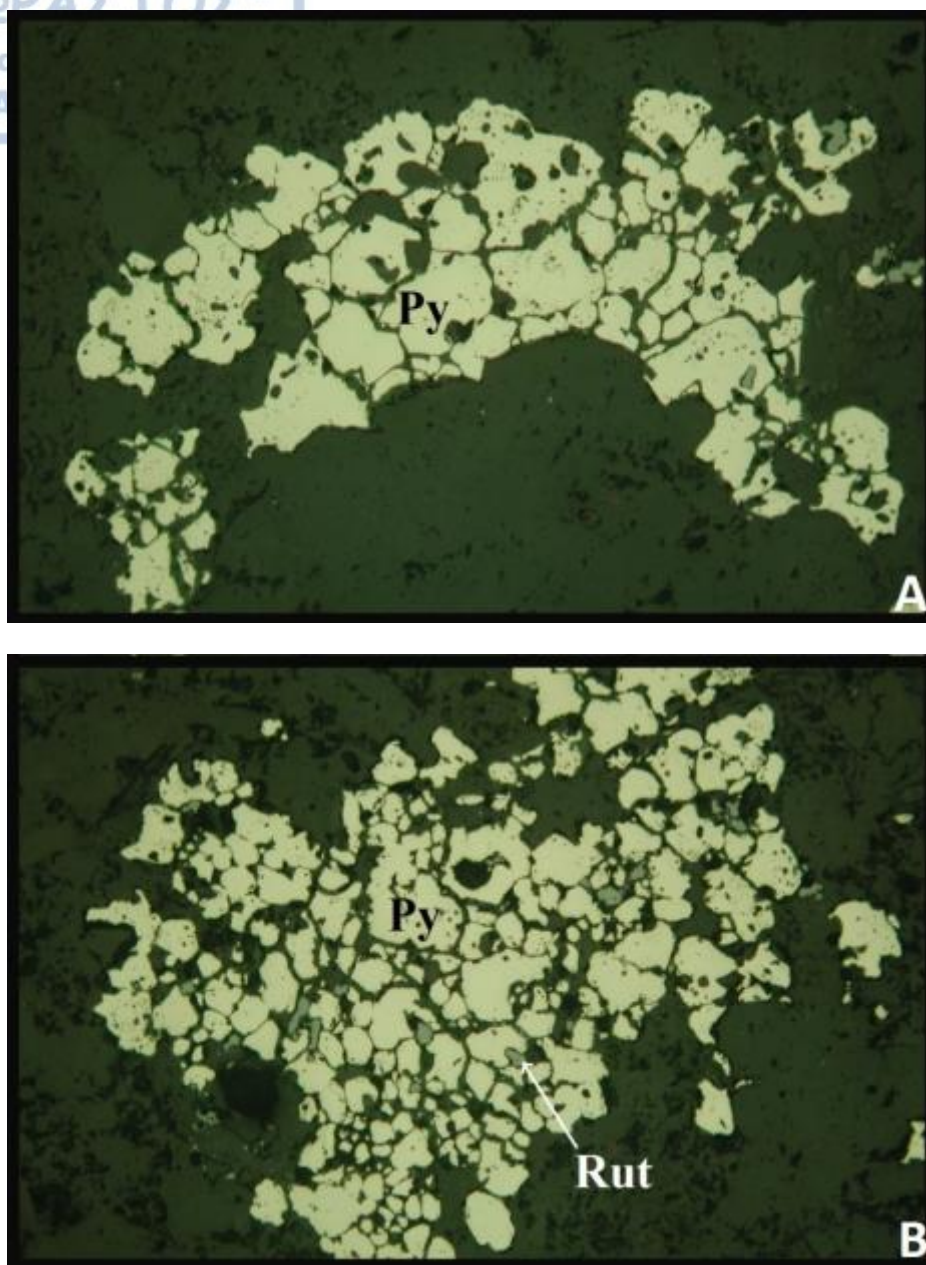
Η παρατήρηση και μελέτη των δειγμάτων στο μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός έδειξε ότι οι μεταλλοφορίες εμφανίζονται με διαφορετικό τρόπο στα δυο πετρώματα ξενιστές και δημιουργούν διαφορετικές ορυκτολογικές παραγενέσεις. Έτσι στον πορφύρη, που εμφανίζει και μεγαλύτερο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον, παρατηρείται κυρίως διάσπαρτη μεταλλοφορία που αποτελείται από σιδηροπυρίτη (Py), χαλκοπυρίτη (Cpy), μαγνητοπυρίτη (Po) και ρουτίλιο (Rut), ενώ αντίθετα στο γνεύσιο δημιουργεί μικροφλεβίδια και η παραγένεση περιορίζεται σε σιδηροπυρίτη (Py), χαλκοπυρίτη (Cpy) και αιματίτη (Hem).

Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή των ορυκτολογικών συστατικών των μεταλλοφοριών, καθώς και των ιστολογικών τους χαρακτηριστικών.

Πορφυριτικός γρανίτης-γρανοδιορίτης

Στον πορφύρη η μεταλλοφορία είναι *επιγενετική* και σαφώς δηλώνει τη μορφή πλήρωσης προϋπαρχόντων, διαφορετικού σχήματος και έκτασης, κενών ή πόρων που έχουν δημιουργηθεί κατά ή μετά την κρυστάλλωση του πετρώματος. Οι κενοί αυτοί χώροι πληρώθηκαν από σιδηροπυρίτη, αλλά και από τα άλλα μεταλλικά ορυκτά, από την κυκλοφορία μεταλλοφόρων ρευστών που συνδέονται με τα τελευταία στάδια διαφοροποίησης του μάγματος που έδωσε τον πορφύρη. Έτσι, ανάλογα με τη μορφή και την έκταση των κενών χώρων, προέκυψαν οι χαρακτηριστικές μορφές των διασπορών που φαίνονται στις Εικόνα 4.15 και 4.16. Στην ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας μετέχουν τα σουλφίδια σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης και μαγνητοπυρίτης. Τα δυο τελευταία παρατηρούνται μόνο ως εγκλείσματα μέσα στο σιδηροπυρίτη. Επίσης, βρέθηκε σε αρκετή ποσότητα ρουτίλιο

Ο σιδηροπυρίτης καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό της μεταλλοφορίας και σχηματίζει αυτοτελείς κρυστάλλους, αλλά κυρίως συσσωματώματα από αλλοτριόμορφους και υπιδιόμορφους κρυστάλλους. Οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι εντοπίζονται στα όρια των συσσωματωμάτων και εμφανίζουν χαρακτηριστικά κυβικής συμμετρίας. Λόγω του τρόπου γένεσης της μεταλλοφορίας, ο σιδηροπυρίτης δημιουργεί πολλές δομές, όπως αυτή του ψηφιδωτού-μωσαϊκού (Εικόνα 4.15). Χαρακτηρίζεται από φωτεινό κίτρινο χρώμα ανάκλασης και τυπική ισοτροπία. Σε αρκετές περιπτώσεις μπορεί να περιέχει διαφορετικό αριθμό από εγκλείσματα (Εικόνα 4.16). Τα εγκλείσματα αυτά αποτελούνται, τόσο από μεταλλικά, όσο και από μη μεταλλικά ορυκτά και είναι διαφόρων μεγεθών και σχημάτων. Τα εγκλείσματα των μεταλλικών ορυκτών σχηματίζουν κυρίως αποστρογγυλεμένους κόκκους, σε αντίθεση με εκείνα των μη μεταλλικών ορυκτών που χαρακτηρίζονται συχνά από ιδιόμορφο σχήμα αλλά και από ποικιλία σχημάτων. Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα μεταλλικά εγκλείσματα μπορεί να είναι μονοφασικά (Εικόνα 4.16Α) αλλά και διφασικά (Εικόνα 4.16Δ).

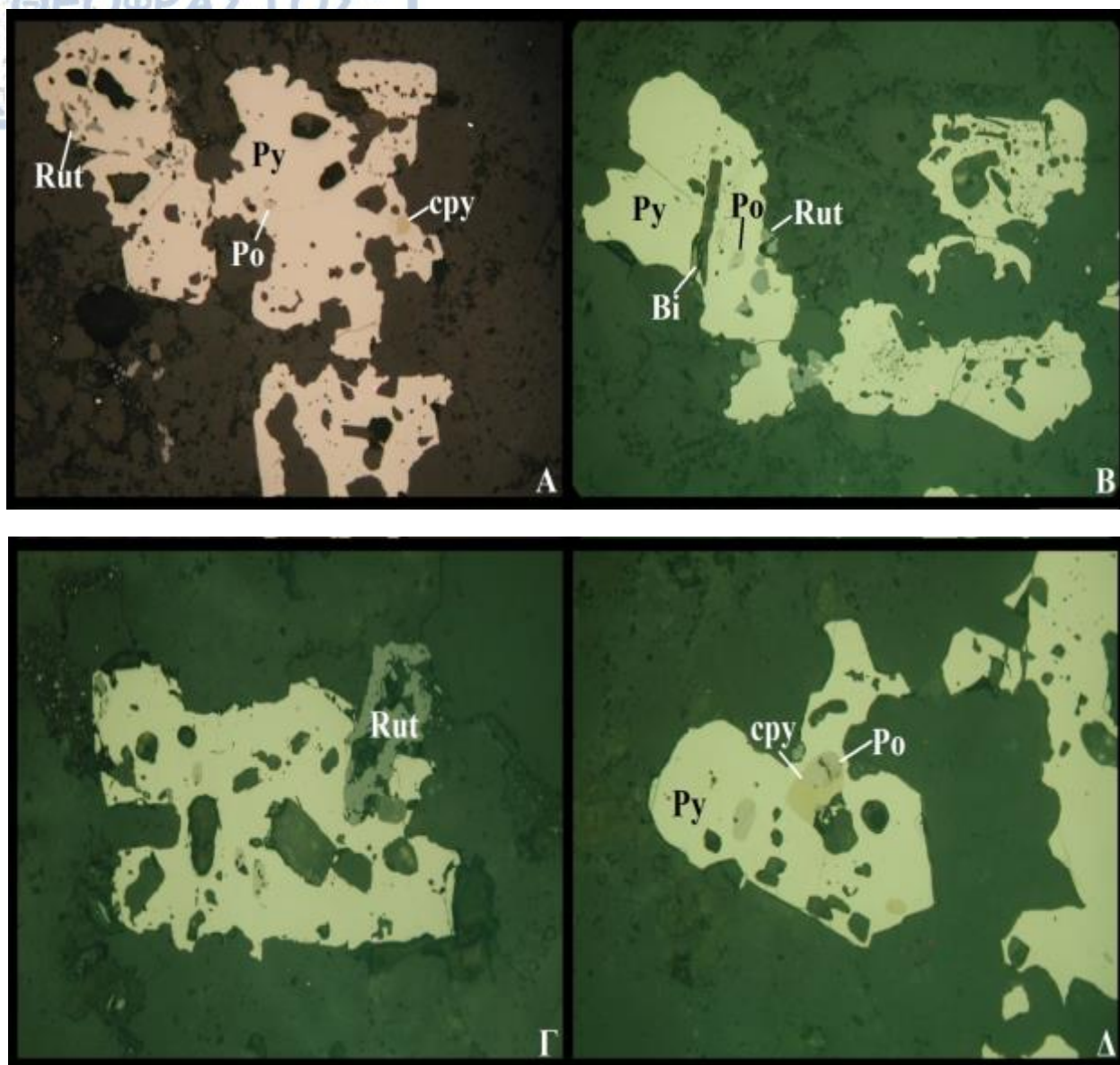


Εικόνα 4.15: Μικροφωτογραφίες από μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός της μεταλλοφορίας σιδηροπυρίτη στον πορφύρη. Μεγάλη διάσταση φωτογραφία 2mm (Δείγμα: ΚΗ₃Δ).

Ένα από τα μεταλλικά εγκλείσματα είναι ο χαλκοπυρίτης που εμφανίζεται με αποστρογγυλεμένους κόκκους, με ορειχάλκινο κίτρινο χρώμα ανάκλασης και μια ελαφριά ανισοτροπία (Εικόνα 4.16Α,Δ).

Ακριβώς την ίδια μορφή με το χαλκοπυρίτη ως εγκλείσμα έχει και ο μαγνητοπυρίτης, με την διαφορά ότι χαρακτηρίζεται από ροδοκαστάνινα χρώματα ανάκλασης.

Το ρουτίλιο εμφανίζεται τόσο σε αυτοτελείς μεμονωμένες μορφές κρυστάλλων σε διασπορά μέσα στον πορφύρη, όσο και ως εγκλείσμα μέσα στο σιδηροπυρίτη (Εικόνα 4.16Β,Γ). Παρουσιάζεται με τεφρό χρώμα ανάκλασης, ισχυρή ανισοτροπία και καστανοπού χρώματος εσωτερικές ανακλάσεις.



Εικόνα 4.16: Μικροφωτογραφίες από μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του τρόπου εμφάνισης των ορυκτών της μεταλλοφορίας στον πορφύρη.

Α. Σιδηροπυρίτης (Py) με εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη (Po), χαλκοπυρίτη (Cpy), ρουτιλίου (Rut) και πετρογενετικών ορυκτών (μαύρο χρώμα).

Β. Σιδηροπυρίτης (Py) με εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη (Po), ρουτιλίου (Rut) και πετρογενετικών ορυκτών, όπως ο βιοτίτης (Bi).

Γ. Σιδηροπυρίτης (Py) με εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη (Po) και αστρίων (Fel), που περιβάλλει κρύσταλλο ρουτιλίου (Rut).

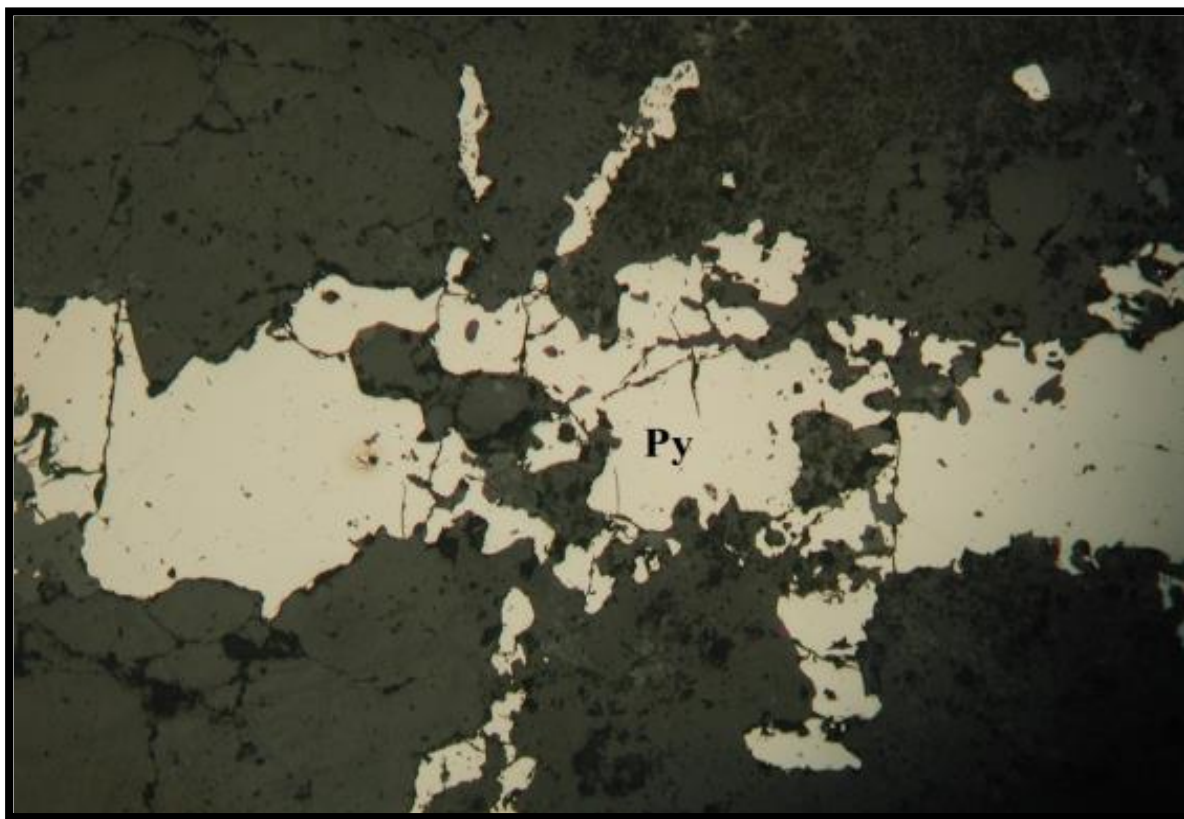
Δ. Σιδηροπυρίτης (Py) με μονοφασικά και διφασικά εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη (Po)- χαλκοπυρίτη (Cpy).

Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 2mm (Α) και 1mm (Β,Γ,Δ) (Δείγμα: ΚΗ₄Δ, ΚΗ₃Δ).

Διμαρμαρυγιακός Γνεύσιος

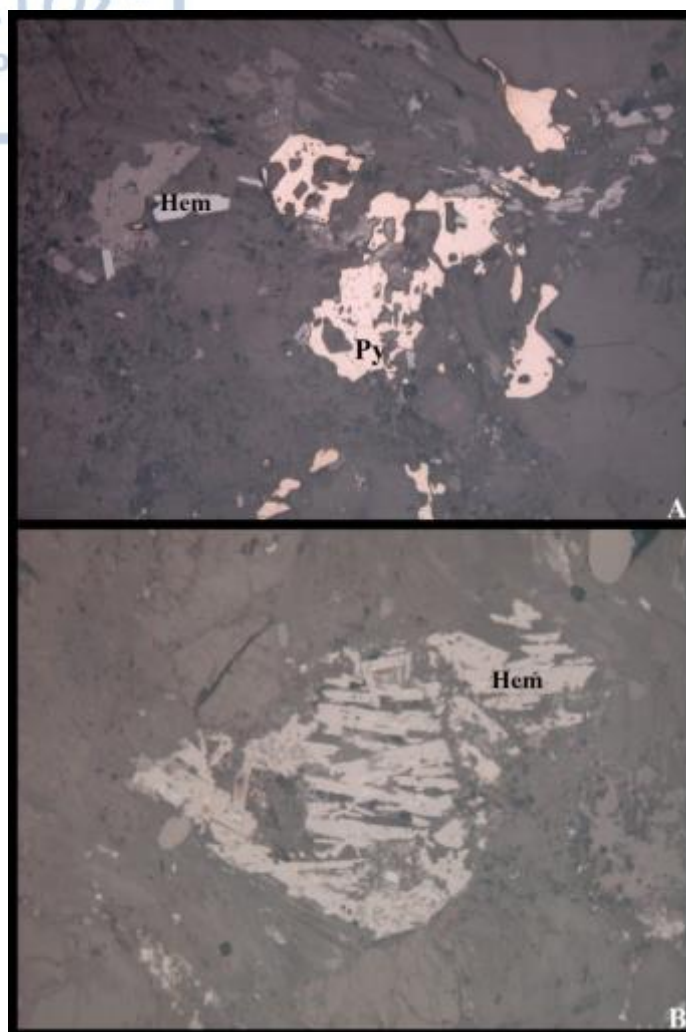
Στο γνεύσιο η μεταλλοφορία δημιουργεί ίδιες εικόνες διασπορών, όπως στον πορφύρη. Επιπλέον, είναι χαρακτηριστική η ανάπτυξη μικροφλεβιδίων μικρού πάχους και πολύ διαφορετικού μήκους (μέχρι αρκετά εκατοστά), όπου εμφανίζεται να γεμίζει προϋπάρχοντα κενά, τα οποία πιθανώς έχουν δημιουργηθεί κατά τη μεταμόρφωση / παραμόρφωση του πετρώματος (πχ. μικρο-διακλάσεις) (Εικόνες 4.17 και 4.18).

Ο σιδηροπυρίτης εμφανίζεται, είτε σε συσσωματώματα τόσο αλλοτριόμορφων όσο και ιδιόμορφων λευκοκίτρινων κρυστάλλων, δημιουργώντας φλεβικές δομές (Εικόνα 4.17), είτε σε αυτοτελείς κρυστάλλους σε διασπορά (Εικόνα 4.18). Οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι παρατηρούνται στις άκρες των συσσωματωμάτων, εκεί όπου τα όρια με τα μη μεταλλικά ορυκτά είναι ευκρινή και παρουσιάζουν χαρακτηριστικά κυβικής συμμετρίας. Εμφανίζει ισοτροπία και σχηματίζει μορφές, όπως τα μικροφλεβίδια. Επίσης, χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση σε αυτόν, εγκλεισμάτων τόσο μεταλλικών, όσο και μη μεταλλικών ορυκτών.



Εικόνα 4.17: Μικροφωτογραφία από μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός της μεταλλοφορίας στα δείγματα του γενευσίου. Συσσωματώματα κρυστάλλων σιδηροπυρίτη σχηματίζουν φλεβικές ή/και μικροφλεβικές δομές. Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 2mm. (Δείγμα: ΚΔΕ₂).

Ο χαλκοπυρίτης στο γενεύσιο, σε αντίθεση με τον πορφύρη όπου φιλοξενείται ως εγκλεισμα στο σιδηροπυρίτη, εμφανίζεται σε αυτοτελείς, ακανόνιστους κόκκους σε διασπορά, με ένα έντονο κίτρινο χρώμα ανάκλασης. Το ορυκτό παρουσιάζει ελαφρά ανισοτροπία. Στη μεταλλική παραγένεση συμμετέχει και ο αιματίτης, ο οποίος εμφανίζεται με τεφρό χρώμα ανάκλασης και κυανή χροιά. Είναι έντονα ανισότροπος. Σχηματίζει μεμονωμένους πρισματικούς ή σανιδόμορφους κρυστάλλους αλλά και τοπικές συναθροίσεις πολλών κρυστάλλων. Πολλές φορές εγκλείεται μέσα στο σιδηροπυρίτη (Εικόνα 4.18).



Εικόνα 4.18: Μικροφωτογραφίες από μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του τρόπου εμφάνισης των ορυκτών της μεταλλοφορίας στο γενύσιο.

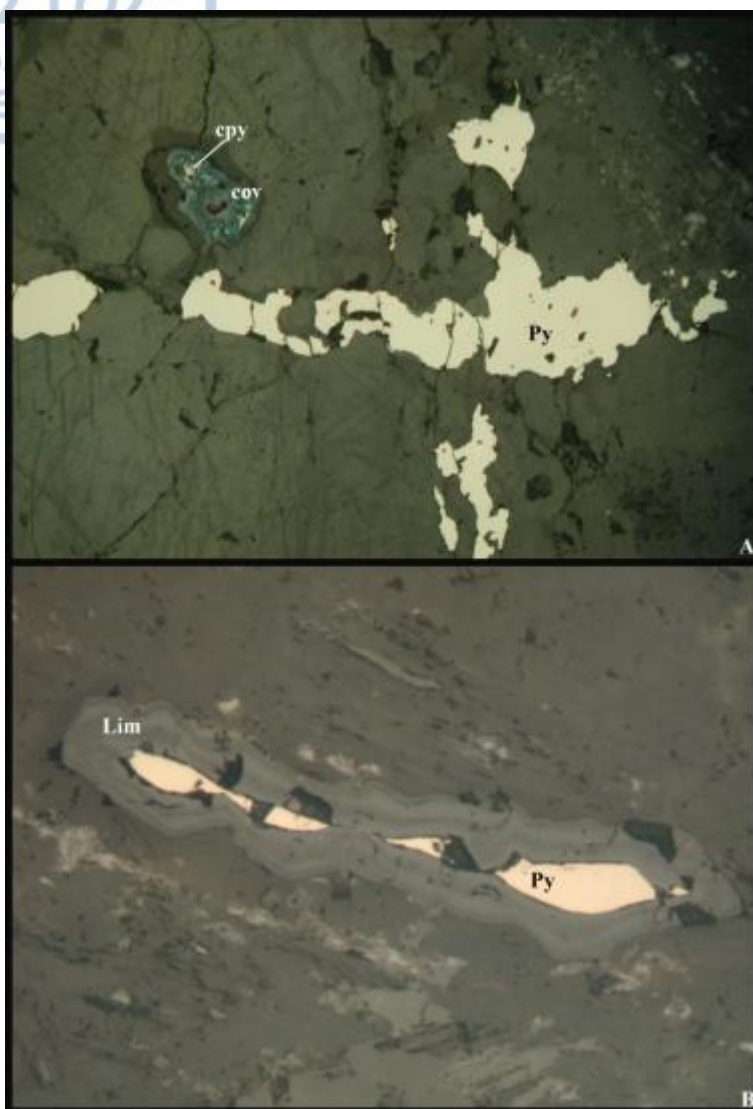
A. Σιδηροπυρίτης (Py) με εγκλείσματα πετρογενετικών ορυκτών και αιματίτη (Hem).

B. Αιματίτης (Hem) σε πρισματικούς κρυστάλλους που σχηματίζουν σανιδόμορφες δομές.

Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 1mm (Δείγμα: ΚΔΕ₄).

Εκτός από τα πρωτογενή ορυκτά στο γενύσιο έχει παρατηρηθεί και η παρουσία δευτερογενών ορυκτών, τα οποία έχουν προκύψει από τη διεργασία της επιφανειακής οξειδωσης και του δευτερογενούς διαφορισμού βάθους. Έτσι, από την οξειδωση κρυστάλλων του σιδηροπυρίτη έχει προκύψει λειμωνίτης, μέσα στον οποίο διατηρούνται νησίδες του αρχικού ορυκτού (Εικόνα 4.19). Ο λειμωνίτης εμφανίζεται με τεφρό χρώμα, με ελαφρά καστανωπή χροιά και σχηματίζει συγκεντρικές δομές από φωτεινότερες και σκοτεινότερες ζώνες. Παρουσιάζει ελαφρά ανισοτροπία και καστανέρυθρες εσωτερικές ανακλάσεις.

Σε ορισμένες θέσεις ο χαλκοπυρίτης έχει μετατραπεί μερικώς ή ολικώς σε κοβελλίνη (Εικόνα 4.19). Ο κοβελλίνης εμφανίζεται με κυανούν έως κυανόλευκο χρώμα, πολύ ζωηρή διπλοανακλαστικότητα και ισχυρή ανισοτροπία.

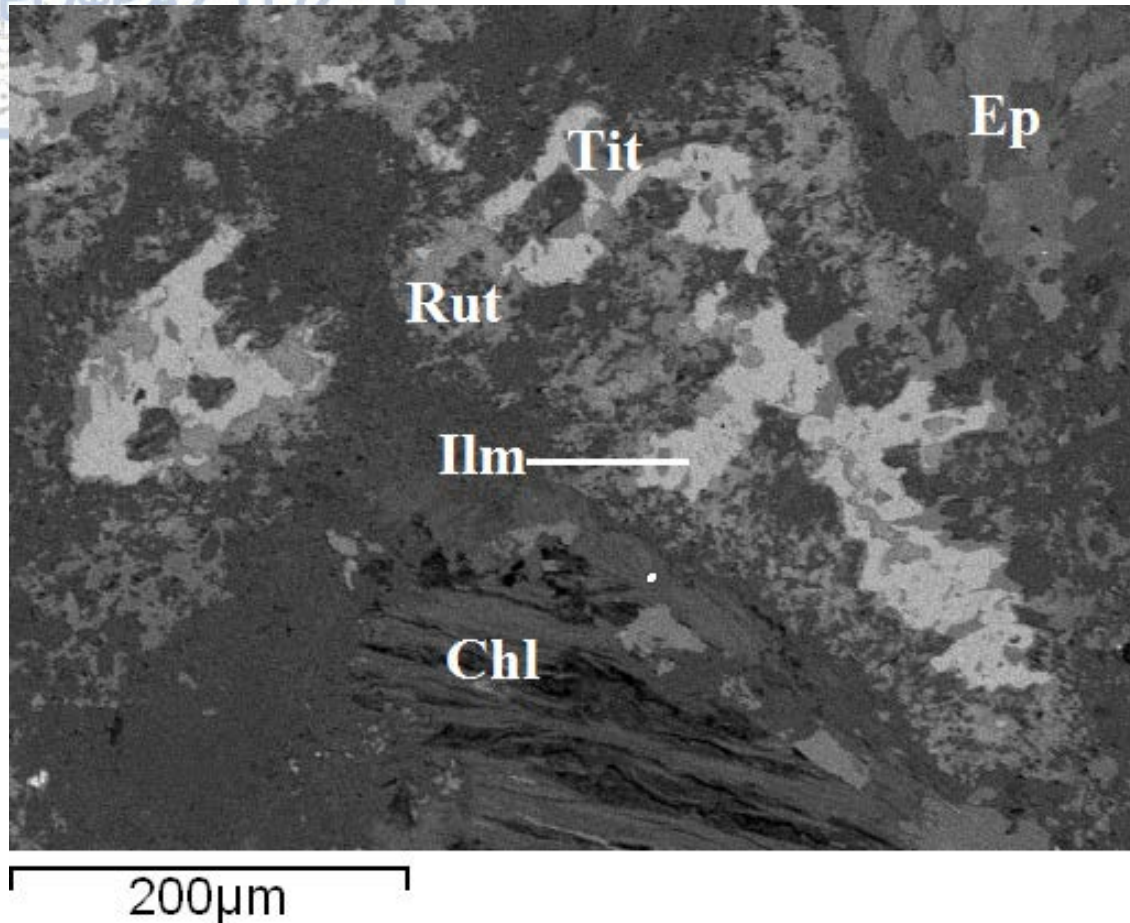


Εικόνα 4.19: Μικροφωτογραφίες από μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του τρόπου εμφάνισης των δευτερογενών ορυκτών της μεταλλοφορίας στο γνεύσιο.

Α. Σιδηροπυρίτης (Py) σε φλεβική μορφή και χαλκοπυρίτης (Cpy) που μετατρέπεται σε κοβελλίνη (Cov).

Β. Σιδηροπυρίτης (Py) που μετατρέπεται σε λειμωνίτη (Lim). Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας 2mm και 1mm αντίστοιχα. Δείγμα: ΚΔΕ₂ (Α) και ΚΔΕ₃ (Β).

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε πολλά τμήματα του γνεύσιου βρέθηκαν περιοχές με συσσωματώματα πολλών διαφορετικών ορυκτών, πρωτογενών και δευτερογενών. Η ορυκτολογία των πολυφασικών αυτών περιοχών, δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί μέσα από τη μελέτη στο πολωτικό μικροσκόπιο, παρά μόνο με την χρήση του ηλεκτρονικού σαρωτικού μικροσκοπίου (SEM-EDS). Για παράδειγμα, στην Εικόνα 4.20 παρουσιάζεται μια πολυφασική περιοχή. Η ανάλυση της περιοχής, με το σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, έδειξε την ύπαρξη των ορυκτών: ιλμενίτης, ρουτίλιο, τιτανίτης, επίδοτο και χλωρίτης. Μεταξύ των τιτανιούχων φάσεων υπάρχει γενετική σχέση, όπως δείχνει ο τρόπος με τον οποίο συμφύονται τα ορυκτά. Συγκεκριμένα, ο ιλμενίτης αποτελεί το αρχικό ορυκτό από το οποίο προέρχονται το ρουτίλιο και ο τιτανίτης.



Εικόνα 4.20: Μικροφωτογραφία από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, πολυφασικών συμφύσεων στο γνεύσιο. Συμβολισμός: ιλμενίτης (Ilm), ρουτίλιο (Rut), τιτανίτης (Tit), επίδοτο (Ep) και χλωρίτης (Chl).

4.4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

4.4.1 Πετρογενετικά ορυκτά

4.4.1.α) Άστριοι

Αποτελούν τα πιο συνηθισμένα ορυκτά που απαντώνται σε όλα τα είδη των πυριγενών πετρωμάτων, εκτός από τα υπερβασικά. Ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών και αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα με αναλογία πυριτίου προς οξυγόνου ένα προς δύο ($\text{Si}:\text{O}=1:2$). Ο γενικός χημικός τύπος των ορυκτών είναι (Deer et al. 1992):



Όπου Μ η θέση των μεγάλων κατιόντων (Na, Ca, Ba και K) και Τ η θέση του τετραεδρικού Si ή/και Al. Σε αυτό το κρυσταλλικό πλέγμα το κατιόν του πυριτίου (Si^{4+} , $r=0.42\text{\AA}$), που κατέχει το κέντρο του τετραέδρου (SiO_4)⁴⁻, μπορεί να αντικατασταθεί από το ισοδύναμο χημικά κατιόν του αργιλίου (Al^{3+} , $r=0.51\text{\AA}$). Από την αντικατάσταση αυτή προκύπτει αύξηση του αρνητικού σθένους κατά μία μονάδα στο τετράεδρο (AlO_4)⁵⁻, η οποία εξουδετερώνεται από την πρόσληψη μονοσθενούς κατιόντος.

Όταν το κατιόν του καλίου (K^+ , $r=1.33\text{\AA}$) είναι αυτό που ισορροπεί το σθένος στο κρυσταλλικό πλέγμα, με την αναλογία (Al+Si):O να είναι 1:2, τότε το ορυκτό που προκύπτει ονομάζεται ορθόκλαστο, με χημικό τύπο KAlSi_3O_8 . Όταν το κατιόν που ισορροπεί την διαφορά σθένους, είναι του νατρίου (Na^+ , $r=0.97\text{\AA}$) η αναλογία (Si+Al):O είναι 1:2 και το ορυκτό που προκύπτει ονομάζεται αλβίτης, με χημικό τύπο $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Στην περίπτωση που δύο κατιόντα πυριτίου αντικατασταθούν από δύο κατιόντα αργιλίου, για να επέλθει η ισορροπία στο σθένος αλλά και να παραμείνει σταθερή η αναλογία (Si+Al):O=1:2, θα πρέπει να αποκατασταθεί η ισορροπία με την προσθήκη ενός κατιόντος ασβεστίου που έχει αριθμό οξείδωσης +2 (Ca^{2+} , $r=0.99\text{\AA}$). Το ορυκτό που δημιουργείται ονομάζεται ανορθίτης και έχει ως γενικό χημικό τύπο $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Στην περίπτωση που αντί για ασβέστιο (Ca^{2+}) έχουμε βάριο (Ba^{2+}) ή βάριο, κάλιο (K^+) και νάτριο (Na^+), τότε έχουμε τη δημιουργία του κελσιανού ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) και υαλοφανή [(K,Na,Ba)(Al,Si)₂Si₂O₈], αντίστοιχα. Ως βαριούχοι άστριοι θεωρούνται αυτοί που έχουν πάνω από 2% BaO.

Η χημική σύσταση των πιο γνωστών αστρίων εκφράζεται με το συστασιακό τρίγωνο που περιέχει στις κορυφές του το ορθόκλαστο, τον αλβίτη και τον ανορθίτη. Τα μέλη της σειράς μεταξύ του ορθόκλαστου και του αλβίτη είναι γνωστά ως αλκαλιούχοι άστριοι. Αντίθετα, τα μέλη μεταξύ της σειράς του αλβίτη και του ανορθίτη, ως πλαγιόκλαστα. Η ισόμορφη παράμειξη των πλαγιόκλαστων απαρτίζεται από τα ορυκτά: αλβίτης, ολιγόκλαστο, ανδεσίνη, λαβραδόριο, βυτωβνίτης και ανορθίτης. Ο σίδηρος που καταγράφεται από τον SEM-EDS θεωρείται τρισθενής και αντικαθιστά το αργίλιο (Al^{3+}).

Στους Πίνακες 4.1-4.3 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις των αστρίων των πετρωμάτων που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία. Επίσης, στο διάγραμμα της Εικόνας 4.23 δίνεται η προβολή της σύστασης και η ονοματολογία τους. Όπως φαίνεται από

τον Πίνακα 4.1 και την Εικόνα 4.23 οι αλκαλιούχοι άστριοι στον πορφύρη είναι σύστασης ορθοκλάστου (Or) με ποσοστό από 68,1-96,5%, όπου η συμμετοχή του νατριούχου μέλους κυμαίνεται μεταξύ 1,8 και 12,7κ.β.%. Αντίθετα, τα πλαγιόκλαστα (Πίν.4.2) εμφανίζονται με κυρίαρχη σύσταση αυτή του αλβίτη με ποσοστό 79,9-95,5% (Εικόνα 4.23).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την έρευνα παρουσιάζει η ύπαρξη του βαριούχου αστρίου υαλοφανή σε πολύ στενή σύμφυση με καλιούχο άστρο (Εικ. 4.21), όπου η περιεκτικότητα σε βάριο είναι από 2,32 έως 9,98κ.β.% (Πίνακας 4.1, αναλύσεις 7-9), του οποίου το φάσμα της ανάλυσης παρατίθεται στην Εικόνα 4.22.

Πίνακας 4.1: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS αλκαλιούχων αστρίων από τον πορφύρη της Κορυφής.

	Πορφύρης (Feld)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	64,72	64,79	65,16	63,36	63,74	64,66	57,34	61,76	59,17
Al ₂ O ₃	17,49	18,19	17,79	18,64	18,36	18,35	20,55	19,41	19,85
Fe ₂ O ₃	1,31	0,26	0,66	0,14	0,19	0,09	bdl	bdl	bdl
FeO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
CaO	0,18	0,05	bdl	0,24	0,12	0,17	bdl	bdl	bdl
BaO	0,14	bdl	0,10	0,16	1,03	0,08	10,00	3,33	7,35
SrO	bdl	bdl	bdl	0,80	0,18	bdl	0,00	0,61	0,15
Na ₂ O	0,81	0,67	0,51	0,26	0,77	0,45	1,33	1,32	0,79
K ₂ O	15,37	15,86	16,05	14,94	14,34	15,83	10,86	13,29	12,44
Rb ₂ O	0,25	bdl	0,22	1,57	1,45	0,49	bdl	bdl	0,38
Total	100,27	99,81	100,49	100,11	100,18	100,11	100,09	99,72	100,14
Αριθμός ιόντων με βάση 8 (O)									
Si	2,994	2,998	3,005	2,966	2,979	2,994	2,812	2,919	2,865
Al	0,954	0,992	0,967	1,028	1,011	1,001	1,188	1,081	1,133
Fe ³⁺	0,051	0,010	0,025	0,005	0,007	0,003	-	-	-
Z	3,999	4,000	3,998	3,999	3,998	3,999	3,999	4,000	3,998
Fe ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0,009	0,002	-	0,012	0,006	0,008	-	-	-
Ba	0,003	-	0,002	0,003	0,019	0,001	0,192	0,062	0,139
Sr	-	-	-	0,022	0,005	-	-	0,017	0,004
Na	0,073	0,060	0,046	0,024	0,069	0,040	0,127	0,121	0,074
K	0,907	0,936	0,944	0,892	0,855	0,935	0,679	0,801	0,769
Rb	0,007	-	0,007	0,047	0,044	0,015	-	-	0,012
X	0,999	0,999	0,999	1,000	0,998	1,000	0,998	1,001	0,999
Or (K)	90,8	93,7	94,6	89,2	85,7	93,5	68,1	80,1	77,0
Ab (Na)	7,3	6,0	4,6	2,4	7,0	4,0	12,7	12,1	7,4
An (Ca+Mn+Mg)	0,9	0,2	0,0	1,2	0,6	0,8	0,0	0,0	0,0
Cn (Ba)	0,3	0,0	0,2	0,3	1,9	0,1	19,3	6,2	14,0

1-6: Καλιούχος άστρος, 7-9: Υαλοφανής,

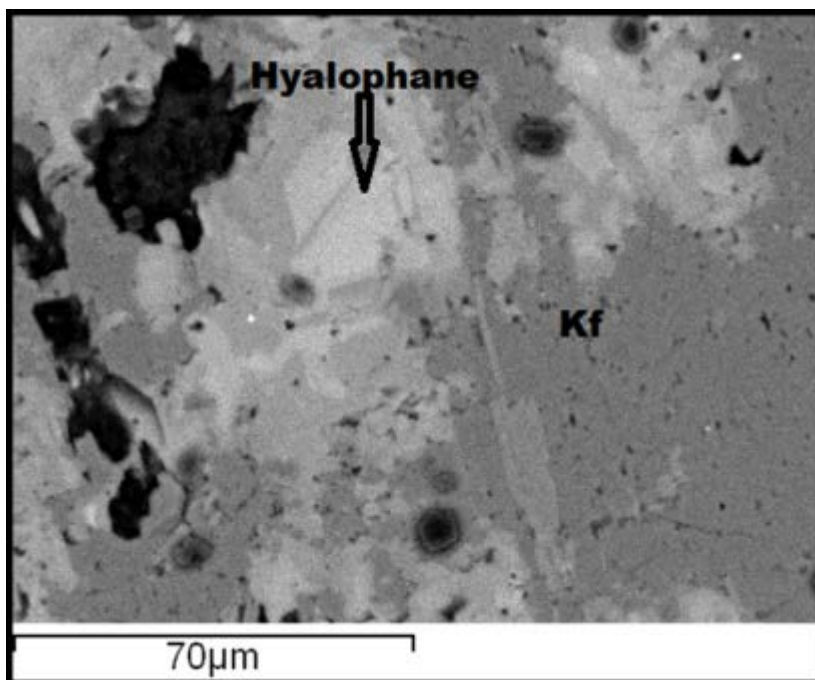
bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

Στους αστρίους του πορφύρη εμφανίζονται αρκετά oligoστοιχεία, όπως ο τριςθενής σίδηρος, το ρουβίδιο, το στρόντιο και το βάριο. Πιο συγκεκριμένα, οι αλκαλιούχοι άστριοι περιέχουν μέχρι 1,07κ.β.% Fe₂O₃, 0,39κ.β.% Rb₂O, 0,85κ.β.% SrO και μέχρι 0,83κ.β.% BaO. Τα πλαγιόκλαστα περιέχουν Fe₂O₃ μέχρι 0,47κ.β.%, Rb₂O μέχρι 1,74κ.β.%, SrO μέχρι 0,82κ.β.% και BaO μέχρι 0,82κ.β.%.

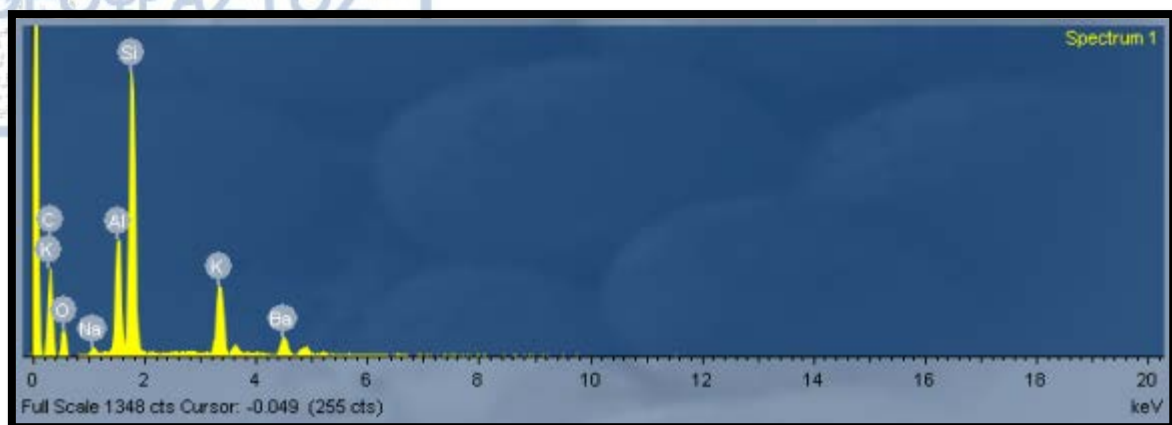
Πίνακας 4.2: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS πλαγιόκλαστων από τον πορφύρη της περιοχής Κορυφής.

	Πορφύρης (Pl)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	68,06	68,66	67,47	66,87	66,61	68,25	68,19	66,63	68,13
Al ₂ O ₃	19,20	18,92	19,00	20,27	19,73	19,33	19,38	19,86	19,06
Fe ₂ O ₃	0,18	0,77	0,05	0,10	bdl	0,03	bdl	0,04	0,42
FeO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
CaO	bdl	0,18	bdl	0,65	bdl	0,28	bdl	0,98	bdl
BaO	0,21	0,18	bdl	bdl	0,22	0,05	bdl	bdl	0,23
SrO	bdl	bdl	bdl	1,29	1,63	bdl	0,36	bdl	bdl
Na ₂ O	11,10	11,58	10,55	10,52	10,49	11,11	11,16	10,46	11,20
K ₂ O	0,66	0,11	0,40	0,61	0,47	0,70	0,26	0,05	0,20
Rb ₂ O	0,44	bdl	2,28	0,14	0,73	bdl	0,96	1,67	1,00
Total	99,85	100,40	99,74	100,44	99,89	99,75	100,29	99,68	100,24
Αριθμός ιόντων με βάση 8 (O)									
Si	2,997	2,997	3,002	2,943	2,963	2,996	2,995	2,958	2,997
Al	0,996	0,973	0,996	1,051	1,035	1,000	1,003	1,039	0,988
Fe ³⁺	0,007	0,028	0,002	0,004	-	0,001	-	0,001	0,015
Z	4,000	3,998	4,000	3,998	3,998	3,997	3,998	3,999	4,000
Fe ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	0,008	-	0,031	-	0,013	-	0,047	-
Ba	0,004	0,003	-	-	0,004	0,001	-	-	0,004
Sr	-	-	-	0,033	0,042	-	0,009	-	-
Na	0,947	0,980	0,910	0,897	0,905	0,946	0,950	0,901	0,955
K	0,037	0,006	0,023	0,034	0,026	0,039	0,014	0,003	0,011
Rb	0,013	-	0,065	0,004	0,021	-	0,027	0,048	0,028
X	1,000	0,998	0,998	0,999	0,998	0,999	1,001	0,998	0,998
Or (K)	3,7	0,6	2,3	3,4	2,7	4,0	1,4	0,3	1,1
Ab (Na)	94,7	98,3	91,2	89,8	90,7	94,7	95,0	90,3	95,6
An (Ca+Mn+Mg)	0,0	0,8	0,0	3,1	0,0	1,3	0,0	4,7	0,0
Cn (Ba)	0,4	0,3	0,0	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0	0,4

1-9: Πλαγιόκλαστο, bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)



Εικόνα 4.21: Φωτογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Κρύσταλλοι υαλοφανή σε σύμφυση με κρυστάλλους αλκαλιούχων αστρίων, από τα δείγματα του πορφύρη.



Εικόνα 4.22: φάσμα ορυκτού του υαλοφανή

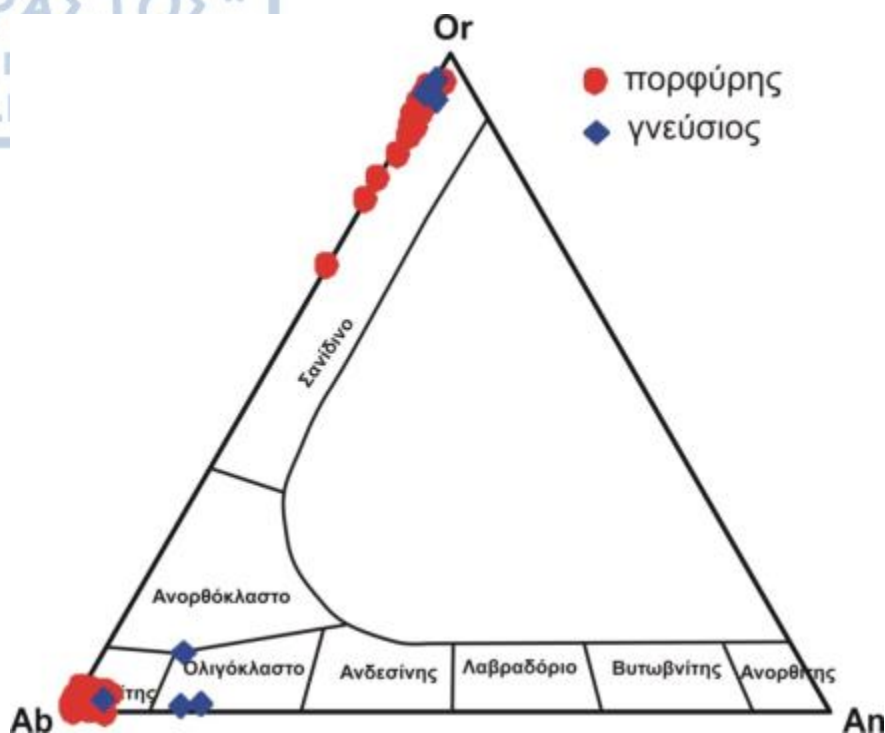
Οι αλκαλιούχοι άστριοι στο γνεύσιο περιέχουν Fe_2O_3 μέχρι 2,53κ.β.%, SrO μέχρι 2,27κ.β.% και BaO μέχρι 0,54κ.β.%. Σύμφωνα με την Εικόνα 4.23 οι αλκαλιούχοι άστριοι είναι σύστασης ορθόκλαστου. Τα πλαγιόκλαστα περιέχουν Fe_2O_3 μέχρι 0,26κ.β.%, SrO μέχρι 0,82κ.β.% και BaO μέχρι 0,61κ.β.% και είναι σύστασης αλβίτη, ολιγόκλαστου και ανορθόκλαστου (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.3: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS αστρίων από το γνεύσιο της Κορυφής.

	Γνεύσιο (Feld)					Γνεύσιο (Pl)			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	64,85	63,94	64,59	64,44	62,76	63,14	64,44	67,76	65,70
Al_2O_3	17,96	16,65	18,18	18,40	19,41	22,77	22,01	19,95	21,29
Fe_2O_3	0,54	2,27	0,43	bdl	0,13	0,02	0,23	bdl	bdl
FeO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
CaO	0,08	bdl	bdl	bdl	0,37	3,49	3,03	0,81	2,28
BaO	0,07	0,50	bdl	0,54	0,03	0,60	0,40	bdl	bdl
SrO	0,17	bdl	0,29	bdl	2,17	0,81	0,34	bdl	bdl
Na_2O	0,33	0,50	0,53	0,52	0,48	9,14	9,69	11,05	9,34
K_2O	16,28	15,85	16,01	15,92	14,79	0,27	0,22	0,39	1,65
Rb_2O	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Total	100,28	99,71	100,02	99,83	100,13	100,23	100,35	99,96	100,25
Αριθμός ιόντων με βάση 8 (O)									
Si	2,998	2,992	2,991	2,992	2,927	2,806	2,845	2,968	2,894
Al	0,979	0,918	0,992	1,007	1,067	1,192	1,145	1,030	1,106
Fe^{3+}	0,021	0,089	0,016	-	0,005	0,001	0,008	-	-
Z	3,998	3,999	4,000	3,999	3,998	3,999	3,999	3,998	4,000
Fe^{2+}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0,004	-	-	-	0,018	0,166	0,143	0,038	0,108
Ba	0,001	0,009	-	0,010	0,001	0,010	0,007	-	-
Sr	0,004	-	0,008	-	0,059	0,021	0,009	-	-
Na	0,030	0,045	0,048	0,047	0,044	0,788	0,829	0,939	0,798
K	0,960	0,946	0,946	0,943	0,880	0,015	0,012	0,022	0,092
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X	0,999	1,001	1,001	1,000	1,001	1,000	1,001	0,999	0,998
Or (K)	96,1	94,6	94,5	94,3	87,9	1,5	1,2	2,2	9,3
Ab (Na)	3,0	4,5	4,8	4,7	4,4	78,8	82,9	94,0	79,9
An (Ca+Mn+Mg)	0,4	0,0	0,0	0,0	1,8	16,6	14,3	3,8	10,8
Cn (Ba)	0,1	0,9	0,0	1,0	0,1	1,0	0,7	0,0	0,0

1-5: Καλιούχος άστρος, 6-7: Πλαγιόκλαστα

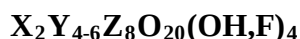
bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)



Εικόνα 4.23: Διάγραμμα σύστασης αστρίων του πορφύρη και γνευσίου στην περιοχή του οικισμού Κορυφής

4.4.1.β) Μαρμαρυγίες

Οι μαρμαρυγίες (micas) είναι από τα πιο συνηθισμένα φυλλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία είναι κρυσταλλωμένα στο μονοκλινές σύστημα. Η βασική δομή τους αποτελείται από ένα σύνθετο φύλλο μέσα στο οποίο υπάρχει ένα οκταεδρικό επίπεδο, αποτελούμενο από κατιόντα. Αυτό βρίσκεται τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο πανομοιότυπα τετραεδρικά επίπεδα, αποτελούμενα από $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$. Αυτή η δομή είναι γνωστή και ως «φυλλοπυριτική δομή του τύπου 2:1 ή t-o-t» και εμφανίζεται σε όλους τους μαρμαρυγίες (μοσχοβίτης, βιοτίτης, παραγονίτης, μαγαρίτης, φλογοπίτης κ.α.). Ο γενικό τύπος που περιγράφει τη χημική σύνθεση των μαρμαρυγιών είναι (Deer et al. 1992):



όπου:

X είναι κυρίως K, Na ή Ca αλλά μπορεί να είναι και Ba, Rb, Cs κτλ

Y είναι κυρίως Al, Mg ή Fe αλλά μπορεί να είναι και Mn, Cr, Ti, Li κτλ

Z είναι κυρίως Si ή Al αλλά ίσως είναι και Fe^{3+} και Ti.

Επίσης οι μαρμαρυγίες με βάση την αντικατάσταση που λαμβάνει χώρα στην θέση Y, μπορούν να διακριθούν σε δι-οκταεδρικοί και τρι-οκταεδρικοί και ο αριθμός των κατιόντων στην θέση αυτή είναι 4 και 6 αντίστοιχα. Μια δεύτερη υποδιαίρεση των ορυκτών της ομάδας αυτής, μπορεί να γίνει με βάση το κύριο στοιχείο που καταλαμβάνει τη θέση X. Υπάρχουν δύο υποκατηγορίες: οι «κοινοί» μαρμαρυγίες, στους οποίους η θέση X καταλαμβάνεται κυρίως από K ή Na και οι «εύθραυστοι» μαρμαρυγίες με το Ca να καταλαμβάνει την θέση X στην χημική τους δομή. Ο συνδυασμός των κατιόντων που κατα-

λαμβάνουν τις διάφορες θέσεις στο χημικό τύπο, δίνουν τα διαφορετικά ονόματα στα ορυκτά της ομάδας των μαρμαρυγιών (Πίνακας 4.4).

Ένα χημικό χαρακτηριστικό που είναι ίδιο σε όλους τους μαρμαρυγίες, είναι το ποσοστό σε νερό. Αναλύσεις στα ορυκτά της ομάδας αυτής (εκτός από τα μέλη με υψηλή περιεκτικότητα σε φθόριο), έδειξε περίπου 4-5% περιεκτικότητα σε H_2O^+ . Οι αναλύσεις των δειγμάτων έδειξαν την ύπαρξη των ορυκτών βιοτίτη και μοσχοβίτη, από την ομάδα των μαρμαρυγιών, τα οποία θα αναλυθούν ξεχωριστά.

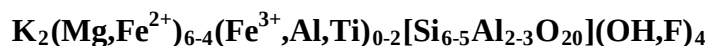
Πίνακας 4.4: Προσεγγιστική χημική σύσταση και ονοματολογία των μαρμαρυγιών

Δι-οκταεδρικοί:		X	Y	Z
	Μοσχοβίτης	K_2	Al_4	Si_6Al_2
Κοινοί μαρμαρυγίες	Παραγονίτης	Na_2	Al_4	Si_6Al_2
	Γλαυκονίτης	$(K,Na)_{1.2-2.0}$	$(Fe,Mg,Al)_4$	$Si_{7-7.6}Al_{1-0.4}$
Εύθραστοι μαρμαρυγίες	Μαργαρίτης	Ca_2	Al_4	Si_6Al_4
Τρι-οκταεδρικοί:		X	Y	Z
	Φλογοπίτης	K_2	$(Mg,Fe^{2+})_6$	Si_6Al_2
Κοινοί μαρμαρυγίες	Βιοτίτης	K_2	$(Mg,Fe,Al)_6$	$Si_{6-5}Al_{2-3}$
	Ζινβαλτίτης	K_2	$(Fe,Li,Al)_6$	$Si_{6-7}Al_{2-1}$
	Λεπιδόλιθος	K_2	$(Li,Al)_{5-6}$	$Si_{6-5}Al_{2-3}$
Εύθραστοι μαρμαρυγίες	Κλιντονίτης	Ca_2	$(Mg,Al)_6$	$Si_{2.5}Al_{5.5}$

Στον πορφύρη της περιοχής Κορυφής παρατηρήθηκε η παρουσία μόνο της καστανής μορφής μαρμαρυγία που ανήκει στους τριοκταεδρικούς και στη σειρά βιοτίτη-φλογοπίτη. Στο γνεύσιο αναγνωρίστηκε η παρουσία και του λεπτού μαρμαρυγία μοσχοβίτη. Στους Πίνακες 4.5 και 4.6 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS των μαρμαρυγιών των πετρωμάτων του πορφύρη και γνευσίου, αντίστοιχα.

4.4.1.β1) Βιοτίτης-Φλογοπίτης

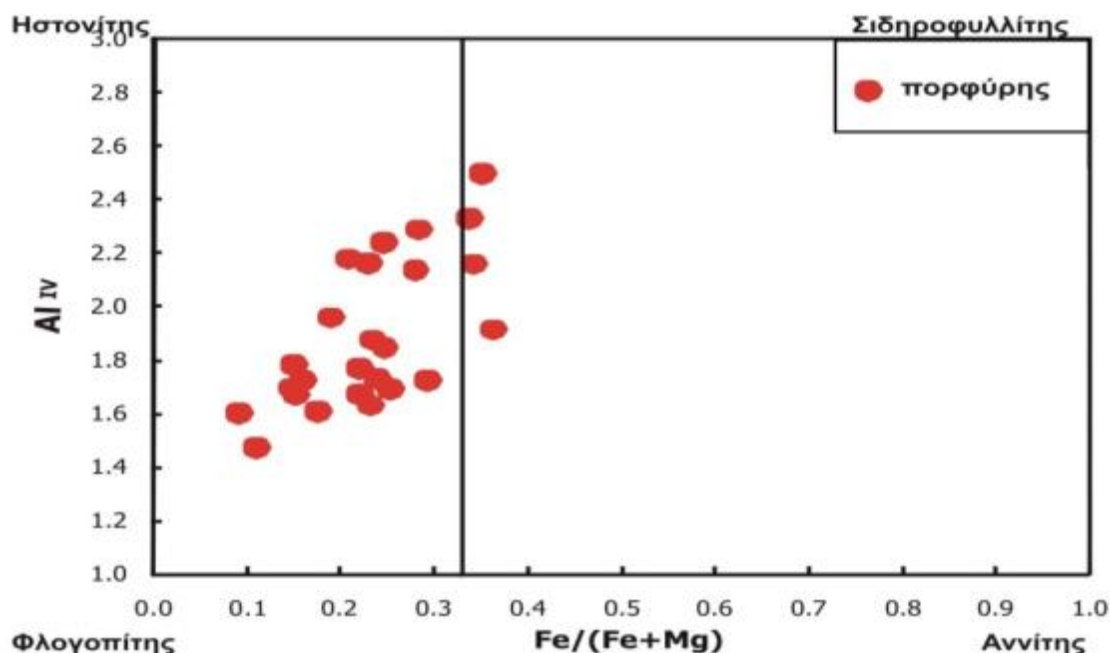
Ο βιοτίτης (biotite) $K(Mg,Fe^{2+})_3(OH)_2(AlSi_3O_{10})$ είναι τρι-οκταεδρικός και μαζί με τον φλογοπίτη $KMg_3(OH)_2(AlSi_3O_{10})$ σχηματίζει μια ισόμορφη σειρά στερεών διαλυμάτων. Η κρυσταλλική δομή του βιοτίτη είναι ίδια με αυτή των περισσοτέρων μαρμαρυγιών, τύπου 2:1 ή t-o-t, με τα οκταεδρικά φύλλα να έχουν τέλεια διάταξη και τα μεγάλα κατιόντα του καλίου (K^+ , $r=1.33\text{\AA}$) να καταλαμβάνουν τις θέσεις μεταξύ των στιβάδων. Ο γενικός τύπος που δίνει τη χημική σύσταση της ισόμορφης παράμειξης του βιοτίτη-φλογοπίτη, δίνεται από τον τύπο (Deer et al. 1992):



Η χημική σύσταση του βιοτίτη είναι αρκετά όμοια με του φλογοπίτη, με διαφορά στην περιεκτικότητα σε μαγνήσιο (Mg^{2+} , $r=0.66\text{\AA}$), το οποίο αντικαθίσταται από δισθενή σίδηρο (Fe^{2+} , $r=0.74\text{\AA}$) στις οκταεδρικές θέσεις. Επίσης, παρατηρούνται διάφορες μικρές αντικαταστάσεις των ιόντων του μαγνησίου (Mg^{2+}) στις οκταεδρικές θέσεις, από τα ιόντα του τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+} , $r=0.64\text{\AA}$), του αργιλίου (Al^{3+} , $r=0.51\text{\AA}$) και του τρισθενούς τιτανίου (Ti^{3+} , $r=0.76\text{\AA}$).

Όσον αφορά τις αντικαταστάσεις στις τετραεδρικές θέσεις, παρατηρούνται κυρίως στα κατιόντα του πυριτίου (Si^{4+} , $r=0.42\text{\AA}$) από τα κατιόντα του αργιλίου (Al^{3+} , $r=0.51\text{\AA}$). Παράλληλα γίνονται και αντικαταστάσεις μεταξύ των μεγαλύτερων κατιόντων. Έτσι τα κατιόντα του καλίου (K^+ , $r=1.33\text{\AA}$) αντικαθίστανται από τα κατιόντα του νατρίου (Na^+ , $r=0.97\text{\AA}$), του ασβεστίου (Ca^{2+} , $r=0.99\text{\AA}$), του μαγγανίου (Mn^{2+} , $r=0.80\text{\AA}$), του βαρίου (Ba^{2+} , $r=1.34\text{\AA}$), του ρουβιδίου (Rb^+ , $r=1.47\text{\AA}$) και του κασίου (Cs^+ , $r=1.67\text{\AA}$). Τέλος, λαμβάνουν χώρα και μερικές αντικαταστάσεις των ανιόντων του υδροξυλίου (OH^-) από το φθόριο (F^- , $r=1.36\text{\AA}$).

Έχει παρατηρηθεί ότι οι μαγνησιούχοι βιοτίτες εμφανίζονται πιο πολύ σε βασικά πετρώματα, ενώ οι σιδηρούχοι στους γρανίτες και στους συνηίτες. Επίσης, το ποσοστό του αργιλίου είναι μεγαλύτερο στους βιοτίτες των γρανιτών και πηγματιτών. Με βάση τη χημική του σύσταση μπορεί να βρεθεί η σύσταση του μάγματος κατά το στάδιο κρυστάλλωσης του βιοτίτη. Στον Πίνακα 4.5 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις του ορυκτού στα δείγματα του πορφύρη. Από αυτές προκύπτει ότι το ποσοστό του Al_2O_3 κυμαίνεται από 9,61κ.β.% έως 14,70κ.β.%, το ποσοστό του FeO από 4,08κ.β.% έως 14,73κ.β.%, το ποσοστό του MgO από 7,29κ.β.% έως 22,36κ.β.%, το ποσοστό του SiO_2 από 37,09κ.β.% έως 47,03κ.β.% και το ποσοστό του K_2O από 9,02κ.β.% έως 12,99κ.β.%. Επίσης, στην σύσταση του ορυκτού συμμετέχουν το TiO_2 με ποσοστό από 0,43κ.β.% έως 6,29κ.β.%, το MnO από 0,06κ.β.% έως 0,74κ.β.%, το Na_2O από 0,09κ.β.% έως 0,69κ.β.% και το Cr_2O_3 από 0,01κ.β.% έως 0,49κ.β.%. Στην Εικόνα 4.24 δίνεται το διάγραμμα ονοματολογίας των βιοτιτών κατά τους Deer et al. (1992). Σύμφωνα με αυτό, στην πλειονότητά τους έχουν σύσταση φλογοπίτη και σε πολύ μικρότερο ποσοστό σύσταση βιοτίτη.



Εικόνα 4.24: Διάγραμμα μεταβολής του Al^{IV} προς το λόγο $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$, στους κρυστάλλους βιοτίτη-φλογοπίτη του πορφύρη του οικισμού Κορυφή.

Πίνακας 4.5: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS βιοτιτών-φλογοπιτών από τον πορφύρη της Κορυφής.

	Πορφύρης (Bt/Phl)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	39,51	38,70	37,09	39,78	39,26	40,67	46,12	46,66	40,48	40,51
TiO ₂	5,76	6,17	5,96	6,29	6,31	5,69	1,97	1,37	5,08	5,95
Al ₂ O ₃	13,64	14,35	14,70	13,34	13,72	13,36	11,11	9,95	13,54	13,69
FeO	9,28	12,77	13,47	12,61	10,87	10,77	4,08	4,90	9,02	8,00
MnO	0,74	0,06	0,44	bdl	0,19	0,37	bdl	0,35	0,32	0,11
MgO	15,87	13,95	13,89	13,48	15,25	15,58	22,36	21,92	16,82	16,91
Na ₂ O	0,20	0,33	0,69	0,37	bdl	bdl	0,41	bdl	0,50	0,26
K ₂ O	10,35	9,02	9,51	9,79	10,07	10,01	10,14	10,72	9,96	10,49
Cr ₂ O ₃	0,13	0,32	bdl	bdl	0,49	bdl	bdl	0,18	0,17	bdl
Total	95,48	95,68	95,73	95,66	96,15	96,46	96,19	96,04	95,88	95,93
Αριθμός ιόντων με βάση 22 (O)*										
Si	5,765	5,675	5,506	5,840	5,711	5,869	6,404	6,535	5,841	5,821
Al IV	2,235	2,325	2,494	2,160	2,289	2,131	1,596	1,465	2,159	2,179
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al VI	0,110	0,155	0,078	0,148	0,063	0,140	0,221	0,176	0,144	0,139
Ti	0,632	0,680	0,665	0,695	0,690	0,618	0,205	0,145	0,551	0,643
Fe ²⁺	1,132	1,566	1,672	1,548	1,322	1,300	0,474	0,573	1,089	0,961
Mn	0,091	0,007	0,055	-	0,024	0,046	-	0,041	0,039	0,014
Mg	3,452	3,049	3,073	2,950	3,306	3,352	4,628	4,576	3,618	3,622
Cr	0,015	0,037	-	-	0,056	-	-	0,020	0,020	-
Y	5,432	5,495	5,544	5,341	5,461	5,456	5,529	5,532	5,460	5,380
Na	0,057	0,095	0,198	0,106	-	-	0,111	-	0,139	0,072
K	1,927	1,688	1,800	1,834	1,869	1,842	1,796	1,916	1,834	1,923
X	1,983	1,783	1,998	1,940	1,869	1,842	1,907	1,916	1,973	1,995

*αγνοώντας H₂O⁺, bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

Σύμφωνα με τους Deer et al. (1992), ο ολικός αριθμός ιόντων στις Y-θέσεις (οκταεδρικές) είναι σπάνια τόσο υψηλός όσο η ιδεατή τιμή 6, αλλά συνήθως βρίσκεται κάπου ανάμεσα στο 5,6 και 5,9. Ακόμα χαμηλότερες τιμές (5,341-5,544) παρατηρούνται στα δείγματα του πορφύρη. Αυτή η διαφορά οφείλεται κυρίως στην εξαιρετικά υψηλή συμμετοχή του τιτανίου (Ti⁴⁺) στη θέση αυτή. Το τιτάνιο μπορεί να βρεθεί στην οκταεδρική θέση, συνήθως σε αντικατάσταση του αργιλίου. Αυτή η αλλαγή εξισορροπείται με την παράλληλη αντικατάσταση του πυριτίου από το αργίλιο ή από τη δημιουργία κενών θέσεων στην Y-θέση. Αυτό το κενό αποτυπώνεται με την μείωση του ολικού αριθμού στην θέση Y, γεγονός που παρατηρείται στα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας.

4.4.1.β2) Μοσχοβίτης

Το κρυσταλλικό πλέγμα του μοσχοβίτη αποτελείται από τριπλές στιβάδες με δύο εξωτερικά τετραεδρικά φύλλα (Si₄O₁₀)₂ και ένα εσωτερικό υδροξυλιωμένο αργιλιούχο οκταεδρικό φύλλο, γνωστό και ως τύπου «t-o-t ή 2:1». Ο χημικός τύπος που δείχνει τη σύστασή του είναι (Deer et al. 1992):



Εμφανίζει ένα μικρό στερεό διάλυμα μεταξύ των δι-οκταεδρικών και τρι-οκταεδρικών μαρμαρυγιών. Αυτή η διακύμανση στη χημική του σύσταση είναι απόρροια των συνθηκών του γενετικού του περιβάλλοντος. Ο λευκός μαρμαρυγίας μοσχοβίτης συναντάται στα χαμηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα (πρασινοσχιστολιθικής φάσης), στα οποία σχηματίζεται από την ανακρυστάλλωση των ιλλιτών και άλλων αργιλικών ορυκτών. Επίσης σε γρανίτες και γρανιτικούς πηγματίτες, όπου εμφανίζεται μαζί με χλωρίτη και χλωριτοειδή.

Στο γνεύσιο της περιοχής βρέθηκε τυπικός μοσχοβίτης, ενώ στον πορφύρη βρέθηκε η μικροφυλλώδης μορφή του ο σερικίτης ως προϊόν αλλοίωσης των αστρίων. Στον Πίνακα 4.6 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις των ορυκτών. Ο σερικίτης του πορφύρη έχει περισσότερο αργίλιο αλλά λιγότερο μαγνήσιο και σίδηρο, από ότι ο μοσχοβίτης του γνευσίου. Η σύσταση του τελευταίου αποτελείται από: ~30κ.β.% Al_2O_3 , 3-4κ.β.% FeO , ~50κ.β.% SiO_2 , 1,5-2,5κ.β.% MgO και 10-12κ.β.% K_2O .

Πίνακας 4.6: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS μοσχοβιτών και σερικιτών από τον πορφύρη και το γνέυσιο της Κορυφής.

	Πορφύρης (Serc)	Γνέυσιο (Musc)	
	1	1	2
SiO_2	47,03	49,27	49,13
TiO_2	0,43	0,18	0,45
Al_2O_3	35,63	28,73	30,75
FeO	0,73	3,89	3,27
MnO	bdl	0,08	bdl
MgO	0,34	2,49	1,56
Na_2O	0,98	0,13	0,19
K_2O	11,11	11,49	10,56
Cr_2O_3	bdl	0,10	0,19
Total	96,25	96,35	96,10
Αριθμός ιόντων με βάση 22 (O)*			
Si	6,202	6,601	6,530
Al IV	1,798	1,399	1,470
Z	8,000	8,000	8,000
Al VI	3,738	3,139	3,348
Ti	0,042	0,018	0,045
Fe²⁺	0,080	0,436	0,363
Mn	-	0,009	-
Mg	0,067	0,497	0,310
Cr	-	0,010	0,020
Y	3,928	4,109	4,086
Na	0,250	0,033	0,050
K	1,869	1,965	1,790
X	2,120	1,997	1,840

*αγνοώντας H_2O^+ , bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

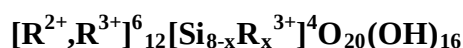
4.4.1.γ) Ορυκτά της ομάδας του χλωρίτη

Οι χλωρίτες (chlorites) ανήκουν στα φυλλοπιριτικά ορυκτά και κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα συμμετρίας. Χαρακτηρίζονται από πολυεπίπεδη δομή τύπου 2:1:1 ή 2:2, η οποία μοιάζει με αυτή των μαρμαρυγιών ή του μοντμοριλλονίτη. Αυτή η δομή αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα που εσωκλείουν ένα οκταεδρικό φύλλο, με

δομή $Y_6Z_8O_{20}(OH)_4$. Ανάμεσα στις στοιβάδες παρεμβάλλεται το οκταεδρικό στρώμα του βρουσίτη (brucite) με χημικό τύπο: $Y_6(OH)_{12}$, όπου Y και Z οι οκταεδρικές και οι τετραεδρικές θέσεις αντίστοιχα (Deer et al. 1992).

Η παρουσία Al στα οκτάεδρα και τετράεδρα καθορίζει τις παραμέτρους για τους άξονες a και b των φύλλων και για αυτό είναι απαραίτητη η συμμετοχή του σε ποσοστό 20 έως 35κ.β.%. Στους περισσότερους χλωρίτες υπάρχουν 12 οκταεδρικά κατιόντα για κάθε $O_{20}(OH)_{16}$ και ίδιες ποσότητες Al στις τετραεδρικές και οκταεδρικές θέσεις. Αυτά τα ορυκτά ονομάζονται τρι-οκταεδρικοί χλωρίτες. Όταν ο αριθμός των οκταεδρικών κατιόντων για κάθε $O_{20}(OH)_{16}$ είναι μικρότερος από δέκα, τότε τα ορυκτά αυτά ονομάζονται δι-οκταεδρικοί χλωρίτες και σχηματίζουν δι-οκταεδρικά 2:1 στρώματα (πυροφυλλίτη) και τρι-οκταεδρικά ενδοστρώματα (βρουσίτη) ή δύο δι-οκταεδρικά στρώματα (πυροφυλλίτη και γκιμπσίτη).

Ο γενικός χημικός τύπος για των χλωρίτη είναι (Deer et al. 1992):



όπου $R^{2+} = Mg, Fe, Mn, Ni, Zn$, $R^{3+} = Al, Fe, Cr$ και x (συνήθως) στο 1-3.

Οι οκταεδρικές θέσεις των χλωριτών καταλαμβάνονται κυρίως από Al αλλά και από πληθώρα κατιόντων. Έτσι, έχουν βρεθεί χλωρίτες με κατιόντα μαγνησίου, δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου αλλά και χλωρίτες με κατιόντα μαγγανίου, χρωμίου κλπ. Αντίθετα, δεν έχει βρεθεί συμμετοχή του ασβεστίου και του νατρίου στο πλέγμα του χλωρίτη, αφού δεν υπάρχουν θέσεις για κατιόντα με τόση μεγάλη ακτίνα. Απαντώνται κυρίως σε μεταμορφωμένα πετρώματα με συνθήκες σχηματισμού μέτριας θερμοκρασίας (400°C) και πίεσης μερικών Kbar.

Η κυρίαρχη αντικατάσταση είναι του μαγνησίου από το δισθενή σίδηρο. Αυτή συμβαίνει σε μεγάλο εύρος, με αποτέλεσμα οι τρι-οκταεδρικοί χλωρίτες να εκφάζονται ως ένας συνδυασμός των ακραίων μελών του κλινόχλωρου $[(Mg_{10}, Al_2)(Si_6 Al_2 O_{20})(OH)_{16}]$ και χαμοσίτη $[(Fe^{2+}_{10} Al_2)(Si_6 Al_2 O_{20})(OH)_{16}]$.

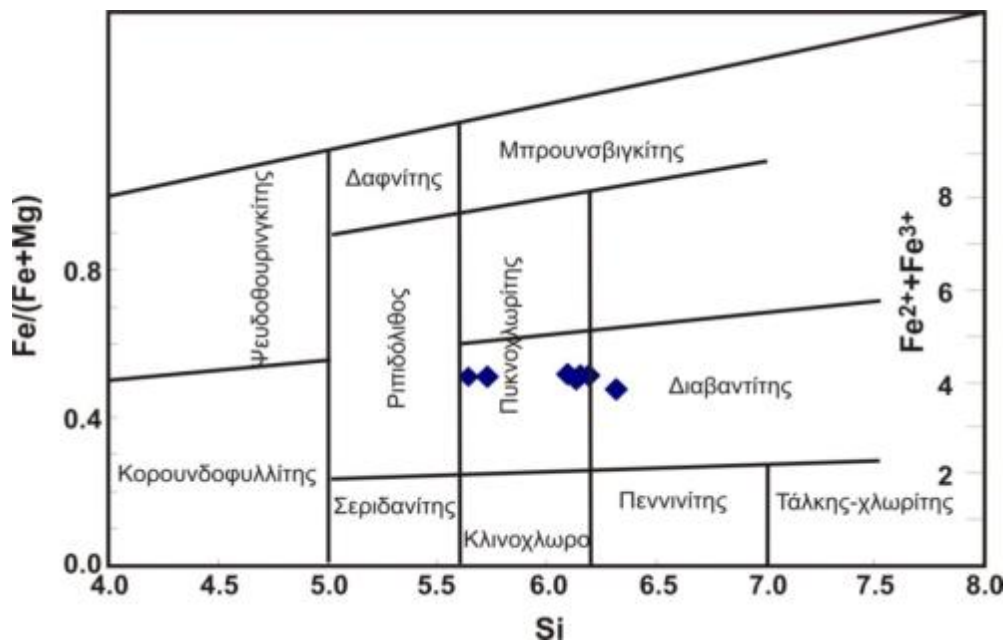
Χλωρίτης παρατηρήθηκε μόνο στο γνεύσιο, ως αποτέλεσμα μετατροπής του βιοτίτη. Στον Πίνακα 4.7 δίνονται αντιπροσωπευτικές αναλύσεις του ορυκτού. Σύμφωνα με αυτές, το SiO_2 συμμετέχει με ποσοστό από 26,72κ.β.% έως 31,81κ.β.%, το Al_2O_3 από 17,94κ.β.% έως 20,80κ.β.%, το Fe_2O_3 από 20,73κ.β.% έως 27,35κ.β.% και το MgO από 12,77κ.β.% έως 14,69κ.β.%. Αντίθετα, τα TiO_2 , MnO , CaO , NaO και K_2O συμμετέχουν με ποσοστά που δεν ξεπερνούν το 0,50κ.β.% στη σύσταση του ορυκτού.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 4.25 δίνεται η ονοματολογία κατά Hey (1954). Από το διάγραμμα προκύπτει ότι οι χλωρίτες έχουν σύσταση κυρίως πυκνοχλωρίτη. Εμφανίζονται και μερικά δείγματα σύστασης διαβαντίτη.

Πίνακας 4.7: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS χλωριτών από το γνεύσιο της Κορυφής.

Γνεύσιος (Chl)							
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	26,72	29,94	29,76	30,13	27,24	31,81	30,21
TiO ₂	0,09	bdl	0,43	bdl	0,19	0,36	bdl
Al ₂ O ₃	19,56	17,94	19,12	19,67	18,73	20,80	20,00
Fe ₂ O ₃	0,39	2,58	3,19	3,69	0,52	5,62	4,20
FeO	26,11	23,54	22,32	20,89	26,89	15,67	20,34
MnO	bdl	0,07	0,11	0,24	0,03	0,47	0,59
MgO	14,28	13,76	13,19	13,46	14,69	12,74	12,87
CaO	0,44	0,27	bdl	0,42	bdl	bdl	bdl
Na ₂ O	0,24	bdl	0,34	bdl	0,09	0,34	bdl
K ₂ O	bdl	0,32	0,01	0,11	0,02	0,42	0,10
H ₂ O*	11,33	11,50	11,58	11,66	11,37	11,84	11,62
Total	99,16	99,92	100,04	100,25	99,77	100,08	99,94
Αριθμός ιόντων με βάση τα 36 (O,OH)							
Si	5,640	6,189	6,096	6,134	5,732	6,317	6,159
Al iv	2,360	1,811	1,904	1,866	2,268	1,683	1,841
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al vi	2,521	2,597	2,766	2,906	2,386	3,282	3,023
Ti	0,014	-	0,067	-	0,031	0,054	-
Fe ³⁺	0,062	0,401	0,492	0,565	0,082	0,840	0,645
Fe ²⁺	4,609	4,068	3,824	3,557	4,732	2,604	3,468
Mn	-	0,013	0,018	0,042	0,005	0,080	0,103
Mg	4,492	4,240	4,030	4,084	4,609	3,773	3,910
Ca	0,100	0,061	-	0,091	-	-	-
Na	0,193	-	0,273	-	0,072	0,263	-
K	-	0,169	0,005	0,056	0,009	0,213	0,050
X	11,991	11,548	11,474	11,301	11,925	11,108	11,199
OH	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000
Fe/Fe+Mg	0,510	0,513	0,517	0,502	0,511	0,477	0,513

*by difference, bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)



Εικόνα 4.25: Διάγραμμα ονοματολογίας των χλωριτών του γνευσίου της περιοχής Κορυφής κατά Hey (1954).

4.4.1.δ) Ιλμενίτης

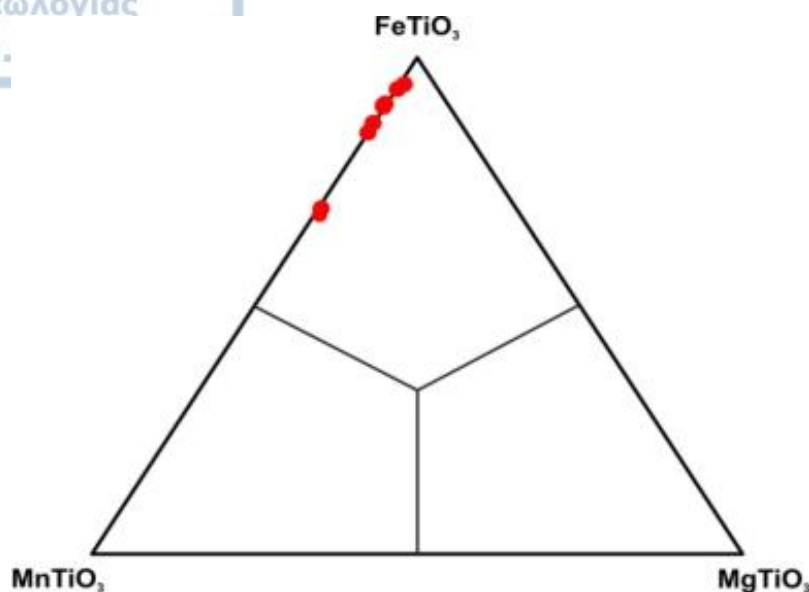
Ανήκει στην ομάδα των μη πυριτικών ορυκτών, είναι οξείδιο και κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα συμμετρίας. Εμφανίζει μια εξαγωνική δομή παρόμοια με αυτή του κορουνδίου, αλλά με τη συμμετοχή μόνο δύο στοιχείων του δισθενή σιδήρου (Fe^{2+}) και τιτανίου (Ti^{4+}). Κατά μήκος του άξονα τρίτης τάξης ζεύγη κατιόντων τιτανίου εναλλάσσονται με ζεύγη κατιόντων σιδήρου, σχηματίζοντας στρώματα κατιόντων κάθετα σε αυτόν. Κάθε στρώμα αποτελεί μια μίξη από σίδηρο και τιτάνιο (Deer et al. 1992).

Η χημική σύσταση του ιλμενίτη, λαμβάνοντας υπόψιν ότι γίνεται περιορισμένη αντικατάσταση των κατιόντων του σιδήρου από μαγνήσιο και μαγγάνιο, μπορεί να αποδοθεί με το χημικό τύπο **(Fe,Mg,Mn)TiO₃** (Deer et al. 1992). Αυτός προκύπτει από την ισόμορφη σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ ιλμενίτη (**FeTiO₃**) και γκεϊκιελίτη (geikielite) (**MgTiO₃**) και πυροφανίτη (**MnTiO₃**). Η ποσότητα του **Fe₂O₃** που έχει βρεθεί στο πλέγμα του ιλμενίτη, είναι μικρότερη από 10,00%. Η πλήρης σειρά στερεών διαλυμάτων μεταξύ του αιματίτη και του ιλμενίτη μπορεί να υπάρχει σε θερμοκρασίες πάνω από 950°C. Ίχνη από τρισθενή ιόντα Al, Cr και V είναι σύνηθες να αντικαταστούν το Fe^{+3} και να συμμετέχουν στη δομή. Απαντάται ως επουσιώδες ορυκτό στα πυριγενή πετρώματα, σε φλέβες υψηλής θερμοκρασίας και συνήθως συνοδεύεται από μαγνητίτη (Fe_3O_4), αιματίτη (Fe_2O_3), ρουτίλιο (TiO_2) και ζirkόνιο (ZrSiO_4). Στον Πίνακα 4.8 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις του ορυκτού. Σύμφωνα με αυτές, στη σύσταση του ορυκτού συμμετέχουν το TiO_2 με ποσοστό από 47,40κ.β.% έως 51,16κ.β.%, το FeO από 31,00κ.β.% έως 42,80κ.β.% και το MnO από 2,78κ.β.% έως 13,56κ.β.%. Επίσης, παρατηρείται και η συμμετοχή του SiO_2 με ποσοστά από 0,09κ.β.% έως 1,02κ.β.%, του MgO από 0,08κ.β.% έως 0,26κ.β.% και του Fe_2O_3 από 2,40κ.β.% έως 10,00κ.β.%.

Πίνακας 4.8: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS ιλμενίτη από το γνεύσιο της Κορυφής.

Γνεύσιο (Ilm)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO₂	50,28	47,40	49,81	49,63	47,57	48,85	51,16	50,57	48,74	50,62
SiO₂	bdl	1,02	0,09	0,16	bdl	0,61	0,15	0,81	0,79	0,55
Fe₂O₃	4,60	8,00	5,10	5,20	10,00	6,30	2,40	2,30	5,90	2,90
FeO	31,00	31,80	40,9	41,00	38,60	39,8	41,10	43,30	41,4	42,80
MnO	13,56	11,55	3,92	3,78	4,02	4,85	5,030	2,78	3,33	3,20
MgO	0,26	0,21	bdl	bdl	0,08	bdl	bdl	0,22	bdl	0,08
Total:	99,70	100,00	99,90	99,80	100,30	100,30	99,90	99,90	100,20	100,10
Αριθμός ιόντων με βάση 3 (O)										
Ti	0,956	0,898	0,949	0,946	0,905	0,925	0,973	0,958	0,924	0,959
Si	-	0,026	0,002	0,004	-	0,015	0,004	0,020	0,020	0,014
Fe³⁺	0,087	0,152	0,097	0,099	0,191	0,119	0,046	0,043	0,113	0,054
Fe²⁺	0,656	0,670	0,867	0,869	0,816	0,837	0,869	0,911	0,873	0,902
Mn	0,290	0,246	0,084	0,081	0,086	0,104	0,108	0,059	0,071	0,068
Mg	0,010	0,008	-	-	0,003	-	-	0,008	-	0,003
Total:	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
FeTiO₃	68,00	69,40	89,87	90,07	84,53	86,74	90,09	94,41	90,43	93,44
MnTiO₃	30,09	25,53	8,71	8,42	8,91	10,72	11,17	6,15	7,37	7,08
MgTiO₃	1,01	0,81	-	-	0,31	-	-	0,85	-	0,31

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)



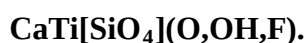
Εικόνα 4.26: Διάγραμμα μεταβολής FeTiO_3 , MnTiO_3 και MgTiO_3 για τον ιλμενίτη του γνευσίου.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των μοριακών αναλογιών σε FeTiO_3 , MnTiO_3 και MgTiO_3 και προβολή τους στο διάγραμμα μεταβολής (Εικόνα 4.26). Σύμφωνα με το διάγραμμα, το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής στη σύσταση του ορυκτού καταλαμβάνει το FeTiO_3 (ιλμενίτης) με ποσοστό από 68,00 έως 94,41% και το MnTiO_3 (πυροφανίτης) με ποσοστό από 7,08 έως 30,09%, ενώ το MgTiO_3 (γκεϊκικελίτης) συμμετέχει με ποσοστό από 0,00 έως 1,01%.

4.4.1.ε) Τιτανίτης

Ο τιτανίτης είναι νησοφυριτικό ορυκτό του ασβεστίου και του τιτανίου, κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα συμμετρίας και εμφανίζεται με την μορφή σφηνοειδών κρυστάλλων, εκ των οποίων πήρε και το όνομα σφην (sphene). Οι βασικές δομικές μονάδες του τιτανίτη αποτελούνται από οκταεδρικές αλυσίδες TiO_6 παράλληλες στον κρυσταλλογραφικό άξονα x . Σε αυτές τις αλυσίδες συμμετέχουν και τετράεδρα SiO_4 , συνδεδεμένα με σταυροειδείς δεσμούς με κοινά τα 4 υπολειπόμενα οξυγόνα. Έτσι, σχηματίζεται μια βάση από $[\text{TiOSiO}_4]^{2-}$ που χαρακτηρίζεται από μεγάλα κενά στα οποία περικλείονται άτομα ασβεστίου σε ακανόνιστη επταπλή διάταξη πολυέδρου. Το βασικό στη δομή αυτή, είναι ότι τα πολύεδρα γύρω από τα τρία διαφορετικά κατιόντα έχουν κοινά μόνο κάποιες ακμές και γωνίες, όχι πλευρές.

Η χημική σύσταση του τιτανίτη εκφράζεται από τον τύπο (Deer et al. 1992):



Οι βασικές αντικαταστάσεις που λαμβάνουν χώρα και επηρεάζουν σημαντικά τη σύσταση του τιτανίτη, είναι: $(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}) + (\text{F}, \text{OH}) = \text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-}$. Επίσης το συνολικό $\text{Al} + \text{Fe}^{3+}$ είναι μικρότερο από 30κ.β.% και με το αργίλιο να καταλαμβάνει το περισσότερο ποσοστό. Έχει βρεθεί ότι το αργίλιο, ο τρισθενής σίδηρος και το τιτάνιο καταλαμβάνουν τις οκταεδρικές θέσεις στη δομή του τιτανίτη και ότι οι σπάνιες γαίες συνήθως αντικαθιστούν το ασβέστιο.

Από την άλλη πλευρά, η τετραεδρική θέση καλύπτεται από πυρίτιο (Si^{4+}). Μετά την τοποθέτηση των Ti, Al και Fe^{3+} στην οκταεδρική θέση, το περίσσειμα σιδήρου (ως δισθενής, Fe^{2+}), ασβέστιο (Ca^{2+}), μαγνήσιο (Mg^{2+}), νάτριο (Na^+), κάλιο (K^+) και άλλα στοιχεία μπαίνουν στην επταπλή διάταξη, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω. Απαντάται ως επουσιδώδες ορυκτό κυρίως σε όξινα και ενδιάμεσα πλουτωνικά πετρώματα, σε μεταμορφωμένα πετρώματα (όπως γνεύσιοι κ.α.) και σε κάποια ιζηματογενή πετρώματα.

Το ορυκτό εντοπίστηκε στο γνεύσιο κυρίως με τη βοήθεια του SEM-EDS, να βρίσκεται σε στενή σχέση με τα άλλα τιτανιούχα ορυκτά (Εικόνα 4.20). Στον Πίνακα 4.9 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις του ορυκτού, καθώς και ο αριθμός ιόντων που υπολογίστηκε με βάση 4 άτομα Si στην τετραεδρική θέση. Έγινε μετατροπή μέρους του σιδήρου σε τρισθενή, ώστε να πληρωθεί η οκταεδρική θέση μαζί με Ti και Al στον αριθμό 4 και ο υπόλοιπος Fe^{2+} μαζί με τα κατιόντα στην επταπλή διάταξης θέση.

Από αναλύσεις που έγιναν σε τιτανίτες, που εντοπίστηκαν στα δείγματα του γνεύσιου, βρέθηκε ότι: το TiO_2 συμμετέχει με περιεκτικότητα 34,48-38,78κ.β.%, το CaO με περιεκτικότητα 25,71-27,81κ.β.%, το SiO_2 με περιεκτικότητα 30,97-31,68κ.β.%, το Al_2O_3 με περιεκτικότητα 1,14-4,92κ.β.%, το FeO με περιεκτικότητα 0,40-2,20κ.β.%, ενώ το Na_2O , το V_2O_5 και το K_2O συμμετέχουν στη σύσταση με ποσοστά κάτω από 0,60κ.β.%.

Πίνακας 4.9: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS τιτανιτών από το γνεύσιο της Κορυφής.

Γνεύσιος (Tit)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO_2	30,56	31,42	31,44	31,05	30,97	30,97	31,12	31,68	31,12
TiO_2	38,78	37,30	34,48	38,39	37,80	36,52	37,38	36,74	37,39
Al_2O_3	1,14	1,92	4,92	1,97	1,84	2,95	2,51	3,05	2,28
FeO	2,20	2,18	1,18	0,40	0,94	0,84	2,29	0,55	0,69
CaO	26,62	25,71	26,77	27,23	27,19	27,53	25,74	27,38	27,81
Na_2O	0,01	0,42	0,12	0,18	0,20	bdl	bdl	0,07	bdl
V_2O_5	0,17	0,61	0,08	0,12	0,25	0,24	0,58	bdl	bdl
K_2O	0,33	0,29	0,22	0,01	bdl	0,10	0,21	0,29	0,30
Total	99,80	99,84	99,21	99,36	99,19	99,15	99,82	99,76	99,58
Αριθμός ιόντων με βάση τα 4 Si*									
Si	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti	3,817	3,571	3,299	3,719	3,672	3,547	3,613	3,488	3,614
Al	0,176	0,288	0,737	0,300	0,280	0,449	0,380	0,454	0,346
Y	3,993	3,859	4,036	4,019	3,951	3,996	3,993	3,942	3,960
Fe^{2+}	0,240	0,233	0,126	0,043	0,101	0,091	0,246	0,058	0,074
Ca	3,733	3,508	3,649	3,758	3,762	3,809	3,545	3,703	3,830
Na	0,003	0,102	0,031	0,044	0,050	-	-	0,017	-
V	0,018	0,063	0,008	0,013	0,026	0,025	0,060	-	-
K	0,054	0,047	0,036	0,002	-	0,016	0,034	0,047	0,049
X	4,048	3,952	3,849	3,859	3,939	3,941	3,885	3,824	3,953

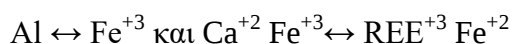
*αγνοώντας H_2O^+ , bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.1.ζ) Ορυκτά της ομάδας του επιδότου: Επίδοτο

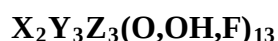
Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου ανήκουν στην ομάδα των σωροπυριτικών ορυκτών και η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από μονά πυριτικά τετράεδρα (SiO_4)⁴⁻ αλλά και διπλά πυριτικά τετράεδρα (Si_2O_7)⁶⁻. Επίσης, στην δομή συμμετέχουν και τα ο-

κτάεδρα (AlO_6) και $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$, τα οποία διατάσσονται παράλληλα προς τον b άξονα συμμετρίας (Dee et al. 1992). Η ένωση των οκταέδρων δημιουργεί αλυσίδες, οι οποίες με την σειρά τους συνδέονται με τα μονά και διπλά πυριτικά τετράεδρα δομώντας την κρυσταλλική δομή των ορυκτών. Υπάρχουν όμως και οκταεδρικές θέσεις που βρίσκονται εκτός της αλυσίδας και ενδέχεται να καλύπτονται από στοιχεία όπως το αργίλιο (Al^{3+} , $r=0.51\text{\AA}$), ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+} , $r=0.64\text{\AA}$), το τρισθενές μαγγάνιο (Mn^{3+} , $r=0.66\text{\AA}$) και σπάνια από δισθενές μαγγάνιο (Mn^{2+} , $r=0.80\text{\AA}$). Επίσης, πολλές φορές οι θέσεις που κατέχουν τα κατιόντα ασβεστίου (Ca^{2+} , $r=0.99\text{\AA}$) αντικαθίστανται από κατιόντα νατρίου (Na^+ , $r=0.97\text{\AA}$) (για την κάλυψη της διαφοράς σθένους, αυτή η αντικατάσταση συνοδεύεται και από μια δεύτερη).

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου, έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή και κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα συμμετρίας εκτός από τα μέλη με σύσταση κοντά στην $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ που κρυσταλλώνονται είτε στο ρομβικό (ζοϊσίτης) είτε στο μονοκλινές (κλινοζοϊσίτης) σύστημα συμμετρίας. Η συστασιακή διακύμανση των ορυκτών είναι απόρροια δύο σημαντικών χημικών αντικαταστάσεων:



Ο γενικός χημικός τύπος της ομάδας αυτής είναι (Deer et al. 1992):



όπου $\text{X} = \text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$

$\text{Y} = \text{Al}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ti}$

$\text{Z} = \text{Si}, \text{Be}$.

Τα κύρια μέλη της ομάδας αυτής είναι:

Ζοϊσίτης:	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{AlO}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$
Κλινοζοϊσίτης:	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{AlO}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$
Επίδοτο:	$\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{AlO}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$
Πιεμοντίτης:	$\text{Ca}_2(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{AlO}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$
Αλλανίτης:	$(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti})\text{O}(\text{OH})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)$

Τα ορυκτά της ομάδας του επιδότου εμφανίζονται σε μεγάλη ποικιλία παραγενέσεων. Συνήθως είναι προϊόντα περιοχικής μεταμόρφωσης σε συνθήκες της φάσης επιδότου-αμφιβόλου. Επίσης μπορούν να σχηματιστούν σε συνθήκες θερμομεταμόρφωσης από επαφή αλλά και από την κρυστάλλωση όξινων πυριγενών πετρωμάτων.

Με τη χρήση του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις σε κρυστάλλους επιδότου στα δείγματα του γενεσίου. Στον Πίνακα 4.10 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις του ορυκτού, καθώς και ο αριθμός ιόντων με βάση 25 άτομα Ο. Έχει υπολογιστεί ότι στο κρυσταλλικό πλέγμα του επιδότου εισέρχεται τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}) σε ποσότητα ίση με τη μισή του αργιλίου ($\text{Al}/\text{Fe}^{3+}=2/1$). Οι αναλύσεις έδειξαν ότι η χημική σύσταση των επιδότων περιέχει: SiO_2 με ποσοστό 36,53-38,25κ.β.%, Al_2O_3 με ποσοστό 23,02-25,02κ.β.%, FeO με ποσοστό 11,40-13,35κ.β.% και

CaO με ποσοστό 23,10-24,11κ.β.%. Στη σύσταση του ορυκτού συμμετέχουν και τα MgO, MnO, Na₂O, TiO₂ και K₂O με ποσοστά κάτω από 1κ.β.%.

Πίνακας 4.10: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις με SEM-EDS επίδοτων από το γνεύσιο της Κορυφής.

Γνεύσιος (Ep)							
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	38,25	37,96	37,97	37,65	37,48	37,28	36,53
TiO ₂	0,49	bdl	bdl	0,19	0,14	0,61	bdl
Al ₂ O ₃	23,02	24,18	24,60	24,08	23,52	25,02	24,59
FeO	11,40	11,83	12,10	12,57	13,35	11,41	11,86
MgO	0,35	0,44	bdl	0,56	0,27	bdl	0,38
MnO	0,93	0,11	0,23	bdl	0,25	0,21	1,02
CaO	23,73	23,48	23,79	24,11	23,10	23,65	23,91
Na ₂ O	bdl	0,08	0,10	bdl	0,38	bdl	bdl
K ₂ O	0,09	0,30	0,06	bdl	0,18	0,24	bdl
Total	98,25	98,39	98,84	99,15	98,67	98,42	98,29
Αριθμός ιόντων με βάση τα 12,5 (O)							
Si	2,997	2,954	2,948	2,914	2,917	2,907	2,851
Al	0,003	0,046	0,052	0,086	0,083	0,093	0,149
T	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ti	0,029	-	-	0,011	0,008	0,036	-
Al	2,122	2,172	2,199	2,111	2,074	2,206	2,113
Fe ²⁺	0,747	0,770	0,786	0,814	0,869	0,744	0,775
Mg	0,040	0,051	-	0,064	0,032	-	0,044
Mn	0,062	0,007	0,015	-	0,017	0,014	0,068
M	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Ca	1,991	1,958	1,979	2,000	1,926	1,976	2,000
Na	-	0,012	0,015	-	0,057	-	-
K	-	0,030	0,006	-	0,017	0,024	-
A	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.1.η) Ζirkόνιο

Το ζirkόνιο (zircon, ZrSiO₄) ανήκει στην ομάδα των νησοφυριτικών ορυκτών και κρυσταλλώνεται στην ολοεδρία του τετραγωνικού συστήματος. Η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από άτομα πυριτίου περιτριγυρισμένα από τετράεδρα ατόμων (4) οξυγόνου, ενώ κάθε άτομο ζirkονίου βρίσκεται μεταξύ οκτώ ατόμων οξυγόνου, που ανά τέσσερα απέχουν διαφορετική απόσταση από αυτό. Αυτή η δομή εμφανίζεται σαν αλυσίδες από εναλλασσόμενα τετράεδρα πυριτίου SiO₄, τοποθετημένα στις άκρες του πολυέδρου και τριγωνικά δωδεκάεδρα ZrO₈, παράλληλα στον άξονα z.

Λόγω της κρυσταλλοχημικής ομοιότητας των ιόντων του πιο σπάνιου άφνιου (Hf) και ζirkονίου (Zr), παρατηρείται μια συχνή αντικατάσταση του ζirkονίου από το άφνιο στο κρυσταλλικό πλέγμα. Μάλιστα ο λόγος εμφάνισης Hf/Zr κυμαίνεται στο 0,02-0,04. Συνήθως εμφανίζεται σε πυριγενή πετρώματα, όπως ο γρανίτης, ο συνηίτης, ο διορίτης και σε αρκετούς ηφαιστίτες, σε μεταμορφωμένα και σε ιζηματογενή πετρώματα. Επίσης εγκλείονται μέσα σε κρυστάλλους βιοτίτη και εμφανίζουν πλεοχρωϊκή άλω, λόγω της ύπαρξης του ραδιενεργού θορίου (Th⁴⁺).

Με βάση τον ιδανικό χημικό τύπο του ζirkονίου, η χημική σύσταση του είναι: 67,2κ.β.% ZrO_2 και 22,8κ.β.% SiO_2 . Όταν στην σύσταση συμμετέχει το οξείδιο του άφνιου (HfO_2), αυτό εμφανίζεται σε ποσοστό από 1-4κ.β.%. Στον Πίνακα 4.11 παρουσιάζονται ενδεικτικές χημικές αναλύσεις που έγιναν στα δείγματα του πορφύρη και του γενεύσιου. Οι αναλύσεις έδειξαν την ύπαρξη ζirkονίου με χημική σύσταση: 65,40-67,02κ.β.% ZrO_2 και 32,24-32,61κ.β.% SiO_2 . Στα δείγματα του πορφύρη παρατηρήθηκε η συμμετοχή του άφνιου στη σύσταση, με ποσοστά από 1,50κ.β.% έως 2,36κ.β.% HfO_2 . Τέλος, σε ζirkόνιο του γενεύσιου βρέθηκε θόριο σε ποσότητα περίπου 0,17κ.β.% ThO_2 , αλλά δεν εντοπίστηκε η συμμετοχή του HfO_2 στη σύσταση του.

Πίνακας 4.11: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS ζirkονίων από τα πετρώματα της Κορυφής.

	Πορφύρης (Zir)						Γενεύσιος (Zir)
	1	2	3	4	5	6	1
SiO_2	32,34	32,36	32,37	32,24	32,61	32,31	32,59
ZrO_2	66,04	65,21	65,40	65,63	67,02	65,36	66,93
ThO_2	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,17
HfO_2	1,50	2,36	2,04	1,90	bdl	1,90	bdl
Total	99,87	99,92	99,81	99,77	99,63	99,58	99,69
Αριθμός ιόντων με βάση τα 16 (O)							
Si	3,982	3,993	3,994	3,981	3,996	3,994	3,995
Zr	3,965	3,924	3,935	3,952	4,004	3,939	4,000
Th	-	-	-	-	-	-	0,005
Hf	0,053	0,083	0,072	0,067	-	0,067	-
	4,018	4,007	4,006	4,019	4,004	4,006	4,005

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.1.0) Αιματίτης

Ανήκει στα μη πυριτικά ορυκτά, είναι οξείδιο του σιδήρου και κρυσταλλώνεται στο τριγωνικό σύστημα συμμετρίας. Η δομή του αποτελείται από επίπεδα με ιόντα οξυγόνου και ιόντα σιδήρου κάθετα σε έναν τριαδικό άξονα. Τα ιόντα οξυγόνου είναι διατεταγμένα σε ένα ελαφρά παραμορφωμένο εξαγωνικό πολύγωνο, ενώ διαδοχικά επίπεδα που περιέχουν ισάξιο αριθμό κατιόντων σιδήρου βρίσκονται σε εξαθέσιο προσανατολισμό.

Η ιδεατή χημική σύσταση του αιματίτη περιλαμβάνει 70κ.β.% σίδηρο και 30κ.β.% οξυγόνο και εκφράζεται με το χημικό τύπο Fe_2O_3 (Deer et al. 1992). Μπορεί να βρεθούν μικρές ποσότητες τιτανίου (TiO_2), μαγγανίου (MnO) και δισθενούς σιδήρου (FeO). Σχηματίζει μικτούς κρυστάλλους με τον ιλμενίτη ($FeTiO_3$) σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 950°C. Η κρυσταλλική δομή του μοιάζει με αυτή του κορουνδίου.

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα του γενεύσιου έδειξαν την ύπαρξη αιματίτη με την παρακάτω χημική σύσταση (Πίνακας 4.12). Η συμμετοχή του τρισθενή σιδήρου στο ορυκτό έχει ποσοστό πάνω από 91,36κ.β.% Fe_2O_3 , ενώ καταγράφηκαν μικρές περιεκτικότητες σε αργίλιο, πυρίτιο, βανάδιο, χρώμιο, νικέλιο, μαγνήσιο και μαγγάνιο. Πιο συγκεκριμένα, το Al_2O_3 συμμετέχει με ποσοστό 2,41-4,10κ.β.%, το MnO

με 0,44κ.β.%, το MgO με 1,18κ.β.%, το Cr₂O₃ με 0,11-0,61κ.β.%, το V₂O₃ με 0,59κ.β.% και το NiO με 0,22κ.β.%.

Πίνακας 4.12: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS αιματιτών από τον γενεύσιο της Κορυφής.

Γενεύσιος (Hem)			
	1	2	3
SiO ₂	1,10	1,64	2,87
Al ₂ O ₃	4,10	2,41	2,86
Fe ₂ O ₃	94,24	94,87	91,36
MnO	bdl	bdl	0,44
MgO	bdl	bdl	1,18
Cr ₂ O ₃	bdl	0,11	0,61
V ₂ O ₃	bdl	0,59	bdl
NiO	bdl	bdl	0,22
Total:	99,45	99,62	99,53
Αριθμός ιόντων με βάση τα 3(O)			
Si	0,026	0,039	0,067
Al	0,114	0,067	0,079
Fe ³⁺	1,852	1,869	1,785
Mn	-	-	0,009
Mg	-	-	0,041
Cr	-	0,002	0,011
V	-	0,011	-
Ni	-	-	0,004
Total:	1,991	1,987	1,996

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.2 Ορυκτά της μεταλλοφορίας

4.4.2.α) Σιδηροπυρίτης

Η χημική σύσταση του σιδηροπυρίτη μπορεί να αποδοθεί με το χημικό τύπο FeS₂ (Ramdohr 1967, Deer et al. 1992). Αποτελείται από ένα άτομο σιδήρου και δύο άτομα θείου. Η αναλογία 1:2 δεν είναι σταθερή σε ποικιλίες του ορυκτού που προκύπτουν από κολοειδή διαλύματα. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του σιδηροπυρίτη μπορούν να εισέλθουν κοβάλτιο (Co), νικέλιο (Ni) και χαλκός (Cu). Όταν αυτά τα στοιχεία αντικαταστήσουν πλήρως το σίδηρο, τότε προκύπτουν τα ορυκτά κατιερίτης, μπραβοϊτης και φουκουχίλιτης αντίστοιχα. Το αρσενικό (As) μπορεί να συμμετέχει στη δομή του ορυκτού μέχρι και 5%. Τιμές μεγαλύτερες από αυτή μπορεί να βρεθούν σε ενδιάμεσες φάσεις μεταξύ σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη. Τέλος, σε πολύ μικρές ποσότητες μπορούν να βρεθούν στοιχεία όπως Pb, V, Sb, Zn, Mn, Ag, Au, Se και Sn.

Οι αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στους σιδηροπυρίτες των πετρωμάτων, έδειξαν ότι πέρα από το Fe και το S, συμμετέχουν στη δομή και τα στοιχεία Cu, Ni, Co και As. Πιο αναλυτικά, ο χαλκός συμμετέχει σε περιεκτικότητες που φτάνουν το 0,38κ.β.%, το νικέλιο με περιεκτικότητες έως και 0,59κ.β.%, ενώ το κοβάλτιο φτάνει μέχρι το 1κ.β.%. Αντίθετα, το αρσενικό καταγράφει τα μικρότερα ποσοστά συμμετοχής που δεν ξεπερνούν

το 0,2κ.β.%. Ο σίδηρος και το θείο κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής με μέσες περιεκτικότητες 45,6κ.β.% και 53,6κ.β.% αντίστοιχα (Πίνακας 4.13 A&B).

Πίνακας 4.13A: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS σιδηροπυριτών από τον πορφύρη της Κορυφής.

A	Πορφύρης (Py)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe	45,72	45,48	45,35	46,13	45,53	46,23	45,68	45,39	46,28	44,89	45,27
Cu	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,05	bdl	bdl	0,08	0,38
Ni	bdl	0,14	0,04	bdl	0,11	bdl	0,14	0,69	bdl	0,24	0,12
Co	0,56	0,25	0,77	0,33	0,33	bdl	bdl	0,25	0,24	1,05	0,30
As	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,02	bdl
S	53,70	53,59	53,36	53,72	53,47	53,25	53,45	53,16	53,49	53,33	53,50
Total	99,98	99,46	99,52	100,18	99,44	99,48	99,32	99,49	100,02	99,61	99,57
Αριθμός ιόντων με βάση 2 (S)											
Fe	0,978	0,974	0,976	0,986	0,978	0,997	0,981	0,980	0,993	0,967	0,972
Cu	-	-	-	-	-	-	0,001	-	-	0,002	0,007
Ni	-	0,003	0,001	-	0,002	-	0,003	0,014	-	0,005	0,002
Co	0,011	0,005	0,016	0,007	0,007	-	-	0,005	0,005	0,021	0,006
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	0,989	0,982	0,993	0,993	0,987	0,997	0,985	0,999	0,998	0,995	0,987
S	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

Πίνακας 4.13B: Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις με SEM-EDS σιδηροπυριτών από τον πορφύρη και γνεύσιο της Κορυφής

B	Πορφύρης (Py)						
	12	13	14	15	16	17	18
Fe	46,10	45,62	45,65	46,41	46,37	45,62	45,73
Cu	bdl	bdl	0,02	bdl	0,06	bdl	bdl
Ni	bdl	0,14	bdl	0,38	bdl	0,09	0,06
Co	bdl	0,70	0,87	bdl	0,20	0,30	0,67
As	0,19	bdl	bdl	bdl	bdl	0,22	bdl
S	53,20	53,67	53,76	53,54	53,74	53,38	53,80
Total	99,50	100,10	100,30	100,30	100,37	99,61	100,25
Αριθμός ιόντων με βάση 2 (S)							
Fe	0,994	0,976	0,975	0,995	0,991	0,981	0,976
Cu	-	-	0,000	-	0,001	-	-
Ni	-	0,003	-	0,008	-	0,002	0,001
Co	-	0,014	0,018	-	0,004	0,006	0,013
As	0,003	-	-	-	-	0,004	-
Total	0,997	0,993	0,993	1,003	0,996	0,993	0,990
S	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.2.β) Μαγνητοπυρίτης

Ανάλογα με τη θερμοκρασία κρυσταλλώνεται είτε στο εξαγωνικό (ψηλή θερμοκρασία) είτε στο μονοκλινές (χαμηλή θερμοκρασία) σύστημα συμμετρίας. Η λεπτομερής δομή του μαγνητοπυρίτη (pyrrhotite) είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη (πλακώδης, πυραμιδική και πινακοειδής μορφή), αλλά είναι βασισμένη επάνω σε ένα απλό σχήμα, σύμφωνα με το

οποίο επίπεδα από άτομα θείου είναι διατεταγμένα σε εξαγωνική μορφή και σε συγκεκριμένες θέσεις εισάγεται και ο σίδηρος. Έτσι σχηματίζεται ένα πολύεδρο με δύο επίπεδα από θείο και δύο από σίδηρο.

Αποτελείται κυρίως από σίδηρο και θείο με μια έλλειψη Fe μέχρι το 1/8 της στοιχειομετρίας, έτσι ώστε τα δύο στοιχεία να βρίσκονται σε αναλογία περίπου 7:8. Η χημική του σύσταση μπορεί να αποδοθεί με τον τύπο: Fe_7S_8 (Ramdohr 1967, Deer et al. 1992) ή Fe_{1-x}S . Αυτός ο χημικός τύπος αναφέρεται στο μονοκλινή μαγνητοπυρίτη που κρυσταλλώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και έχει παρόμοια δομή με το νικελίνη. Αντίθετα, ο χημικός τύπος FeS αναφέρεται στον τροϊλίτη που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και εμφανίζεται σε μετεωρίτες και σε πετρώματα της Σελήνης. Στη χημική σύσταση του μαγνητοπυρίτη, πέρα από το σίδηρο και το θείο, μπορούν να συμμετέχουν σε ίχνη και τα στοιχεία Ni, Co, Mn και Cu. Όταν τα στοιχεία αυτά αντικαταστήσουν σε μεγάλο ποσοστό το σίδηρο τότε σχηματίζονται τα ορυκτά του πεντλαδίτη $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ και του χαλκοπυρίτη.

Ο μαγνητοπυρίτης, όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.3.2, παρατηρήθηκε μόνο στον πορφύρη με τη μορφή εγκλεισμάτων μέσα σε σιδηροπυρίτη. Στη χημική σύστασή του, (Πίνακας 4.14) ο σίδηρος και το θείο έχουν μέσες περιεκτικότητες 59,30κ.β.% και 39,90κ.β.% αντίστοιχα. Ο χαλκός και το νικέλιο κυμαίνονται από 0 έως 0,71κ.β.%, το κοβάλτιο από 0,29 έως 1,13κ.β.%, ενώ το αρσενικό από 0,09 έως 0,50κ.β.%. Από τον Πίνακα 4.14 προκύπτει ότι η τιμή x στο χημικό τύπο, που δηλώνει την έλλειψη του σιδήρου, κυμαίνεται από 0,092 έως 0,132.

Πίνακας 4.14: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS μαγνητοπυριτών από τον πορφύρη της Κορυφής.

	Πορφύρης (Po)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe	59,08	59,08	58,90	59,65	58,35	59,73	59,31	60,26
Cu	0,13	0,10	bdl	bdl	0,71	0,15	0,11	0,07
Ni	0,18	0,55	0,26	0,04	bdl	0,71	0,31	0,29
Co	0,64	0,66	0,27	0,56	1,13	bdl	0,75	0,29
As	0,16	bdl	bdl	bdl	0,23	bdl	bdl	0,50
S	39,63	39,90	40,61	39,55	39,69	39,67	39,56	38,75
Total	99,83	100,29	100,04	99,81	100,11	100,26	100,04	100,16
Αριθμός ιόντων με βάση 1 (S)								
Fe	0,856	0,850	0,833	0,866	0,844	0,864	0,861	0,893
Cu	0,002	0,001	-	-	0,009	0,002	0,001	0,001
Ni	0,003	0,008	0,004	0,001	-	0,010	0,004	0,004
Co	0,009	0,009	0,004	0,008	0,015	-	0,010	0,004
As	0,002	-	-	-	0,002	-	-	0,006
Total	0,872	0,868	0,841	0,875	0,870	0,876	0,876	0,908
S	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.2.γ) Χαλκοπυρίτης

Κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα συμμετρίας. Η κρυσταλλική δομή του είναι παρόμοια με αυτή του σφαλερίτη, με τη διαφορά ότι σε κάθε μισή κυψελίδα του

χαλκοπυρίτη τα τέσσερα άτομα ψευδαργύρου του σφαλερίτη αντικαθίστανται από δύο άτομα χαλκού και δύο σιδήρου, ενώ οι θέσεις του θείου παραμένουν ίδιες. Κάθε μέταλλο στο χαλκοπυρίτη περιτριγυρίζεται από ένα θειούχο τετράεδρο και κάθε θείο από ένα τετράεδρο αποτελούμενο από μέταλλα (δύο χαλκού και δύο σιδήρου).

Η χημική σύσταση του χαλκοπυρίτη εκφράζεται από τον τύπο CuFeS_2 (Ramdohr 1967, Deer et al. 1992) και σπάνια διαφοροποιείται από αυτή. Βέβαια έχουν βρεθεί και διάφορα άλλα στοιχεία σε ίχνη. Στοιχεία όπως το Co, Ni, Mn, Zn και ο Sn μπορούν να αντικαταστήσουν το Cu ή/και το Fe, ενώ το As και το Se αντικαθιστούν το θείο. Επίσης, έχουν παρατηρηθεί και στοιχεία όπως Ag, Au, Pt, Pb, Cr, V, In, Al, Sb και Bi. Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό συμμετοχής ορισμένων στοιχείων, τόσο το ορυκτό που δημιουργείται διαφέρει από το χαλκοπυρίτη. Έτσι δημιουργούνται τα ορυκτά αρσеноπυρίτης (As), σταννίτης (Sn), σφαλερίτης (Zn) και σπερρύλιθος (Pt).

Η ιδεατή χημική σύσταση του χαλκοπυρίτη περιλαμβάνει 34,6κ.β.% χαλκό, 30,4κ.β.% σίδηρο και 35,0κ.β.% θείο. Η έρευνα στην περιοχή μελέτης έδειξε την ύπαρξη του χαλκοπυρίτη τόσο στον πορφύρη όσο και στο γνεύσιο. Στον Πίνακα 4.15 δίνονται αντιπροσωπευτικές αναλύσεις, με SEM-EDS του ορυκτού, καθώς και ο αριθμός ιόντων με βάση 2 άτομα S. Στη χημική σύσταση του χαλκοπυρίτη που εμφανίζεται στον πορφύρη, συμμετέχουν ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu) και το θείο (S), με μέσες περιεκτικότητες 30,22κ.β.%, 33,84κ.β.% και 35,21κ.β.% αντίστοιχα. Επίσης, βρέθηκαν ίχνη των στοιχείων Ni, Co, As και Ag, με ποσοστά που δεν ξεπερνούν το 0,57κ.β.%.

Πίνακας 4.15: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS χαλκοπυριτών από τον πορφύρη της Κορυφής.

	Πορφύρης (Cpy)					
	1	2	3	4	5	6
Fe	30,38	30,55	29,78	30,86	30,53	29,55
Cu	33,87	33,86	34,65	33,61	33,65	35,05
Ni	bdl	bdl	bdl	bdl	0,16	bdl
Co	0,16	0,49	bdl	0,17	0,18	bdl
As	bdl	bdl	bdl	0,14	0,48	0,27
Ag	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,31
S	35,05	35,32	35,13	35,38	35,30	34,96
Total	99,46	100,22	99,56	100,17	100,30	100,15
Αριθμός ιόντων με βάση 2 (S)						
Fe	0,995	0,993	0,973	1,002	0,993	0,971
Cu	0,975	0,967	0,995	0,959	0,962	1,012
Ni	-	-	-	-	0,005	-
Co	0,005	0,015	-	0,005	0,006	-
As	-	-	-	0,003	0,012	0,007
Ag	-	-	-	-	-	0,005
Total	1,975	1,975	1,968	1,969	1,978	1,995
S	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.2.δ) Κοβελλίνης

Κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα συμμετρίας και δεν βρίσκεται σε αφθονία στη φύση. Η ιδεατή χημική σύσταση του αποτελείται από 66,4% χαλκό (Cu^{2+} , $r=0,96\text{\AA}$) και 33,6% θείο και μπορεί να αποδοθεί με τον τύπο **CuS** (Ramdohr 1967, Deer et al. 1992). Στην κρυσταλλική του δομή εμφανίζονται ελάχιστα ποσοστά σιδήρου (Fe).

Βρέθηκε κοβελλίνης τόσο στον πορφύρη, όσο και στο γνεύσιο. Είναι δευτερογενούς προελεύσεως από την αντικατάσταση του χαλκοπυρίτη. Τα δομικά στοιχεία της σύστασης του είναι ο χαλκός και το θείο.

Στο κοβελλίνη του πορφύρη συμμετέχει ο χαλκός με μέση περιεκτικότητα 61,81κ.β.% και το θείο με μέση περιεκτικότητα 33,61κ.β.%. Στο κοβελλίνη του γνεύσιου ο χαλκός συμμετέχει με μέση περιεκτικότητα 62,52κ.β.% και το θείο με 34,59κ.β.%. Επίσης, βρέθηκε και η συμμετοχή διαφόρων στοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe), ο ψευδάργυρος (Zn), το αρσενικό (As), ο άργυρος (Ag) και το αντιμόνιο (Sb).

Στο χαλκοπυρίτη του πορφύρη εμφανίζονται ο σίδηρος με ποσοστό 1,81-6,29κ.β.%, ο ψευδάργυρος με 0,29-0,62κ.β.%, το αρσενικό με 0,07-0,33κ.β.%, ο άργυρος με 0,23-0,40κ.β.%, και το αντιμόνιο με 0,14-0,46κ.β.%. Στο χαλκοπυρίτη του γνεύσιου συμμετέχει ο Fe με ποσοστό 1,84-4,28κ.β.%, το Ni με 0,29κ.β.%, το Co με 0,35κ.β.% και το As με μηδαμινά ποσοστά (Πίνακας 4.16).

Πίνακας 4.16: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS κοβελλίνη από τον πορφύρη και το γνεύσιο της Κορυφής.

	Πορφύρης (Cov)			Γνεύσιος (Cov)	
	1	2	3	1	2
Fe	6,29	1,81	1,88	4,28	1,84
Cu	58,45	63,80	63,18	61,07	64,29
Zn	0,61	0,29	0,62	bdl	bdl
Ni	bdl	bdl	bdl	0,29	bdl
Co	bdl	bdl	bdl	bdl	0,35
As	0,33	0,07	0,25	bdl	0,03
Ag	bdl	0,40	0,23	bdl	bdl
Sb	0,46	bdl	0,14	bdl	bdl
S	33,58	33,77	33,50	34,36	33,76
Total	99,72	100,14	99,79	100,00	100,27
Αριθμός ιόντων με βάση 1 (S)					
Fe	0,108	0,031	0,032	0,071	0,031
Cu	0,878	0,953	0,951	0,897	0,961
Zn	0,009	0,004	0,009	-	-
Ni	-	-	-	0,005	-
Co	-	-	-	-	0,006
As	0,004	0,001	0,003	-	-
Ag	-	0,004	0,002	-	-
Sb	0,004	-	0,001	-	-
Total	1,003	0,993	0,998	0,973	0,998
S	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

4.4.3 Ορυκτά με σπάνια στοιχεία

4.4.3.α) Ρουτίλιο

Ανήκει στην κατηγορία των μη πυριτικών ορυκτών, είναι οξείδιο του τιτανίου και κρυσταλλώνεται στο τετραγωνικό σύστημα συμμετρίας. Η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από ιόντα τιτανίου (Ti^{4+}) περιτριγυρισμένα από έξι ιόντα οξυγόνου (O^{2-}), που σχηματίζουν ένα ελαφρά παραμορφωμένο κανονικό οκτάεδρο. Κάθε άτομο οξυγόνου περιτριγυρίζεται από τρία ιόντα τιτανίου σχηματίζοντας έτσι ένα σχεδόν ισόπλευρο τρίγωνο.

Αν και η χημική του σύσταση, που εκφράζεται με τον χημικό τύπο: TiO_2 (Deer et al. 1992), αποτελείται κυρίως από τιτάνιο, έχουν βρεθεί κρύσταλλοι ρουτιλίου που περιέχουν σημαντικές ποσότητες δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου, νιόβιου, ταντάλιου και βολφράμιου. Η σημαντική ομοιότητα στις ιοντικές ακτίνες μεταξύ του τιτανίου με του τανταλίου (Ta^{5+}), του νιόβιου (Nb^{5+}) και του βολφραμίου (W^{6+}), επιτρέπει στα τελευταία να αντικαθιστούν το τιτάνιο και να εισέρχονται στο κρυσταλλικό πλέγμα του ρουτιλίου. Η διαφορά φορτίου που δημιουργείται, ισορροπείται είτε από την εισαγωγή ιόντων σε κενές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, είτε από τη συμπληρωματική αντικατάσταση δισθενών ιόντων, όπως ο σίδηρος. Η ποικιλία του ρουτιλίου που εμφανίζει υψηλή περιεκτικότητα σε νιόβιο, ονομάζεται ιλμενορουτίλιο. Επιπλέον, οι ποικιλίες πλούσιες σε κασσίτερο και ταντάλιο δεν εμφανίζονται συχνά και πολλές φορές μπορεί να βρεθούν κρύσταλλοι με σημαντικές περιεκτικότητες σε χρώμιο και βανάδιο.

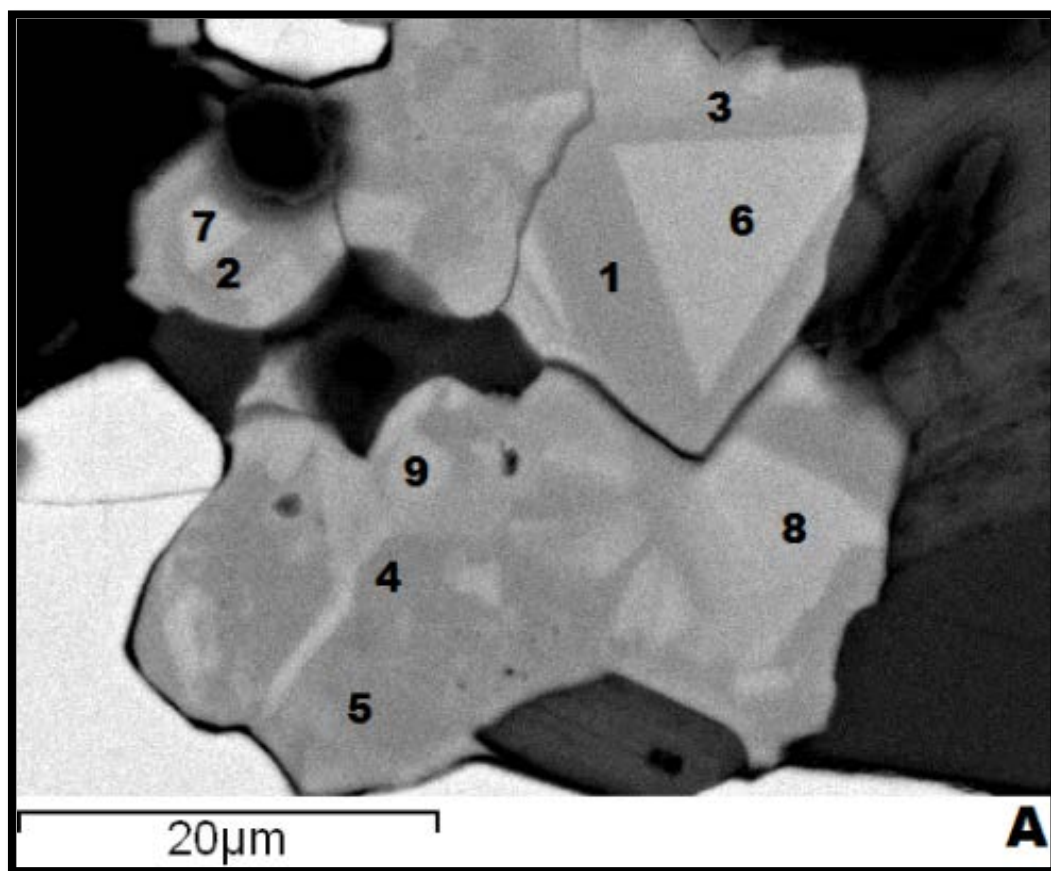
Πίνακας 4.17: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS ρουτιλίου από το γνεύσιο της Κορυφής.

Γνεύσιος (Rut)		
	1	2
TiO_2	96,84	95,55
SiO_2	0,39	2,06
Al_2O_3	0,15	0,96
FeO	0,71	0,69
MnO	0,48	bdl
CaO	0,72	0,93
V_2O_5	1,06	bdl
Total	100,36	100,19
Αριθμός ιόντων με βάση 2 (O)		
Ti	0,952	0,951
Si	0,005	0,027
Al	0,002	0,015
Fe	0,008	0,008
Mn	0,005	-
Ca	0,010	0,013
V	0,024	-
Total	1,006	1,014

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

Βρέθηκαν κόκκοι ρουτιλίου και στα δύο πετρώματα. Μεταξύ των ρουτίλιων των δύο πετρωμάτων υπάρχουν σημαντικές διαφορές, αφού το ρουτίλιο που υπάρχει στον πορφύρη, λόγω περιεκτικότητας σε ορισμένα σπάνια στοιχεία, φέρει και κάποιο οικονομικό ενδιαφέρον. Στον Πίνακα 4.8 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις του ορυκτού που εμφανίζεται στο γνεύσιο. Σύμφωνα με αυτόν, στη χημική σύσταση του ορυκτού συμμετέχει το SiO_2 με ποσοστό 0,39-2,06κ.β.%, το Al_2O_3 με 0,15-0,96κ.β.%, το FeO με 0,69-0,71κ.β.%, το V_2O_5 1,06κ.β.%, το CaO με 0,72-0,93κ.β.% και το MnO με 0,48κ.β.%.

Η παρατήρηση των κρυστάλλων του ρουτιλίου στα δείγματα του πορφύρη στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και σε συνθήκες οπισθοδιασκεδαζόμενης δέσμης ηλεκτρονίων, αποκάλυψε την παρουσία περιοχικής ζώνωσης (patchy zonation), με διαβαθμιζόμενη φωτεινότητα (Εικόνες 4.27 και 4.28), που όπως έδειξαν οι χημικές αναλύσεις, οφείλεται στη διαφορετική περιεκτικότητα σε ορισμένα στοιχεία. Στους Πίνακες 4.18 και 4.19 δίνονται χημικές αναλύσεις των ρουτίλιων των Εικόνων 4.27 και 4.28, με τους σχετικούς αριθμούς αναλύσεων να σημειώνονται στις αντίστοιχες θέσεις στις Εικόνες. Οι αναλύσεις έδειξαν ότι η υψηλότερη φωτεινότητα προκαλείται από τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα στοιχεία Fe, V και W. Στην σύσταση του ορυκτού, πέρα από το TiO_2 , συμμετέχουν σε ενδιαφέρουσες περιεκτικότητες τα οξείδια: WO_3 από 0,09 έως 9,89κ.β.%, V_2O_5 από 0,01 έως 4,49κ.β.%, Nb_2O_5 από 0,09 έως 4,48κ.β.% και Ta_2O_5 από 0 έως 2,49κ.β.%.

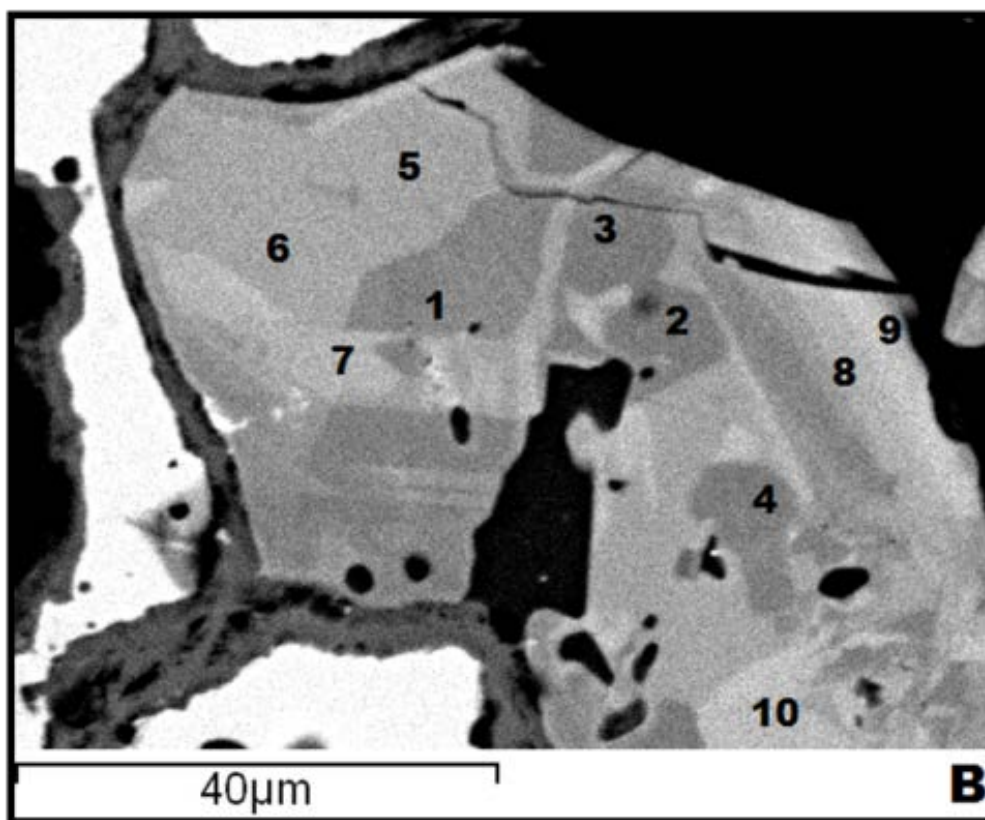


Εικόνα 4.27: Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αλλοτρίομορφοι ζωνώδεις κρύσταλλοι ρουτιλίου από τα δείγματα του πορφύρη.

Πίνακας 4.18: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS ρουτιλίου από τον πορφύρη της Κορυφής.

Πορφύρης (Rut) (Εικόνα 4.27)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TiO ₂	95,93	92,73	94,11	95,63	93,95	85,21	88,05	84,05	86,64
SiO ₂	0,44	0,37	0,83	bdl	bdl	bdl	0,58	bdl	0,41
Al ₂ O ₃	0,05	bdl	0,15	0,03	0,06	0,20	bdl	0,09	bdl
Nb ₂ O ₅	0,26	0,47	bdl	0,90	bdl	0,65	bdl	bdl	0,29
Ta ₂ O ₅	0,21	bdl	bdl	0,15	1,22	1,66	bdl	1,40	bdl
FeO	0,98	1,25	0,98	0,77	1,11	2,60	2,68	2,79	2,56
MnO	0,09	0,43	bdl	0,19	0,32	0,28	0,08	bdl	bdl
CaO	0,01	0,14	bdl	bdl	0,09	0,16	0,10	0,02	0,05
V ₂ O ₅	0,49	2,14	2,14	1,51	1,87	1,80	2,63	3,02	2,57
WO ₃	1,06	2,73	1,85	0,94	1,19	7,63	6,25	8,41	7,27
Total	99,51	100,26	100,06	100,12	99,80	100,19	100,38	99,78	99,78
Αριθμός ιόντων με βάση τα 2 (O)									
Ti	0,965	0,909	0,914	0,941	0,927	0,875	0,871	0,847	0,868
Si	0,006	0,005	0,011	-	-	-	0,008	-	0,005
Al	0,001	-	0,002	-	0,001	0,003	-	0,001	-
Nb	0,002	0,003	-	0,005	-	0,004	-	-	0,002
Ta	0,001	-	-	0,001	0,004	0,006	-	0,005	-
Fe	0,011	0,014	0,011	0,008	0,012	0,030	0,030	0,031	0,029
Mn	0,001	0,005	-	0,002	0,004	0,003	0,001	-	-
Ca	-	0,002	-	-	0,001	0,002	0,001	-	0,001
V	0,011	0,047	0,047	0,033	0,042	0,042	0,059	0,069	0,058
W	0,004	0,009	0,006	0,003	0,004	0,027	0,021	0,029	0,025
Total	1,001	0,993	0,991	0,994	0,995	0,992	0,991	0,983	0,987

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)



Εικόνα 4.28: Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αλ-λοτριόμορφοι ζωνώδεις κρύσταλλοι ρουτιλίου από τα δείγματα του πορφύρη.

Πίνακας 4.19: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS ρουτίλιου από τον πορφύρη της Κορυφής.

Πορφύρης (Rut) (Εικόνα 4.28)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TiO ₂	93,70	95,74	97,04	94,06	86,20	87,94	82,95	84,18	76,71	80,89
SiO ₂	bdl	0,09	0,76	bdl	bdl	bdl	1,24	bdl	2,70	bdl
Al ₂ O ₃	0,10	bdl	0,33	0,29	0,16	bdl	bdl	bdl	1,37	bdl
Nb ₂ O ₅	1,82	bdl	0,46	0,83	0,63	1,27	1,17	0,20	0,90	1,75
Ta ₂ O ₅	bdl	bdl	bdl	0,61	0,05	bdl	bdl	0,40	2,08	1,10
FeO	1,30	1,24	1,12	0,80	2,88	1,99	2,89	2,73	3,52	3,85
MnO	0,11	bdl	0,18	0,14	0,08	0,14	0,04	0,22	0,14	bdl
CaO	0,10	0,17	0,19	bdl	0,40	0,07	0,31	bdl	0,04	0,02
V ₂ O ₅	0,80	1,48	0,69	2,61	2,89	2,40	4,49	3,52	4,48	3,49
WO ₃	2,38	1,65	bdl	0,83	6,58	6,29	6,40	8,40	8,07	9,43
Total	100,31	100,36	100,77	100,18	99,87	100,09	99,49	99,65	100,01	100,52
Αριθμός ιόντων με βάση τα 2 (O)										
Ti	0,941	0,942	0,955	0,908	0,859	0,878	0,803	0,838	0,749	0,813
Si	-	0,001	0,010	-	-	-	0,016	-	0,035	-
Al	0,002	-	0,005	0,004	0,002	-	-	-	0,021	-
Nb	0,011	-	0,003	0,005	0,004	0,008	0,007	0,001	0,005	0,011
Ta	-	-	-	0,002	-	-	-	0,001	0,007	0,004
Fe	0,015	0,014	0,012	0,009	0,032	0,022	0,031	0,030	0,038	0,043
Mn	0,001	-	0,002	0,002	0,001	0,002	-	0,002	0,002	-
Ca	0,001	0,002	0,003	-	0,006	0,001	0,004	-	0,001	-
V	0,018	0,033	0,015	0,057	0,065	0,054	0,098	0,079	0,099	0,079
W	0,008	0,006	-	0,003	0,023	0,022	0,021	0,029	0,027	0,033
Total	0,998	0,997	1,005	0,989	0,991	0,986	0,981	0,982	0,984	0,982

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)

Η ύπαρξη χημικών στοιχείων όπως, το βολφράμιο, το νιόβιο, το βανάδιο και το τα-ντάλιο στους κόκκους του ρουτίλιου, εμφανίζει μεγάλο γεωχημικό ενδιαφέρον και είναι ένα φαινόμενο που συναντάται και σε άλλους σχηματισμούς ανά τον κόσμο. Από τη μελέτη ενός τμήματος του γρανιτικού βαθύλιθου της Τζαλάμας στην Ισπανία (Moro and Lliorens, 2012), εντοπίστηκε η ύπαρξη κρυστάλλων ρουτίλιου με σημαντικές περιεκτικότητες σε W, Nb, V και Ta. Από την χημική του ανάλυση βρέθηκε η συμμετοχή του WO₃ σε ποσοστό μέχρι και 6,79κ.β.%, του Nb₂O₅ μέχρι και 14,27κ.β.%, του V₂O₅ μέχρι και 0,69κ.β.% και του Ta₂O₅ μέχρι και 21,6κ.β.% στη σύσταση του ορυκτού. Επιπρόσθετα, σε ένα άλλο γρανιτικό σύστημα στη Τσεχία (Krasno-Horní Slavkov) έχει βρεθεί ρουτίλιο με WO₃ από 0,2 έως 2,0κ.β.%, Nb₂O₅ από 5,3 έως 26,1κ.β.% και Ta₂O₅ από 0,5 έως 40,1κ.β.%. Στη σύσταση του συμμετέχει και ο κασσίτερος από 0,5 έως 5,3κ.β.% SnO₂, στοιχείο που εκλείπει από την σύσταση του μελετηθέντος ρουτίλιου. Σε σύγκριση με το ρουτίλιο του πορφύρη στην περιοχή της Κορυφής, παρατηρείται μια σημαντική χαμηλή συμμετοχή των στοιχείων του τα-ντάλιου και νιόβιου σε αυτό, σε σχέση με τα παραπάνω παραδείγματα. Η χημική του σύσταση είναι πιο κοινή με αυτή του ρουτίλιου που βρέθηκε στον απλιτικό γρανίτη του Φανού (Michailidis et al.1997). Το τελευταίο περιέχει TiO₂ με ποσοστό 71,64-94,01κ.β.%, Nb₂O₅ με 1,87-16,81κ.β.%, FeO_T με 1,40-7,48κ.β.%, WO₃ με 0,0-7,16κ.β.%, SiO₂ με 0,0-1,39κ.β.%, SnO₂ με 0,0-1,30κ.β.%, SrO με 0,0-1,25κ.β.% και ZrO₂ με 0,07-0,97κ.β.%. Οι βασικές τους διαφορές είναι η συμμετοχή περισσότερου W, η έλλειψη Sr, Sn και Zr και η συμμετοχή του Ca, V και Mn στη σύσταση του ρουτίλιου του πορφύρη.

Η ζώνωση ορυκτών από σπάνια στοιχεία (W, Ta, Nb), ως φαινόμενο αντικατάστασης είναι στενά συνδεδεμένη με όξινο μαγματισμό (γρανίτες, πορφυρίτες κτλ) και πετρώματα που συνδέονται με αυτόν (πηγματίτες και απλίτες). Η ζώνωση αυτή, σύμφωνα με έρευνες (Linnen et al. 1993, Michailidis et al. 1997), αποδίδεται στην δράση ενός μεταμαγματικού μεταλλοφόρου ρευστού, το οποίο κατά την διέλευση του στο ήδη κρυσταλλωμένο πέτρωμα προκαλεί αλλοιώσεις στα πετρογενετικά ορυκτά και απόθεση μεταλλικών ορυκτών σε διαθέσιμους χώρους. Σύμφωνα με τα δεδομένα της έρευνας, η ζώνωση του ρουτιλίου προκαλείται από την δράση του μεταλλοφόρου ρευστού που απέδωσε και την μεταλλοφορία. Πρόκειται για μια αλλοίωση, δηλαδή, έναν εμπλουτισμό περιοχών του ορυκτού σε σπάνια μέταλλα (W,Ta,Nb), τα οποία αντικατέστησαν το τιτάνιο σε ένα σχετικά ανοικτό, ως προς την προσφορά ύλης, σύστημα. Η αλλοίωση αυτή, αποτυπώνεται ως μια γεωχημική διαφορά μεταξύ των περιοχών του ορυκτού και εκφράζεται ως ζώνωση.

4.4.3.β) Μοναζίτης

Συγκαταλέγεται στα ορυκτά του φωσφόρου με σημαντική συμμετοχή σπανίων γαιών. Ανήκει στην ομάδα των μη πυριτικών ορυκτών και κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα συμμετρίας. Η κρυσταλλική δομή του αποτελείται από ελαφρώς παραμορφωμένα τετράεδρα PO_4 (φωσφορική ρίζα) και κάθε μέταλλο που συμμετέχει στη δομή έχει την ίδια απόσταση από εννέα άτομα οξυγόνου. Επιπλέον, παρατηρείται μια συστηματική μείωση των διαστάσεων του κρυσταλλικού πλέγματος με τις συνεχείς αντικαταστάσεις των μικρότερων ιόντων ασβεστίου και θορίου από το δημήτριο και το λανθάνιο.

Η χημική σύσταση μπορεί να αποδοθεί με τον τύπο: $(\text{Ce},\text{La},\text{Th})\text{PO}_4$ (Deer et al. 1992). Έχει βρεθεί ότι στη σύσταση του μοναζίτη συμμετέχουν κυρίως τα χημικά στοιχεία, δημήτριο (Ce), λανθάνιο (La), ύτριο (Y) και θόριο (Th). Σε μικρότερα ποσοστά συμμετέχει το αργίλιο (Al^{+3}), ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{+3}) και το ουράνιο (U). Από τις σημαντικότερες αντικαταστάσεις που γίνονται στον μοναζίτη είναι: $\text{Th}^{+4} \text{Si}^{+4} \leftrightarrow \text{Ce}^{+3} \text{P}^{+5}$. Κατά κύριο λόγο, συνυπάρχει με μαγνητίτη, ρουτίλιο, ιλμενίτη και ζirkόνιο.

Η μελέτη δειγμάτων του πορφύρη στο SEM-EDS, έδειξε την ύπαρξη πολλών μικρών κρυστάλλων μοναζίτη. Στο σχήμα της Εικόνας 4.30 δίνονται στοιχειακά φάσματα ακτινών X κόκκων μοναζίτη. Στον Πίνακα 4.20 δίνονται αντιπροσωπευτικές αναλύσεις από κόκκους μοναζίτη που εμφανίζονται στον πορφύρη. Το ποσοστό του CaO είναι από 0,44κ.β.% έως 6,10κ.β.%, του La_2O_3 είναι από 10,44κ.β.% έως 21,21κ.β.%, του Ce_2O_3 είναι από 21,26κ.β.% έως 37,09κ.β.%, του Nd_2O_3 είναι από 6,48κ.β.% έως 24,04κ.β.% και του ThO_2 είναι από 0,62κ.β.% έως 28,37κ.β.%. Επιπλέον, παρατηρείται και η συμμετοχή Y_2O_3 με ποσοστό από 1,55κ.β.% έως 2,15κ.β.%, του U_3O_8 με ποσοστό από 0,12κ.β.% έως 1,44κ.β.% και του Sm_2O_3 με ποσοστό έως 4,93κ.β.%. Με βάση έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στον μοναζίτη, έχει αποδειχτεί ότι η χημική του σύσταση είναι πολύ πιο σύνθετη από αυτή που αποδίδεται με τον χημικό του τύπο. Συνήθως, απαρτίζεται από κάποιο ποσοστό ελαφριών σπανίων γαιών (La-Sm) μαζί με γαδολίνιο (Gd), αλλά μπορούν να βρεθούν και μικρές περιεκτικότητες σε βαριές σπάνιες γαίες (Tb-Lu), ευρώπιο (Eu) και ύτριο (Y). Επιπρόσθετα, ο μοναζίτης μπορεί να περιέχει σημαντική περιεκτικότητα σε

ThO₂ (πάνω από 10κ.β.%) και χαμηλές περιεκτικότητες σε ουράνιο (U), ασβέστιο (Ca) και πυρίτιο (Si).

Από τη μελέτη του γρανίτη στην περιοχή Stolpen της Γερμανίας (Lisowiec et al. 2013), βρέθηκε ότι στη σύσταση του μοναζίτη, από σπάνιες γαίες, συμμετέχουν τα οξείδια: ThO₂ με 3,26-15,64κ.β.%, Y₂O₃ με 0,12-0,85κ.β.%, La₂O₃ με 9,68-15,58κ.β.%, Ce₂O₃ με 26,82-33,19κ.β.%, Pr₂O₃ με 0,92-1,20κ.β.%, Nd₂O₃ με 7,92-12,38κ.β.%, Sm₂O₃ με 0,64-1,91κ.β.%, Gd₂O₃ με 0,53-2,60κ.β.%, Dy₂O₃ με 0,18-0,42κ.β.% και Tm₂O₃ με 0,11-0,32κ.β.%. Συγκριτικά, ο μοναζίτης του γρανίτη του Stolpen σε σχέση με το μοναζίτη του πορφύρη της Κορυφής, περιέχει σπάνιες γαίες όπως: το πρασεοδύμιο (Pr/LREE), το γαδολίνιο (Gd/HREE), το δυσπρόσιο (Dy/HREE) και το θούλιο (Tm/HREE), τα οποία δεν εμφανίζονται στη σύσταση του δεύτερου. Παρατηρείται επίσης, διαφορά στις περιεκτικότητες των κοινών τους στοιχείων. Συγκεκριμένα, στον πορφύρη της Κορυφής ο μοναζίτης χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερα ποσοστά συμμετοχής των στοιχείων σαμάριο (Sm), ασβέστιο (Ca), θόριο (Th), ουράνιο (U) και νεοδύμιο (Nd), σε αντίθεση με τον μοναζίτη του γρανίτη του Stolpen.

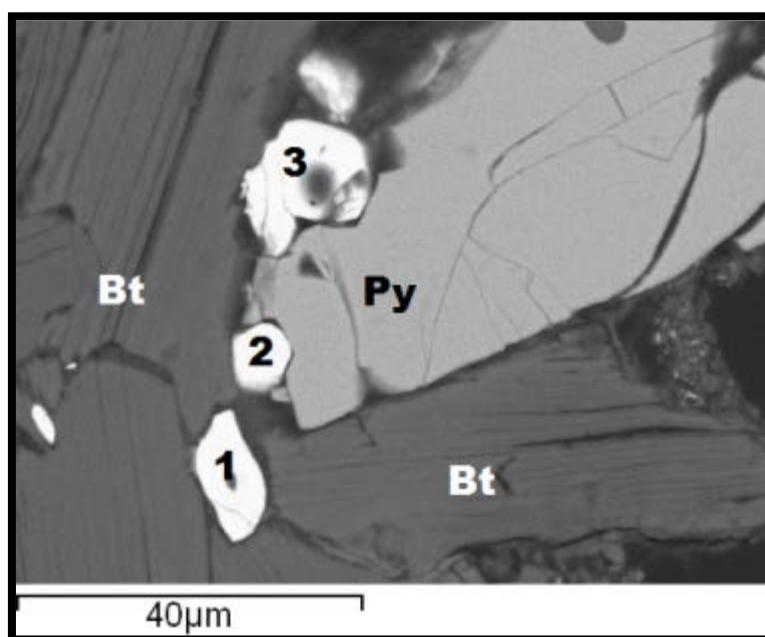
Διακρίνονται δύο διαφορετικά είδη μοναζίτη, ο μαγματικός και ο υδροθερμικός, οι οποίοι διαχωρίζονται με βάση την περιεκτικότητά τους σε ThO₂. Επομένως, όταν το ThO₂ είναι μικρότερο από 1κ.β.% ο μοναζίτης είναι υδροθερμικής προέλευσης, ενώ όταν το ποσοστό είναι μεγαλύτερο από 3-5κ.β.% τότε ο μοναζίτης έχει μαγματική προέλευση (Schandl and Gorton, 2004). Στην προκειμένη περίπτωση οι περιεκτικότητες του ThO₂ στο μοναζίτη κυμαίνονται από 1,55κ.β.% έως 28,73κ.β.%, με την πλειονότητα αυτών να ξεπερνούν το 3κ.β.%. Από τα παραπάνω δεδομένα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για μαγματικής προέλευσης μοναζίτη.

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ζώνωση σε κρυστάλλους μοναζίτη, που οφείλεται στην δράση μετα-μαγματικών υδροθερμικών ρευστών, τα οποία εμπλουτίζουν τμήματα του κρυστάλλου σε συγκεκριμένα στοιχεία. Έτσι, οι «φωτεινές» περιοχές που έχουν επηρεαστεί από τα υδροθερμικά ρευστά παρουσιάζονται εμπλουτισμένες σε Th και U, ενώ οι περιεκτικότητες σε HREE, Y και Ca εμφανίζονται απομειωμένες. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα ζώνωσης εντοπίζεται στους κρυστάλλους μοναζίτη στο λαμπροφύρη της περιοχής Abu Rusheid στην Αίγυπτο (Ali et al. 2012), οι οποίοι είναι υδροθερμικής προέλευσης. Πιο αναλυτικά, στις «σκοτεινές» περιοχές του κρυστάλλου παρατηρείται η εξής χημική σύσταση όσον αφορά τις σπάνιες γαίες, με τα ακόλουθα οξείδια: Nd₂O₃ (12,72-19,73κ.β.%), Ce₂O₃ (2,31-16,37κ.β.%), La₂O₃ (3,02-4,23κ.β.%), Pr₂O₃ (5,15-6,30κ.β.%), Sm₂O₃ (3,75-4,59κ.β.%), Gd₂O₃ (3,82-4,75κ.β.%), Dy₂O₃ (5,45-6,18κ.β.%), ThO₂ (0,02-0,21κ.β.%), ενώ στις «φωτεινές» περιοχές περιέχονται: Nd₂O₃ (13,01-17,12κ.β.%), Ce₂O₃ (10,18-16,42κ.β.%), La₂O₃ (3,30-6,15κ.β.%), Pr₂O₃ (3,46-4,68 wt%), Sm₂O₃ (0,97-2,96κ.β.%), Gd₂O₃ (2,94-4,01κ.β.%), Dy₂O₃ (5,05-6,16κ.β.%), ThO₂ (0,21-0,81κ.β.%). Η ζώνωση αυτή δεν εντοπίζεται στον μοναζίτη του πορφύρη της Κορυφής, διότι πέραν της διαφορετικής προέλευσης του, οι κρύσταλλοι εμφανίζονται σε πολύ μικρά μεγέθη, γεγονός που δυσχεραίνει την αναγνώριση ενδεχόμενης ζώνωσης που οφείλεται σε υδροθερμικά αίτια.

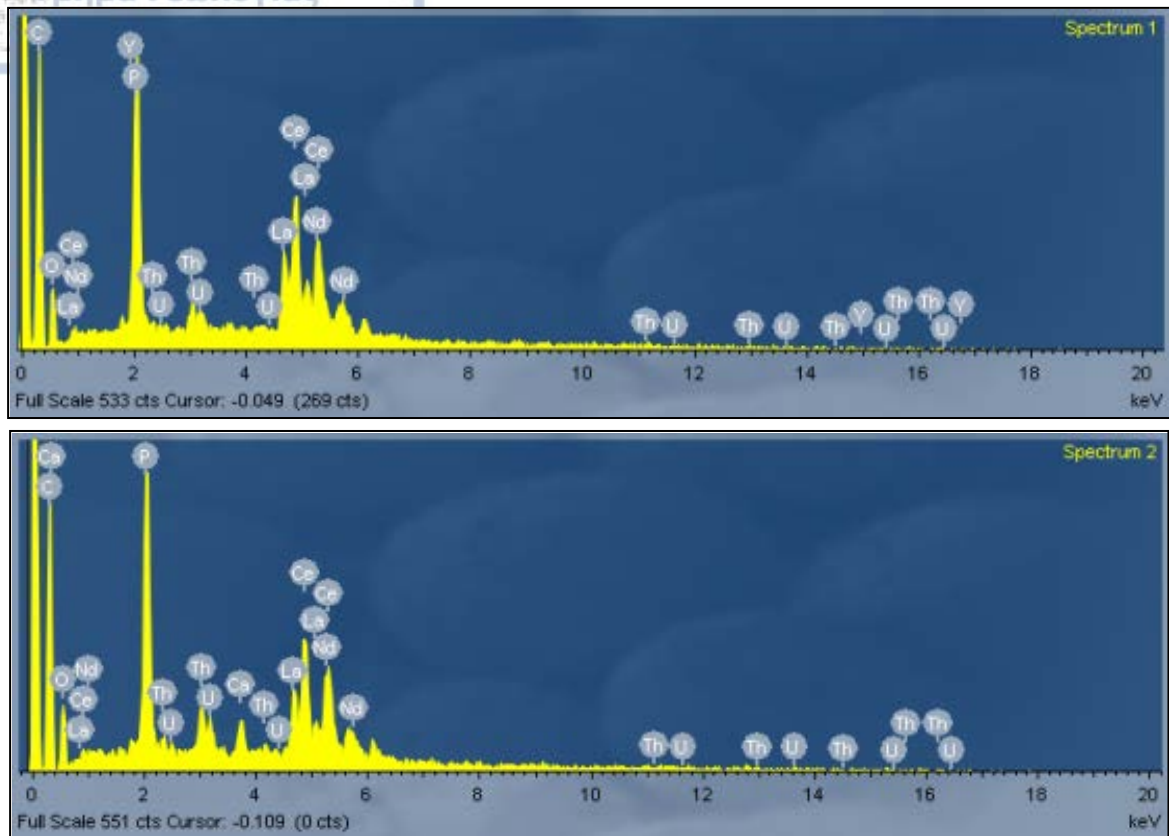
Πίνακας 4.20: Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με SEM-EDS μοναζίτη από τον πορφύρη της Κορυφής.

Πορφύρης (Monaz)								(Εικ. 4.29)		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
P₂O₅	29,28	30,27	29,47	29,66	30,09	30,87	30,07	29,70	30,57	29,54
TiO₂	bdl	0,78	bdl	0,33	0,91	0,92	bdl	0,59	0,40	bdl
CaO	0,44	2,39	1,51	0,86	3,69	6,10	2,19	0,71	2,03	0,96
La₂O₃	19,72	16,65	18,54	19,40	16,42	10,44	10,55	18,82	19,35	21,25
Ce₂O₃	33,65	31,61	29,35	36,55	24,23	15,98	21,66	37,09	35,58	35,44
Nd₂O₃	9,59	9,07	8,86	8,07	8,49	6,48	24,02	10,66	9,78	9,85
Sm₂O₃	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	4,93	bdl	bdl	bdl
Y₂O₃	0,89	bdl	2,15	0,10	bdl	0,45	bdl	bdl	bdl	bdl
ThO₂	5,64	7,68	9,99	4,38	13,91	28,73	6,05	1,55	1,90	1,92
U₃O₈	0,12	1,44	bdl	bdl	1,42	bdl	bdl	0,83	bdl	0,29
Total	99,33	99,89	99,88	99,35	99,16	99,98	99,47	99,95	99,62	99,25
P	0,988	0,989	0,984	0,991	0,987	0,998	0,999	0,984	0,997	0,989
X	0,988	0,989	0,984	0,991	0,987	0,998	0,999	0,984	0,997	0,989
Ti	-	0,023	-	0,010	0,026	0,026	-	0,017	0,012	-
Ca	0,019	0,099	0,064	0,036	0,153	0,250	0,092	0,030	0,084	0,041
La	0,290	0,237	0,270	0,282	0,235	0,147	0,153	0,271	0,275	0,310
Ce	0,491	0,446	0,424	0,528	0,344	0,224	0,311	0,531	0,502	0,513
Nd	0,137	0,125	0,125	0,114	0,117	0,088	0,337	0,149	0,135	0,139
Sm	-	-	-	-	-	-	0,067	-	-	-
Y	0,019	-	0,045	0,002	-	0,009	-	-	-	-
Th	0,051	0,067	0,090	0,039	0,123	0,250	0,054	0,014	0,017	0,017
U	0,001	0,012	-	-	0,012	-	-	0,007	-	0,003
A	1,007	1,009	1,017	1,011	1,010	0,994	1,014	1,020	1,023	1,023

bdl:κάτω από το όριο ανίχνευσιμότητας/ below detection limit (<0,01)



Εικόνα 4.29: Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι μοναζίτη (θέσεις 1,2&3) σε επαφή με κρυστάλλους σιδηροπυρίτη και βιοτίτη, από τα δείγματα του πορφύρη.



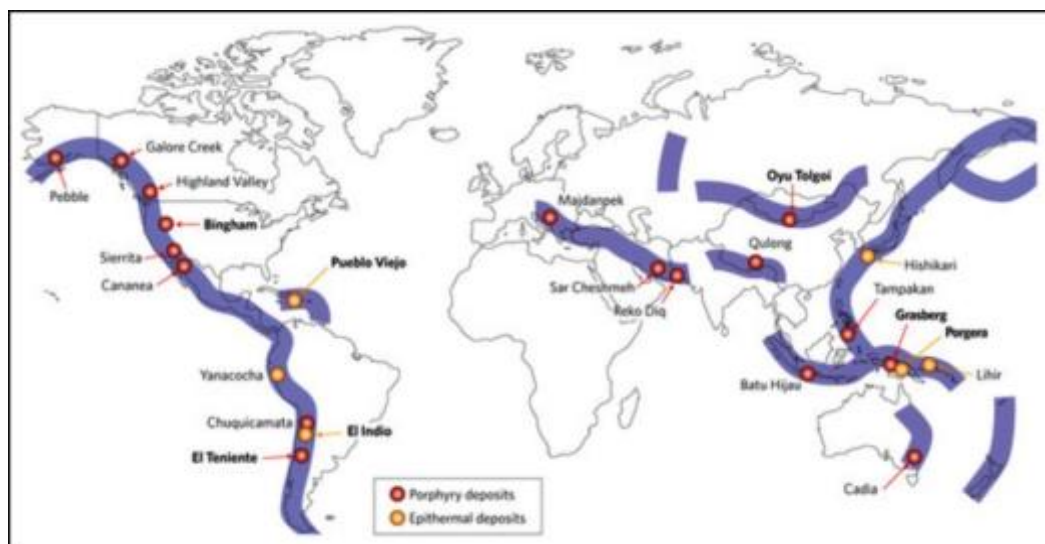
Εικόνα 4.30: Στοιχειακά φάσματα ακτίνων X κόκκων μοναζίτη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΡΟΠΟΥ ΓΕΝΕΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Από τη μελέτη του τρόπου και του χώρου ανάπτυξης της θειούχου μεταλλοφορίας προκύπτει ότι η γένεσή της συνδέεται με ένα πορφυριτικό σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, η κρυστάλλωση του μάγματος, που σχημάτισε τον πορφύρη, έδωσε μεταλλοφόρα ρευστά τα οποία με την πτώση της θερμοκρασίας απέδωσαν το μεταλλικό τους φορτίο και έτσι δημιουργήθηκε η μεταλλοφορία.

Γενικά, τα πορφυριτικά συστήματα εξαπλώνονται σε ολόκληρο τον πλανήτη και η εμφάνισή τους συνδέεται με τις ορογενετικές ζώνες, εντός των ηπειρωτικών περιθωρίων ή νησιωτικών τόξων (Εικόνα 5.1). Η τοποθέτηση και ηλικία (νεότερη από 75Ma) των πορφυριτικών συστημάτων συνδέεται με την υποβύθιση μιας ωκεάνιας λιθόσφαιρας κάτω από μία ηπειρωτική ή άλλη ωκεάνια λιθόσφαιρα.



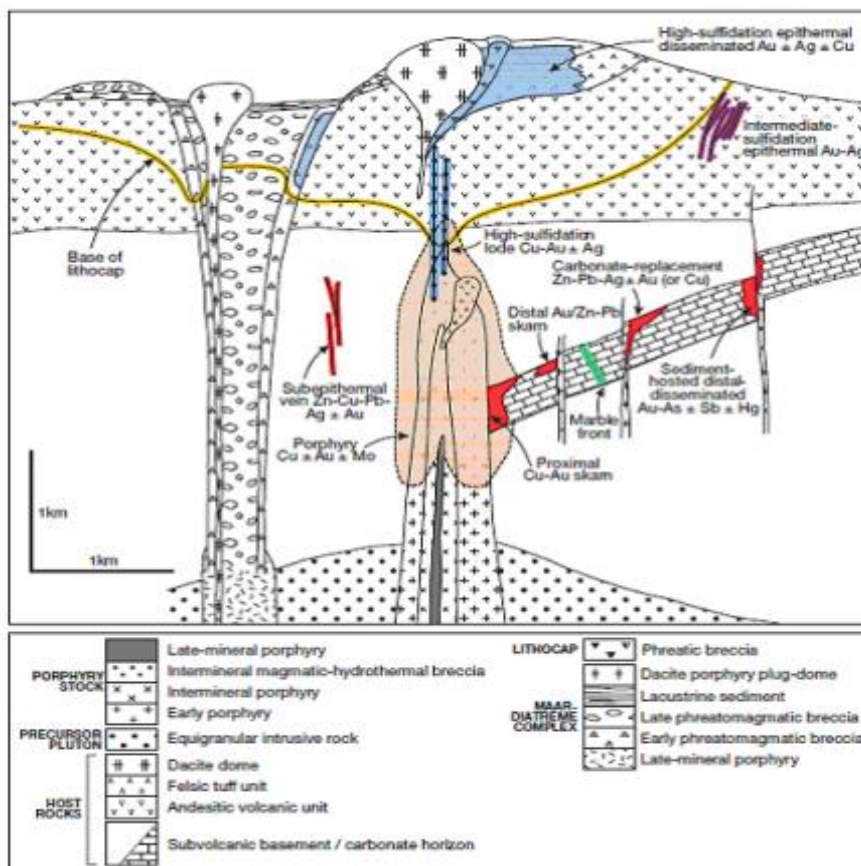
Εικόνα 5.1: Οι σημαντικότερες ορογενετικές ζώνες που συνδέονται με τη γένεση κάποιων από τα πιο γνωστά πορφυριτικά και επιθερμικά συστήματα (Richards 2013).

Η βύθιση αυτή οδηγεί στη μερική ανάτληξη του ωκεάνιου φλοιού κατά μήκος της ζώνης Benioff (σε βάθη 150 έως 250km) δημιουργώντας ασβεσταλκαλικό μαγματισμό (Sillitoe 2010). Το παραγόμενο μάγμα ανεβαίνει σε πολύ μικρά βάθη (0,5 έως 2Km) από την επιφάνεια της Γης και μέσω της κρυστάλλωσης σχηματίζονται τα υποηφαιστειακά πετρώματα, όπως ο πορφύρης. Η σύσταση των πετρωμάτων αλλάζει ανάλογα με το γεωτεκτονικό περιβάλλον. Έτσι στα ηπειρωτικά περιθώρια δημιουργούνται πετρώματα από σύσταση διορίτη μέχρι και χαλαζιακού μονζονίτη, ενώ στα νησιωτικά τόξα δημιουργούνται γρανοδιορίτης, χαλαζιακός διορίτης και διορίτης.

Έχουν προταθεί διάφορες απόψεις για την πηγή των μεταλλικών στοιχείων στα πορφυριτικά συστήματα, με τις κυριότερες και πλέον αποδεκτές να είναι (Sillitoe 2010):

1. Ύπαρξη παλαιότερων κοιτασμάτων ή ηφαιστειακών πετρωμάτων ή σχιστολίθων στα τμήματα της λιθόσφαιρας, κάτω από την οποία γίνεται η υποβύθιση.
2. Από τα καταδυόμενα πετρώματα της ωκεάνιας λιθόσφαιρας. Οι πηγές είναι κυρίως τα μεταλλικά σουλφίδια που συνδέονται με τη δράση των μεσοωκεάνιων ράχων και τα πελαγικά ιζήματα με τις υψηλές περιεκτικότητες σε μέταλλα, όπως οι κόνδυλοι μαγγανίου.

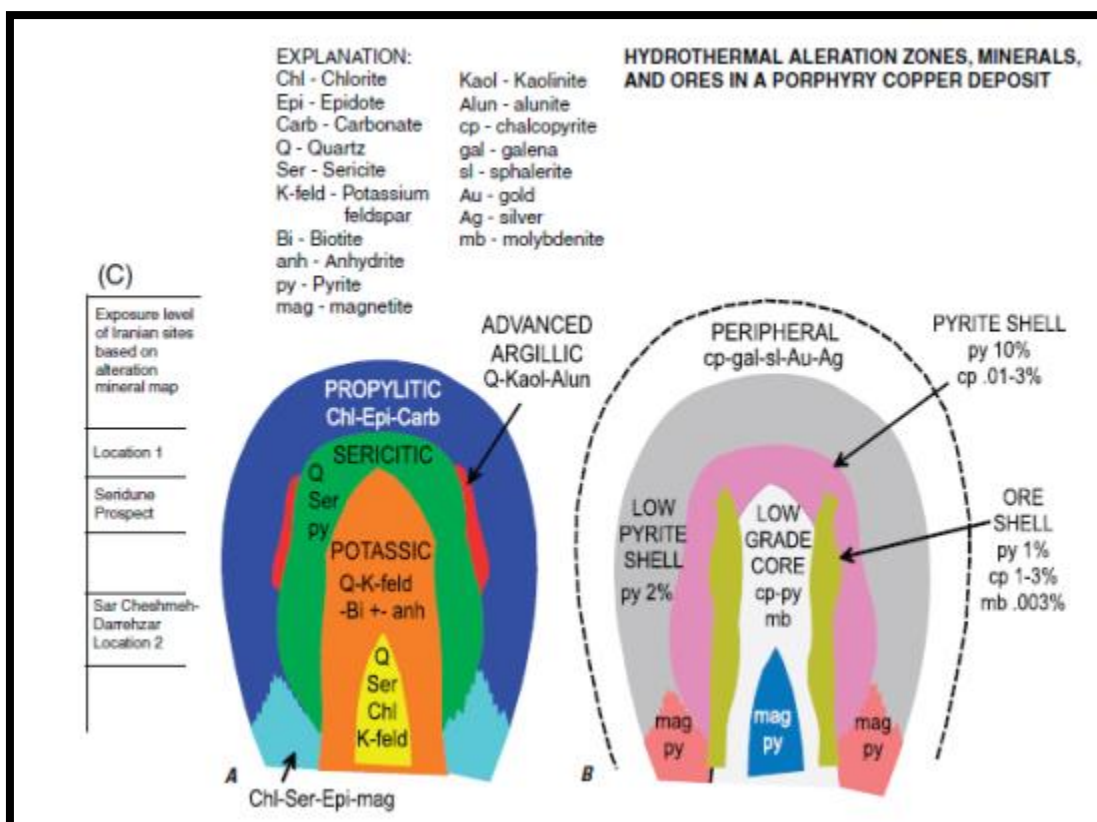
Έτσι δημιουργείται ένα όξινο ή ενδιάμεσης σύστασης μάγμα με σημαντική περιεκτικότητα σε μέταλλα. Με την άνοδο του στο φλοιό ψύχεται γρήγορα δημιουργώντας στην εξωτερική του ζώνη, εκεί που έρχεται σε επαφή με τα γειτονικά πετρώματα, ένα προστατευτικό κάλυμμα. Με την πτώση της θερμοκρασίας αρχίζει η αποβολή πυριτικών ορυκτών, σύμφωνα με τη σειρά Bowen και κρυσταλλώνεται ο πορφύρης. Τα πτητικά συστατικά, λόγω του μικρού βάθους στο οποίο έφτασε το μάγμα, δεν προλαβαίνουν να ελευθερωθούν και να εισέλθουν στα γειτονικά πετρώματα, όπως συμβαίνει σε πλουτώνιες συνθήκες, αλλά εγκλωβίζονται εντός του μαγματικού θαλάμου. Η συνεχής στερεοποίηση, από έξω προς τα μέσα, του πορφύρη προκαλεί την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής των πτητικών στα εσωτερικά του συστήματος και κατά συνέπεια της εξασκούμενης πίεσης από αυτά.



Εικόνα 5.2: Σχηματική παράσταση της δομής ενός τηλεπισκοπικού πορφυριτικού συστήματος (Sillitoe, 2010).

Τα ρευστά προκαλούν έντονη κατάκλαση στο στερεοποιημένο πέτρωμα και δημιουργούνται «δρόμοι» για την κυκλοφορία τους. Με την κατάκλαση αυτή αυξάνεται η δραστική επιφάνεια και η αλληλεπίδραση των ρευστών με το πέτρωμα, αυτό οδηγεί στη δημιουργία μικροφλεβιδίων που γεμίζουν με τα ορυκτά της μεταλλοφορίας. Η απόθεση των μετάλλων γίνεται λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας και της αλμυρότητας των ρευστών, αλλά και λόγω της μεταβολής των παραγόντων fO_2 , pH, fH_2S .

Τα ρευστά πραγματοποιούν κυκλικές κινήσεις στο χώρο του πορφύρη και κατά την άνοδο τους αποφορτίζουν το μεταλλικό τους φορτίο, ενώ κατά την κάθοδο τους αλληλεπιδρούν με το πέτρωμα και εμπλουτίζονται με μέταλλα. Πολλές φορές συμμετέχει και μετεωρικό νερό εκτός από μαγματικό. Αυτή η κυκλική κίνηση των ρευστών σε συνδυασμό τη συνεχόμενη πτώση της θερμοκρασίας και τη μεταβολή των παραγόντων των ρευστών, δημιουργούν διάφορες ζώνες εξαλλοιώσεων στο πορφύρη. Έτσι, πρώτα δημιουργείται η ποτασσική εξαλλοίωση σε θερμοκρασίες $750^{\circ}-500^{\circ}C$ από πρωτογενή, υψηλής αλμυρότητας ρευστά και χαρακτηρίζεται από την παρουσία χαλαζία, καλιούχου αστρίου, λίγο σερικήτη, βιοτίτη, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Οι εξωτερικές ζώνες εξαλλοιώσεως (φυλλιτική, προπυλιτική) και η μεταλλοφορία σχηματίζονται σε θερμοκρασίες περίπου $350^{\circ}C$ από ένα υδροθερμικό σύστημα χαμηλής αλμυρότητας (Εικόνα 5.3).



Εικόνα 5.3: A] Σχηματική παράσταση των ζωνών εξαλλοιώσεως σε κοίτασμα πορφυριτικού χαλκού B] Σχηματική παράσταση των ζωνών μεταλλοφορίας σε κοίτασμα πορφυριτικού χαλκού μαζί με τις περιεκτικότητες σε σουλφίδια (Lowell and Guillbert, 1970, John et al., 2010).

Η κατανομή των ορυκτών σε ένα τέτοιο μοντέλο, όπως αυτό που περιγράφεται στην Εικόνα 5.3, έχει ερευνηθεί εκτεταμένα και συγκεκριμένα σε σημαντικά πορφυριτικά κοιτάσματα ανά τον κόσμο. Έτσι έχει εντοπιστεί μια κανονικότητα στην υδροθερμική ε-

ξαλλοίωση του μητρικού πετρώματος και με βάση ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά διαπιστώθηκαν τέσσερις διακριτές ζώνες εξαλλοίωσης, συγκεντρικές μεταξύ τους. Οι ζώνες αυτές, από το κέντρο του συστήματος προς την περιφέρεια του, είναι:

1. Ποτασσική: χαρακτηρίζεται από σημαντική αντικατάσταση των πρωτογενών ορυκτών σχηματισμού από δευτερογενή βιοτίτη, δευτερογενή καλιούχο άστροιο, λίγο σερίκίτη και λίγο ανυδρίτη. Ο βιοτίτης εντοπίζεται είτε διασκορπισμένος, είτε σε φλεβίδια με χαλκοπυρίτη και ανυδρίτη, είτε να αντικαθιστά μέρος των πλαγιόκλαστων και διάφορων φεμικών. Ο δευτερογενής Κ-άστροιος αντικαθιστά πρωτογενή αστρίους (ορθόκλαστο ή πλαγιόκλαστο) ή μπορεί να δημιουργεί μικροφλεβίδια μαζί με τον χαλαζία. Η μεγάλη περιεκτικότητα της ζώνης σε δευτερογενή βιοτίτη έχει σαν συνέπεια αυτή να χαρακτηρίζεται μακροσκοπικά από ένα καπνόγκριζο χρώμα. Στο εσωτερικό τμήμα της ποτασσικής ζώνης εξαλλοίωσης, το ποσοστό των θειούχων ορυκτών είναι χαμηλό και ο λόγος σιδηροπυρίτη προς χαλκοπυρίτη είναι 1:2. Πάνω από αυτή την περιοχή υπάρχει η ζώνη του κύριου μεταλλεύματος (κένυφος χαλκούχου μεταλλεύματος), η οποία εκτείνεται και σε τμήμα της φυλλιτικής. Στην περιοχή αυτή η αναλογία σιδηροπυρίτη ως χαλκοπυρίτη είναι 1:1.
2. Φυλλιτική: περιβάλλει την ποτασσική και τα ορυκτά εξαλλοίωσης της είναι κυρίως σερίκίτης, λεπτόκοκκος χαλαζίας, σιδηροπυρίτης, υδρομαρμαρυγίας και λίγος χλωρίτης. Στη ζώνη αυτή συναντάται μέρος της μεταλλοφορίας του χαλκού και το πιο έντονο κομμάτι της μεταλλοφορίας του σιδηροπυρίτη σε ολόκληρο το σύστημα ($\text{cpry} = 0,1-3\%$, $\text{py} > 10\%$). Χαρακτηριστικό της ζώνης αυτής είναι η πλήρης σερίκιτωση όλων των αστρίων αλλά και η σερίκιτωση/χλωριτίωση των φεμικών. Επιπλέον, ο σιδηροπυρίτης σχηματίζει συσσωματώματα και φλεβίδια, ενώ ο χαλκοπυρίτης είναι διάσπαρτος και σε μικρό ποσοστό. Στην ζώνη αυτή εντοπίζεται το κένυφος του σιδηροπυρίτη που καλύπτει το χαλκούχο κένυφος της ποτασσικής ζώνης. Αυτό απαρτίζεται από 0,1-0,5κ.β.% Cu, ο λόγος σιδηροπυρίτη προς χαλκοπυρίτη είναι 10:1 και στα εξωτερικά του τμήματα ο σιδηροπυρίτης φτάνει 6-25%.
3. Αργιλική: δεν εμφανίζεται σε όλα τα σύστημα και χαρακτηρίζεται από την καολινίωση των πλαγιόκλαστων. Ο πρωτογενής βιοτίτης δεν έχει αλλοιωθεί ή έχει αλλοιωθεί μερικώς σε χλωρίτη. Ο καλιούχος άστροιος εμφανίζει μικρή εξαλλοίωση σε σερίκίτη μαζί με καολίνη, αλλά στο μεγαλύτερο μέρος του δεν είναι αλλοιωμένος. Τέλος, το ποσοστό του σιδηροπυρίτη σε σχέση με την φυλλιτική είναι μικρότερο.
4. Προπυλιτική: αποτελεί την πιο εξωτερική ζώνη σε ένα πορφυριτικό σύστημα. Τα πλαγιόκλαστα της ζώνης αυτής είναι αναλλοίωτα και συνήθως έχουν εγκλείσματα από ορυκτά όπως, το επίδοτο και ο ασβεστίτης, τα οποία μπορούν να βρεθούν και μεμονωμένα. Ο βιοτίτης και τα υπόλοιπα φεμικά είναι αντικατεστημένα από χλωρίτη και ασβεστίτη. Μπορούν να βρεθούν αλβίτης μαζί με φλεβίδια καλιούχου αστρίου, ως αδουλαίος, με λίγα ανθρακικά και χαλαζία. Τέλος, ο χαλκοπυρίτης είναι ελάχιστος, ενώ ο σιδηροπυρίτης αποτελεί το 1-3% του πετρώματος και μπορεί να συνοδεύεται από γαληνίτη, σφαλερίτη και ίχνη χρυσού και αργύρου.

5.2 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

Με βάση όλα τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί από τη μελέτη των δύο πετρωμάτων και της μεταλλοφορίας, εξάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για μια πορφυριτική μεταλλοφορία. Η μεταλλοφορία συναντάται τόσο στο μητρικό πέτρωμα, τον πορφύρη, όσο και στο γειτονικό του πέτρωμα, το γνεύσιο. Ο πορφύρης ορυκτολογικά αποτελείται από σανίδινο, αλβίτη, φλογοπίτη και χαλαζία, ως κύρια ορυκτά, ενώ ως επουσιώδη συμμετέχουν ο σερικήτης, το ρουτίλιο, ο μοναζίτης και το ζirkόνιο. Αντίθετα, ο γνεύσιος αποτελείται από ορθόκλαστο, χαλαζία, αλβίτη, ανορθόκλαστο, ολιγόκλαστο, χλωρίτη, βιοτίτη και μοσχοβίτη, ως κύρια ορυκτά, ενώ ως επουσιώδη συμμετέχουν ο ιλμενίτης, ο τιτανίτης, το επίδοτο, το ζirkόνιο, ο αιματίτης και το ρουτίλιο. Η μεταλλοφορία που βρίσκεται και στα δύο πετρώματα εμφανίζει αρκετές διαφορές. Πιο αναλυτικά, η μεταλλοφορία που φιλοξενείται στον πορφύρη απαρτίζεται από σιδηροπυρίτη, μαγνητοπυρίτη, χαλκοπυρίτη και δευτερογενή κοβελλίνη, από τη αλλοίωση πρωτογενούς χαλκοπυρίτη. Ο σιδηροπυρίτης αποτελεί το κυρίαρχο ορυκτό της παραγένεσης, ενώ ο χαλκοπυρίτης και ο μαγνητοπυρίτης εμφανίζονται σε περιορισμένες ποσότητες και κυρίως ως εγκλείσματα στο «σώμα» του σιδηροπυρίτη. Επιπλέον, ο σιδηροπυρίτης παρουσιάζεται διάσπαρτος να γεμίζει κενά και αποτελείται από πολυάριθμα εγκλείσματα μεταλλικών και μη μεταλλικών ορυκτών. Από την άλλη πλευρά, η μεταλλοφορία στο γνεύσιο απαρτίζεται από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη και δευτερογενή κοβελλίνη. Εμφανίζεται διάσπαρτη και σε μορφή μικροφλεβιδίων με κυρίαρχο ορυκτό το σιδηροπυρίτη, ο οποίος χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη εγκλεισμάτων μεταλλικών και μη μεταλλικών ορυκτών.

Λαμβάνοντας υπόψη, τα επουσιώδη ορυκτά του πορφύρη (σερικήτης, ζirkόνιο), το είδος και το βαθμό εξαλλοίωσης των κύριων ορυκτών του (καολινίωση, σερικιτίωση και σωσσυριτίωση αστρίων), τη μορφή της μεταλλοφορίας σε αυτόν (διάσπαρτη), το ποσοστό συμμετοχής των μεταλλικών ορυκτών στην παραγένεση (κυρίαρχο ορυκτό ο σιδηροπυρίτης και με μικρή συμμετοχή ο χαλκοπυρίτης και ο μαγνητοπυρίτης) και ότι τα δείγματα προέρχονται από επιφανειακές εμφανίσεις του σχηματισμού, εξάγεται το συμπέρασμα, ότι πρόκειται για τμήμα του πορφυριτικού συστήματος που έχει υποστεί περισσότερες από μία εξαλλοιώσεις. Πιο αναλυτικά, η ύπαρξη του υδροθερμικού βιοτίτη (φτωχός σε Mg) ως εγκλείσμα στον χαλαζία (υδροθερμικής προέλευσης), είναι ένδειξη ποτασσικής εξαλλοίωσης, ενώ η ύπαρξη επιδότου, ζοϊσίτη και σερικήτη ως ορυκτά εξαλλοίωσης των αστρίων, συνδεόμαστε με την προπυλιτική και σερικιτική εξαλλοίωση αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι κατά την απελευθέρωση των παραγόμενων ρευστών, που απέδωσαν την μεταλλοφορία, το προστατευτικό κάλυμμα διατμήθηκε και τμήμα της μεταφέρθηκε στο γνεύσιο.

Περίληψη

Στην ευρύτερη περιοχή του οικισμού Κορυφή, εκτείνεται ένα πορφυριτικό σύστημα, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με γνεύσιο. Η ευρύτερη περιοχή ανήκει γεωτεκτονικά στην ενότητα του Βερτίσκου, της Σερβομακεδονικής μάζας. Η κρυστάλλωση του υποφαιστειακού σχηματισμού οδήγησε στη γένεση μιας μεταλλοφορίας που φιλοξενείται τόσο στο μητρικό, όσο και στο γειτονικό πέτρωμα. Ο πορφύρης (μητρικό πέτρωμα) από ορυκτολογική άποψη αποτελείται, από σανίδινο, αλβίτη, χαλαζία, βιοτίτη, φλογοπίτη, μοναζίτη, ρουτίλιο και ζirkόνιο, ενώ παράλληλα εμφανίζει το χαρακτηριστικό πορφυριτικό ιστό και ονομάζεται ως προφυριτικός γρανίτης-γρανοδιορίτης. Η μεταλλοφορία στον πορφύρη εμφανίζεται με τη μορφή διασπορών ή μικροφλεβιδίων και αποτελείται από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη και δευτερογενή κοβελλίνη. Το κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σιδηροπυρίτης και τα υπόλοιπα μεταλλικά ορυκτά εμφανίζονται ως εγκλείσματα σε αυτόν. Ο κοβελλίνης δημιουργείται από την οξείδωση του χαλκοπυρίτη. Ο γνεύσιος (γειτονικό πέτρωμα) λόγω του τεκτονισμού που έχει υποστεί, αποτελείται από πολυάριθμες διακλάσεις, που λειτουργήσαν σαν οδοί και χώροι αποθέσεις του φορτίου των μεταλλικών ρευστών του πορφύρη. Ο γνεύσιος εμφανίζει τη γνευσιακή υφή και αποτελείται ορυκτολογικά από: χαλαζία, ορθόκλαστο, αλβίτη, ανορθόκλαστο, ολιγόκλαστο, πυκνοχλωρίτη, διαβαντίτη, σερίκη, αιματίτη, ιλμενίτη, βιοτίτη, επίδοτο, τιτανίτη, μοσχοβίτη και ρουτίλιο. Η μεταλλοφορία εμφανίζεται με την μορφή μικροφλεβιδίων και αποτελείται από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη και δευτερογενή κοβελλίνη. Ιδιαίτερο γεωχημικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν το ρουτίλιο και ο μοναζίτης που συναντώνται στον πορφύρη. Το ρουτίλιο εμφανίζεται μικροσκοπικά αλλοτριόμορφο και χαρακτηρίζεται από μια ζώνωση, αποτελέσματα μερικού εμπλουτισμού από βολφράμιο (W). Στη χημική του σύσταση παρατηρείται η συμμετοχή μετάλλων, όπως το βανάδιο (V_2O_5 έως 4,49κ.β.%), το νιόβιο (Nb_2O_5 έως 4,48κ.β.%), το βολφράμιο (WO_3 έως 9,89κ.β.%) και το ταντάλιο (Ta_2O_5 έως 2,49κ.β.%) Από την άλλη μεριά, ο μοναζίτης εμφανίζεται με μικρούς αποστρογγυλεμένους κρυστάλλους που είναι διακριτοί στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και περιέχει σημαντική περιεκτικότητα σε σπάνιες γαίες, όπως το λανθάνιο (La_2O_3 έως 21,21κ.β.%), το δημήτριο (Ce_2O_3 έως 37,09κ.β.%), το νεοδύμιο (Nd_2O_3 έως 24,04κ.β.%), το σαμάριο (Sm_2O_3 έως 4,93κ.β.%), το ύτριο (Y_2O_3 έως 2,15κ.β.%) και το θόριο (ThO_2 έως 26,76κ.β.%), αλλά και μικρή περιεκτικότητα σε ουράνιο (UO_3 έως 2,2κ.β.%). Από τη μελέτη των δειγμάτων, προκύπτει ότι η γένεση της μεταλλοφορίας συνδέεται με την κρυστάλλωση του πορφύρη και λόγω της παραγένεσης του μητρικού πετρώματος, το ποσοστό συμμετοχής των μεταλλικών ορυκτών σε αυτό και ότι η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε επιφανειακές εμφανίσεις του σχηματισμού, τα δείγματα του πορφύρη αποτελούν τμήματα του συστήματος που έχει επηρεαστεί από περισσότερες από μία εξαλλοίωση και συγκεκριμένα την ποτασική, την προπυλιτική και τη φυλλιτική.

Λέξεις κλειδιά: πορφύρης, Κορυφή, γνεύσιος, πορφυριτική μεταλλοφορία, ρουτίλιο, σιδηροπυρίτης, μοναζίτης, χαλκοπυρίτης, Σερβομακεδονική μάζα, σπάνιες γαίες, θειούχα μεταλλοφορία.

Abstract

In the wider area of Korifi settlement, there is a porphyritic system, which is in contact with gneiss. The area belongs geotectonically to the unity of Vertisco, a unit belonging to the Serbo-Macedonian mass. The crystallization of sub-volcanic formation has led to the creation of a mineralization that is housed in both the parent and the neighboring rock. The mineralogy of porphyry (parent rock) consists of sanidine, albite, quartz, biotite, phlogopite, monazite, rutile and zirconium, it also displays the characteristic porphyry tissue and called as porphyrite granite-granodiorite. The mineralization in porphyry occurs in the form of dispersions or microfibers and consists of pyrite, chalcopyrite, magnitopyrite and secondary covellite. Covellite is formatted by the oxidation of chalcopyrite. The gneiss (neighboring rock) due to the tectonism it has suffered, consists of numerous branches, which functioned as roads and spaces of deposits of the cargo of the porphyry metallic fluids. The gneiss shows the genus texture and consists of minerals of: quartz, orthoclast, albite, anorthoclase, oligoclase, pycnochlorite, diabantite, sericite, hematite, ilmenite, biotite, epidote, titanite, muscovite and rutile. The mineralization occurs in the form of microfibers and consists of pyrite, chalcopyrite and secondary covellite. Of particular geochemical interest are the rutile and the monazite that are found in porphyry. The rutile appears tiny alto-shaped and is characterized by a zoning, results of a partial tungsten (W) enrichment. Its chemical composition is the presence of metals such as: vanadium (V_2O_5 to 4,49wt%), niobium (Nb_2O_5 to 4,48wt%), tungsten (WO_3 to 9,89wt%) and tantalum (Ta_2O_5 to 2,49wt%). On the other hand, the monazite appears with small rounded crystals discernible in the scanning electron microscope and contains significant content in rare earths, such as lanthanum (La_2O_3 to 21,21wt%), cerium (Ce_2O_3 to 37,09 wt%), neodymium (Nd_2O_3 to 24,04 wt.%), samarium (Sm_2O_3 to 4,39 wt%) Yttrium (Y_2O_3 to 2,15 wt%) and thorium (ThO_2 to 28,37 wt%), also found a low uranium content (UO_3 to 2,2 wt%). From the study of the samples, it appears that the origin of the mineralization is associated with the crystallization of the porphyry and due to the origin of the parent rock, the percentage of participation of the mineral minerals in it and that the sampling was carried out in surface appearance of the formation, the porphyry samples are parts of the porphyry system affected by more than one alteration (overprint), namely the potassic, the propylitic and the sericitic-phyllic alteration zone.

Key words: porphyry, Korifi, gneiss, porphyry deposit, rutile, pyrite, monazite, chalcopyrite, Serbo-Macedonian mass, rare elements, sulphurous deposit.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Θεοδωρίκας Σ., 2014, Γεωχημεία, Θεσσαλονίκη

Θεοδωρίκας Σ., 2013, Ορυκτολογία Πετρολογία, Θεσσαλονίκη

Θυμιάτης Γ., 1995, Μεταλλογένεση στην περιοχή Λαοδικινού-Λειψυδρίου, Ν. Κιλκίς, Μακεδονία, Β. Ελλάδα, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Ι.Γ.Μ.Ε, 1990, Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας, 1:50.000, Φύλλο Χέρσον.

Κομνηνού Φ., 2006, Δομικός χαρακτηρισμός υλικών με τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Μουντράκης Δ., 2010, Γεωλογία και Γεωτεκτονική Εξέλιξη της Ελλάδας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Bonev N., Dilek Y., Hanchar J. M., Bogdanov K., and Klain L., 2012, Nd–Sr–Pb isotopic composition and mantle sources of Triassic rift Units in the Serbo-Macedonian and the western Rhodope Massifs (Bulgaria–Greece), Geological Magazine.

Brun, J.P., and Sokoutis, D., 2007, Kinematics of the southern Rhodope Core Complex (North Greece), International Journal of Earth Sciences, v. 99, p. 109–138

Burg, J.P., 2012, Rhodope: From Mesozoic convergence to Cenozoic extension, Review of petro-structural data in the geochronological frame, Journal of the Virtual Explorer, v. 39, p. 1–44.

Craig J., Vaughan D., 1994, Ore microscopy and ore petrography, United States of America.

Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J., 1992, An Introduction to The Rock-Forming Minerals.- 2nd edition, British Library Cataloguing in Publication Date, 549.

Dinter, D.A., and Royden, L., 1993, Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon Valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex, Geology, v. 21, p. 45-48.

Dixon, J. and Dimitriadis, S., 1985, Metamorphosed ophiolitic rocks from the Serbo – Macedonian Massif, near Lake Volvi, North – East Greece, Journal of Geological Society, Special Publication, v. 17, p. 603-618

Himmerkus, F., Reischmann, T., and Kostopoulos, D., 2006, Late Proterozoic and Silurian basement Units within the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece: the significance of terrane accretion in the Hellenides, Special Publications, Geological Society, London.

Himmerkus, F., Reischmann, T., and Kostopoulos, D., 2009a, Serbo-Macedonian revisited: a Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece, Tectonophysics.

Himmerkus, F., Reischmann, T., and Kostopoulos, D., 2009b, Triassic rift-related meta-granites in the Internal Hellenides, Greece, Geological Magazine.

Kilias, A., Falalakis, G., Mountrakis, D., 1999, Cretaceous–Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece), International Journal of Earth Sciences.

Kilias, A.D., Vamvaka, A., Falalakis, G., Sfeikos, A., Papadimitriou, E., Gkaraouni, C.H., and Karakostas, B., 2015, The Mesohellenic Trough and the Paleogene Thrace Basin on the Rhodope Massif, their Structural Evolution and Geotectonic Significance in the Hellenides, Journal of Geology and Geosciences, v.4, p. 198.

Kockel, F., Mollat, H., and Gundlach, H., 1975, Hydrothermally altered and (copper) mineralized porphyritic intrusions in the Serbo-Macedonian Massif (Greece), Mineralium Deposita.

Kydonakis, K., Gallagher, K., Brun, J.-P., Jolivet, M., Gueydan, F., and Kostopoulos, D., 2014, Upper Cretaceous exhumation of the western Rhodope Metamorphic Province (Chalkidiki Peninsula, northern Greece), Tectonics, v. 33.

Lisowiec, K., Budzyn, B., Slaby, E., Renno, D., and Gotze, J., 2013, Fluid-induced magmatic and post-magmatic zircon and monazite granitoid pluton and related rhyolitic bodies, Chemie der Erde.

Lowell, J.D., and Guilbert, J.M., 1970, Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits, Economic Geology.

Melfos V., Vavelidis M., Christofides G., Seidel E. (2002). Origin and evolution of the Tertiary Maronia porphyry copper-molybdenum deposit, Thrace, Greece. Mineralium Deposita, 37, 648-668.

Melfos V., Voudouris P.C. (2012). Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece. Minerals, 2, 300-317; doi:10.3390/min2040300

Michailidis, K., 1997, An EMPA and SEM study of nioban-tungstenian rutile from the Fanos aplitic granite, Central Macedonia, Northern Greece, N. Jb. Mineral. Mh. 1996, H. 12, 549-563; Stuttgart 1997.

Mohamend A. Ali, 2012, Mineral chemistry of monazite-(Nd), xenotime-(Y), apatite, fluorite and zircon hosting in lamprophyre dyke in Abu Rusheid area, South Eastern Desert, Egypt, Geologija 55/I,93-106, Ljubljana.

Pracejus B., 2008, The ore minerals under the microscope: An optical guide, Elsevier.

Richards, J.P., 2003, Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu–(Mo–Au) deposit formation, Economic Geology.

Richards, J.P., and Mumin, A.H., 2013, Magmatic-hydrothermal processes within an evolving Earth: Iron oxide-copper-gold and porphyry Cu±Mo±Au deposits, Geology.

Sillitoe, R., H., 2010, Porphyry Copper Systems, Economic Geology, v.105, pp. 3-41.

Stergiou C., Melfos V., Voudouris P., Michailidis K., and Spry P., 2016, Mineralogical, geochemical and structural constraints of the Vathi porphyry Cu-Au±U±Mo mineralization, N. Greece, SEG Conference.

Tsirambides A. and Filippidis A., 2012, Metallic Mineral Resources of Greece, Cent. Eur. J. Geosci., 4(4), 641-650. doi:10.2478/s13533-012-0110-2.