



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΟΥΡΑΝΙΑ ΤΟΥΜΑΝΙΔΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΠΡΟΚΑΤΑΡΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΟ
ΓΕΡΑΚΑΡΙΟ ΚΙΛΚΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ**



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2019





ΟΥΡΑΝΙΑ ΤΟΥΜΑΝΙΔΟΥ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΠΡΟΚΑΤΑΡΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΓΕΡΑΚΑΡΙΟ
ΚΙΛΚΙΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών 'Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία', Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι – Περιβάλλον'

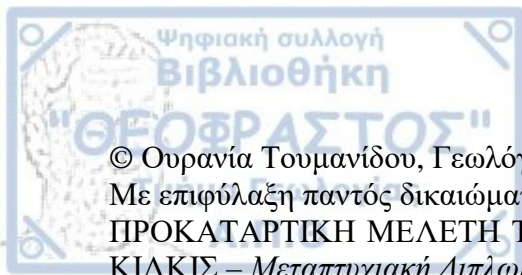
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 25/11/2019

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Βασίλης Μέλφος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ, Επιβλέπων

Λαμπρινή Παπαδοπούλου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ, Μέλος
Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Παναγιώτης Βουδούρης, Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ,
Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής



© Ουρανία Τουμανίδου, Γεωλόγος, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΠΡΟΚΑΤΑΡΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΣΤΟ ΓΕΡΑΚΑΡΙΟ ΚΙΛΚΙΣ – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Ourania Toumanidou, Geologist, 2019

All rights reserved.

PRELIMINARY STUDY OF THE PORPHYRY SYSTEM IN GERAKARIO OF KILKIS – *Master Thesis*

Citation:

Τουμανίδου Ο., 2019. – Προκαταρκτική μελέτη του πορφυριτικού συστήματος στο Γερακαριό Κιλκίς.

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 78 σελ.

Toumanidou O., 2018. – Preliminary study of the porphyry system in Gerakario of Kilkis. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 78 pp.

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 προς το συγγραφέα.

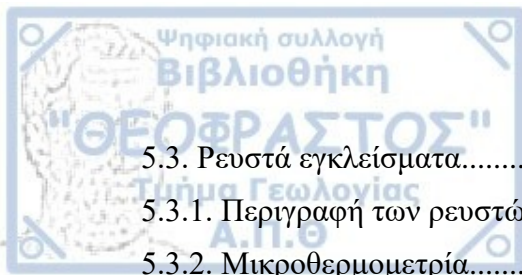
Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.

Εικόνα Εξωφύλλου: Πλέγμα φλεβιδίων (stockwork) στο πορφυριτικό σύστημα, Γερακαριό Κιλκίς



Περιεχόμενα

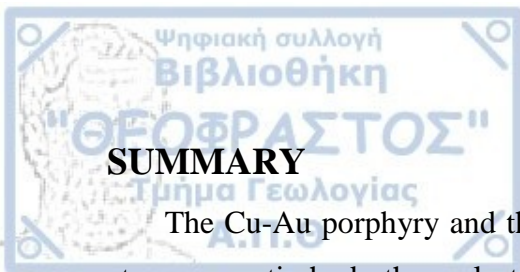
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
SUMMARY	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
1.1. Τα αρχαία μεταλλεία στο Κιλκίς	4
1.2. Ιστορικό μεταλλευτικής έρευνας στο Γερακαριό κατά την σύγχρονη εποχή.....	5
2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΣΕΡΒΟΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ.....	8
2.1. Γεωλογία-Τεκτονική	8
2.2. Μεταμόρφωση-Παραμόρφωση	11
2.3. Τριτογενής μαγματισμός.....	12
2.4. Γεωλογικά στοιχεία της περιοχής Γερακαρίου.....	13
3. ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ	16
3.2. Ταξινόμηση των κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu.....	18
3.3. Ζώνες εξαλλοίωσης των πορφυριτικών συστημάτων.....	19
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	24
4.1. Δειγματοληψία.....	24
4.2. Εργαστηριακή έρευνα.....	25
4.3. Λεπτές στιλπνές τομές	25
4.4. Οπτική μικροσκοπία	26
4.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	27
4.6. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ	29
4.7. Ρευστά εγκλείσματα.....	30
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	33
5.1. Υπαίθρια Έρευνα.....	33
5.2. Ορυκτολογική μελέτη	38
5.2.1. Ορυκτολογική σύσταση πετρωμάτων.....	38
5.2.2. Ορυκτολογική σύσταση μεταλλοφορίας	54
5.2.2.1. Μεταλλοφορία Cu-Fe πορφυριτικού τύπου.....	55
5.2.2.2. Μεταλλοφορία Sb επιθερμικού τύπου.....	57



5.3. Ρευστά εγκλείσματα.....	60
5.3.1. Περιγραφή των ρευστών εγκλεισμάτων	60
5.3.2. Μικροθερμομετρία.....	64
6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	67
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	71
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	72

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πορφυριτικό σύστημα Cu-Au και η επιθερμική μεταλλοφορία Sb στο Γερακαριό Κιλκίς σχηματίστηκε σε ένα μαγματικό-υδροθερμικό στάδιο που συνδέεται με την μαγματική δραστηριότητα κατά το Μειόκαινο στην ενότητα Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής μάζας. Η μεταλλοφορία συνδέεται γενετικά με τον συνηθισμένο πορφύρη ηλικίας 22 ± 0.8 Ma. Τα ρήγματα οδήγησαν στην κυκλοφορία των διαλυμάτων και στην απόθεση των μεταλλικών ορυκτών της μεταλλοφορίας. Η μεταλλοφορία είναι κυρίως οξειδωμένη επιφανειακά και παρατηρήθηκε στα μαγματικά πετρώματα (συνηθισμένος πορφύρης και γρανοδιοριτικός πορφύρης) και στα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα (γνεύσιοι) της ενότητας Βερτίσκου. Ο συνηθισμένος πορφύρης εμφανίζει ποτασσική εξαλλοίωση ενώ ο γρανοδιοριτικός πορφύρης έχει υποστεί ποτασσική, σερικιτική και προπυλιτική εξαλλοίωση. Ο γνεύσιος έχει υποστεί στην επαφή με τον συνηθισμένο πορφύρη έντονη σερικιτική εξαλλοίωση. Σε όλα αυτά τα πετρώματα διεισδύουν χαλαζιακές φλέβες τύπου A, B και D που περιέχουν περιορισμένη διάσπαρτη και φλεβική μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, κυρίως οξειδωμένη. Στην ανατολική πλευρά του πορφυριτικού συστήματος εντοπίζεται η επιθερμικού τύπου μεταλλοφορία Sb, η οποία φιλοξενείται σε χαλαζιακές φλέβες ανεπτυγμένες σε ρηξιγενείς ζώνες μέσα στον διμαρμαρυγικό γνεύσιο. Κατά την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων διαπιστώθηκε ότι μέσα στις φλέβες του πορφυριτικού συστήματος απομείχθηκε αρχικά ένα πρώιμο μαγματικό ρευστό στους 600 έως 1000°C ενώ στη συνέχεια με την πτώση της θερμοκρασίας (380° έως 460°C , με ένα διακριτό μέγιστο στους $\sim 430^\circ\text{C}$), το ρευστό διασπάσθηκε σε συνθήκες βρασμού σε ένα υδάτινο διάλυμα υψηλής αλατότητας (35,7 έως 45,6% κβ ισοδ. NaCl) και σε ένα διάλυμα αέριας φάσης με μέτρια αλατότητα (14,8 έως 22,0% κβ ισοδ. NaCl) στο σύστημα H_2O -NaCl-KCl. Τα ρευστά σχημάτισαν τις χαλαζιακές φλέβες A και B τύπου σε πιέσεις που κυμαίνονται από 100 έως 580 bar που δηλώνουν ένα μέγιστο βάθος σχηματισμού της μεταλλοφορίας Cu-Au, 2 χλμ. σε λιθοστατικές πιέσεις. Οι επιθερμικές φλέβες σχηματίστηκαν από ένα διάλυμα χαμηλής έως μέτριας αλατότητας (7,9 έως 10,4 % κβ ισοδ. NaCl) με θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 280 έως 320°C , με ένα μέγιστο στους 290°C . Το διάλυμα αυτό δημιουργήθηκε κατά την μείξη ενός διαλύματος υψηλής έως μέτριας αλατότητας και μετεωρικού νερού. Οι υδροστατικές πιέσεις υπολογίστηκαν από 65 έως 116 bar, και αντιστοιχούν σε ένα βάθος από 600 έως 1000 μέτρα για τον σχηματισμό της επιθερμικής μεταλλοφορίας αντιμονίτη.



SUMMARY

The Cu-Au porphyry and the Sb epithermal systems in Gerakario of Kilkis was formed at a magmatic-hydrothermal stage, associated with the Miocene magmatic activity in the Vertiskos unit of the Serbomacedonian massif. The ore mineralization is genetically linked to the syenite porphyry with an age of 22 ± 0.8 Ma. The faults and fractures controlled the circulation of the fluids and the deposition of the mineralization. The mineralization at the surface is mainly oxidized and is hosted in the magmatic rocks (syenite porphyry and granodiorite porphyry) and in the adjacent metamorphic rocks (gneiss) of the Vertiskos unit. The syenite porphyry exhibits potassic alteration while the granodiorite porphyry has undergone potassic, sericitic, and propylitic alteration. The gneiss is characterized by severe sericitic alteration at the contact with the syenite porphyry. Quartz veins of type A, B and D penetrate all these rocks and host restricted disseminated pyrite and chalcopyrite mineralization, mainly oxidized. At the east side of the porphyry system there is an epithermal Sb mineralization, which is hosted in quartz veins developed in fractured zones of the gneiss. The study of the fluid inclusions revealed that an early magmatic fluid was initially dissipated at 600 to 1000° C and subsequently the temperature dropped (380° to 460° C, with a discrete peak at 430° C). The fluid was decomposed under boiling conditions in a high saline aqueous fluid phase (35.7 to 45.6 wt% equiv. NaCl) and in a gas phase with a moderate salinity (14.8 to 22.0 wt% equiv. NaCl) in the H₂O-NaCl-KCl system. The fluids were trapped in the A and B quartz veins at pressures ranging from 100 to 580 bar. This indicates a maximum depth of 2 km for the formation of the Cu-Au deposit, under lithostatic pressures. The epithermal veins were formed from a fluid of low to moderate salinity (7.9 to 10.4 wt% NaCl) with homogenization temperatures of 280 to 320° C, with a discrete peak at 290° C. This fluid was formed due to the mixing of a high to moderate salinity solution and meteoric water. Hydrostatic pressures ranged from 65 to 116 bar, corresponding to a depth of 600 to 1000 meters for the formation of the epithermal Sb mineralization.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του μαθήματος «Μεταπτυχιακή διπλωματική Εργασία» του Γ' Εξαμήνου του μεταπτυχιακού προγράμματος «Περιβαλλοντική και Εφαρμοσμένη Γεωλογία» με κατεύθυνση «Ορυκτοί Πόροι και Περιβάλλον», για τον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας και πραγματεύεται τη μελέτη του πορφυριτικού συστήματος Cu και Au στο Γερακαριό Κιλκίς. Η ανάθεση του θέματος έγινε από τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Βασίλειο Μέλφο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Βασίλη Μέλφο για την ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη του, καθώς και για την επίβλεψη του και την βοήθεια στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας, που περιλάμβανε την βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της εργασίας, την υπόδειξη βιβλιογραφικών πηγών, την βοήθειά του στην μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων, την επίλυση οποιασδήποτε απορίας και την άμεση διόρθωση των κειμένων μου. Ακόμη θέλω να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου για την μελέτη των δειγμάτων στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), όπως και τον Καθηγητή κ. Παναγιώτη Βουδούρη για τις συμβουλές του.

Επίσης πολύτιμη ήταν και η βοήθεια του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νικόλαου Καντηράνη στην Περιθλασιομετρία Ακτίνων Χ (XRD) και των ευχαριστώ ιδιαίτερος. Ευχαριστώ επίσης τα μέλη του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας για την καλή συνεργασία και για τις συμβουλές τους κατά την διάρκεια των σπουδών μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην συμφοιτήτριά μου Ευτυχία Πέτικα για την ανταλλαγή ιδεών και σκέψεων κατά την συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Τέλος θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη απέναντι στην οικογένειά μου για την υποστήριξη τους οικονομική και ψυχολογική κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, έχοντας αποτέλεσμα να γραφτεί αυτή η εργασία και τους ευχαριστώ πολύ.

Θεσσαλονίκη, Νοέμβριος 2019

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Τα αρχαία μεταλλεία στο Κιλκίς

Κύριο ρόλο στην εξέλιξη του Ελληνικού πολιτισμού αποτέλεσαν τα αρχαία μεταλλεία της αρχαίας Μακεδονίας, ιδιαίτερα τα μεταλλεία που εκτείνονταν από τον Αξιό ως τον Νέστο ποταμό συμπεριλαμβανομένων και εκείνα της Θάσου (Mack 1983, Vavelidis et al. 1996, Vavelidis and Andreou 2008, Melfos and Voudouris 2012, Nerantzis 2015, Vaxevanopoulos et al. 2018, Bassiakos et al. 2019). Αρχαιομετρικά έχει επιβεβαιωθεί ότι στην Μακεδονία γινόταν εκμετάλλευση χρυσού ήδη από το τέλος της Εποχής του χαλκού (Vavelidis and Andreou 2008).

Ειδικότερα ο χώρος της Κεντρικής Μακεδονίας, λόγω της πολυπλοκότητας της γεωλογικής της δομής έχει πολλά κοιτάσματα μεταλλικών ορυκτών και έτσι αποτελεί συνεχώς πεδίο έρευνας για αναζήτηση νέων κοιτασμάτων. Έτσι και ο νομός Κιλκίς αποτελεί επίσης ένα πεδίο έρευνας λόγω των γεωτεκτονικών δομών που περιλαμβάνει την Σερβομακεδονική Μάζα και την Περιοδοπική Ζώνη.

Η ιστορία και η παράδοση της περιοχής του Κιλκίς είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον ορυκτό της πλούτο, αφού το υπέδαφος της φιλοξενεί ένα πολύ μεγάλο αριθμό εμφανίσεων βασικών και ευγενών μετάλλων. Οι πληροφορίες που μπορούμε σήμερα να αντλήσουμε από τους αρχαίους συγγραφείς, σχετικά με τον ορυκτό πλούτο στην περιοχή αυτή και την πιθανή εκμετάλλευσή του κατά την αρχαιότητα, είναι πολύ λίγες. Η σημαντικότερη ίσως είναι αυτή του Ηρόδοτου (V, 17) -5^{ος} αιώνας π.Χ.- ο οποίος αναφέρει: «Εστί δε εκ της Πρασιάδος λίμνης σύντομος κάρτα εις την Μακεδονίην• πρώτον μεν γαρ έχεται της λίμνης το μέταλλον εξ ου ύστερον τούτων τάλαντον αργυρίου Αλεξάνδρω ημέρης εκάστης εφοίτα, μετά δε το μέταλλον Δύσωρον καλεόμενον όρος υπερβάντι εν Μακεδονίη» δηλαδή «Η λίμνη Πρασιάδα βρίσκεται πολύ κοντά στη Μακεδονία• αμέσως μετά τη λίμνη συναντά κανείς πρώτα τα μεταλλεία, τα οποία προσπόριζαν στον Αλέξανδρο ένα τάλαντο αργύρου την ημέρα και μετά εισέρχεται στη Μακεδονία, αφού διασχίσει το όρος Δύσωρο». Η αναφορά αυτή του Ηρόδοτου αποτελεί μία σημαντική μαρτυρία για την εκμετάλλευση των μεταλλείων στο Δύσωρο δηλαδή στα Κρούσια όρη, και έπαιξαν προφανώς σημαντικό ρόλο στην κυριαρχία του Μακεδόνα βασιλιά Αλεξάνδρου Α΄ (6^{ος}-5^{ος} αι. π.Χ.).

Μία μαρτυρία για την ύπαρξη ενός σημαντικού κοιτάσματος προσχωματικού χρυσού που είχε υποστεί εκμετάλλευση κατά την αρχαιότητα, υπάρχει στο έργο του Αριστοτέλη «Περί θαυμασίων ακουσμάτων» (832, β, 45), 4^{ος} αιώνας π.Χ.: «Περί Παιονίαν λέγουσιν,

όταν συνεχείς οι όμβροι γένωνται, ευρίσκεσθαι περιτηκομένης της γης χρυσόν, τον καλούμενον άπυρον. Λέγουσι δ' εν τη Παιονία ούτω χρυσίζειν την γην, ώστε πολλούς ευρηκέναι και υπέρ μναν χρυσίου ολκήν» δηλαδή «στην περιοχή της Παιονίας όταν βρέχει συνεχώς το χώμα λειώνει και οι άνθρωποι βρίσκουν χρυσό που τον ονομάζουν άπυρο. Λένε μάλιστα ότι στην Παιονία η γη χρυσίζει και ότι πολλοί έχουν βρει χρυσάφι που ζυγίζει πάνω από μία μνα». Την πληροφορία αυτή την επιβεβαιώνει και ο Στράβων, τρεις αιώνες αργότερα, στο έργο του «Γεωγραφικά» (Ζ, 34), για την Παιονία που βρίσκονταν μεταξύ των ποταμών Αξιού και Στρυμόνα. Στην περιοχή αυτή τα σημαντικότερα κοιτάσματα προσχωματικού χρυσού εντοπίζονται στις κοιλάδες του Αξιού και του Γαλλικού ποταμού, δύο ποταμών που διασχίζουν το Νομό Κιλκίς καθώς και στην κοιλάδα του Στρυμόνα (Βαβελίδης 2009).

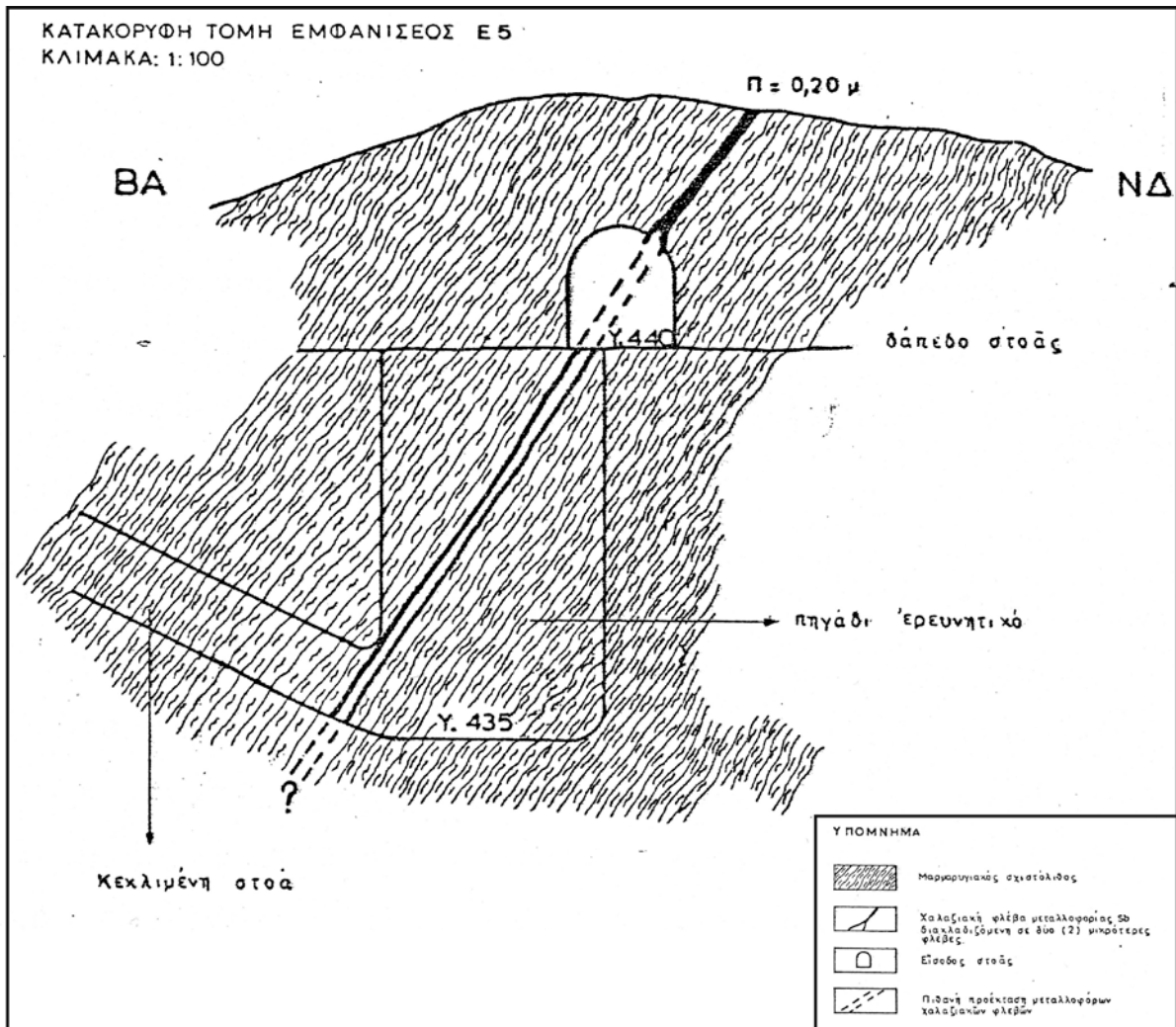
Βέβαια εκτός από τα γραπτά κείμενα και τα συγγράμματα των αρχαίων Ελλήνων φιλοσόφων, σημαντική πηγή άντλησης πληροφοριών αποτελούν τα ίχνη της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής δραστηριότητας, όπως είναι οι αρχαίες στοές και οι μεταλλουργικές σκωρίες που βρέθηκαν ανάμεσα στην Βάθη και στο Γερακαριό, καθώς και τα αρχαιολογικά ευρήματα που μαρτυρούν ότι η εκμετάλλευση ορυκτού πλούτου στην περιοχή Κιλκίς έχει αρχίσει από την αρχαιότητα (Βαβελίδης 2009).

1.2. Ιστορικό μεταλλευτικής έρευνας στο Γερακαριό κατά την σύγχρονη εποχή

Η περιοχή του Γερακαριού Κιλκίς υπήρξε αντικείμενο γεωλογικής, κοιτασματολογικής, γεωχημικής, γεωφυσικής και μεταλλευτικής έρευνας και στην σύγχρονη εποχή. Αρχικά φαίνεται ότι υπήρξε αντικείμενο έρευνας κατά την προπολεμική περίοδο. Σύμφωνα με τους Αποστόλου και Στεφανίδη (1987) κατά την δεκαετία του 1930, η περιοχή ήταν μισθωμένη στον ιδιώτη Νικόλαο Δημητριάδη με στόχο την αναζήτηση κοιτασμάτων χρυσού, χαλκού, μολύβδου και αντιμονίου, καθώς ανήκε στο Εθνικό Μεταλλείο Κιλκίς. Τότε έγιναν υπόγειες έρευνες με την διάνοιξη στοών μερικών μέτρων και φρεάτων σε ορισμένες θέσεις με εμφανή μεταλλοφορία (Σχ. 1.1), αλλά δεν βρέθηκαν ευνοϊκά αποτελέσματα.

Το έτος 1956 βρέθηκε από τον Ε. Καραγεωργίου ο πρώτος ηφαιστειακός δόμος στην Βάθη, πολύ κοντά στο Γερακαριό, που είχε ουρανιούχο και χαλκούχο μεταλλοφορία. Στη συνέχεια το 1966 βρέθηκε από τον Μελιδώνη (1972) ο δεύτερος ηφαιστειακός δόμος που βρίσκεται 2 km ΒΒΑ του Γερακαριού. Τον Νοέμβριο του 1969 το ΙΓΕΥ και ο «Δημόκριτος» με επιβλέποντα τον Ν. Μελιδώνη εντόπισε άλλα 2 ηφαιστειακά κέντρα, ΝΔ του χωριού Γαβρά και στη θέση Άσπρο Πηγάδι, ΝΔ του χωριού Βάθη. Στην συνέχεια οι γεωλόγοι Π.

Αντωνιάδης, Κ. Ιωαννίδης και Ν. Μελιδώνης το 1971 βρήκαν στα βόρεια του χωριού Μονολίθιο ακόμη μια εμφάνιση ηφαιστίτη (Αποστόλου και Στεφανίδης 1987).



Σχ. 1.1. Κατακόρυφη τομή της στοάς και του φρέατος που διανοίχθηκε κατά την δεκαετία του 1930 από ιδιώτη για την έρευνα της μεταλλοφορίας αντιμονίτη στην περιοχή Γερακαριού (Διακάκης 1980).

Σύμφωνα με τους κατοίκους της περιοχής της ευρύτερης περιοχής, πραγματοποιήθηκε επιπλέον έρευνα από τον ιδιώτη Τσάκωνα με στόχο την εύρεση κοιτασμάτων χαλκού, χρυσού, μολύβδου και αντιμονίου, κατά τις οποίες διανοίχθηκαν ξανά οι παλιές στοές, πραγματοποιήθηκαν μερικές γεωτρήσεις και μικρού βάθους εκσκαφές. Παρόλα αυτά δεν εντοπίστηκαν αξιόλογα αποτελέσματα.

Κατά τις δεκαετίες 1960-1970 πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή Γερακαριού-Μυλοχωριού-Αντιγόνας οι παρακάτω μεταλλευτικές εργασίες αναζήτησης: εκσκαφές, διάνοιξη στοών, αερογεωφυσικά με ABEM. Το 1976 έγινε γεωχημική έρευνα από τον Δημόκριτο η οποία έδειξε γεωχημικές ανωμαλίες χαλκού ($\text{Cu} > 150 \text{ g/t}$), μολυβδαινίου ($\text{Mo} > 5$

g/t) και μολύβδου ($Pb > 120$ g/t) που σχετίζονται με την παρουσία ηφαιστειακών πετρωμάτων στην περιοχή (Papadakis and Michailidis 1976, Αποστόλου και Στεφανίδης 1987, Kelepertzis et al. 1986). Οι μαγνητικές και SP γεωφυσικές διασκοπήσεις εδάφους που πραγματοποιήθηκαν από το ΙΓΜΕ το 1979 έδειξαν την παρουσία μαγματικών διεισδύσεων που συνδέονται με τις μεταλλοφορίες της περιοχής (Κάρμης και Ζαγκούρογλου 1987).

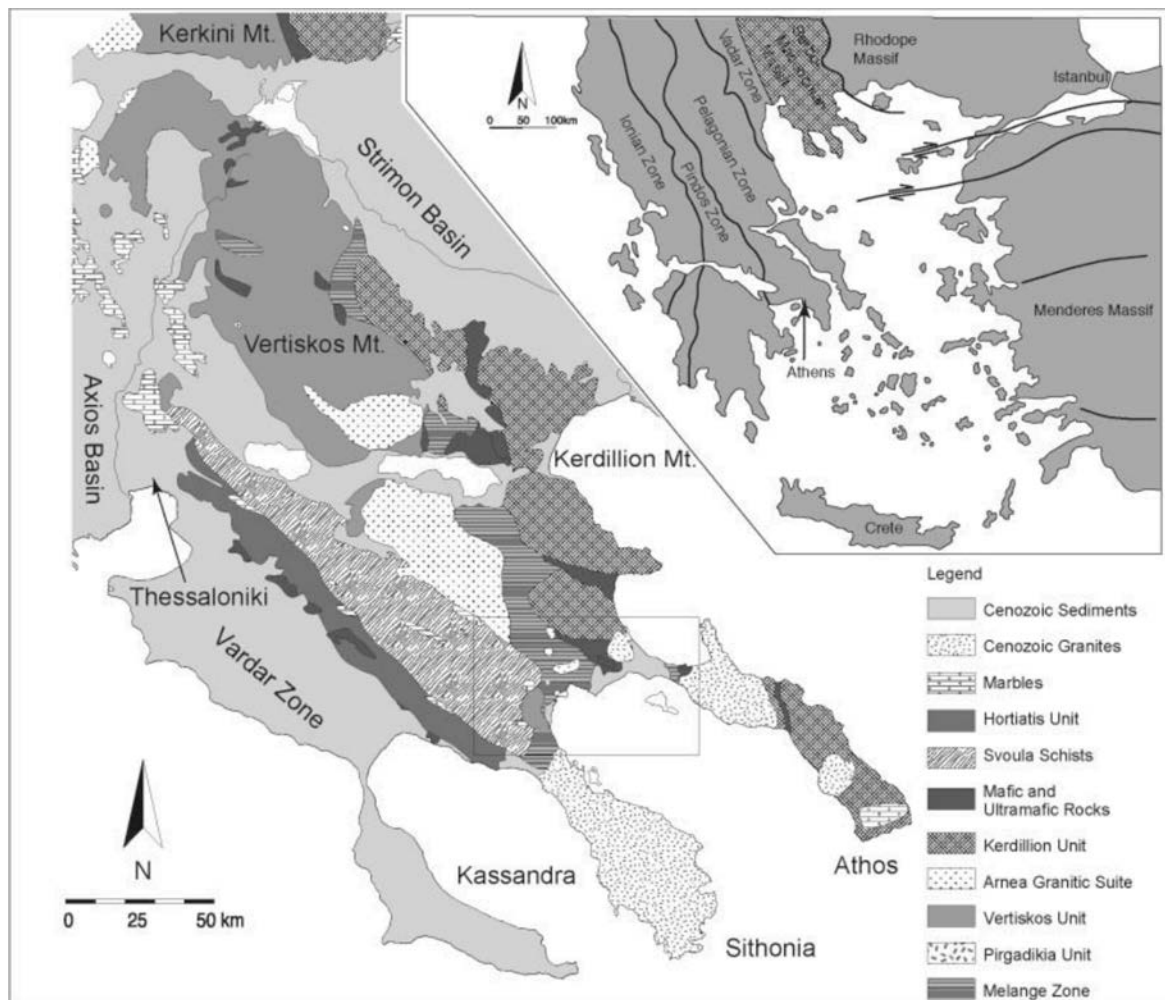
Η «Μεταλλευτική Εταιρία της Ελλάδος» εντόπισε μεταλλοφορίες στην περιοχή έρευνας με βάση ένα ερευνητικό γεωτρητικό πρόγραμμα κατά το 1974-79. Συγκεκριμένα η εταιρία πραγματοποίησε γεωλογική-κοιτασματολογική, γεωφυσική και γεωχημική έρευνα σε ορισμένες θέσεις ενδιαφέροντος, ώστε να εντοπίσει αποθέματα μεταλλοφορίας χαλκού. Συγκεκριμένα στα βόρεια του χωριού Γερακαριό πραγματοποιήθηκε γεωφυσική μελέτη και γεωτρήσεις, σε έκταση $1,5 \text{ km}^2$. Οι γεωτρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν πολλές, χωρίς όμως να υπάρχουν ακριβή στοιχεία για τον αριθμό τους και για τα αποτελέσματα που βρέθηκαν. Ωστόσο, υπάρχουν πληροφορίες που αναφέρουν ότι στην περιοχή βρέθηκαν $3,5 * 10^6$ τόνοι και σε μολυβδαίνιο 25 g/t.

Κατά το 1985-90 το ΙΓΜΕ πραγματοποίησε έρευνες στην περιοχή που περιελάμβαναν γεωλογική-κοιτασματολογική χαρτογράφηση, προσδιορισμό των τύπων μεταλλοφορίας και της σχέσης τους με τα πετρώματα ξενιστές, γεωχημεία ολικού δείγματος με περιεκτικότητες σε χρυσό από 0,05 έως 1,4 g/t, γεωχημεία ιζημάτων στα ρέματα με την μέθοδο panning που έδειξε υψηλές ποσότητες σε χρυσό (έως και >50 κόκκους ανά δείγμα) (Αποστόλου και Στεφανίδης 1987, Κάρμης και Ζαγκούρογλου 1987, Veranis 1989, Ψυχογιόπουλος 1990). Με βάση αυτήν την έρευνα εντοπίστηκε στο Γερακαριό η μεταλλοφορία Cu-Au πορφυριτικού τύπου καθώς και μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, αρσενοπυρίτη, γαληνίτη και αντιμονίτη σε χαλαζιακές φλέβες στη θέση Καβάκια (Arvanitidis 2010).

2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΣΕΡΒΟΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗΣ ΜΑΖΑΣ

2.1. Γεωλογία-Τεκτονική

Η περιοχή του Γερακαριού στο Κιλκίς ανήκει γεωτεκτονικά στην ενότητα Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής Μάζας, που αποτελείται κυρίως από μεταμορφωμένα πετρώματα (Σχ. 2.1). Η Σερβομακεδονική Μάζα συνορεύει δυτικά με την Περιοδοπική Ζώνη και με την Ζώνη του Αξιού, και ανατολικά με την Μάζα της Ροδόπης και θεωρείται ως ξεχωριστή ενότητα στην κλασική υποδιαίρεση των Ελληνίδων ζωνών (Μουντράκης 2010). Μαζί με τη Μάζα Ροδόπης αποτελούν τις πιο εσωτερικές ζώνες του ελληνικού ορογενούς. Η Ζώνη Αξιού με τους οφιολίθους του Βαρδάρη αποτελείται από οφιολιθικές συρραφές και οφιολιθικά πετρώματα ηλικίας Άνω Ιουρασικού (Stampfli et al. 2004).



Σχήμα 2.1. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας όπου φαίνονται οι γεωτεκτονικές ζώνες της Ελλάδας (επάνω δεξιά) και αναλυτικός γεωλογικός χάρτης της Σερβομακεδονική Μάζας (Himmerkus et al. 2009).

Η Σερβομακεδονική Μάζα στην περιοχή του Κιλκίς περιλαμβάνει πετρώματα Παλαιοζωικής ή και παλαιότερης ηλικίας (Himmerkus et al. 2002, 2003). Τα πετρώματα αυτά αποτελούνται κυρίως από γνεύσιους, μαρμαρυγιακούς και αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους, μάρμαρα, μεταγάββρους-μεταδιαβάσεις, αμφιβολίτες καθώς και σερπεντινιτικά σώματα.

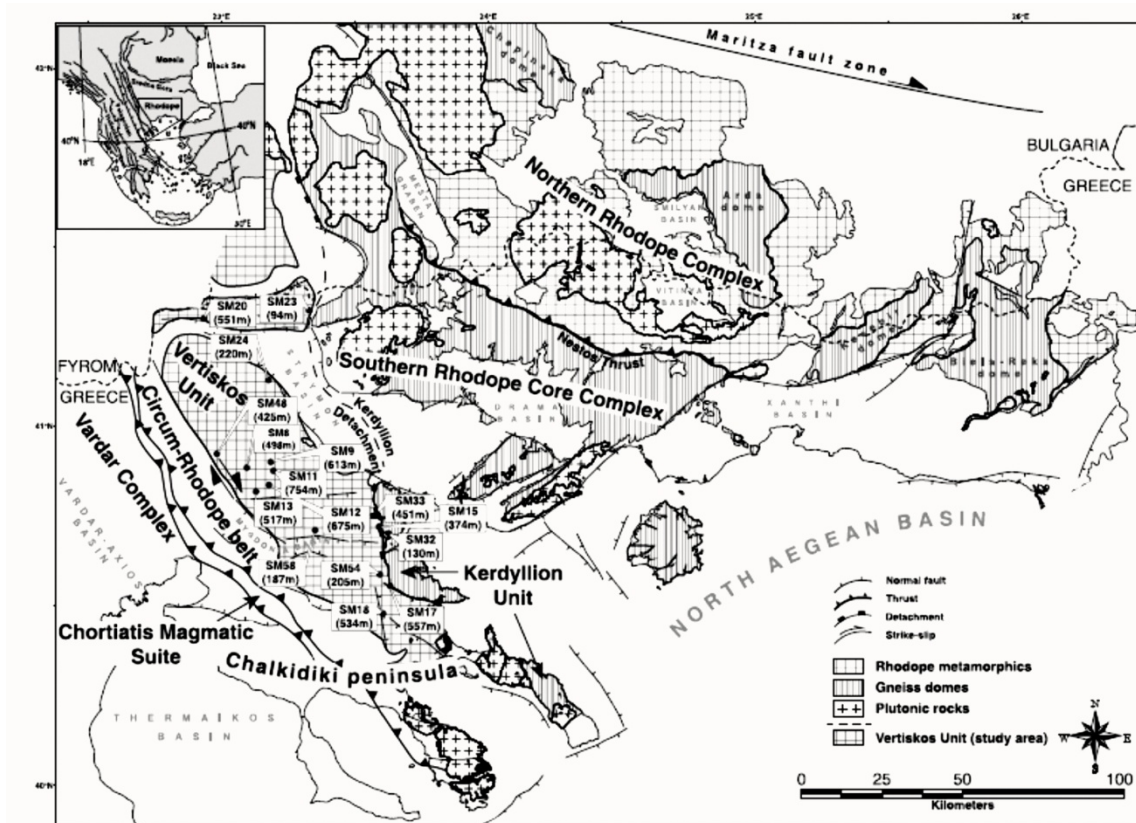
Όσον αφορά την Περιοδοπική Ζώνη, που βρίσκεται ανατολικά της Σερβομακεδονικής Μάζας, αποτελείται στην περιοχή του Κιλκίς από Μεσοζωικά πετρώματα. Η Περιοδοπική Ζώνη αποτελεί μία ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά, δηλαδή μία σειρά ηφαιστειακών πετρωμάτων που εναλλάσσονται με ιζηματογενή. Έτσι έχουμε συνεχείς εναλλαγές όξινων και βασικών ηφαιστειακών πετρωμάτων με ιζηματογενή πετρώματα όπως ψαμμίτες, χαλαζίτες, ασβεστόλιθους, τα οποία ανήκουν στο σχηματισμό Εξαμιλίου. Μέσα στα πετρώματα αυτά παρεμβάλλονται συχνά οφιολιθικά σώματα με βασικά και υπερβασικά πετρώματα (γάββροι, σερπεντινίτες, διορίτες).

Τέλος, η Ζώνη Αξιού, που έχει επίσης Μεσοζωική ηλικία, διαιρείται στην περιοχή Κιλκίς σε δύο υποζώνες: τη Ζώνη Παιονίας στα ανατολικά και τη Ζώνη Πάικου στα δυτικά. Τα πετρώματα που συνιστούν τις δύο αυτές ζώνες συνοπτικά είναι τα ακόλουθα: ασβεστόλιθοι, σχιστόλιθοι, σιπολίτες, δολομίτες και μάρμαρα, χαλαζίτες, κλαστική σειρά ιζημάτων-μεταϊζημάτων, ηφαιστειοϊζηματογενής σειρά, σχιστοκερατολιθική διάπλαση, οφιόλιθοι και γρανίτες.

Η Σερβομακεδονική Μάζα μαζί με τη Μάζα της Ροδόπης (Σχ. 2.2) χαρακτηρίζονται κυρίως από δομές contractional παραμόρφωσης που δημιουργήθηκαν κατά το Άνω Μεσοζωικό (Ricou et al. 1998). Την τεκτονική αυτή διαδέχθηκαν εκτατικά γεγονότα που συνέβησαν κατά το Κάτω Καινοζωικό. Παρατηρείται η παρουσία μεταμορφωμένων πετρωμάτων που παρουσιάζουν μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης και θεωρούνται τμήματα είτε ωκεάνιου είτε ηπειρωτικού φλοιού (Liati 2005, Himmerkus et al. 2009).

Στη συνέχεια κατά το Κάτω Καινοζωικό αυτή η τεκτονική επηρεάστηκε από την εκτατική τεκτονική. Έτσι έχουμε εμφανίσεις μεταμορφωμένων πετρωμάτων αμφιβολιτικής φάσης ηπειρωτικής και ωκεάνιας προέλευσης, μέσα στα οποία διεισδύουν μια σειρά από γρανιτικά πετρώματα ηλικίας Α. Κρητιδικού έως Μειόκαινου (Dinter et al. 1995, Christofides et al. 2001). Τα μεταμορφωμένα πετρώματα χαρακτηρίζονται από S δομές οι οποίες φαίνονται στην φολίδωση των πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής και της Ροδόπης που δείχνουν συμπίεστική παραμόρφωση από μια ζώνη υποβύθισης (Ricou et al. 1998). Αυτό το συμπίεστικό γεγονός είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση πάχους του φλοιού και τη

δημιουργία καλυμμάτων, με αποτέλεσμα την μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης σε περιοχική κλίμακα καθώς και την πάχυνση του φλοιού και τοπογραφική αναμόρφωση όπως συμβαίνει σε πολλές άλλες ζώνες σύγκρουσης (Dilek 2006). Στην συνέχεια ακολούθησε ένα εκτατικό γεγονός που έφερε ως αποτέλεσμα την κατάρρευση του ορογενούς στην Σερβομακεδονική και στην Ροδόπη που χρονολογείται στις αρχές του Καινοζωικού (Bonev and Beccaletto 2007).



Σχήμα 2.2. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Σερβομακεδονικής Μάζας και της Μάζας της Ροδόπης. Παρατηρούνται 3 κύριες ενότητες. Α) το βόρειο σύμπλεγμα της Ροδόπης (Northern Rhodope complex), Β) το νότιο σύμπλεγμα της Ροδόπης (Southern Rhodope core complex) και Γ) η ενότητα του Βερτίσκου (Kydonakis et al. 2014).

Στην ευρύτερη περιοχή έρευνας κυριαρχεί η ενότητα Βερτίσκου με έντονη θραυστιγενή τεκτονική, το κάλυμμα της Περιοδοπικής Ζώνης και οι ενότητες που δημιουργήθηκαν στο τόξο ή πίσω από το τόξο της υποβύθισης, δηλαδή οι οφιόλιθοι του Βαρδάρη. Το ρήγμα αποκόλλησης (detachment) των Κερδυλιών θεωρείται ως υπεύθυνο για την εκταφή του νότιου συμπλέγματος της Ροδόπης (Southern Rhodope core complex) κατά το Τριτογενές (Kydonakis et al. 2015).

2.2. Μεταμόρφωση-Παραμόρφωση

Στην Σερβομακεδονική Μάζα έδρασε μια μεταμόρφωση εκλογιτικής φάσης κατά το Παλαιοζωικό που επηρέασε τα παλαιότερα μαγματικά πετρώματα, σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Μια μεταγενέστερη ανάδρομη μεταμόρφωση στην αμφιβολιτική φάση επηρέασε τους εκλογίτες (Dixon and Dimitriadis 1984), με αποτέλεσμα να ονομάζονται «αμφιβολιτωμένοι εκλογίτες».

Η κύρια μεταμόρφωση που επέδρασε στη Σερβομακεδονική έλαβε χώρα κατά το Ερκύνιο και ήταν αμφιβολιτικής φάσης, με μέση θερμοκρασία και πίεση. Η μεταμόρφωση αυτή συνοδεύτηκε από μερική ανάτηξη των προϋπαρχόντων πετρωμάτων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιγματιτών, καθώς από έντονη παραμόρφωση. Εντούτοις στα πετρώματα της Σερβομακεδονικής, κατά το Άνω Ιουρασικό-Κρητιδικό παρατηρήθηκε μια μεταγενέστερη ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση (Μουντράκης 2010).

Τα πετρώματα της Σερβομακεδονικής Μάζας, όπως αναφέρει ο Σακελλαρίου (1993), εμφανίζουν πέντε διαφορετικά επεισόδια μεταμόρφωσης και έξι φάσεις παραμόρφωσης. Η πρώτη φάση μεταμόρφωσης (P1) είναι εκλογιτικού βαθμού και θεωρείται αρχαιότερη του Παλαιοζωικού. Ο αρχικός ιστός των πετρωμάτων διατηρείται σπάνια. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από χαλαζιακές φλέβες, που αναπτύσσονται παράλληλα προς την πρώτη σχιστότητα..

Η δεύτερη μεταμορφική φάση (P2) χαρακτηρίζεται από συνθήκες μέσου αμφιβολιτικού βαθμού μεταμόρφωσης και έχει ηλικία Κάτω Μεσοζωική ή Παλαιοζωική. Πιθανόν να αντιπροσωπεύει την Κιμμέρια ορογένεση. Η τρίτη παραμορφωτική και μεταμορφική φάση (P3) είναι κατώτερου αμφιβολιτικού βαθμού και επηρέασε όλα τα πετρώματα της Σερβομακεδονικής. Έχει ηλικία Μέση-Άνω Ιουρασική και είναι η πρώτη φάση που αναγνωρίστηκε στο γρανίτη Αρναίας.

Η τέταρτη μεταμορφική φάση (P4) ήταν ασθενής και δεν επηρέασε τον ιστό της P3. Οι συνθήκες μεταμόρφωσης ήταν στην ανώτερη πρασινοσχιστολιθική φάση ενώ η ηλικία της φάσης αυτής προσδιορίστηκε στο Κάτω Κρητιδικό. Η πέμπτη φάση (P5) παρουσιάζει τοπικό χαρακτήρα και είναι το νεότερο παραμορφωτικό και μεταμορφικό γεγονός που επηρέασε τα πετρώματα της ΒΑ Χαλκιδικής.. Έχει Ηωκαινική ηλικία και ήταν στην κατώτερη πρασινοσχιστολιθική φάση.

Τέλος, κατά το Ολιγόκαινο έλαβε χώρα το έκτο παραμορφωτικό γεγονός με την δημιουργία κανονικών ρηγμάτων σε όλα τα πετρώματα της περιοχής. Τα ρήγματα αυτά είναι ενεργά ακόμη και σήμερα. Λειτουργήσαν σαν δίοδοι ανόδου των μαγμάτων και των

υδροθερμικών διαλυμάτων από τα οποία σχηματίστηκαν οι μεταλλοφορίες και τα κοιτάσματα στην Σερβομακεδονική (Stergiou et al. 2016, 2018).

2.3. Τριτογενής μαγματισμός

Κατά το Ολιγόκαινο και το Μειόκαινο στην Σερβομακεδονική Μάζα διείσδυσαν πολυάριθμα μικρά μαγματικά σώματα τα οποία χαρακτηρίζονται ως διορίτες, χαλαζιακοί μονζοδιορίτες, μονζονίτες, γρανοδιορίτες και γρανίτες (Melidonis 1972). Πολλές από αυτές τις διεισδύσεις έχουν υποστεί υδροθερμική εξαλλοίωση και γύρω από αυτές εμφανίζεται θερμική μεταμόρφωση τύπου *skarn* όταν διεισδύουν μέσα σε μάρμαρα.. Κάποιες μαγματικές διεισδύσεις σχετίζονται με κοιτάσματα πορφυριτικού Cu και Mo.

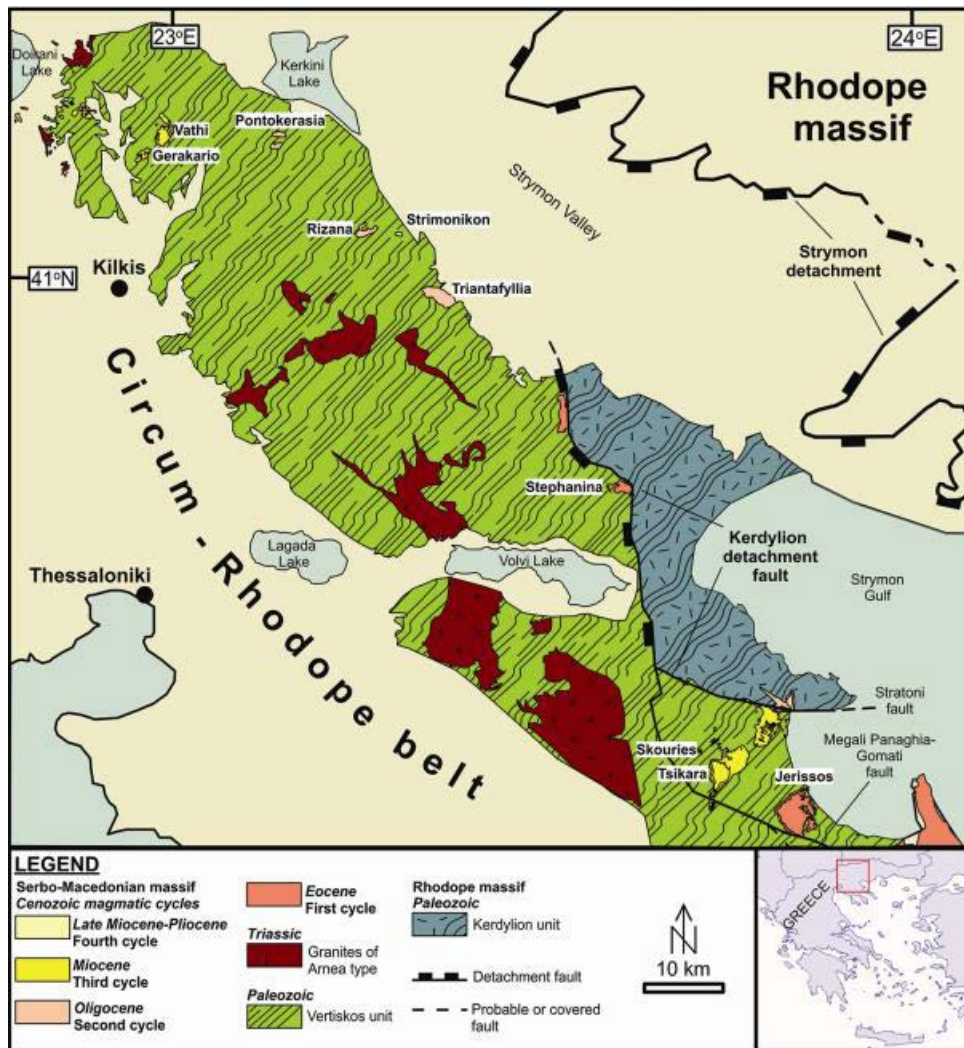
Σύμφωνα με τον Frei (1992) κυριαρχούν δυο ηλικίες μαγματισμού, μία κατά το Ολιγόκαινο και μία κατά το Κάτω Μειόκαινο (Σχ. 2.3). Οι διεισδύσεις αυτές παρατηρούνται σε δυο κύρια συμπλέγματα. Αρχικά στο κομμάτι της βόρειας Σερβομακεδονικής Μάζας που αποτελείται από μικρές διεισδύσεις πλουτωνικών και υποηφαιστειακών πετρωμάτων, όπως αυτές στις περιοχές Γαβρά, Βάθη, Γερακαριό, Ποντοκερασιά, Ριζανά και Στρυμονικό. Ειδικά στην περιοχή του Γερακαριού οι χρονολογήσεις που έγιναν σε ζιρκόνια με U-Pb έδειξαν ηλικίες 22 ± 5 Ma και 34 ± 2 Ma.

Οι άλλες διεισδύσεις είναι αυτές που βρίσκονται στην ΒΔ Χαλκιδική μεταξύ των περιοχών Μεγάλης Παναγίας και της λίμνης Βόλβης που αποτελούνται από διορίτη, γρανοδιορίτη και γρανίτη ηλικίας Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου (Frei 1992, Στεργίου 2016). Ο γρανοδιορίτης του Στρατωνίου χρονολογήθηκε με την μέθοδο K-Ar σε βιοτίτη και έδωσε ηλικία 29 Ma και 24,5 Ma και με U-Pb σε ζιρκόνια με ηλικία 27 Ma. Ο διορίτης της Μεγάλης Παναγίας, με αναλύσεις ισοτόπων K-Ar στον βιοτίτη έδωσε ηλικία 27,5 Ma. Ο μονζογρανίτης της Τσικάρας χρονολογείται στα 21 Ma (K-Ar σε ολικό πέτρωμα) και 27,5 Ma (U-Pb σε ζιρκόνια). Ο πορφύρης στις Σκουριές έδωσε ηλικία 19 Ma με την μέθοδο U-Pb σε ζιρκόνια (Frei 1992).

Σύμφωνα με τον Kockel et al. (1977), αναγνωρίστηκε μια διείσδυση στο Φλαμούρι συν-και μετα-ορογενική, βόρεια της λίμνης Βόλβης, και σχετίζεται με τις διεισδύσεις των γρανιτών της Αρναίας και της Σιθωνίας. Αυτά τα πετρώματα αποτελούνται από βιοτιτικό χαλαζιακό μονζοδιορίτη έως γρανοδιορίτη. Οι μικροί πλουτωνίτες στο Στρυμόνα και στα Στεφανινά κόβουν μια πιθανή Ηωκαινική θραυσιγενή παραμόρφωση και είναι Τριτογενούς ηλικίας και δεν σχετίζονται με τον γρανίτη της Αρναία (Echtler et al. 1987).

Οι ρυόλιθοι και τραχείτες στη Δοϊράνη (Panagos et al. 1978) και στα Σανά και Ζαγκλιβέρι (Kockel et al. 1977) εμφανίζονται ως ηφαιστειακές ροές και πορφυριτικές

υποφαιστειακές διεισδύσεις με έντονη ποτασική εξαλλοίωση αν και τα πετρώματα αυτά δεν έχουν ίδια ηλικία. Σύμφωνα με τον Frei (1992), στην Δοϊράνη τα πετρώματα έχουν Τριτογενή ηλικία με βάση τα ισότοπα Pb, παρόλα αυτά είναι πιθανόν να πρόκειται για έναν ρυόλιθο ηλικίας Τριαδικής που υπέστη κατά το Τριτογενές ανακρυστάλλωση.

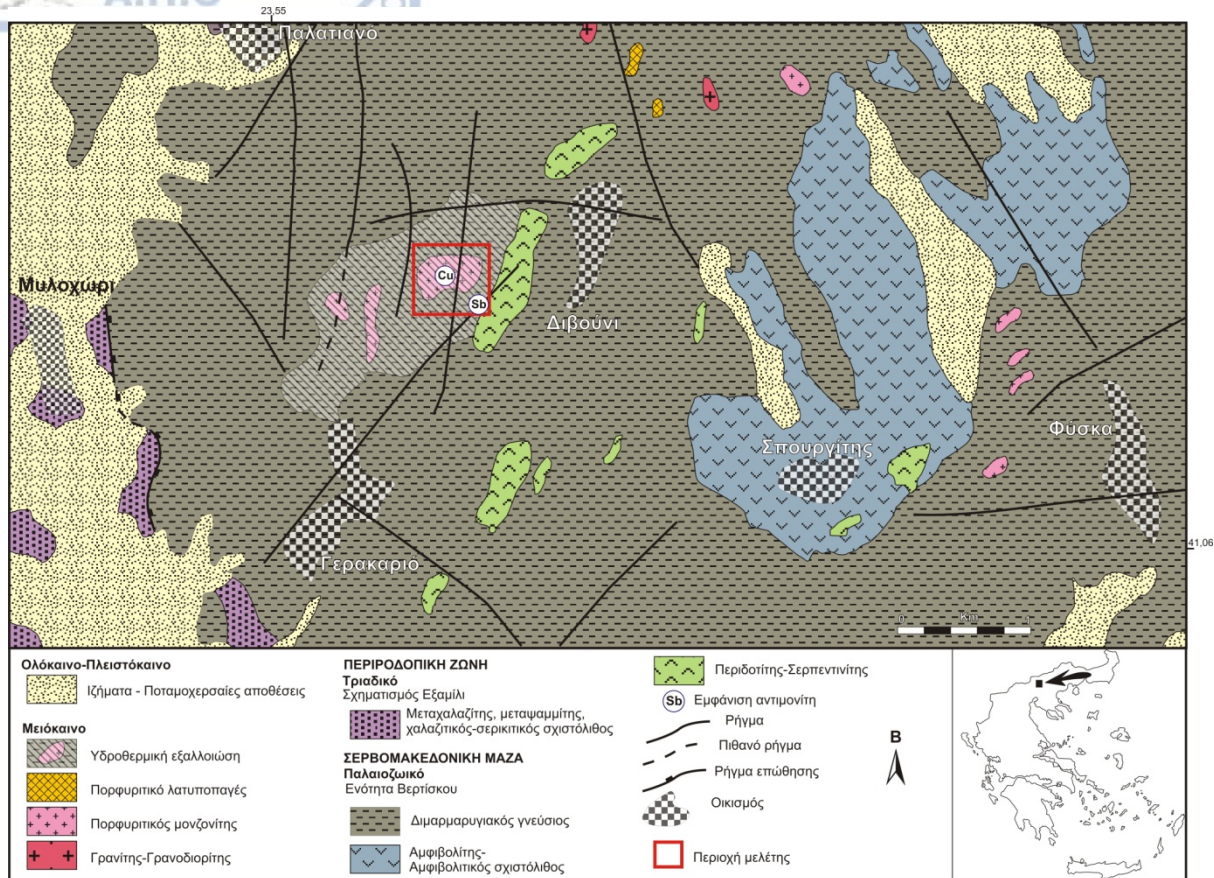


Σχ. 2.3. Γεωλογικός χάρτης στον οποίο φαίνονται οι τέσσερις μαγματικές φάσεις της Σερβομακεδονικής στην Ελλάδα (ενότητα Βερτίσκου) (Stergiou et al. 2016).

2.4. Γεωλογικά στοιχεία της περιοχής Γερακαρίου

Τα πετρώματα από τα οποία αποτελείται η περιοχή έρευνας στο Γερακαριό (Σχ. 2.4) αποτελούνται από γνεύσιους, περιδοτίτες-σερπεντινίτες και αμφιβολίτες-αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους της Σερβομακεδονικής Μάζας επάνω στα οποία είναι επωθημένα τα μεταϊζήματα του σχηματισμού Εξαμίλι της Περιοδοπικής Ζώνης. Μέσα στα πετρώματα

αυτά υπάρχουν διάσπαρτες μικρές διεισδύσεις από όξινα έως ενδιάμεσα μαγματικά πετρώματα που χρονολογούνται στο Μειόκαινο.



Σχ. 2.4. Γεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής Γερακαρίου όπου φαίνεται η περιοχή έρευνας (Μιγκίρος κ.ά. 1990).

Ο γνεύσιος χαρακτηρίζεται από τους Μιγκίρος κ.ά. (1990) και τον Σιδηρόπουλο (1991) ως διμαρμαρυγιακός. Χρονολογείται από το Παλαιοζωικό και στην ενότητα Βερτίσκου αποτελεί το επικρατέστερο πέτρωμα. Πρόκειται για ένα καστανό έως καστανότεφρο πέτρωμα, λεπτόκοκκο έως μικροκρυσταλλικό. Αποτελείται από πλαγιόκλαστο (25-30% ανορθίτη), βιοτίτη, μοσχοβίτη, καλιούχο άστριο, επίδοτο και χαλαζία. Σε ίχνη εντοπίζονται το ζirkόνιο και μεταλλικά ορυκτά. Συχνά στην περιοχή έρευνας ο γνεύσιος διασχίζεται από πηγματιτικές φλέβες που σχηματίζουν και κοίτες. Το πέτρωμα αυτό έχει υποστεί μία ανάδρομη μεταμόρφωση κατά την οποία διακρίνεται μία μετατροπή σε χλωριτικό γνεύσιου ενώ διατηρούνται υπολείμματα αστρίων.

Ο αμφιβολίτης και ο αμφιβολιτικός σχιστόλιθος στην περιοχή είναι σκοτεινός πράσινος ή μελανός, λεπτόκοκκος έως μεσοκρυσταλλικός και αρκετά σκληρά (Μιγκίρος κ.ά. 1990). Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται από πλαγιόκλαστο (20-30% ανορθίτη), πράσινη κερροσίλβη, τιτανίτη, επίδοτο, χαλαζία και υπολείμματα πυρόξενου.

Τα οφιολιθικά πετρώματα περιλαμβάνουν σερπεντινωμένους εξαλλοιωμένους περιδοτίτες και αντιγοριτικούς και ταλκικούς σχιστολίθους. Ο τάλκης αποτελεί κυρίαρχο ορυκτό αρκετά συχνά και καταλαμβάνει εκτεταμένη έκταση, ενώ συχνός είναι και ο χρυσοτιλικός αμίαντος.

Οι μαγματικές διεισδύσεις στα μεταμορφωμένα πετρώματα έχουν ηλικία Μειόκαινο όπως προκύπτει από ραδιοχρονολογήσεις που έχουν γίνει σε πετρώματα της ευρύτερης περιοχής όπως στην γειτονική Βάθη (Στεργίου 2016, Stergiou et al. 2016). Πρόκειται για πετρώματα όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης και εμφανίζονται σε σωρούς ή φλέβες. Συχνά έχουν πορφυριτικό ιστό ενώ κατά θέσεις παρουσιάζουν έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση. Η υδροθερμική εξαλλοίωση παρατηρείται στα πορφυριτικά πετρώματα, στα πορφυριτικά λατυποπαγή ενώ εκτείνεται στα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα, κυρίως στους γενεύσιους. Σύμφωνα με τους Μιγκίρο κ.ά (1990) οι υδροθερμικές εξαλλοιώσεις ταξινομούνται σε προπυλιτώση, σερικιτώση, χλωριτώση και πυριτώση.

Οι Μιγκίρος κ.ά. (1990) ταξινόμησαν τις μαγματικές διεισδύσεις της περιοχής Γερακαρίου (Σχ. 2.4) στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Γρανίτες-γρανοδιορίτες που είναι πλουτωνικά πετρώματα και έχουν την ίδια βαθύτερη μαγματική πηγή με τα γειτονικά πορφυριτικά πετρώματα.

2. Ρυόλιθος-δακίτης που αποτελείται από πυρόξενο, βιοτίτη, ορθόκλαστο, πλαγιόκλαστο (30% ανορθίτη) και φαινοκρυστάλλους χαλαζία. Ως εποψιδώδη ορυκτά εντοπίζονται ο τιτανίτης, ο απατίτης, το ρουτίλιο και το ζirkόνιο. Σύμφωνα με τη παρούσα μελέτη το πέτρωμα αυτό ταξινομείται ως πορφυριτικός μονζονίτης σύμφωνα με την διεθνή ονοματολογία των πορφυριτικών πετρωμάτων.

3. Πορφυριτικά φρεατομαγματικά λατυποπαγή που σχετίζονται με την διείσδυση των πορφυριτικών πετρωμάτων και σε ορισμένες περιπτώσεις οι διαστάσεις τους ξεπερνούν τα μερικές δεκάδες μέτρα, όπως στο πορφυριτικό σύστημα της Βάθης (Στεργίου 2016). Τα λατυποπαγή αυτά περιλαμβάνουν λατύπες που μερικές φορές μεταπίπτουν σε κροκάλες και αποτελούνται από γενεύσιους και αμφιβολιτες της ενότητας Βερτίσκου. Σπανίως μπορεί να περιλαμβάνουν και μαγματικά πετρώματα. Η συνδετική τους ύλη είναι αργλική και χαρακτηρίζονται από προχωρημένη υδροθερμική εξαλλοίωση και ψηλές περιεκτικότητες σε μεταλλικά στοιχεία (π.χ. Βάθη, Στεργίου 2016).

3. ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

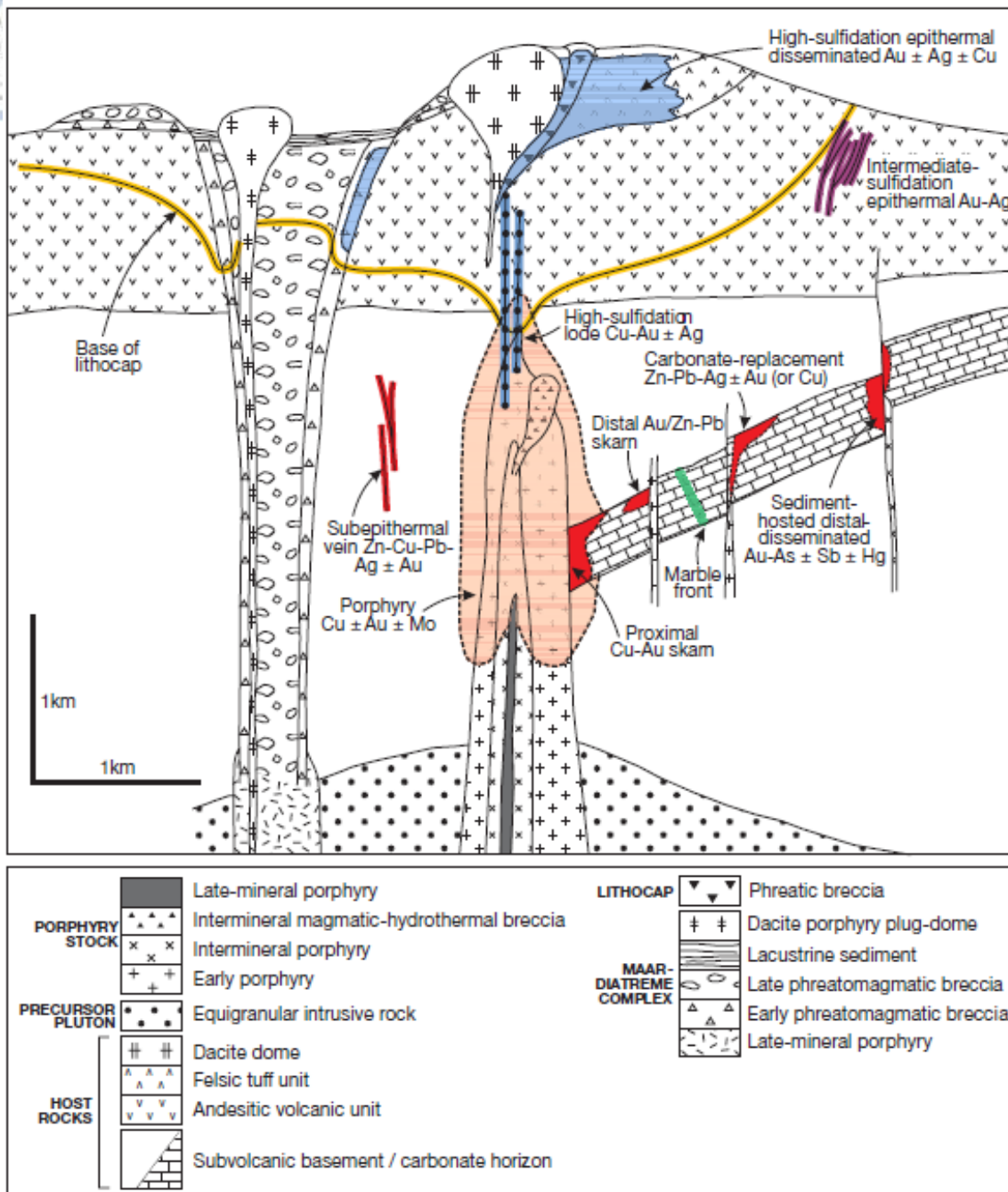
3.1. Γενικά

Τα πορφυριτικά και επιθερμικά συστήματα Cu, Au σχηματίζονται από υδροθερμικά ρευστά που αποθέτουν μεταλλοφορία κατά την πτώση της θερμοκρασίας, όταν ένα μάγμα με ασβεσταλκαλική σύσταση και πλούσιο σε νερό βρεθεί συνήθως σε μικρά βάθη στον στερεό φλοιό της Γης. Το γεωτεκτονικό περιβάλλον είναι συνήθως ηφαιστειακό τόξο ή οπισθοτόξια λεκάνη σε ζώνη υποβύθισης ωκεάνιου φλοιού κάτω από ηπειρωτικό. Αυτά τα μάγματα δημιουργούνται από την τήξη της καταδυόμενης λιθσφαιρικής πλάκας σε μίξη με την ασθενόσφαιρα του μανδύα (Richards 2009).

Τα μάγματα αυτά έχουν ήπια αλκαλική σύσταση, περιέχουν χαμηλή ποσότητα σε θείο και εμφανίζονται ως μικρές διεισδύσεις και όχι σε ογκώδεις μάζες ηφαιστειακών ή πλουτωνικών πετρωμάτων στα τόξα. Σύμφωνα με τον Richards (2009) ο σχηματισμός τους συμβαίνει κατά την ανάτηξη της λιθόσφαιρας του τόξου στο τελικό στάδιο της υποβύθισης είτε κατά την πάχυνση του φλοιού σε συνθήκες σύγκρουσης είτε κατά την έκταση σε συνθήκες μετά την σύγκρουση.

Ο μετασωματικός λιθσφαιρικός μανδύας καθώς και ο κατώτερος φλοιός από το αρχικό στάδιο του μαγματισμού περιέχουν μικρές ποσότητες χαλκόφιλων και σιδηρόφιλων στοιχείων. Επίσης μπορεί να περιέχουν ρευστά πλούσια σε Au αλλά φτωχά σε θείο μάγμα που δημιουργήθηκε από την ύστερη ανάτηξη. Τα πορφυριτικά και επιθερμικά κοιτάσματα Cu-Au μπορούν επίσης να σχηματιστούν σε γεωτεκτονικές θέσεις μετά την υποβύθιση (post-subduction) και την σύγκρουση (collision). Για αυτό τον λόγο είναι εκτεταμένα τα πιθανά γεωτεκτονικά περιβάλλοντα που μπορεί να εμφανίζονται αυτά τα κοιτάσματα (Richards 2009, Sillitoe 2010).

Τα συστήματα πορφυριτικού Cu-Au επίσης συσχετίζονται με την γένεση και άλλων τύπων μαγματικών-υδροθερμικών κοιτασμάτων, λόγω της διείσδυσης μαγμάτων στα γειτονικά πετρώματα και της δράσης των υδροθερμικών διαλυμάτων. Τέτοια κοιτάσματα είναι τα κοιτάσματα τύπου skarn, τα κοιτάσματα αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων (carbonate-replacement) και κοιτάσματα Au που φιλοξενούνται σε ιζηματογενή πετρώματα (sediment-hosted Au deposits) περιφερειακά καθώς και επιθερμικά κοιτάσματα υψηλής και ενδιάμεσης θείωσης σε υπερκείμενες θέσεις (Σχ. 3.1). Τα πορφυριτικά συστήματα ορίζουν συνήθως ζώνες έως μερικές εκατοντάδες χιλιόμετρα μακριά από την μαγματική πηγή, καθώς και λιγότερο συχνές απομονωμένες εμφανίσεις (Sillitoe 1972, Richards 2003).



Σχήμα 3.1. Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου ενός τηλεσκοπικού πορφυριτικού συστήματος (Sillitoe 2010).

Τα κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου συνδέονται με έναν υποκείμενο πλουτωνικό θάλαμο που βρίσκεται σε βάθος 5 έως 15 χιλιόμετρα. Αυτός ο θάλαμος τροφοδοτεί τα μάγματα και τα ρευστά που γενούν την μεταλλοφορία σε ζώνες και φλέβες, σε απόσταση μεγαλύτερη των 3 km. Συχνά εμφανίζονται πολλά μαγματικά πετρώματα πάνω από τις πλουτωνικές ζώνες, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται κατακόρυφη ανάπτυξη στα πορφυριτικά συστήματα που ονομάζεται «τηλεσκοπική ανάπτυξη» (Σχ.3.1). Τα ρευστά καθώς και η σύσταση των

πετρωμάτων ξενιστών μπορεί να επηρεάσουν το μέγεθος, την ποιότητα και τον τύπο της μεταλλοφορίας στα πορφυριτικά κοιτάσματα Cu (Sillitoe 2010). Τα μαγματικά πετρώματα αποτελούνται από πολλές γενιές ενδιάμεσων έως όξινων πορφυριτικών διεισδύσεων.

Παρατηρείται μία ζώνωση στην κατανομή των μετάλλων στα συστήματα πορφυριτικού τύπου. Τα μέταλλα Cu, Au, Mo εμφανίζονται μέσα στις μαγματικές διεισδύσεις, ενώ τα περιφερειακά τα ανθρακικά πετρώματα συνήθως φιλοξενούν μεταλλοφορίες τύπου skarn με Fe, Cu και Au. Σπανιότερα εμφανίζονται σε πιο απομακρυσμένα σημεία των ανθρακικών πετρωμάτων κοιτάσματα Pb, Zn ή Ag. Περιφερειακά η μεταλλοφορία είναι πιο σπάνια όταν το γειτονικό πέτρωμα δεν είναι ανθρακικό. Συνήθως σε αυτές τις περιπτώσεις εμφανίζεται υπό μορφή φλεβών και συγκεντρώσεων που περιέχουν βασικά μέταλλα ή/και χρυσό (Sillitoe 2010).

Τα επιθερμικά κοιτάσματα υψηλής θείωσης μπορεί να εμφανιστούν σε lithocaps πάνω από τα πορφυριτικά κοιτάσματα Cu, όπου εμφανίζονται σουλφίδια που τροφοδοτούνται από μια βαθύτερη πηγή πλούσια σε Au και Ag και εμφανίζονται μέχρι και στα ανώτερα 500 m (Lozada-Calderón and McPhail 1996). Τα lithocaps μπορεί να φθάσουν σε πάχος μέχρι 1 km εάν δεν υποστούν διάβρωση (Chouinard et al. 2005). Σπανιότερα είναι τα επιθερμικά κοιτάσματα χαμηλής θείωσης, τα οποία εμφανίζοντας σε συγκεντρώσεις ή φλέβες και αναπτύσσονται στα περιθώρια των lithocaps (Ossandón et al. 2001).

Τα μεταλλικά ορυκτά των πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu εμφανίζονται είτε εντός χαλαζιακών φλεβών είτε σε διασπορές μέσα στην μαγματική διείσδυση. Επίσης πλούσια μεταλλοφορία μπορεί να σχηματιστεί σε μαγματικά ή σε υδροθερμικά λατυποπαγή (breccias) λόγω της διαπερατότητάς τους, που σχηματίζονται κατά τη διείσδυση του πορφύρη. Αντίθετα, τα περισσότερα breccias είναι φτωγά σε μεταλλοφορία τόσο στα συστήματα πορφυριτικού Cu όσο και στα lithocaps, κυρίως επειδή πολλά από αυτά σχηματίστηκαν αργότερα κατά την εξέλιξη των συστημάτων (Sillitoe 2010).

3.2. Ταξινόμηση των κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu

Σύμφωνα με τον Richards 2010 τα κοιτάσματα πορφυριτικού Cu με βάση τη χημική σύσταση των πετρωμάτων με τα οποία συσχετίζονται ταξινομούνται σε:

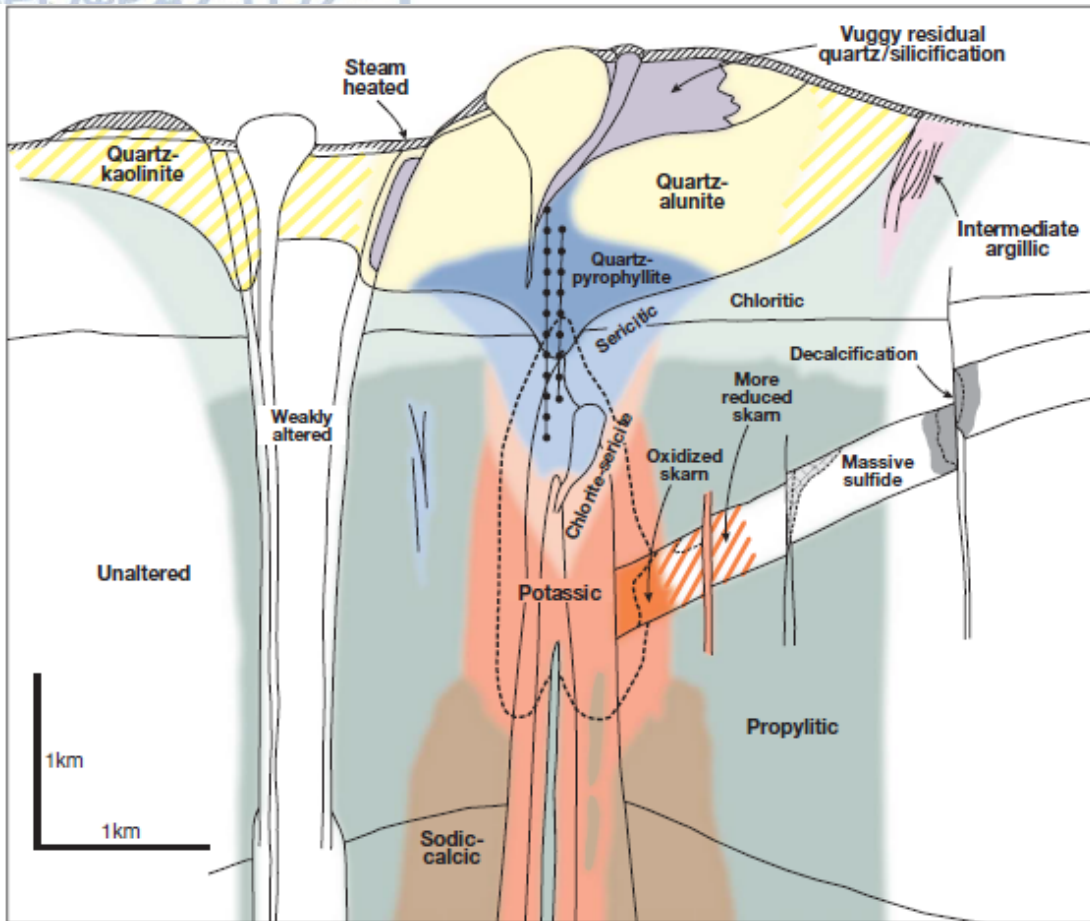
- A. Υποαλκαλικά κοιτάσματα: συνδέονται με ενδιάμεσα πορφυριτικά υπο-ηφαιστειακά πετρώματα. Τα κοιτάσματα αυτά μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε:

1. Πορφυριτικού Cu τα οποία συνδέονται με χαλαζιακούς μονζονίτες και γρανοδιορίτες (δηλαδή με πετρώματα με 55-70% SiO₂). Αυτός ο τύπος χαρακτηρίζεται από μεγάλες ποσότητες μεταλλεύματος (100-2000 εκατομμύρια τόνους) με 0,45-1,20% Cu και 0,01-0,03% Mo.
 2. Πορφυριτικού Cu νησιωτικού τόξου, τα οποία συνδέονται με χαλαζιακούς διορίτες και γρανοδιορίτες (55-65% SiO₂), με 30-600 εκατομμύρια τόνους μετάλλευμα και 0,35-0,7% Cu, αλλά <0,001% Mo. Γενικά, αυτού του τύπου το μέταλλευμα εμφανίζεται να έχει υψηλότερες αναλογίες Au/Cu και χαμηλότερες αναλογίες Mo/Cu σε σύγκριση με τον προηγούμενο τύπο.
- B. Αλκαλικά κοιτάσματα: σχετίζονται με αλκαλικά πετρώματα (μονζονίτης - σηνίτης - διορίτης, με 47-55% SiO₂). Αυτοί οι τύποι εμφανίζονται σε περιοχές με ηπειρωτικές διαρρήξεις ή με ρήγματα μετασχηματισμού και χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλές ποσότητες μεταλλεύματος (10-65 εκ. τόνοι) και περιεκτικότητα 0.45-1% Cu, <0.001% Mo και συνολικά χαμηλότερη συγκέντρωση S, που σχετίζεται με υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγνητίτη.

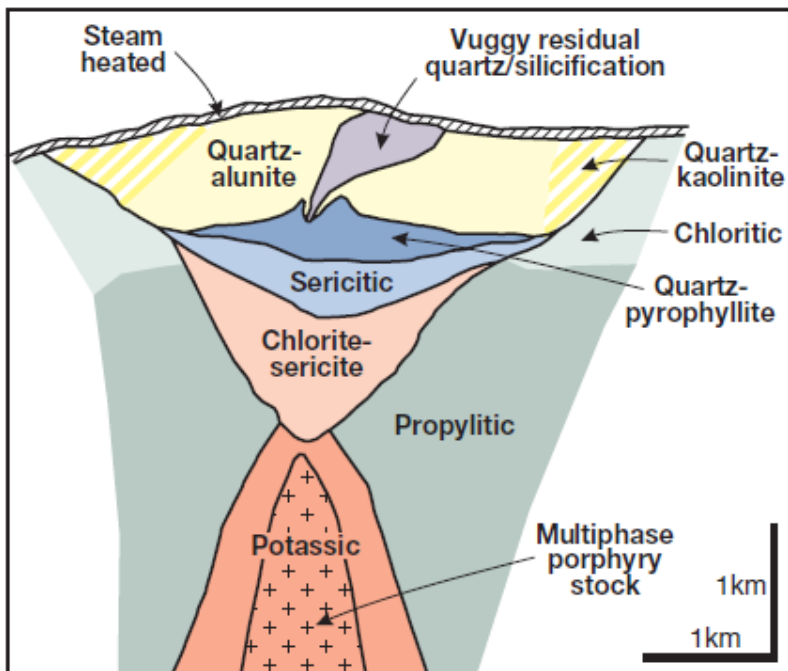
Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα κοιτάσματα που δημιουργούνται σε νησιωτικό τόξο και είναι αλκαλικού τύπου περιέχουν σημαντικές ποσότητες σε Au αλλά και σε και Ag.

3.3. Ζώνες εξαλλοίωσης των πορφυριτικών συστημάτων

Οι υδροθερμικές εξαλλοιώσεις στα κοιτάσματα πορφυριτικού Cu έχουν εκτεταμένη κατανομή και εμφανίζονται σε ζώνες που δημιουργούνται εντός και εκτός των μαγματικών πετρωμάτων και κατά μήκος των φλεβών. Με βάση την ορυκτολογική και γεωχημική τους σύσταση εμφανίζουν μία ομοιομορφία στην χωρική κατανομή τους κατά την ανάπτυξη των πορφυριτικών κοιτασμάτων και παρουσιάζουν μία ανάπτυξη από το κέντρο προς την περιφέρεια των συστημάτων. Οι υδροθερμικές εξαλλοιώσεις περιλαμβάνουν την νατριούχο-ασβεστιτική (sodic-calcic) εξαλλοίωση, την ποτασσική, την προπυλιτική, την χλωριτική-σερικιτική, την σερικιτική, την αργιλική και την προχωρημένη αργιλική (Meyer and Hemley 1967, Seedorff et al. 2005, 2008, Sillitoe 2010) (Σχ. 3.2, 3.3).



Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση των ζωνών εξαλλοίωσης στα πορφυριτικά συστήματα σύμφωνα με το μοντέλο ενός τηλεσκοπικού πορφυριτικού συστήματος (Sillitoe 2010).



Σχήμα 3.3. Γενικευμένο μοντέλο των εξαλλοιώσεων ενός πορφυριτικού συστήματος Cu, που δείχνει από επάνω την σύνδεση με το επιθερμικό σύστημα και το lithocap (Sillitoe 2010).

Η χλωριτική και η προπυλιτική ζώνες εξαλλοίωσης αναπτύσσονται μακριά από το κέντρο του συστήματος σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βάθος, αντίστοιχα (Σχ. 3.2). Οι Hedenquist et al. (1998) πρότειναν την ένωση των χλωριτικών και σερικιτικών υδροθερμικών ζωνών εξαλλοίωσης λόγω της ομοιότητας τους και πρότειναν ένα νέο όνομα: sericite-clay-chlorite (SCC) (Sillitoe and Gappe 1984).

Η sodic-calcic (νατριούχος-ασβεστιτική) ζώνη εξαλλοίωσης περιέχει κυρίως μαγνητίτη, ακτινόλιθο και νατριούχα πλαγιόκλαστα (αλβίτη-ολιγόκλαστο). Βρίσκεται σε μικρή έκταση σε βαθιά σημεία σε μερικά πορφυριτικά συστήματα Cu, είτε στο κεντρικό τμήμα κάποιων πορφυριτικών συστημάτων Cu (Chivas 1978, Perelló et al. 1995, Arancibia and Clark 1996) είτε στα περιφερειακά τμήματα των διεισδύσεων (Ford 1978, Cannell et al., 2005). Η ζώνη αυτή είναι τυπικά φτωχή σε σουλφίδια και μέταλλα (εκτός από Fe σε μορφή μαγνητίτη), αλλά μπορεί να περιέχει πλούσια αποθέματα χρυσού που σχετίζεται με την παρουσία υδροθερμικού βιοτίτη-ακτινόλιθου-μαγνητίτη (Sillitoe and Gappe 1984, Wilson et al. 2003, Perelló et al. 2004a).

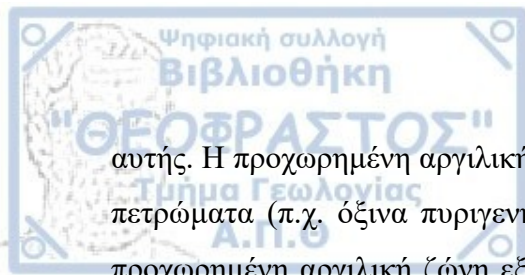
Η ποτασική ζώνη εξαλλοίωσης βρίσκεται κυρίως σε μεγάλα βάθη και αναπτύσσεται βαθμιαία μέχρι την προπυλιτική ζώνη εξαλλοίωσης. Το κυριότερο ορυκτό που χαρακτηρίζει αυτή την ζώνη είναι ο υδροθερμικός βιοτίτης και εντοπίζεται κυρίως σε φεμικά πετρώματα ενώ στα σαλικά εντοπίζεται κυρίως δευτερογενής καλιούχος άστριος. Επιπλέον είναι πιθανόν να περιέχει αλβίτη (Ossandón et al. 2001). Τα μεταλλικά ορυκτά που εντοπίζονται στην ποτασική ζώνη εξαλλοίωσης των πορφυριτικών κοιτασμάτων είναι ο χαλκοπυρίτης±βορνίτης (Einaudi et al 2003). Σταδιακά ο χαλκοπυρίτης±βορνίτης αρχίζουν και μεταβαίνουν στη παραγένεση χαλκοπυρίτης±σιδηροπυρίτης, όπου τα σουλφίδια αυξάνονται και βαθμιαία εντοπίζεται η πυριτική εξαλλοίωση της προπυλιτικής ζώνης (Kósaka and Wakita 1978, Perello et al. 2003). Επιπλέον μαζί με τον σιδηροπυρίτη μπορεί να εντοπίζεται και πυροφυλλίτης. Η ποτασική εξαλλοίωση γίνεται λιγότερο εμφανής στις νεότερες πορφυριτικές φάσεις, καθώς οι μεταγενέστερες διεισδύσεις εμφανίζουν προπυλιτική εξαλλοίωση. Έτσι συχνά παρατηρείται μια προπυλιτική εξαλλοίωση περιφερειακά της ποτασικής (Sillitoe 2010).

Η χλωριτική-σερικιτική ζώνη εξαλλοίωσης δίνει την εικόνα ελαφρά πράσινων πετρωμάτων και εμφανίζεται σε ρηχότερα σημεία των πορφυριτικών συστημάτων. Είναι ιδιαίτερα πλούσια σε χρυσό, όπου φαίνεται και η προϋπάρχουσα ποτασική εξαλλοίωση (Sillitoe 2010). Η εξαλλοίωση χαρακτηρίζεται από μερική έως πλήρη μετατροπή των φεμικών ορυκτών σε χλωρίτη, πλαγιόκλαστο, σερικίτη (λεπτομερή μοσχοβίτη) ± ιλλίτη.

Επιπλέον εντοπίζεται έντονη αλλοίωση σε μαγνητίτες, σε αιματίτη δηλαδή μαρτιτίωση, μαζί με σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Αν και ο Cu και ο Au που προϋπήρχαν στην ποτασσική εξαλλοίωση, ενδέχεται να υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες στη χλωριτική-σερικιτική εξαλλοίωση, σε κάποια κοιτάσματα. Για αυτό το λόγο θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει μεγάλο μέρος των πορφυριτικών κοιτασμάτων Cu. (Perelló et al. 2004b, Leach 1999, Padilla-Garza et al. 2004, Harris et al. 2005, Masterman et al. 2005, Bouzari and Clark 2006).

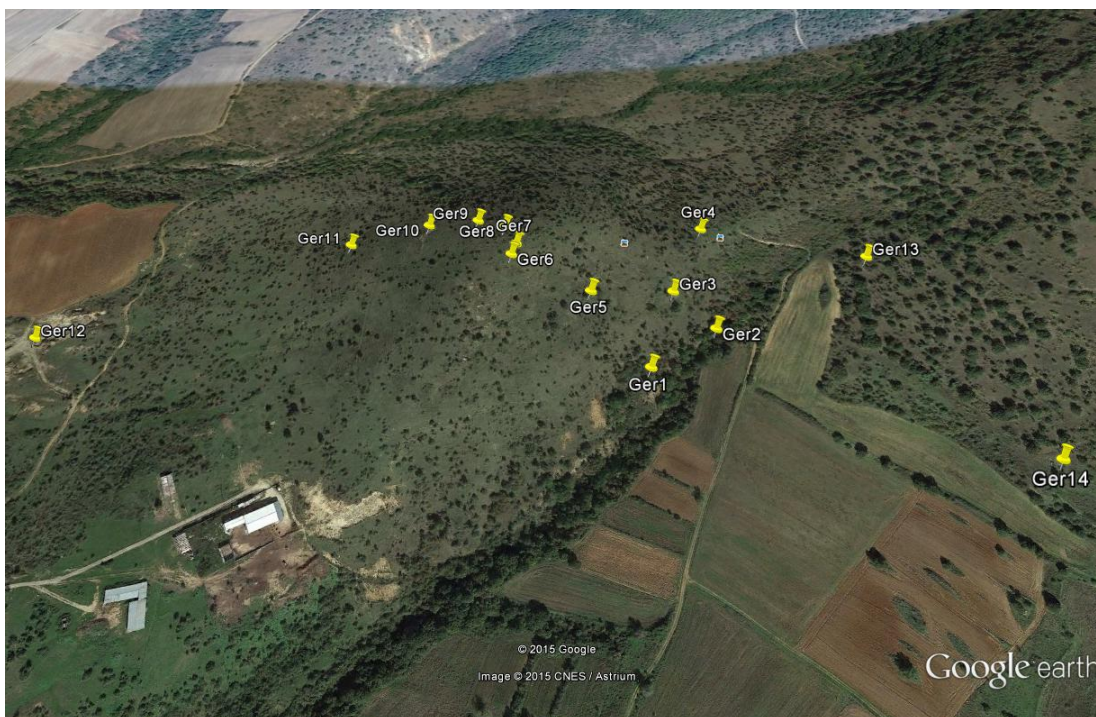
Η σερικιτική ζώνη εξαλλοίωσης εμφανίζεται συνήθως στο εξωτερικό μέρος της χλωριτικής-σερικιτικής ζώνης, ως ένα σύστημα φλεβιδίων με εξαλλοιώσεις, και συχνά υπερκαλύπτει την ποτασσική και την χλωριτική-σερικιτική ζώνη εξαλλοίωσης (Dilles and Einaudi 1992). Η υπερκάλυψη αυτή φαίνεται να υπάρχει σε μαγματικά-υδροθερμικά breccia όπου βρίσκονται συσσωματώματα μαγνητίτη ως υπολειμματικά ορυκτά μέσα στη σερικιτική και χλωριτική-σερικιτική ζώνη εξαλλοίωσης. Η σερικιτική ζώνη χωρίζεται σε δυο υποκατηγορίες, την πρώιμη εξαλλοίωση, η οποία παρουσιάζει γκρι-πράσινο χρώμα και είναι σπάνια, και την ύστερη, η οποία είναι πιο κοινή και χαρακτηρίζεται από λευκό χρώμα. Η πρώιμη εξαλλοίωση φιλοξενεί ορυκτά χαμηλής θείωσης όπως χαλκοπυρίτη-βορνίτη (Ossandón et al. 2001). Η ύστερη εξαλλοίωση παρουσιάζει ποικιλία στην κατανομή των ορυκτών που περιέχει. Μπορεί να εμφανίζεται ως δακτυλιοειδείς ζώνες εξαλλοίωσης που ξεκινούν από την προπυλιτική ζώνη, αλλά η συνηθέστερη δομή της αφορά την ελεγχόμενη αντικατάσταση των ανώτερων τμημάτων των χλωριτικής-σερικιτικής ή/και της ποτασσικής ζώνης (Jerome 1966, Lowell and Guilbert 1970, Rose 1970). Η σερικιτική ζώνη εξαλλοίωσης συνήθως έχει ως κύριο ορυκτό τον σιδηροπυρίτη, που δείχνει την απουσία πλέον του Cu (\pm Au) που προϋπάρχει στην χλωριτική-σερικιτική και ποτασσική ζώνη εξαλλοίωσης. Εντούτοις, η σερικιτική ζώνη μπορεί να αποτελέσει αξιόλογο κοιτάσμα πορφυριτικού Cu, μιας και αυτός μερικές φορές παραμένει στο σύστημα μαζί με το σιδηροπυρίτη (Einaudi et al. 2003). Τα κοιτάσματα υψηλής θείωσης έχουν συνήθως υψηλότερη περιεκτικότητα σε Cu από ότι η προηγούμενη ποτασσική εξαλλοίωση, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του μεταλλεύματος (Brimhall 1979). Ωστόσο ο χρυσός σε αυτό το στάδιο μπορεί να εξαντληθεί και να μην υπάρχει (Sillitoe 1999).

Η προχωρημένη αργιλική ζώνη εξαλλοίωσης είναι συνήθως τουλάχιστον μερικώς δομικά ελεγχόμενη. Επικαλύπτει τα ανώτερα τμήματα των πορφυριτικών συστημάτων Cu, όπου η σερικιτική εξαλλοίωση συνήθως μεταβαίνει προς τα πάνω αποθέτοντας χαλαζία και πυροφυλλίτη. Εμφανίζεται κυρίως στα βαθύτερα σημεία υψηλής θερμοκρασίας lithocaps (Gustafson and Hunt 1975, Watanabe and Hedenquist 2001). Η παραγένεση χαλαζία-καολινίτη δηλώνει χαμηλότερες θερμοκρασίες, και είναι η κύρια παραγένεση της ζώνης



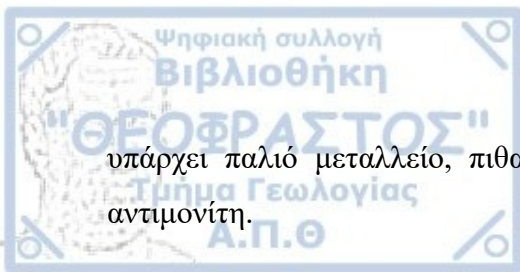
αυτής. Η προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση επηρεάζει περισσότερο τα πιο όξινης σύστασης πετρώματα (π.χ. όξινα πυριγενή πετρώματα), παρά τα βασικά. Σε διάφορες τοποθεσίες, η προχωρημένη αργιλική ζώνη εξαλλοίωσης στα κατώτερα τμήματα των lithocaps, εμφανίζει μια διαστρωματική υφή που εμφανίζεται σε «patches», δηλαδή πυροφυλλιτικές επιφάνειες που ενσωματώνονται και «μπαλώνουν» τον πυριτιωμένο lithocap (Padilla-Garza et al 2001, Gustafson et al. 2004). Οι υφές αυτές μπορεί να περιέχουν αλουμίτη ή καολινίτη (Sillitoe 2010).

Αρχικά μελετήθηκε η περιοχή Γερακαριού, Κιλκίς με τη χρήση γεωλογικών χαρτών και της σχετικής βιβλιογραφίας. Η υπαίθρια έρευνα και η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο και Νοέμβριο 2015. Η συλλογή των δειγμάτων έγινε με βάση τις εξαλλοιώσεις και τους τύπους των πετρωμάτων κατά μήκος μιας νοητής τομής, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Σημεία δειγματοληψίας στην περιοχή μελέτης στο Γερακαριό, Κιλκίς (Google Earth).

Αναλυτικότερα από τα σημεία Ger1, Ger2, Ger3, Ger4, Ger5, Ger6, Ger7, Ger8, Ger9, Ger10 και Ger11 λήφθηκαν δείγματα από το μεταμορφωμένο πέτρωμα (γνεύσιο) που ήταν λιγότερο ή περισσότερο εξαλλοιωμένος με φλεβίδια χαλαζία και οξειδωμένης μεταλλοφορίας. Στο σημείο Ger12 λήφθηκαν 3 δείγματα από τα μαγματικά πετρώματα. Το Ger12a αντιπροσωπεύει έναν ανοιχτόχρωμο μεγακρυσταλλικό πορφύρη, το Ger12b έναν μικροκρυσταλλικό πορφύρη ενώ το Ger12c αποτελεί δείγμα από την επαφή του πορφύρη με τον γειτονικό γνεύσιο της περιοχής. Τέλος στα σημεία Ger13 και Ger14 λήφθηκαν δείγματα από τον γειτονικό γνεύσιο με φλεβίδια χαλαζία στον λόφο ανατολικά. Στην θέση Ger14



υπάρχει παλιό μεταλλείο, πιθανώς της δεκαετίας του 1930, από όπου γινόταν εξόρυξη αντιμονίτη.

4.2. Εργαστηριακή έρευνα

Η εργαστηριακή έρευνα της παρούσας διπλωματικής μεταπτυχιακής εργασίας έγινε στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Από τα δείγματα, που είχαν συλλεχθεί, κατασκευάστηκαν 7 λεπτές στιλπνές, στα Εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογία. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν 3 στιλπνές τομές από την θέση με την παλαιότερη εξόρυξη αντιμονίτη από το αρχείο του Καθηγητή κ. Κ. Μιχαηλίδη. Προτιμήθηκε η κατασκευή λεπτών-στιλπνών τομών ώστε να είναι δυνατό να εξετάζονται ταυτόχρονα σε πετρογραφικό μικροσκόπιο διερχόμενου φωτός και σε μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός, ώστε να εξετάζονται ταυτόχρονα τα πετρογενετικά ορυκτά, τα ορυκτά εξαλλοίωσης και μεταλλικά ορυκτά.

Οι 2 λεπτές στιλπνές και η 1 στιλπνή τομή στάλθηκαν για μικροαναλύσεις στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM, scanning electron microscope) τύπου JEOL JSM 840-A στη Σχολή Θετικών Επιστημών του ΑΠΘ. Το μικροσκόπιο αυτό συνδέεται με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (EDS, energy dispersive spectroscopy) τύπου OXFORD INCA 300, με τάση επιτάχυνσης 20 kV και χρόνο ανάλυσης 80 sec.

Επιπλέον κατασκευάστηκαν 7 διπλά στιλβωμένες τομές από δείγματα με χαλαζία της περιοχής έρευνας, στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου. Η εργαστηριακή έρευνα περιλάμβανε τη μικροσκοπική και μικροθερμομετρική ανάλυση των δειγμάτων, που έγινε στο εργαστήριο μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

Τέλος σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες υλικό από τα δείγματα μελετήθηκαν με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray diffraction – XRD) στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

4.3 Λεπτές στιλπνές τομές

Οι λεπτές στιλπνές τομές κατασκευάστηκαν στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας. Τα στάδια παρασκευής λεπτών στιλπνών τομών είναι τα παρακάτω:

1. Κοπή και κόλληση

Τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν κόπηκαν για να κατασκευαστούν οι λεπτές στιλπνές τομές. Λόγω του έντονου βαθμού εξαλλοίωσης των πετρωμάτων προστέθηκε ποσότητα κολλητικής ουσίας για να αποφευχθεί η θραύση και διάλυση του δείγματος κατά την διαδικασία στίλβωσης. Στη συνέχεια ακολούθησαν οι διαδικασίες λείανσης και στίλβωσης και των δύο πλευρών των τομών.

2. Λείανση

Τα δείγματα λειάνθηκαν με τη χρήση σκόνης ανθρακοπυριτίου μεγάλης σκληρότητας και κανονικής κοκκομετρίας, η οποία έχει ως μονάδα μέτρησης το Mesh (αριθμός Κόκκων/mm²). Αρχικά, τα δείγματα λειάνθηκαν στον οριζόντιο τροχό λείανσης με διαδοχική χρήση νερού και λειαντικής σκόνης (No 180,220). Έπειτα η τελευταία φάση λείανσης έγινε χωρίς τροχό, όπου το δείγμα με τη χρήση σκονών (No 400, 600, 800, 1000) λειάνθηκε με το χέρι επάνω σε γυάλινες πλάκες.

3. Στίλβωση

Η διαδικασία κατασκευής των τομών έληξε με την στίλβωση. Η στίλβωση γίνεται με σκοπό η επιφάνεια των τομών να είναι απόλυτα λεία και να απουσιάζουν όλες οι ανωμαλίες. Για τις λεπτές στιλπνές τομές χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος στίλβωσης DS-STRUERS, η οποία στηρίζεται στη χρήση ειδικών υφασμάτων και μιας σειράς από αδαμαντόσκονες σε μορφή πάστας. Η μέθοδος στίλβωσης DP-STRUERS συνδυάζει τη χρήση αδαμαντόπαστας και υφασμάτων που κατασκευάζονται ειδικά και έχουν χαρακτηριστικά ονόματα με τη μορφή κώδικα, για κάθε εταιρεία, όπως DUR, MOL, NAP κλπ. Εφαρμόζεται αδαμαντόσκονη 5 m με χρήση υφάσματος DUR, αδαμαντόσκονη 3 m με ύφασμα MOL και αδαμαντόσκονη 1 m με ύφασμα NAP, αντίστοιχα.

Όλες οι παραπάνω εργασίες γίνονται στους ειδικούς τροχούς DP, όπου το DP-LUBRICANT, το οποίο είναι συνδυασμός αλκοόλης και λιπαντικού, χρησιμοποιείται ως λιπαντικό κατά τη διάρκεια της στίλβωσης. Για να γίνει σωστή στίλβωση, απαιτείται απόλυτη καθαριότητα, για αυτό μεταξύ των διαφόρων σταδίων παρεμβάλλεται πάντα καθαρισμός του δείγματος μέσα σε αλκοόλη και τοποθετείται σε ειδικό λουτρό υπερήχων.

4.4. Οπτική μικροσκοπία

Για την οπτική παρατήρηση των τομών χρησιμοποιήθηκε πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου-ανακλώμενου φωτός. Η μικροσκοπική εξέταση έγινε σε πολωτικό/μεταλλογραφικό μικροσκόπιο Leitz SM-LUX-POL. Στο στάδιο της μικροσκοπικής μελέτης, πραγματοποιήθηκε τόσο ιστολογικός όσο και ορυκτολογικός χαρακτηρισμός των



πετρωμάτων και της μεταλλοφορίας. Οι φωτογραφίες των μικροσκοπιών λήφθηκαν με την βοήθεια μικροσκοπίου Laborlux 12PolS της Leitz.

4.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Δύο αντιπροσωπευτικές λεπτές στιλπνές τομές και μία στιλπνή τομή από τα εξεταζόμενα δείγματα μελετήθηκαν με την μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου Jeol JSM - 840 του εργαστηρίου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας του Α.Π.Θ (Σχ. 4.2) με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα για την ορυκτολογική σύσταση των εξαλλοιώσεων του γνευσίου καθώς και την σύσταση του αντιμονίτη. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν 15 kV, ένταση ηλεκτρονικής δέσμης $<3\text{nA}$ και διαμέτρου 1 μm .

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

Το ηλεκτρονικό τηλεβόλο αποτελεί την πηγή φωτός για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Είναι δηλαδή ο χώρος που παράγονται, επιταχύνονται και εστιάζονται τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρονικής δέσμης. Η ηλεκτρονική δέσμη παράγεται από ένα νήμα βολφραμίου με σχήμα "V" το οποίο αποτελεί την κάθοδο (αρνητικό δυναμικό). Στο νήμα εφαρμόζεται ρεύμα με αποτέλεσμα αυτό να πυρακτώνεται και να εκπέμπει τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η άνοδος (θετικό δυναμικό) έλκει τα ηλεκτρόνια ώστε αυτά να επιταχύνονται. Καθώς η δέσμη διέρχεται από τη στήλη του μικροσκοπίου περνάει από το σύστημα των συμπτκνωτών φακών. Αυτοί οι φακοί μειώνουν την διάμετρο της δέσμης και ελέγχουν την φωτεινότητα της ηλεκτρονικής δέσμης που πέφτει πάνω στο δείγμα.

Ο βασικός φακός του μικροσκοπίου που σχηματίζει το είδωλο του δείγματος και συνδυάζεται με το διάφραγμα είναι ο αντικειμενικός φακός. Η διάμετρος του διαφράγματος καθορίζει το ποσοστό των ηλεκτρονίων που θα εισέλθουν από αυτό και θα συνεισφέρουν στο σχηματισμό της εικόνας του δείγματος. Τα πηνία σάρωσης δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο που αναγκάζει τη δέσμη να κινείται μπρος πίσω σαρώνοντας έτσι την επιφάνεια του δείγματος.

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

Οι ακτίνες-X που εκπέμπονται από το δείγμα δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος. Επομένως, μπορεί να γίνει στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος που ονομάζεται μικροανάλυση. Σε περίπτωση χρήσης διαγράμματος έντασης-ενέργειας γίνεται ανάλυση ενεργειακής διασποράς σε αντίστοιχο φασματόμετρο (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). Η διαδικασία χρήσης μικροαναλυτή περιλαμβάνει τα εξής βήματα: α) την προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση, β) την προετοιμασία οργάνου, και γ) την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 4.2. Φωτογραφία του σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας στην Σχολή Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ. στο οποίο έγινε η μελέτη των δειγμάτων στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας.

4.6. Περιθλασιμετρία ακτίνων X

Η μέθοδος της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) είναι μια ευρέως διαδεδομένη, γρήγορη και απλή τεχνική για τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης ενός πετρώματος, αλλά και της κρυσταλλικότητάς των ορυκτών του. Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αυτή προκειμένου να προσδιοριστεί ποιοτικά και ποσοτικά η ορυκτολογική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων και να υπολογιστεί το ποσοστό των μη κρυσταλλικών φάσεων.

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιήθηκε αντιπροσωπευτικό υλικό από τα εξεταζόμενα δείγματα, το οποίο κονιοποιήθηκε με το χέρι σε αχάτινο γουδί, σε μέγεθος κόκκων ~ 20 μm . Ακολούθησε η τοποθέτηση των κονιοποιημένων δειγμάτων σε ειδικές αντικειμενοφόρες πλάκες και η δημιουργία παρασκευάσματος κόνεως, τυχαίου προσανατολισμού.

Για την ακτινογραφική εξέταση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu με φίλτρο Ni για την παραγωγή ακτινοβολίας CuK α σε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS PW1710/00 (The Netherlands), με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου 1,2°/min και περιοχή σάρωσης 3-63° 2 θ . Το περιθλασιόμετρο ακτίνων-X βρίσκεται στον τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Σχ. 4.3).



Σχήμα 4.3 Φωτογραφία περιθλασίμετρου τύπου PHILIPS PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας.

Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, οι οποίες δεν επηρεάζονται από άλλη ανάκλαση, λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και τον συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία $CuK\alpha$ των ορυκτών που προσδιορίστηκαν.

Κατά την ερμηνεία των περιθλασιογραμμάτων έγινε σαφές ότι σχηματίζεται μη κρυσταλλική φάση. Για την ημιποσοτική εκτίμηση του ποσοστού της πραγματοποιήθηκε εμβαδομέτρηση των περιθλασιογραμμάτων, καθώς και εμβαδομέτρηση όλων των ορυκτολογικών τους φάσεων. Στη συνέχεια με αφαίρεση του αριθμών της εμβαδομέτρησης των ορυκτολογικών φάσεων από το συνολικό εμβαδόν, προέκυψε το ποσοστό της μη κρυσταλλικής φάσης. Σύμφωνα με τους Καντηράνης κ.ά. (2004) η ακρίβεια της συγκεκριμένης μεθόδου είναι $\pm 2\%$ κ.β.

4.7. Ρευστά εγκλείσματα

Με βάση τις αρχές της μικροθερμομετρίας, οι συνθήκες P-T τη στιγμή δημιουργίας των ρευστών εγκλεισμάτων μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά με την εξέταση της αντίστροφης πορείας δημιουργίας του. Συνεπώς για την ερμηνεία των μετρήσεων χρησιμοποιούνται πειραματικά δεδομένα των ρευστών που αφορούν στις συνθήκες P-V-T-X. Η μικροθερμομετρία αποτελεί την πιο ευρεία τεχνική για την ανάλυση των ρευστών εγκλεισμάτων, επειδή βασίζεται στην σχολαστική παρατήρηση της μεταβολής των φάσεων κατά τη διάρκεια της θέρμανσης (heating) και ψύξης (freezing) των ρευστών εγκλεισμάτων στο εργαστήριο

1. Θέρμανση

Κατά τη θέρμανση γίνεται ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας ομογενοποίησης (T_h), δηλαδή μετράται η θερμοκρασία στην οποία το έγκλεισμα απαρτίζεται μόνο από μία φάση είτε αυτή είναι η υγρή (L) ή η αέρια (V). Με τη θερμομετρική ανάλυση μετράται η θερμοκρασία ομογενοποίησης (T_h) και θεωρείται ως η χαμηλότερη τιμή θερμοκρασίας που επικρατούσε κατά την κρυστάλλωση του ορυκτού στο οποίο μέσα φιλοξενείται το έγκλεισμα. Προκειμένου να υπολογιστεί η θερμοκρασία παγίδευσης (T_t) του ρευστού εγκλείσματος πρέπει να ληφθεί υπ' όψην και η διόρθωση πίεσης (pressure correction), η οποία προστίθεται στη θερμοκρασία ομογενοποίησης (T_h). Το μέγεθος της διόρθωσης πίεσης εξαρτάται από την πυκνότητα και τη σύστασή του διαλύματος (Roedder 1977).

Όσα εγκλείσματα που περιέχουν μόνο H_2O ομογενοποιούνται σε θερμοκρασία περίπου $374^\circ C$, δηλαδή κατά το κρίσιμο σημείο του καθαρού νερού. Αυτό δείχνει πως τα εγκλείσματα ομογενοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες περιέχουν συγκεντρώσεις αλάτων στο διάλυμα, όπως $NaCl$ στο σύστημα $H_2O-NaCl$. Στα εγκλείσματα στο σύστημα H_2O-CO_2 η θερμοκρασία ομογενοποίησης (T_h) αντιστοιχεί στη θερμοκρασία κατά την οποία το υγρό CO_2 και η υγρή υδάτινη φάση αναμιγνύονται (Roedder 1984). Τέλος, όταν στα εγκλείσματα φιλοξενούνται θυγατρικά ορυκτά, γίνονται μετρήσεις και της θερμοκρασίας που διαλύεται η στερεά φάση (T_s). Έτσι η θερμοκρασία αυτή μπορεί να φανερώσει στοιχεία για τη χημική σύσταση του ρευστού (Roedder 1981).

2. Ψύξη

Με τη διαδικασία της ψύξης ενός εγκλείσματος δύναται η παρατήρηση των μεταβολών των φάσεων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου (room temperature). Οι μελέτες της ψύξης ενός εγκλείσματος είναι οι καλύτερες και οι πιο συνηθισμένες για τη κατανόηση της σύστασης των ρευστών και τη μέτρηση της αλατότητας τους, λόγω του ότι η πτώση του σημείου ψύξης του νερού είναι ανάλογη με της περιεκτικότητας του άλατος στο διάλυμα. Αυτό συμβαίνει με τη μέτρηση της θερμοκρασίας τήξης (T_m) του πάγου με την αναθέρμανση του παγωμένου εγκλείσματος. Η αλατότητα ενός ρευστού εγκλείσματος δίνεται υπό τη μορφή % κβ ισοδύναμου $NaCl$, επειδή τα διαλύματα που περιέχουν κυρίως $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl είναι εξαιρετικά σπάνια (Shepherd et al. 1985).

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έγινε στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, σε θερμαινόμενη τράπεζα Linkam THM 600 προσαρμοσμένη σε μικροσκόπιο Leitz SM-LUX-POL και σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας TMS 90. Στο μικροσκόπιο προσαρμόστηκε φακός μακρινής απόστασης (long distance lense) τύπου Leitz L50. Η εγκατάσταση της παραπάνω μονάδας έγινε για τη θερμομετρική μελέτη στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Το σύστημα Linkam THM 600 έχει δυνατότητα ψύξης και θέρμανσης του δείγματος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από -180° έως $+600^\circ C$ (Shepherd 1981). Σύμφωνα με τους κατασκευαστές, για θερμοκρασίες από -180° έως $+200^\circ C$ η μέγιστη απόκλιση είναι $0,1^\circ C$, ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $200^\circ C$ η απόκλιση είναι $1^\circ C$.

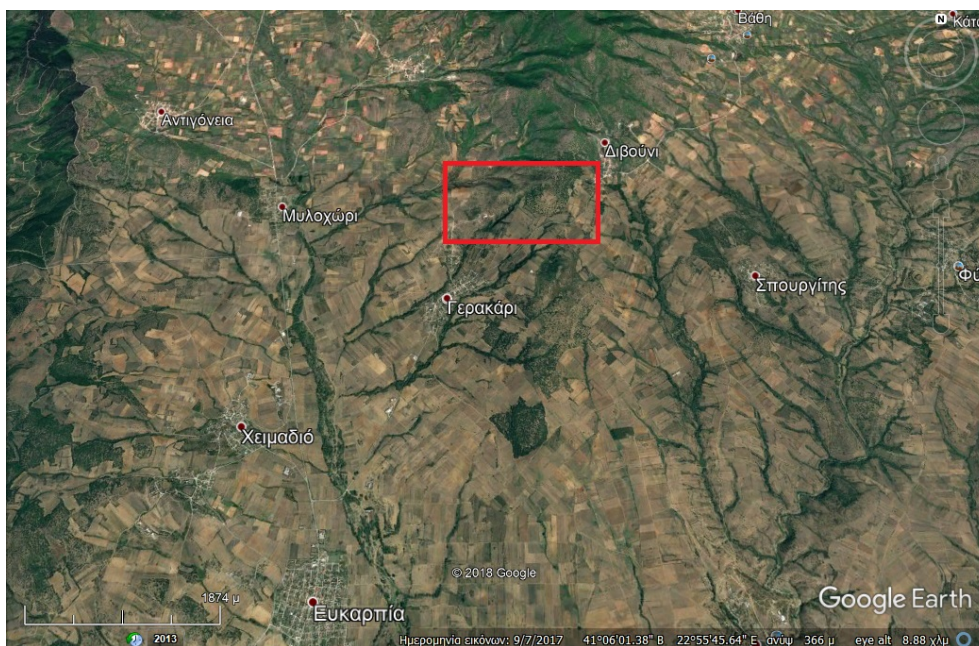
Εντούτοις, για ασφάλεια στις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν, αλλά και για την παροχή της μέγιστης δυνατής ακρίβειας, έγινε στάθμιση της θερμαινόμενης τράπεζας κατά τακτά χρονικά διαστήματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες, που έχουν γνωστή θερμοκρασία τήξης. Οι ενώσεις αυτές καθώς και η αντίστοιχη

θερμοκρασία τήξης, είναι οι παρακάτω: Τολουόλη (Toluene) -95°C , Απιονισμένο Νερό $0,0^{\circ}\text{C}$, Ναφθαλίνη (Naphthalin) $+80,25^{\circ}\text{C}$, MERCK 135 $+135^{\circ}\text{C}$, Ζαχαρίνη (Sacharin) $+228^{\circ}\text{C}$, MERCK 247 $+247^{\circ}\text{C}$ και Διχρωμικό Κάλιο (Potassium Dichromate) $+398^{\circ}\text{C}$. Η διαδικασία στάθμισης της συσκευής Linkam THM 600 περιγράφεται από τους MacDonald and Spooner (1981), η οποία ακολουθήθηκε και στη δική μας περίπτωση.

Για την κρυοσκοπική μελέτη του δείγματος η ψύξη επιτυγχάνεται με την κυκλοφορία αέριου N_2 , το οποίο προηγουμένως έχει ψυχθεί. Η ψύξη του αέριου N_2 γίνεται με τη διέλευσή του μέσα από μία χάλκινη σπείρα που είναι βυθισμένη σε μία ειδικά κατασκευασμένη φιάλη Dewars (Dewars flask) που περιέχει υγρό N_2 .

Συνολικά κατασκευάστηκαν 7 διπλά στιλβωμένες τομές στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου, πάχους 200 έως 500 μm , από τα δείγματα Ger1, Ger7, Ger10, Ger12c, Ger13 και 2 δείγματα από Ger14. Τα ρευστά εγκλείσματα που κρίθηκαν κατάλληλα για μικροθερμομετρική ανάλυση, μελετήθηκαν αρχικά με μικρές μεγεθύνσεις, ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή τους στο χώρο και η χρονική σχέση μεταξύ τους. Στη συνέχεια με μεγάλες μεγεθύνσεις προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα, όπως σχήμα, μέγεθος καθώς και οι φάσεις που περιέχουν.

Η περιοχή ενδιαφέροντος βρίσκεται 10 km ΒΑ της πόλης του Κιλκίς στην περιοχή του χωριού Γερακαριό. Ο χώρος οριοθετείται από τα γύρω χωριά Γερακαριό, Διβούνι, Παλατιανό και Μυλοχώρι (Σχ. 2.4 και 5.1). Η περιοχή έχει σχετικά ήπιο τοπογραφικό ανάγλυφο με ψηλότερο σημείο το Γεράκι στα 490 m. και χαμηλότερο την Μούρη 389 m. Συνολικά παρατηρείται έντονη διάβρωση των πετρωμάτων λόγω του πυκνού υδρογραφικού δικτύου. Η μεταλλοφορία που μελετάται στην παρούσα διατριβή αναπτύσσεται στον λόφο βόρεια από το Γερακαριό και γύρω από αυτόν (Σχ. 2.4, 5.2α) όπου εντοπίζονται έντονες υδροθερμικές εξαλλοιώσεις, οξειδωμένη και πρωτογενής θειούχα μεταλλοφορία και μεταλλευτικές στοές και πηγάδια πιθανώς αρχαία (5.2β).



Σχ. 5.1. Δορυφορική εικόνα της περιοχής έρευνας (Google maps).

Γεωλογικά η περιοχή ανήκει στην Σερβομακεδονική Μάζα και ειδικότερα στην ενότητα Βερτίσκου. Σύμφωνα με τους Kockel et al. (1975) πετρογραφικά στην περιοχή κυριαρχούν εμφανίσεις από διμαρμαρυγιακούς γενέσιους με παρεμβολές μαρμαρυγιακών οφθαλμογενέσιων και αμφιβολιτών. Στα νοτιότερα τμήματα της περιοχής βρίσκονται επίσης σχιστοποιημένοι περιδοτίτες. Ειδικότερα τα πετρώματα που εμφανίζονται στην περιοχή Γερακαριού (Σχ. 2.4) είναι:

1. Διμαρμαρυγιακοί γενέσιοι με χαρακτηριστική σχιστοποιημένη υφή.

2. Υπερβασικά πετρώματα, κυρίως περιδοτίτες που αλλοιώνονται σε αντιγορικό σερπεντινίτη και παρουσιάζουν έντονη σχιστοποίηση.
3. Πηγματιτικές φλέβες ποικίλου προσανατολισμού.
4. Υποηφαιστειακά μαγματικά πετρώματα ενδιάμεσης σύστασης με έντονη εξαλλοίωση.

Στα δυτικά του δρόμου Γερακαριού-Βάθης εντοπίζονται ηφαιστειακά πετρώματα. Ειδικότερα βρίσκεται ένας τραχειτικός δόμος, έκτασης περίπου 120.000 m² καθώς και άλλες αποφύσεις τραχείτη που εμφανίζονται σε απόσταση 300-500 m από τον κύριο τραχειτικό δόμο μέσα σε περιβάλλον οξειδωμένων και πυριτωμένων γνευσίων (Σχ. 2.4). Σημαντικό είναι ότι ο τραχειτικός δόμος παραμένει υγιής χωρίς εξαλλοιώσεις ενώ οι φλεβοειδείς τραχειτικές αποφύσεις είναι έντονα εξαλλοιωμένες.

Σύμφωνα με τους Kockel et al. (1975) βόρεια από το χωριό Μυλοχώρι βρίσκεται ένας πορφυριτικός δόμος, που χαρακτηρίζεται ως εξαλλοιωμένος χαλαζιακός πορφύρης, με επιφανειακή έκταση ~50.000 m². Νοτιότερα από τον χαλαζιακό πορφύρη εντοπίζεται ένας αμφιβολιτικός πορφύρης μέσα σε περιβάλλοντα πετρώματα οξειδωμένων πυριτωμένων σχιστολίθων και αμφιβολιτών. Επιπλέον κατά θέσεις εμφανίζονται διεισδύσεις αμφιβολιτικού πορφυρίτη (Διακάκης 1980).

Τα μαγματικά πετρώματα με τα οποία συνδέεται η μεταλλοφορία στο Γερακαριό σύμφωνα με τον Frei (1992) είναι ένα συνηθισμένος πορφύρης, που έχει υποστεί ποτασσική εξαλλοίωση, και ένας γρανοδιοριτικός πορφύρης που έχει υποστεί ποτασσική, σερικιτική και προπυλιτική εξαλλοίωση. Ο συνηθισμένος πορφύρης είναι λεπτοκρυσταλλικός και αποτελείται από φαινοκρυστάλλους πλαγιοκλάστου, Κ-αστρίου, χαλαζία και βιοτίτη μέσα σε μία λεπτόκοκκη θεμελιώδη μάζα από χαλαζία και καλιούχο άστριο. Σε ίχνη εντοπίζονται ο απατίτης, το ζirkόνιο, ο τιτανίτης και το ρουτήλιο. Πολύ συχνά απαντάται υδροθερμικός βιοτίτης, Κ-άστριος, χλωρίτης, μαγνητίτης, και σπάνια ασβεστίτης και αλλανίτης. Το ίδιο πέτρωμα ο Tomprouoglou (1981) το ταξινομήσε ως γρανιτικό πορφύρη.

Ο γρανοδιοριτικός πορφύρης σύμφωνα με τον Frei (1992) αποτελείται από φαινοκρυστάλλους αμφιβόλου, βιοτίτη, πλαγιοκλάστου, χαλαζία με λίγο Κ-άστριο μέσα σε μία λεπτόκοκκη θεμελιώδη μάζα από χαλαζία και καλιούχο άστριο. Σε μικρή ποσότητα εντοπίζονται το ζirkόνιο, ο απατίτης και ο τιτανίτης. Σαν δευτερογενή υδροθερμικά ορυκτά υπάρχει λίγος βιοτίτης, καθώς και χλωρίτης, ασβεστίτης και επίδοτο.

Γεωχρονολογήσεις στα πετρώματα αυτά με την μέθοδο U-Pb σε ζirkόνια από τον Frei (1992) έδωσαν ηλικία 34±0.5 Ma για τον γρανοδιοριτικό πορφύρη και 22±0.8 Ma για τον συνηθισμένο πορφύρη. Αυτές οι ηλικίες συμφωνούν με τις παρατηρήσεις υπαίθρου που δείχνουν ότι ο συνηθισμένος πορφύρης διεισδύει μέσα στον γρανοδιοριτικό πορφύρη. Ίδιες

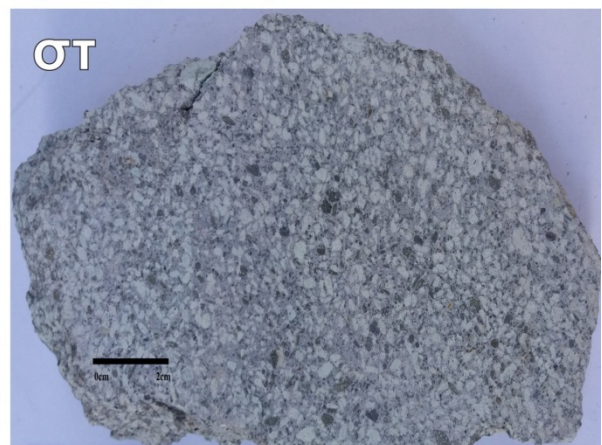
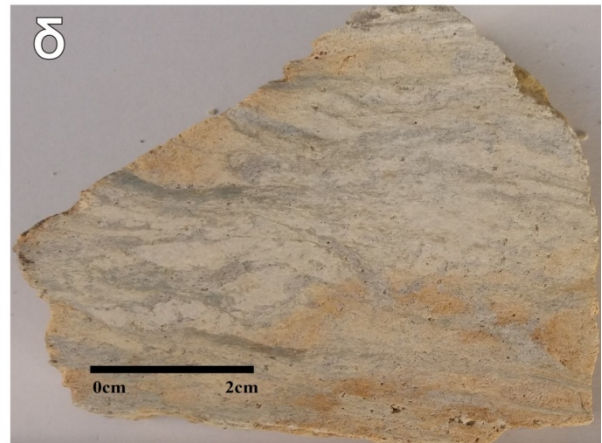
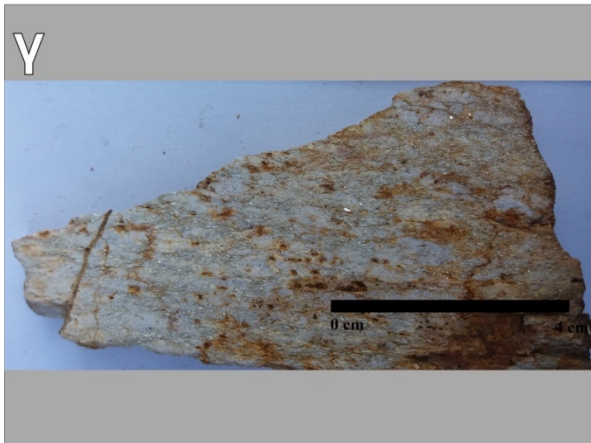
ηλικίες με τον συνηθισμένο πορφύρη δίνει ο Tomprouloglou (1981) στην διεξόδυση που ταξινομήσε ως γρανιτικό πορφύρη (22.7 ± 1.1 Ma, με K-Ar σε ολικό πέτρωμα).

Τα πετρώματα τόσο τα μεταμορφωμένα όσο και τα μαγματικά που αναπτύσσονται στο πορφυριτικό σύστημα, στον λόφο βόρεια του Γερακαριού, είναι έντονα εξαλλοιωμένα. Ο διμαρμαρυγιακός γενεύσιος της περιοχής έχει υποστεί έντονη πυριτίωση και σερικιτίωση και όλα τα πρωτογενή ορυκτά έχουν αντικατασταθεί από χαλαζία, σερικήτη και μοσχοβίτη (Σχ. 5.2γ,δ) με αποτέλεσμα η πρωτογενής ορυκτολογική σύστασή του να έχει σχεδόν ολοκληρωτικά μεταβληθεί (pervasive alteration). Μόνο η σχιστότητα υποδεικνύει την παρουσία του γενευσίου. Ο χαλαζίας είναι μεσοκοκκώδης έως αδρόκοκκος και δημιουργεί πολυκρυσταλλικά συσσωματώματα με προσανατολισμό παράλληλα προς την σχιστότητα (Σχ. 5.2δ). Ο σερικήτης αποτελεί προϊόν εξαλλοίωσης των αστρίων και του μοσχοβίτη ενώ σημαντική είναι και η παρουσία του μοσχοβίτη (Σχ. 5.2γ). Συχνά εντοπίζονται φλέβες χαλαζία, τύπου A, B, D, καθώς και φλεβίδια που η παρουσία τους σχετίζεται με την κυκλοφορία των υδροθερμικών διαλυμάτων και την απόθεση της μεταλλοφορίας (Σχ. 5.2ε, 5.3α). Τα φλεβίδια περιέχουν συχνά οξειδωμένη μεταλλοφορία γκαϊτίτη και δημιουργούν δίκτυο (stockwork).

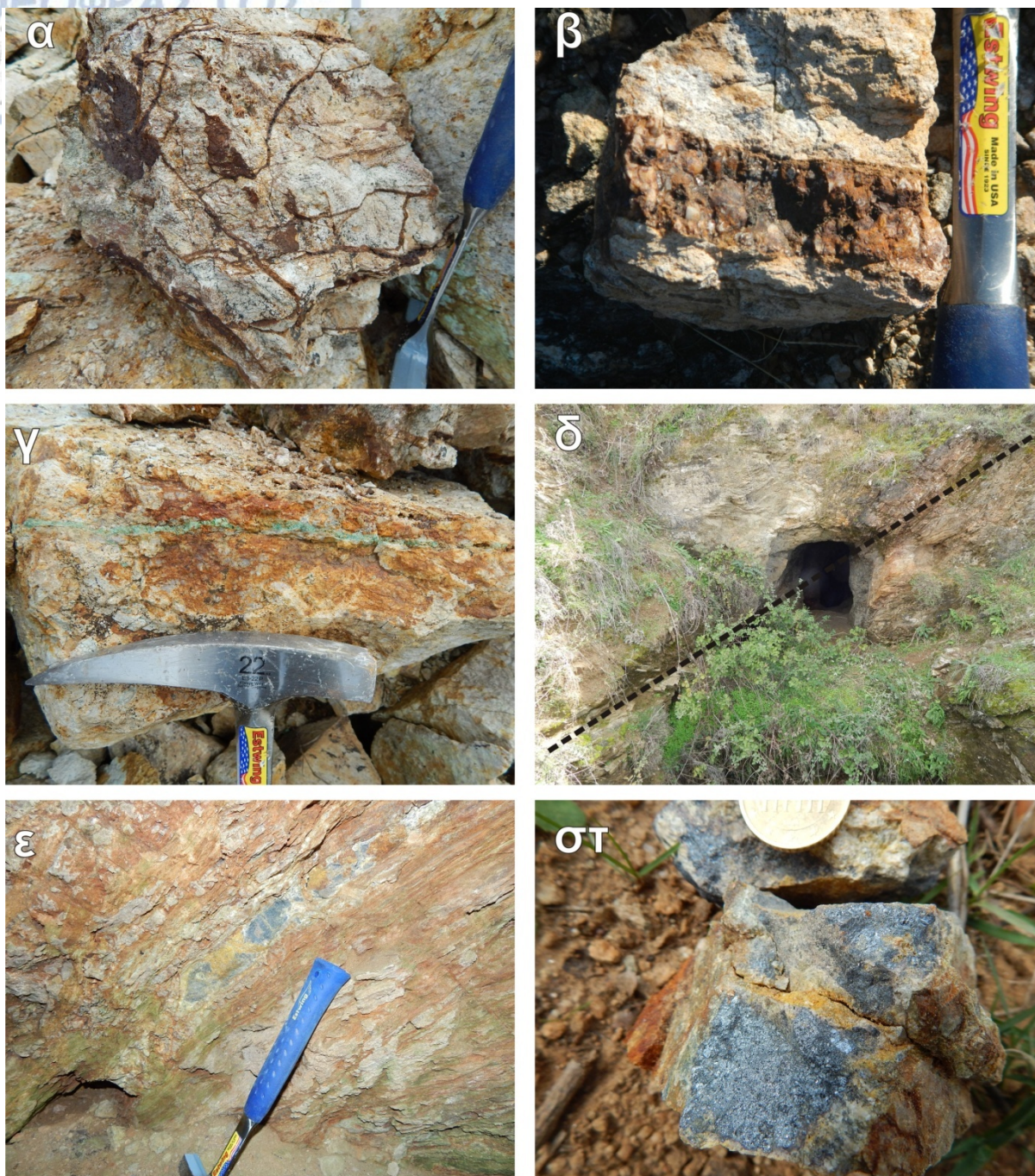
Τα πυριγενή πετρώματα αποτελούνται από έναν αδρόκρυσταλλικό συνηθισμένο πορφύρη και από έναν λεπτοκοκκώδη γρανοδιοριτικό πορφύρη και έχουν και αυτοί υποστεί ποτασσική και σερικιτική εξαλλοίωση (Σχ 5.2στ).

Η μεταλλοφορία αποτελείται από δύο τύπους: πορφυριτικού Cu και επιθερμικού Sb. Η μεταλλοφορία πορφυριτικού τύπου περιλαμβάνει διάσπαρτη και φλεβική μορφή (Σχ. 5.3α-γ). Η διάσπαρτη μεταλλοφορία αποτελείται από σιδηροπυρίτη που οξειδώνεται σε γκαϊτίτη (Σχ. 5.3α,β) και σε μικρότερο από χαλκοπυρίτη που μετατρέπεται σε μαλαχίτη, αζουρίτη, χαλκοσίνη και κοβελλίνη. Η φλεβική μεταλλοφορία περιλαμβάνει μικροφλεβίδια χαλαζία με σιδηροπυρίτη που οξειδώνεται σε γκαϊτίτη καθώς και ανθρακικά ορυκτά του Cu (Σχ. 5.3α-γ). Ο σιδηροπυρίτης και τα οξείδια του Cu εμφανίζονται στις έντονα οξειδωμένες ρηξιγενείς ζώνες των διμαρμαρυγιακών γενευσίων και αμφιβολιτών όπως και στις υποηφαιστειακές διεξόδους. Τα αποθέματα έχουν υπολογιστεί σε 9,63 Mt με 0,351 % Cu, ενώ ο χρυσός ανέρχεται έως 1,4 g/t (Ψυχογυτόπουλος 1990).

Η μεταλλοφορία Sb συνδέεται με επιθερμικού τύπου χαλαζιακές φλέβες (Σχ. 5.3δ,ε) που αναπτύσσονται σε ρηξιγενείς ζώνες στα ανατολικά του πορφυριτικού συστήματος μέσα στον διμαρμαρυγιακό γενεύσιο, στα όρια με τον σερπεντινωμένο περιδοτίτη. Στην θέση αυτή, 1 km ανατολικά του χωριού Γερακαριό εντοπίζεται στοά μήκους 7 m η οποία διανοίχθηκε κατά την δεκαετία του 1930 κατά μήκος χαλαζιακής φλέβας (Σχ. 1.1).



Σχ. 5.2. Εικόνες από τα πετρώματα και τις εξαλλοιώσεις στην περιοχή Γερακαριού. α) Το πορφυριτικό σύστημα αναπτύσσεται στον λόφο βόρεια από το Γερακαριό και γύρω από αυτόν, β) Υπόγεια μεταλλευτική στοά πιθανότατα από την αρχαιότητα, γ) Έντονα πυριτωμένος και σερικιτωμένος διμαρμαρυγικός γνεύσιος όπου όλα τα πρωτογενή ορυκτά έχουν αντικατασταθεί από χαλαζία, σερικήτη και μοσχοβίτη, δ) Πυριτωμένος και σερικιτωμένος διμαρμαρυγικός γνεύσιος με τον χαλαζία και τον σερικήτη να διατηρούν την σχιστότητα του αρχικού πετρώματος, ε) Διμαρμαρυγικός γνεύσιος έντονα πυριτωμένος και σερικιτωμένος με φλέβα χαλαζία, στ) Συνηθισμένος πορφύρης σχετικά εξαλλοιωμένος.



Σχ. 5.3. Εικόνες από τις μεταλλοφορίες πορφυριτικού Cu και επιθερμικού Sb στην περιοχή Γερακαριού. α) Φλεβίδια γκαϊτίτη από την οξείδωση σιδηροπυρίτη στον γενεύσιο της μεταλλοφορίας πορφυριτικού τύπου, β) Φλέβα χαλαζία με γκαϊτίτη από την οξείδωση σιδηροπυρίτη που διασχίζει τον γενεύσιο στην μεταλλοφορία πορφυριτικού τύπου, γ) Φλεβίδιο μαλαχίτη από την οξείδωση χαλκοπυρίτη στον γενεύσιο της μεταλλοφορίας πορφυριτικού τύπου, δ) Η μεταλλοφορία Sb συνδέεται με ρήγμα (διακεκομμένη γραμμή) στον γενεύσιο, κατά μήκος του οποίου διανοίχθηκε ερευνητική στοά και πηγάδι κατά την δεκαετία του 1930, ε) Συμπαγής αντιμονίτης σε επιθερμικού τύπου χαλαζιακή φλέβα που διεισδύει παράλληλα προς την σχιστότητα του γενευσίου, στ) Αντιμονίτης μέσα σε χαλαζία.

Η χαλαζιακή φλέβα έχει διεύθυνση Β 20° Δ με κλίση 40° ΒΑ. Το πάχος της κυμαίνεται και φθάνει έως 20 cm, ενώ το ορατό μήκος είναι 30 m. Η χαλαζιακή φλέβα διασχίζει τον διμαρμαρυγικό γνεύσιο (5.3δ) και διαχωρίζεται μέσα στην στοά σε 2 άλλες χαλαζιακές φλέβες πάχους έως 10 cm και 15 cm αντίστοιχα. Οι χαλαζιακές αυτές φλέβες είχαν διερευνηθεί με ερευνητικό πηγάδι βάθους ~10 m από την επιφάνεια (Σχ. 1.1). Μέσα στις χαλαζιακές φλέβες εντοπίζεται μεταλλοφορία αντιμονίτη (Σχ. 5.3ε,στ) με μορφή διάσπαρτη, μικροσυγκεντρωτική, φακοειδής και συμπαγής. Σύμφωνα με τον Διακάκη (1980) χημικές αναλύσεις του μεταλλεύματος έδωσαν 37,0-48,5% Sb, 20-50 g/t Cu, 3,1-3,5 g/t Ag και έως 2,6 g/t Au.

5.2. Ορυκτολογική μελέτη

Η ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκε με μικροσκοπική παρατήρηση λεπτών-στιλπνών και στιλπνών τομών, καθώς και με εξέταση τους στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM-EDS και με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD). Στον Πίνακα 5.1 δίνεται η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων και των μεταλλοφοριών.

5.2.1. Ορυκτολογική σύσταση πετρωμάτων

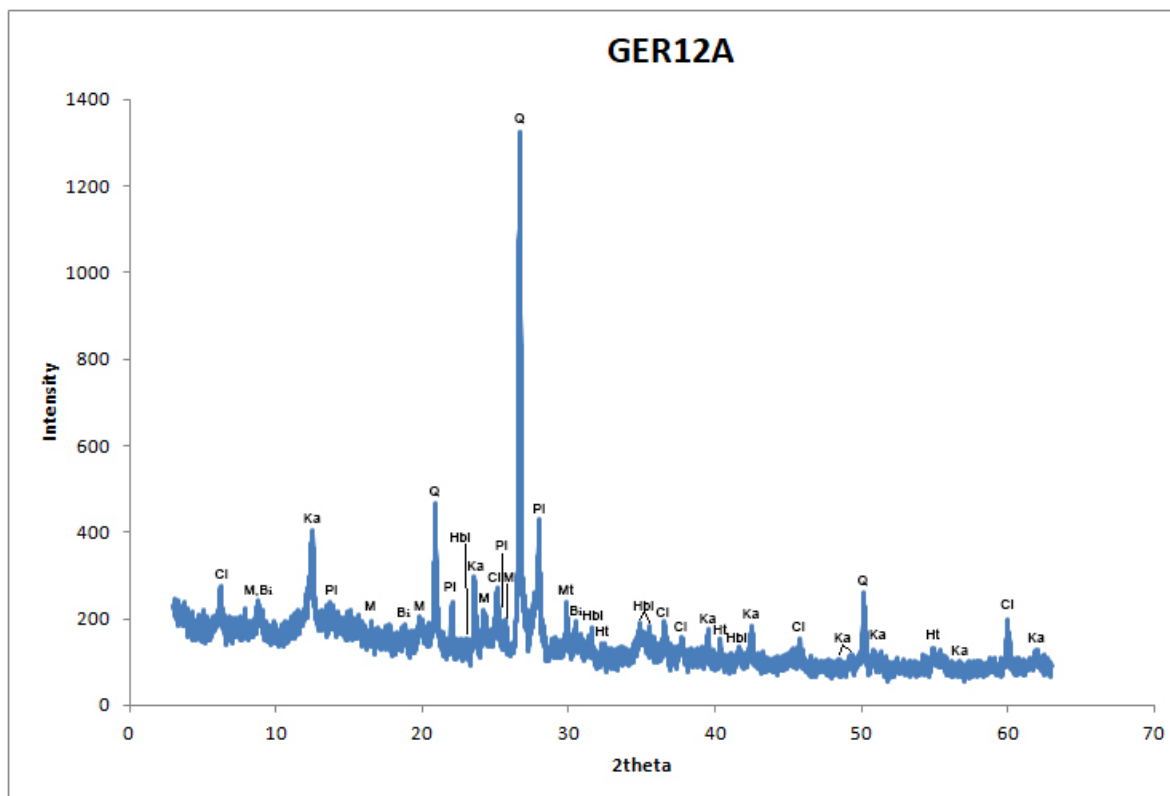
Συνηθιστικός πορφύρης

Η μικροσκοπική μελέτη του πορφύρη της περιοχής έδειξε ότι η ορυκτολογική σύστασή του αποτελείται από φαινοκρυστάλλους χαλαζία, πλαγιοκλάστου, K-αστρίου, βιοτίτη και κεροστίλβης μέσα σε θεμελιώδη μάζα από μικροκρυσταλλικό χαλαζία και καλιούχο άστροιο. Τα περισσότερα από αυτά τα ορυκτά έχουν σχεδόν εξολοκλήρου εξαλλοιωθεί. Συγκεκριμένα τα ορυκτά εξαλλοίωσης είναι ο βιοτίτης, ο μαγνητίτης, ο χαλαζίας, ο σερικήτης και ο χλωρίτης. Η κεροστίλβη είναι πολύ εξαλλοιωμένη σε χλωρίτη και βιοτίτη και η παρουσία της συνήθως επιβεβαιώνεται από το σχήμα του ορυκτού καθώς και από την μελέτη με XRD.

Για τον ορθότερο προσδιορισμό του πετρώματος αλλά και των ορυκτών που το αποτελούν έγινε ποιοτική (Σχ. 5.4, 5.5) και ποσοτική (Πίν 5.2, 5.3) ανάλυση στα αποτελέσματα της μελέτης με XRD δύο δειγμάτων του πορφύρη, το Ger12a και Ger12b. Τα ποσοστά των ορυκτών που βρέθηκαν τον κατατάσσουν σε συνηθιστικό πορφύρη.

Πίνακας 5.1. Ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων και των μεταλλοφοριών στην περιοχή μελέτης.

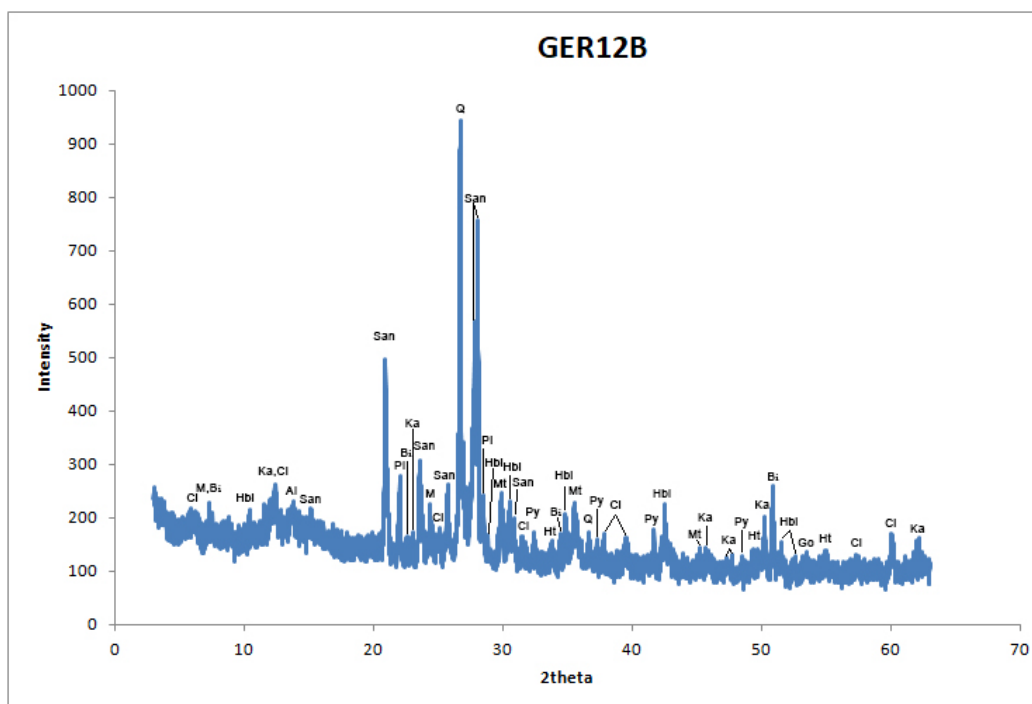
Δείγμα	Περιγραφή Πετρώματος	Ορυκτολογική σύσταση
Ger3	Εξαλλοιωμένος διμαρμαρυγιακός γνεύσιος με οξειδωμένη μεταλλοφορία	Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστο, Μοσχοβίτης, Σερικίτης, Σιδηροπυρίτης, Γκαιτίτης
Ger5	Εξαλλοιωμένος διμαρμαρυγιακός γνεύσιος με έντονα οξειδωμένη μεταλλοφορία	Χαλαζίας, Κ-άστριος, Μοσχοβίτης, Σερικίτης, Σιδηροπυρίτης, Γκαιτίτης
Ger12a	Ανοιχτόχρωμος αδροκρυσταλλικός συνηθιστός πορφύρης	Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστο, Κ-άστριος, Βιοτίτης, Κεροστίλβη, Χλωρίτης, Σερικίτης, Μαγνητίτης, Αιματίτης
Ger12b	Σκουρόχρωμος λεπτοκοκκώδης συνηθιστός πορφύρης	Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστο, Κ-άστριος, Βιοτίτης, Κεροστίλβη, Χλωρίτης, Σερικίτης, Μαγνητίτης, Αιματίτης, Γκαιτίτης, Σιδηροπυρίτης
Ger12c	Διμαρμαρυγιακός γνεύσιος στην επαφή με τον γρανодиорιτικό πορφύρη.	Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστο, Κ-άστριο, Σερικίτης, Μαγνητίτης, Αιματίτης, Γκαιτίτης, Σιδηροπυρίτης
Ger13	Διμαρμαρυγιακός γνεύσιος με εμφάνιση σουλφιδίων.	Χαλαζίας, Κ-άστριος, Μοσχοβίτης, Βιοτίτης, Σερικίτης, Χλωρίτης, Καολινίτης Επίδοτο, Σιδηροπυρίτης, Γκαιτίτης
Ger14	Διμαρμαρυγιακός γνεύσιος στην στοά του αντιμονίτη	Χαλαζίας, Πλαγιόκλαστο, Μοσχοβίτης, Βιοτίτης, Σερικίτης, Χλωρίτης, Επίδοτο, Καολινίτης, Σιδηροπυρίτης, Γκαιτίτης
Ger2	Αντιμονίτης από την στοά	Αντιμονίτης, Σιδηροπυρίτης, αυτοφές Αντιμόνιο, +Χαλαζίας
Ger3.1	Αντιμονίτης από την στοά	Αντιμονίτης, Βερθιερίτης, Αρσеноπυρίτης, Βερθιερίτης, +Χαλαζίας
Ger5	Αντιμονίτης από την στοά	Αντιμονίτης, Βερθιερίτης, Σιδηροπυρίτης, +Ασβεστίτης



Σχήμα 5.4. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD του δείγματος Ger12a.

Πίνακας 5.2. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger12a.

Ορυκτά	Ποσοστό%
Χαλαζίας	47,29
Πλαγιόκλαστο+Κ-άστριος	10,42
Χλωρίτης	15,08
Μοσχοβίτης (σερικήτης)+Βιοτίτης	1,87
Κεροσίλβη	10,47
Μαγνητίτης	12,51
Αιματίτης	2,36
Σύνολο	100,00



Σχήμα 5.5. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD του δείγματος Ger12b.

Πίνακας 5.3. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger12b.

Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	32,50
Πλαγιόκλαστο+Κ-άστριος	18,27
Μοσχοβίτης (σερικήτης)+Βιοτίτης	0,34
Χλωρίτης	3,74
Κεροσίλβη	0,78
Μαγνητίτης	8,00
Αιματίτης	1,61
Σιδηροπυρίτης	5,75
Γκαιτίτης	29,01
Σύνολο	100,00

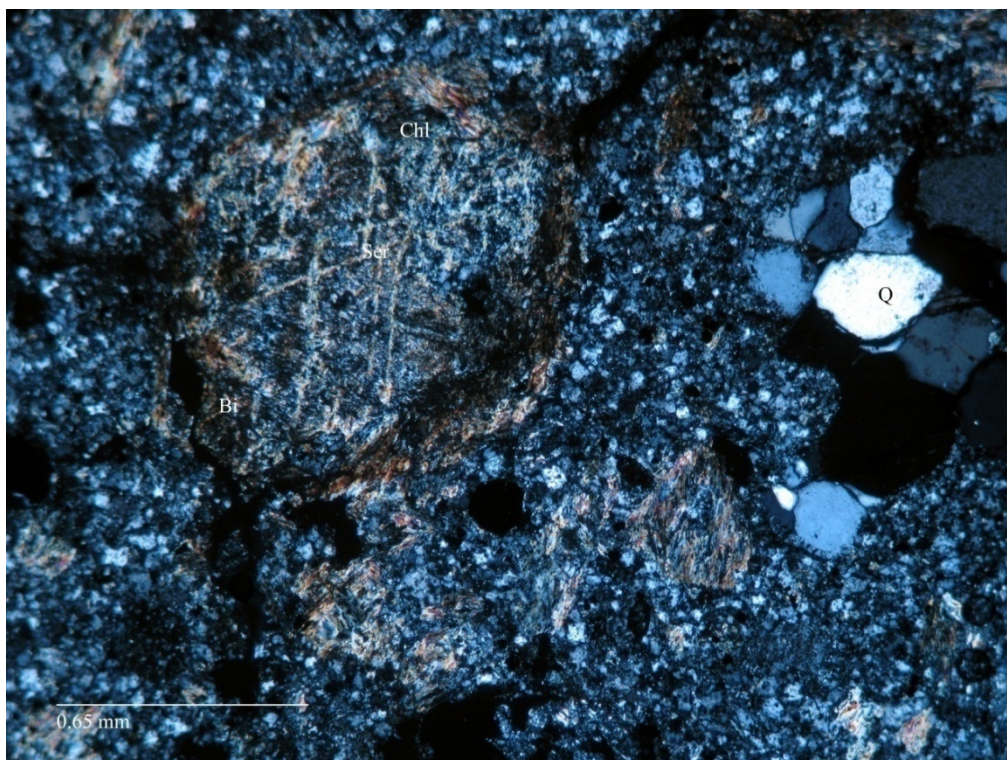
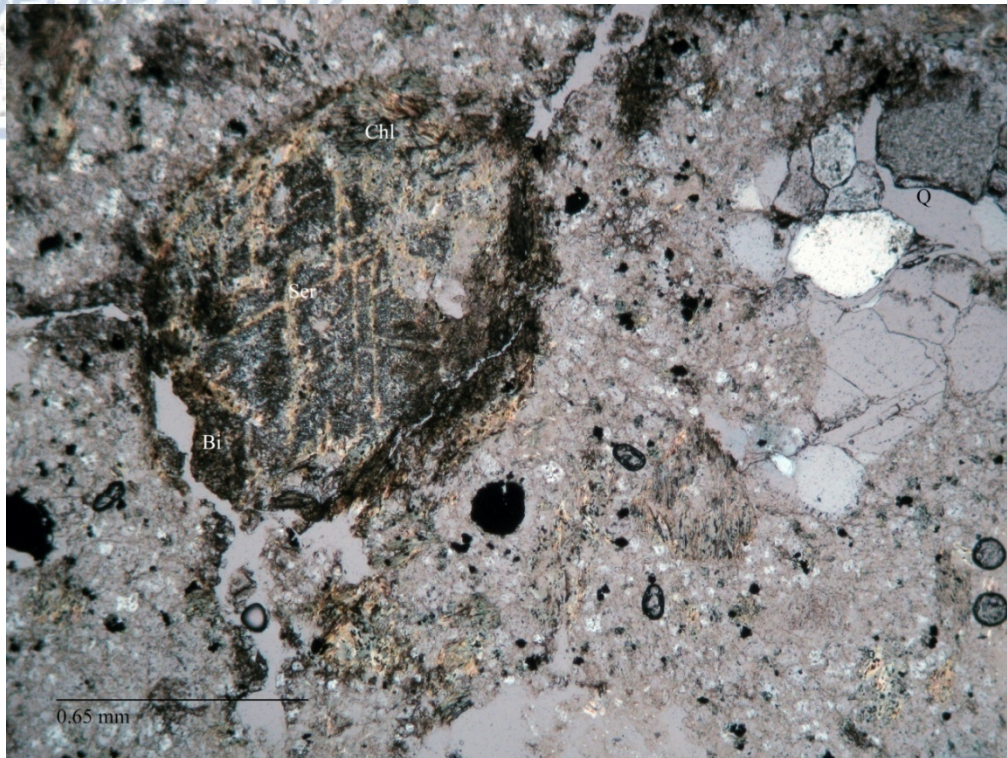
Ο χαλαζίας εμφανίζει μεγάλους κόκκους λευκούς, αλλοτριόμορφους και αναλλοίωτους. Χαρακτηριστική είναι η ανακρυσταλλωμένη μορφή του και τα σημεία τριπλής επαφής σε

γωνία 120° (Σχ. 5.6). Το πλαγιόκλαστο έχει λευκό χρώμα και παρουσιάζει διδυμία τύπου Carlsbad και χαρακτηριστική ζωνώδη δομή (Σχ. 5.7).

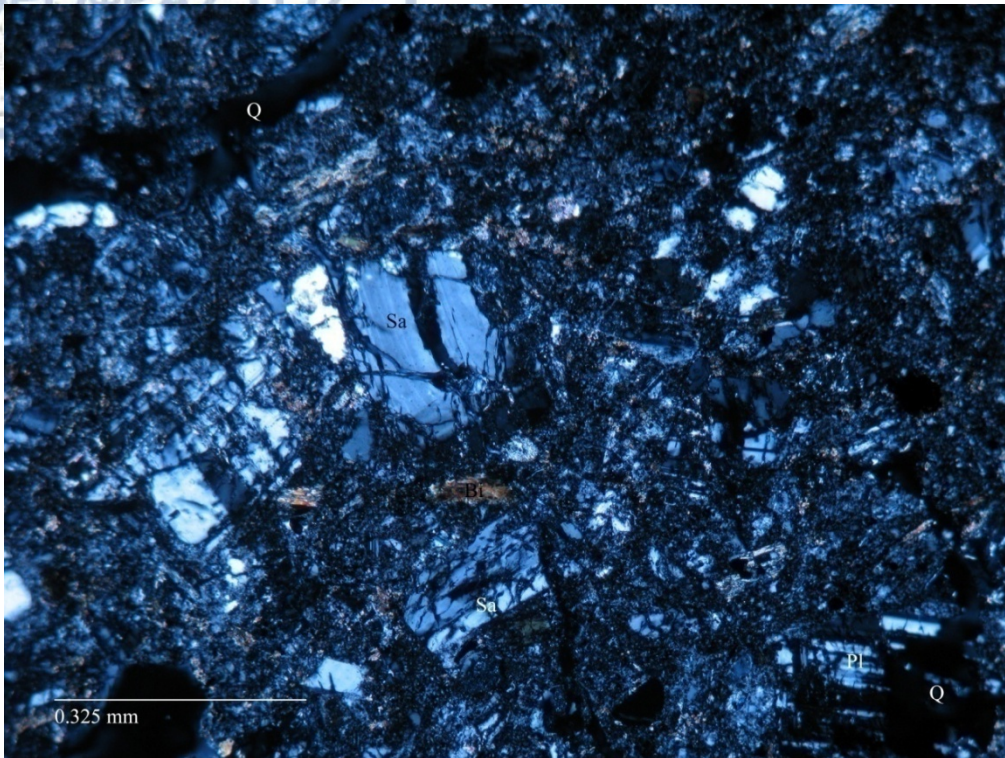
Τα πλαγιόκλαστα και ο Κ-άστριος μετατρέπονται σε σερικήτη (Σχ. 5.7). Ο μαγματικός βιοτίτης έχει καστανό χρώμα και σχηματίζει κυρίως μεγάλους πρισματικούς κρυστάλλους και εμφανίζει έντονη εξαλλοίωση σε χλωρίτη (Σχ. 5.6). Εντοπίστηκε επίσης και υδροθερμικός βιοτίτης που σχηματίζει μικρούς και ακανόνιστους κρυστάλλους σε φυλλάρια (Σχ. 5.7). Η κεροστίλβη παρατηρείται κυρίως σε πρισματικούς φαινοκρυστάλλους με καστανό χρώμα, έχει έντονο πλεοχρωισμό και μετατρέπεται σε χλωρίτη. Ο χλωρίτης έχει ανοιχτό πράσινο χρώμα, φυλλώδη μορφή και τέλειο σχισμό κατά (001). Αποτελεί προϊόν αλλοίωσης του βιοτίτη και της κεροστίλβης (Σχ. 5.6, 5.8). Η παρουσία υδροθερμικού βιοτίτη με μαγνητίτη υποδεικνύει την παρουσία της ποτασσικής εξαλλοίωσης ενώ ο σερικήτης την παρουσία της σερικήτης εξαλλοίωσης που επικαλύπτει την ποτασσική.

Εξαλλοιωμένος γενύσιος

Το πέτρωμα αυτό μακροσκοπικά χαρακτηρίζεται από έντονη γνευσιακή υφή και είναι έντονα εξαλλοιωμένο. Στο μικροσκόπιο εμφανίζει ταυτόχρονα γρανοβλαστικό και ο λεπιδοβλαστικό ιστό λόγω της υδροθερμικής εξαλλοίωσης με αποτέλεσμα τα διάφορα ορυκτά του πετρώματος να έχουν μια εικόνα μεταμορφικού διαχωρισμού. Ειδικότερα τοπικά παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλωμένοι κρύσταλλοι χαλαζία που σχηματίζουν σημεία επαφής 120° . Επιπλέον τα επιμήκη, φυλλόμορφα και ινώδη ορυκτά όπως ο μοσχοβίτης εμφανίζουν ινοβλαστικό ή λεπιδοβλαστικό ιστό και εικόνα σχισμού. Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται από χαλαζία, σερικήτη και μοσχοβίτη με ίχνη Κ-αστρίων και πλαγιοκλάστων. Για να ταυτοποιηθεί το πέτρωμα και τα ορυκτά του πραγματοποιήθηκαν επιπλέον ποιοτικές (Σχ. 5.9-13) και ποσοτικές (Πίν. 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8) αναλύσεις XRD.



Σχήμα 5.6. Φωτογραφίες της λεπτής τομής του δείγματος Ger12a με πολωτή και με πολωτή και αναλυτή, όπου παρατηρούνται κόκκοι υδροθερμικού χαλαζία που είναι ανακρυσταλλωμένοι και σχηματίζουν τριπλά σημεία επαφής 120° . Επίσης παρατηρείται βιοτίτης (Bi) που έχει μετατραπεί σε χλωρίτη (Chl) και σερικήτη (Ser).

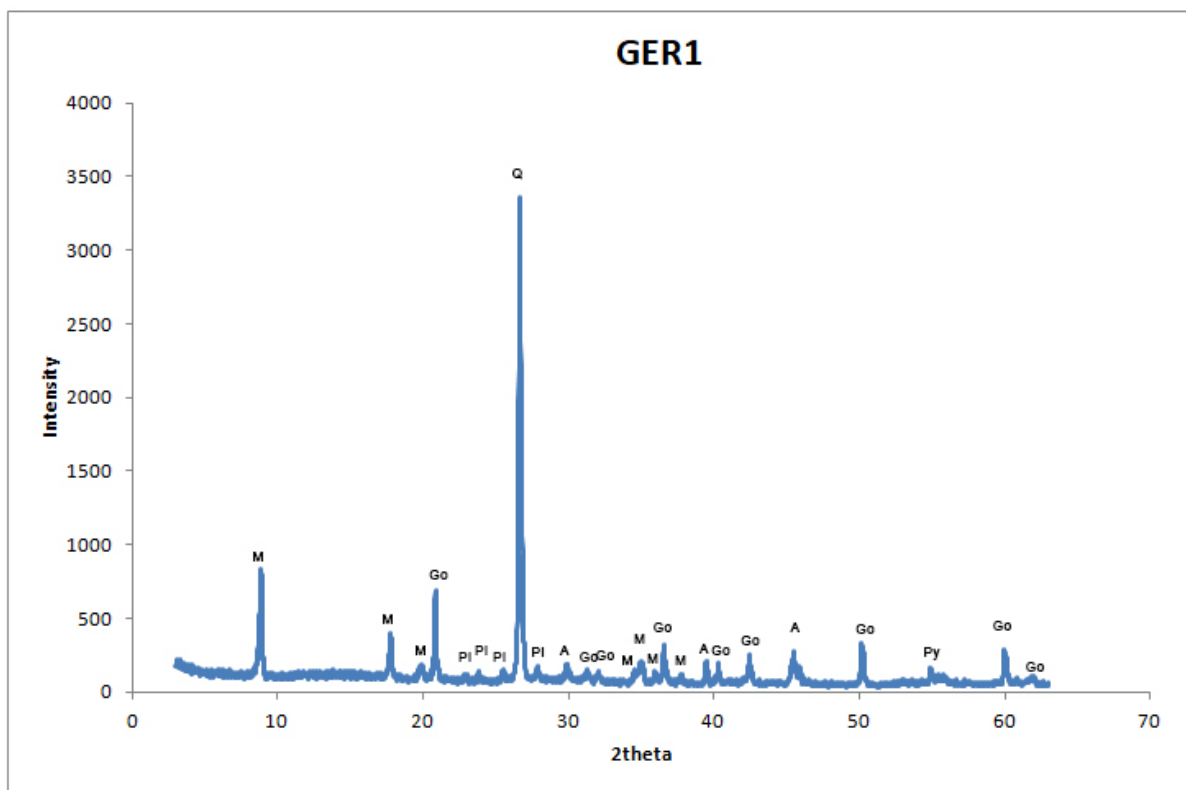


Σχήμα 5.7. Φωτογραφία της τομής Ger12b με πολωτή και αναλυτή, όπου παρατηρούνται Κ-άστριοι και πλαγιοκλαστα (Pl) που μετατρέπονται σε σερικήτη, υδροθερμικός βιοτίτης (Bi) και χαλαζίας(Q).



Σχήμα 5.8. Φωτογραφία της τομής του δείγματος Ger12b με πολωτή και με πολωτή και αναλυτή, όπου είναι ορατή η αλλοίωση του μαγματικού βιοτίτη σε χλωρίτη.

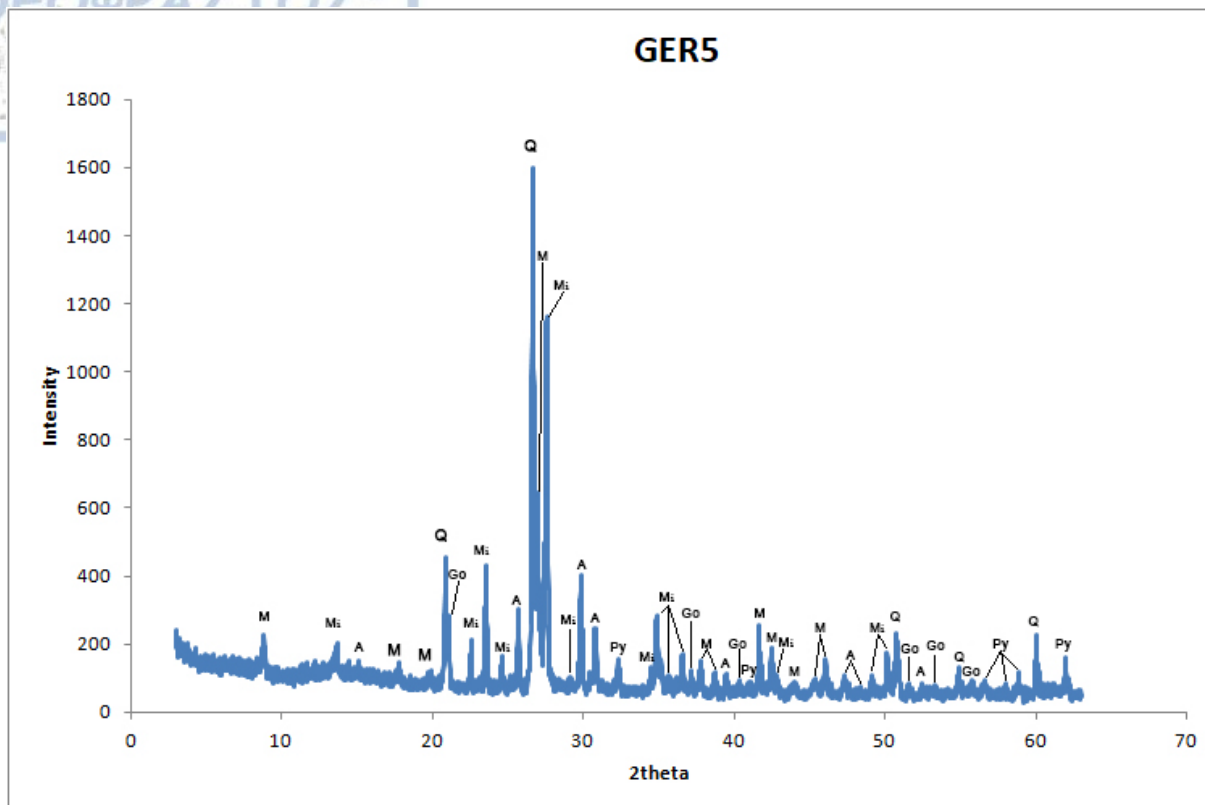
Ο χαλαζίας εντοπίζεται σε μεγάλους κόκκους, είναι ανακρυσταλλωμένος και παρουσιάζει συσσωματώματα με τριπλό σημείο επαφής με γωνία 120° . Οι κρύσταλλοι είναι λευκοί και αλλοτριόμορφοι (Σχ. 5.14, 5.15). Οι Κ-άστριοι εμφανίζονται σε πολύ μικρούς κόκκους, και επειδή είναι εξολοκλήρου εξαλλοιωμένοι σε σερικήτη είναι δύσκολο να αναγνωριστούν. Τα πλαγιόκλαστα εμφανίζονται σε πολύ μικρούς κόκκους και είναι εντελώς σερικήτιωμένα και δύσκολα αναγνωρίσιμα. Ο μοσχοβίτης είναι άφθονος και σχηματίζει πρισματικούς κρυστάλλους (Σχ. 5.14, 5.15). Ο σερικήτης καταλαμβάνει σημαντική έκταση στο δείγμα έχει λεπτόκοκκη μορφή και εμφανίζεται σαν εξαλλοίωση στους Κ-αστρίους και στα πλαγιόκλαστα. (Σχ. 5.14, 5.15).



Σχήμα 5.9. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD του δείγματος Ger1.

Πίνακας 5.4. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger1.

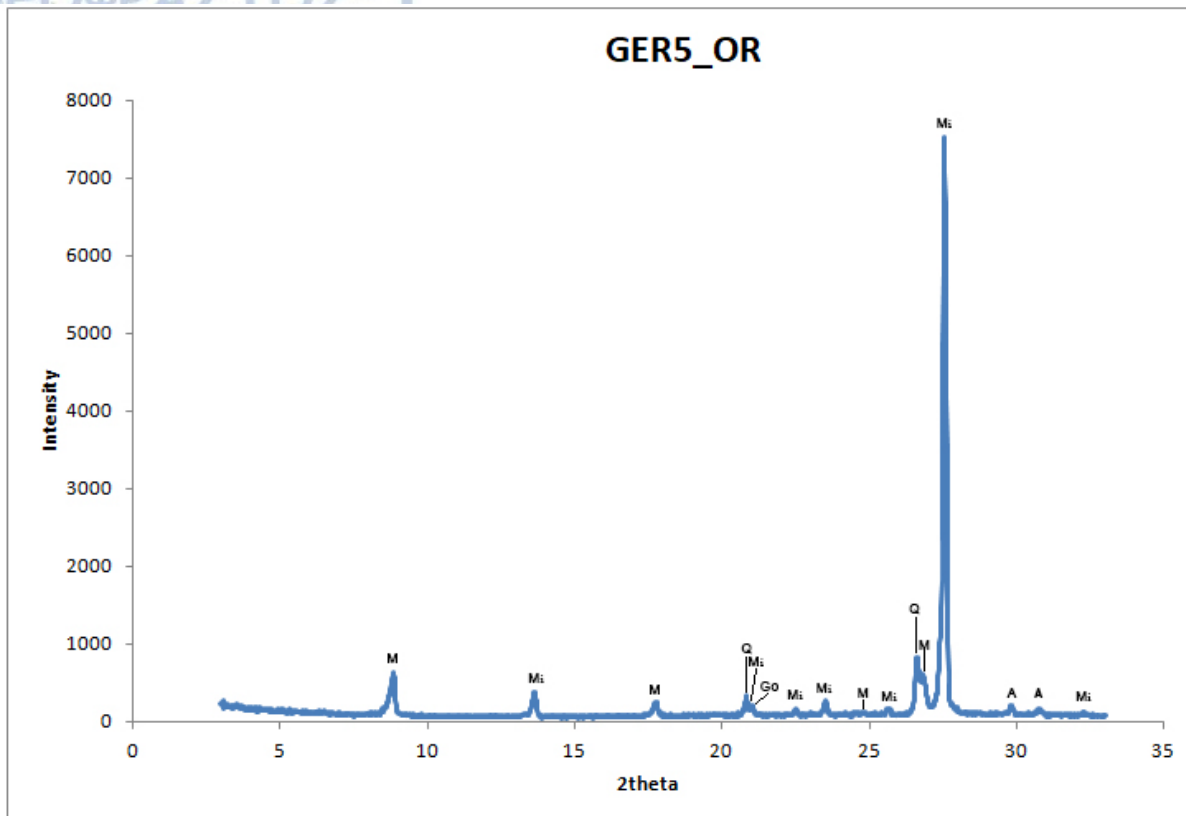
Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	47,45
Πλαγιόκλαστο	1,89
Μοσχοβίτης (σερικήτης)	16,80
Γκαιίτης	31,67
Σιδηροπυρίτης	2,19
Σύνολο	100,00



Σχήμα 5.10. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD του δείγματος Ger5.

Πίνακας 5.5. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger5.

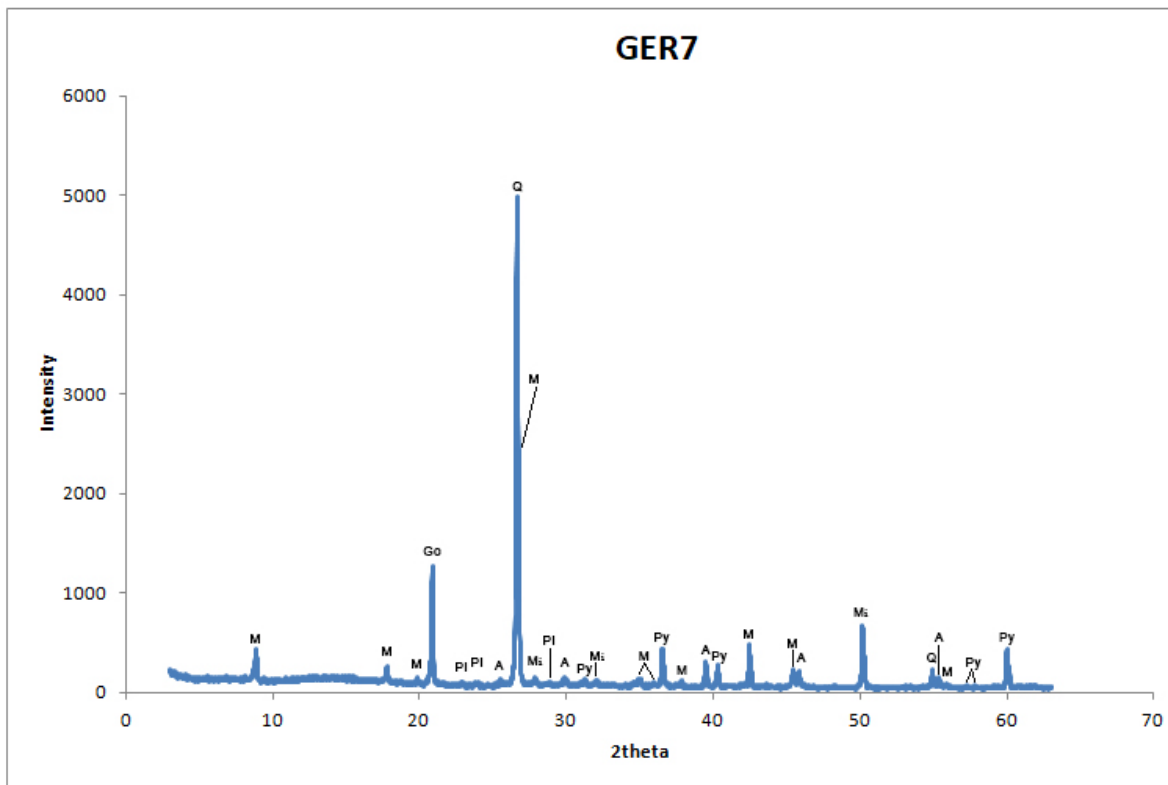
Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	34,93
Κ-άστριος	35,07
Μοσχοβίτης (σερικήτης)	10,37
Σιδηροπυρίτης	2,40
Γκαιτίτης	17,23
Σύνολο	100,00



Σχήμα 5.11. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD στο προσανατολισμένο δείγμα Ger5.

Πίνακας 5.6. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger5.

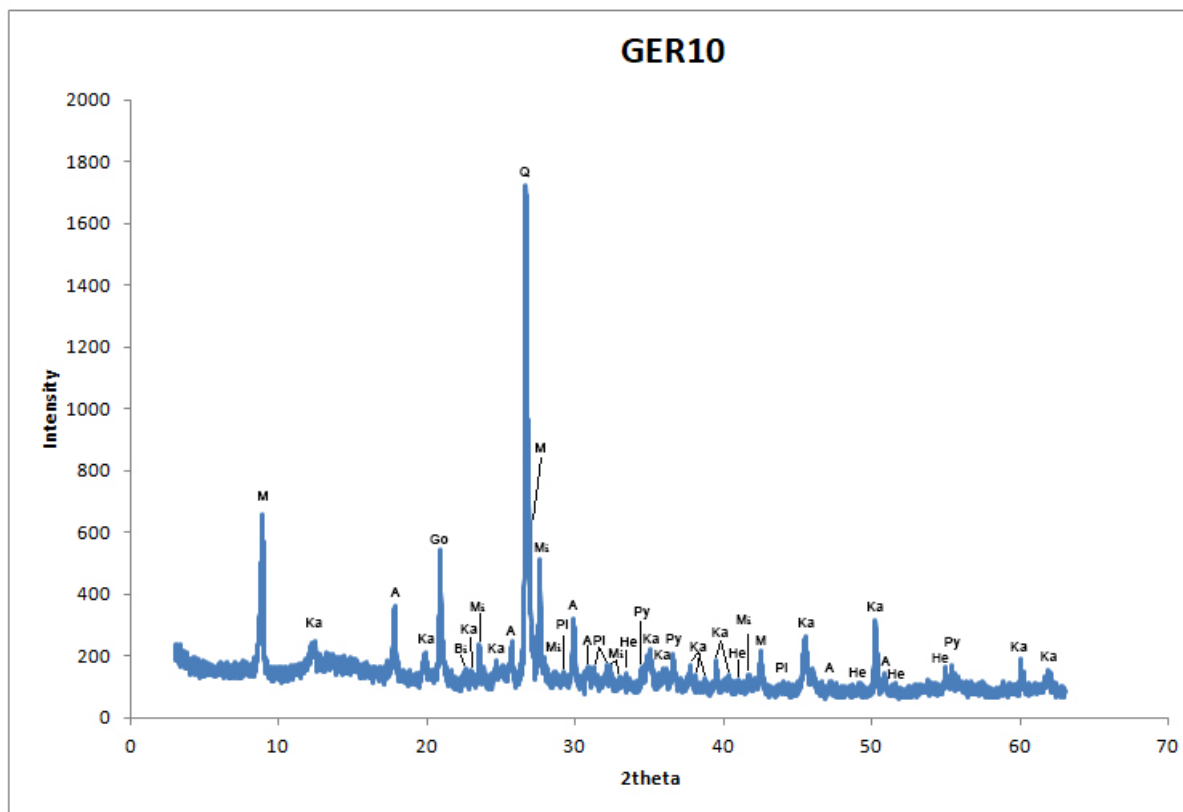
Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	8,44
Κ-άστριος	84,86
Μοσχοβίτης (σερικήτης)	5,81
Γκαιίτης	0,89
Σύνολο	100,00



Σχήμα 5.12. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD στο προσανατολισμένο δείγμα Ger7.

Πίνακας 5.7. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger7.

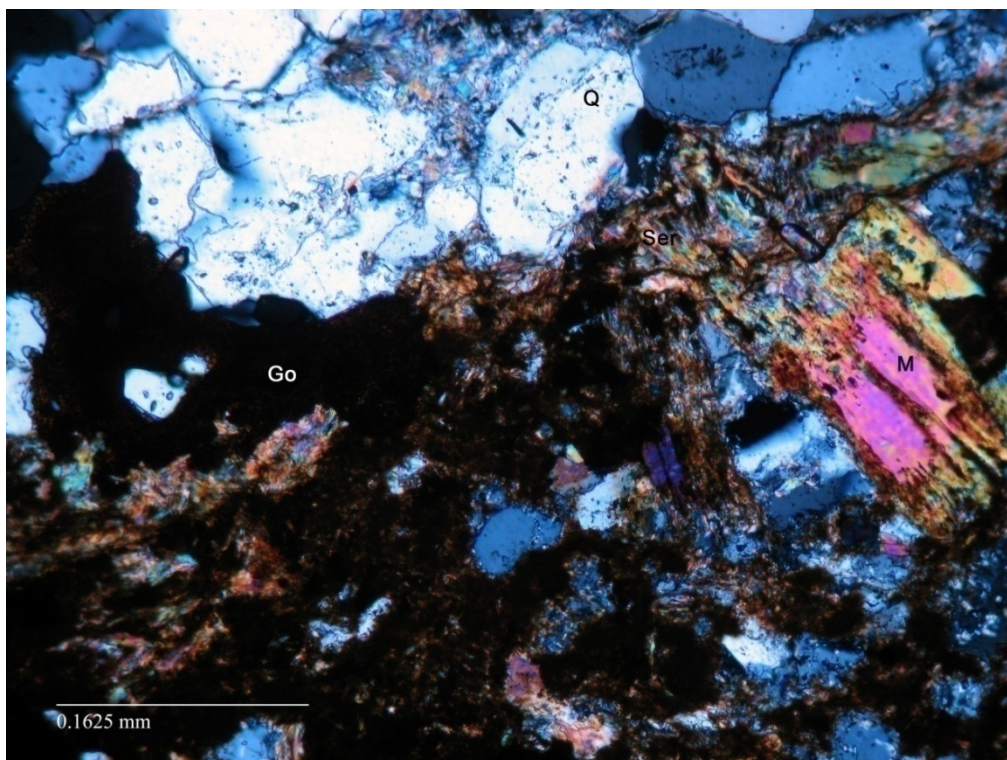
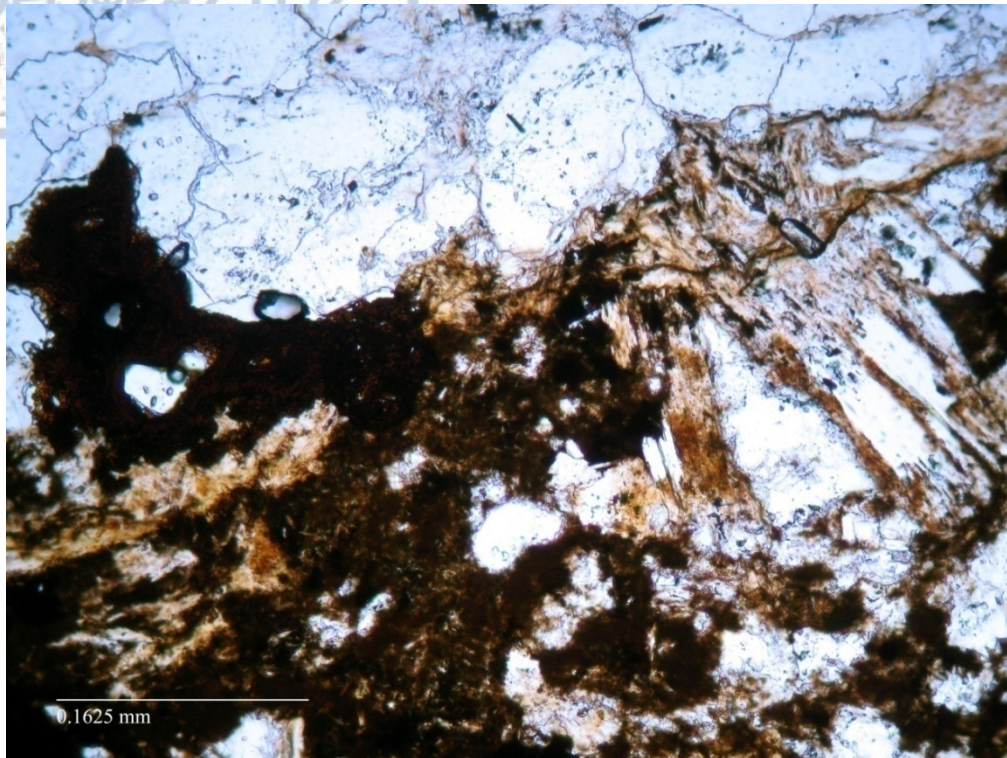
Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	48,38
Πλαγιόκλαστο	0,74
Κ-άστριος	1,09
Μοσχοβίτης (σερικήτης)	4,43
Σιδηροπυρίτης	2,17
Γκαιτίτης	43,19
Σύνολο	100,00



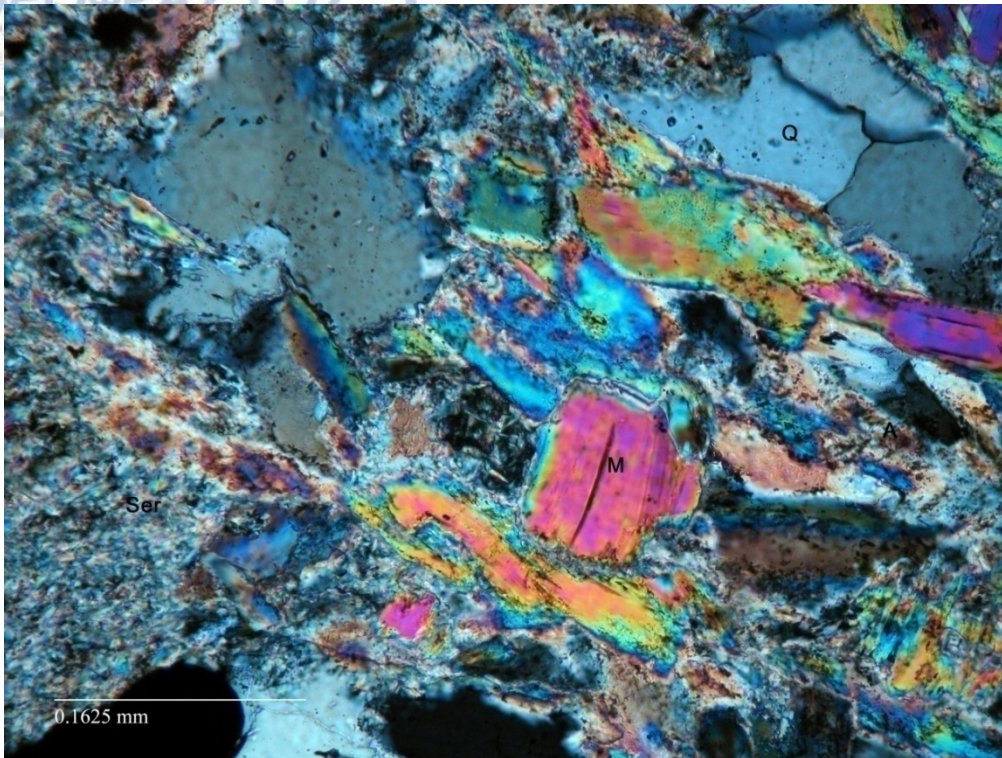
Σχήμα 5.13. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD του δείγματος Ger10.

Πίνακας 5.8. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger10.

Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	35,5
Πλαγιόκλαστο	1,45
Κ-άστριος	10,83
Μοσχοβίτης (σερικήτης)+Βιοτίτης	15,79
Γκαιίτης	31,69
Αιματίτης	3,28
Καολινίτης	1,47
Σύνολο	100,01



Σχήμα 5.14 Φωτογραφίες της τομής του δείγματος Ger5 με πολωτή και με πολωτή και αναλυτή, όπου παρατηρούνται κόκκοι χαλαζία (Q) ανακρυσταλλωμένοι που σχηματίζουν τριπλά σημεία επαφής. Επίσης διακρίνονται φυλλάρια μοσχοβίτη (M), αλλά και σερικήτης (Ser) σε μεγάλη έκταση. Επιπλέον παρατηρείται η παρουσία γκαιίτη (Go) που πληρώνει κενά.

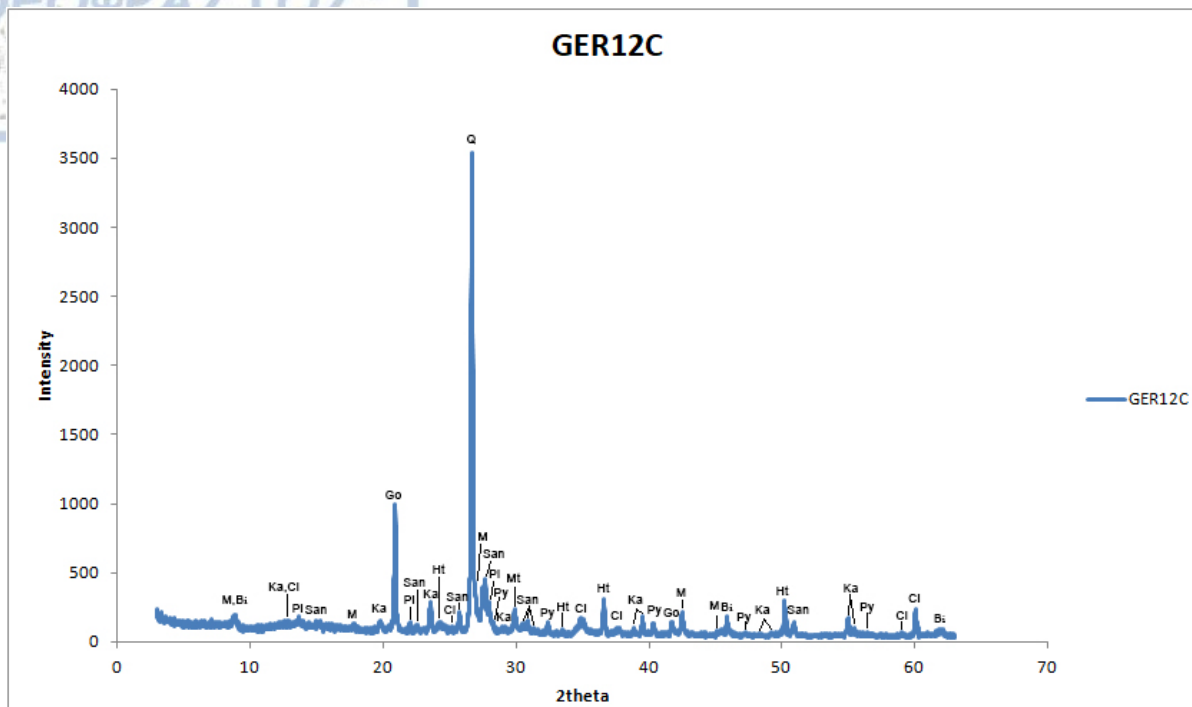


Σχήμα 5.15. Φωτογραφία της τομής του δείγματος Ger5 με πολωτή και αναλυτή, όπου παρατηρούνται κόκκοι χαλαζία (Q) ανακρυσταλλωμένοι που σχηματίζουν τριπλά σημεία επαφής. Επίσης διακρίνονται φυλλάρια μοσχοβίτη (M), αλλά και σερικήτης (Ser) σε μεγάλη έκταση.

Διμαρμαρυγικός γενεύσιος

Σχετικά αναλλοίωτος διμαρμαρυγικός γενεύσιος εντοπίστηκε σε μικρή απόσταση από το πορφυριτικό σύστημα, ανατολικά, κοντά στη στοά με τον αντιμονίτη. Μακροσκοπικά χαρακτηρίζεται από τη έντονη γενευσιακή υφή. Στο μικροσκόπιο επίσης εμφανίζει γρानοβλαστικό και ο λεπιδοβλαστικό ιστό. Επιπλέον παρατηρήθηκαν ανακρυσταλλωμένοι κρύσταλλοι χαλαζία που σχηματίζουν σημεία επαφής 120° .

Η ορυκτολογική του σύσταση αποτελείται από χαλαζία, Κ-άστριο, πλαγιόκλαστα, μοσχοβίτη, βιοτίτη, χλωρίτη, επίδοτο, μοναζίτη και καολινίτη. Για να ταυτοποιηθεί το πέτρωμα και τα ορυκτά του πραγματοποιήθηκαν επιπλέον ποιοτικές (Σχ. 5.16, 5.17) και ποσοτικές (Πίν. 5.9, 5.10) αναλύσεις XRD.

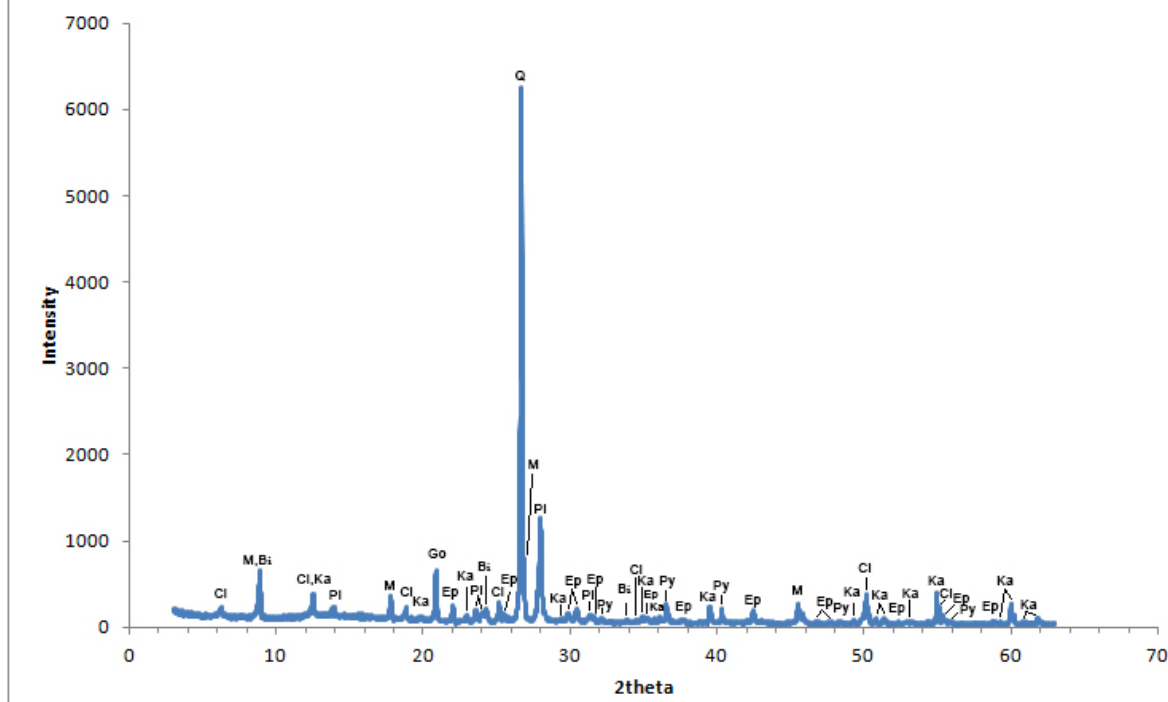


Σχήμα 5.16 Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD του δείγματος Ger12c.

Πίνακας 5.9. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger12c.

Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	42,95
Κ-άστριος	5,39
Πλαγιόκλαστο	2,51
Μοσχοβίτης (Σερικίτης) +Βιοτίτης	0,83
Χλωρίτης+Καολινίτης	0,83
Μαγνητίτης	6,07
Αιματίτης	0,52
Σιδηροπυρίτης	2,56
Γκαιτίτης	38,34
Σύνολο	100,00

GER14

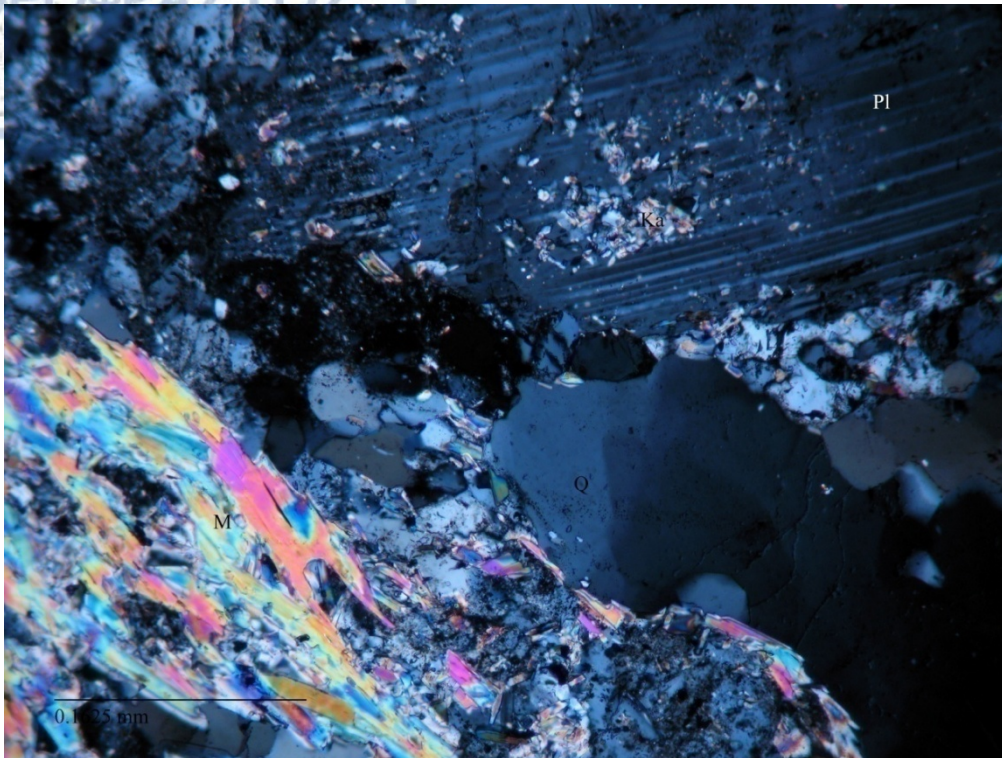


Σχήμα 5.17. Ποιοτική ανάλυση του διαγράμματος XRD του δείγματος Ger14.

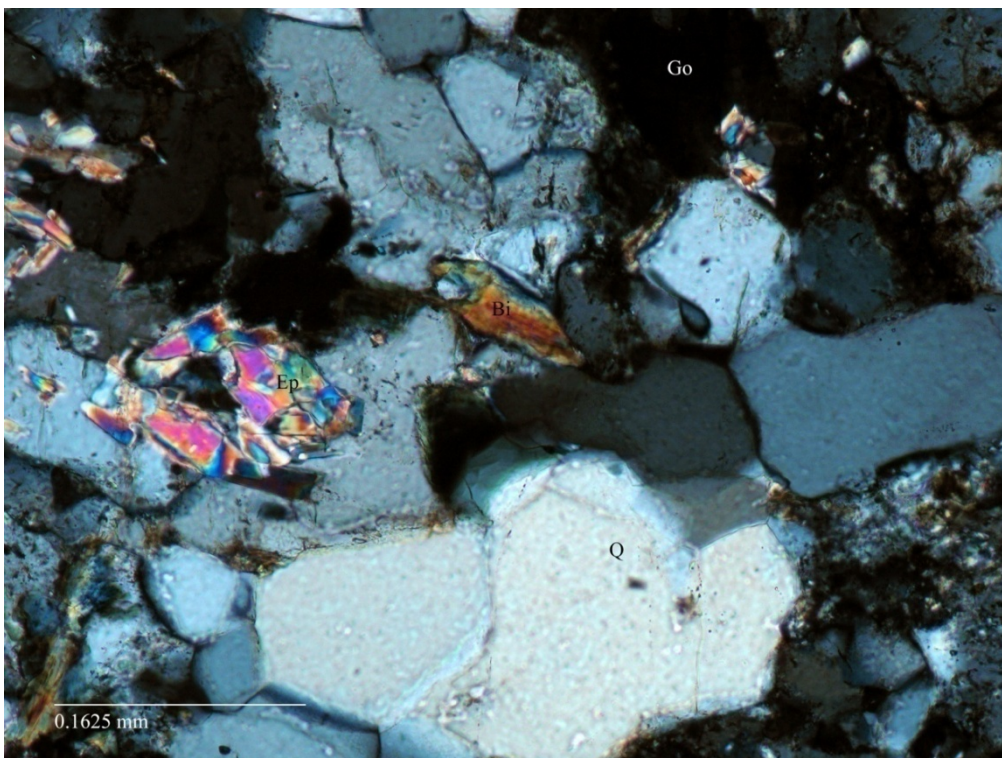
Πίνακας 5.10. Ποσοτική ανάλυση των αποτελεσμάτων XRD του δείγματος Ger14.

Ορυκτά	Ποσοστό %
Χαλαζίας	34,38
Πλαγιόκλαστο	17,47
Μοσχοβίτης (σερικήτης) + Βιοτίτης	8,65
Χλωρίτης + Καολινίτης	7,48
Επίδοτο	0,51
Σιδηροπυρίτης	0,82
Γκαιτίτης	30,69
Σύνολο	100,00

Ο χαλαζίας εντοπίζεται με μεγάλους κόκκους, είναι ανακρυσταλλωμένος και παρουσιάζει συσσωματώματα με τριπλό σημείο επαφής με γωνία 120° (Σχ 5.18, 5.19). Οι άστριοι είναι σχετικά μικροί και δύσκολο να αναγνωριστούν. Παρατηρήθηκε η παρουσία μικροκλινικής πολυδυμίας καθώς και διδυμίας τύπου Carlsbad. Είναι λευκοί και τοπικά θολοί λόγω της καολινίωσης, δηλαδή της αλλοίωσης τους σε καολινίτη. Επίσης παρατηρήθηκε η παρουσία περθιτών, δηλαδή του διαχωρισμού της καλιούχου φάσης και της νατριούχου φάσης του ορυκτού.



Σχήμα 5.18. Φωτογραφία της τομής του δείγματος Ger14 με πολωτή και αναλυτή, όπου παρατηρούνται κόκκοι χαλαζία (Q), μοσχοβίτης (M), πλαγιόκλαστα (Pl) και η αλλοίωση τους σε σερικήτη (ser).



Σχήμα 5.19. Φωτογραφία της τομής του δείγματος Ger13 με πολωτή και αναλυτή, όπου παρατηρούνται κόκκοι χαλαζία (Q) με τριπλό σημείο επαφής 120°, επίδοτο (Ep), βιοτίτης (Bi) και η αλλοίωση του σε χλωρίτη (Chl). Επιπλέον φαίνεται η οξειδωμένη μεταλλοφορία γκαϊτίτη (Go).

Τα πλαγιόκλαστα εμφανίζονται σε πολύ μικρούς κρυστάλλους εντελώς καολινιωμένοι και σχεδόν αδύνατον να αναγνωριστούν. Έχουν λευκό χρώμα και παρουσιάζουν τις αλβιτική και περικλινική πολυδυμία, εκτός από τη διδυμία τύπου Carlsbad (Σχ. 5.18).

Ο μοσχοβίτης σχηματίζει πρισματικούς κρυστάλλους (Σχ. 5.18). Ο βιοτίτης έχει καστανό χρώμα και σχηματίζει κυρίως πρισματικούς κρυστάλλους. Παρουσιάζει τέλειο σχισμό κατά (001) και εμφανίζει έντονη εξαλλοίωση σε χλωρίτη (Σχ. 5.19). Ο χλωρίτης έχει ανοιχτό πράσινο χρώμα με φυλλώδη μορφή και τέλειο σχισμό κατά (001). Αποτελεί προϊόν αλλοίωσης του βιοτίτη και εμφανίζεται μαζί του (Σχ. 5.19). Το επίδοτο εμφανίζεται σε μικρούς άχρωμους έως πρασινοκίτρινους κόκκους και έχει αλλοτροϊόμορφο σχήμα (Σχ. 5.19).

Ο μοναζίτης εντοπίζεται διάσπαρτος σαν επουσιώδες ορυκτό μέσα στον διμαρμαρυγικό γνεύσιο και χαρακτηρίζεται από υψηλές περιεκτικότητες σε REE. Συγκεκριμένα ο μοναζίτης στο γερακαριό περιέχει 13.85 έως 15.36 % La_2O_3 , 27.73 έως 32.67 % Ce_2O_3 , 8.89 έως 11.65 %, καθώς και ThO_2 από 1.48 έως 10.89 % (Πίν. 5.11).

Πίνακας 5.11. Μικροαναλύσεις με SEM-EDS κόκκων μοναζίτη στον διμαρμαρυγικό γνεύσιο από το Γερακαριό.

GER 14.2				
	1	2	3	4
CaO	2.31	1.47	0.29	1.40
TiO ₂	0.00	0.63	0.63	0.26
P ₂ O ₅	32.19	35.02	35.08	33.38
Y ₂ O ₃	1.23	0.35	3.36	2.45
La ₂ O ₃	13.85	15.28	15.36	14.26
Ce ₂ O ₃	30.44	27.73	31.31	32.67
Nd ₂ O ₃	9.89	11.65	11.35	8.89
ThO ₂	10.89	8.32	1.48	5.94
UO ₃	0.00	0.00	1.14	0.75
	100.80	100.45	100.00	100.00

5.2.2. Ορυκτολογική σύσταση μεταλλοφορίας

Η μελέτη των μεταλλοφοριών στο μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός έδειξε ότι υπάρχουν δύο διαφορετικές μεταλλικές παραγενέσεις, μία πορφυριτικού τύπου Cu-Fe και μία επιθερμικού τύπου Sb.

5.2.2.1. Μεταλλοφορία Cu-Fe πορφυριτικού τύπου

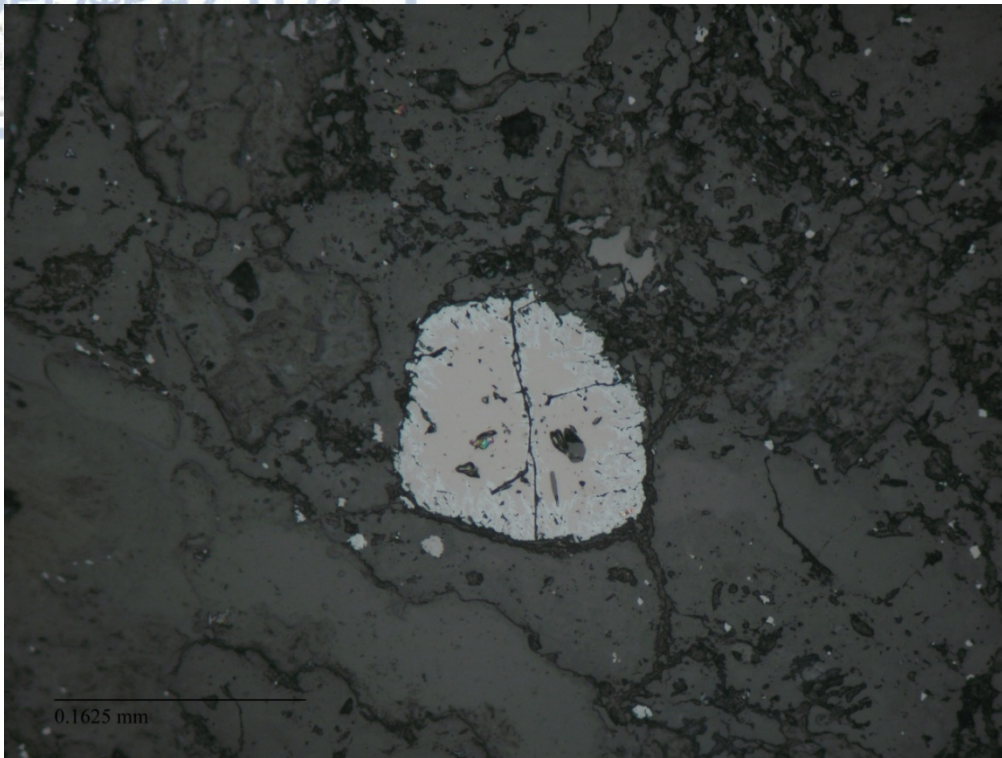
Η μεταλλοφορία πορφυριτικού τύπου Cu-Fe εντοπίζεται μέσα στον συνηθιστικό πορφύρη με τον οποίο συνδέεται γενετικά, καθώς και μέσα στον γρανοδιοριτικό πορφύρη και στον έντονα εξαλλοιωμένο διμαρμαρυγικό γνεύσιο.

Τα μεταλλικά ορυκτά που εντοπίζονται στον συνηθιστικό πορφύρη και στον γρανοδιοριτικό πορφύρη είναι ο μαγνητίτης που μετατρέπεται σε αιματίτη και ο σιδηροπυρίτης που οξειδώνεται σε γκαιτίτη. Ο μαγνητίτης σχετίζεται με την παρουσία της ποτασσικής εξαλλοίωσης, ενώ ο σιδηροπυρίτης με την σερικιτική εξαλλοίωση.

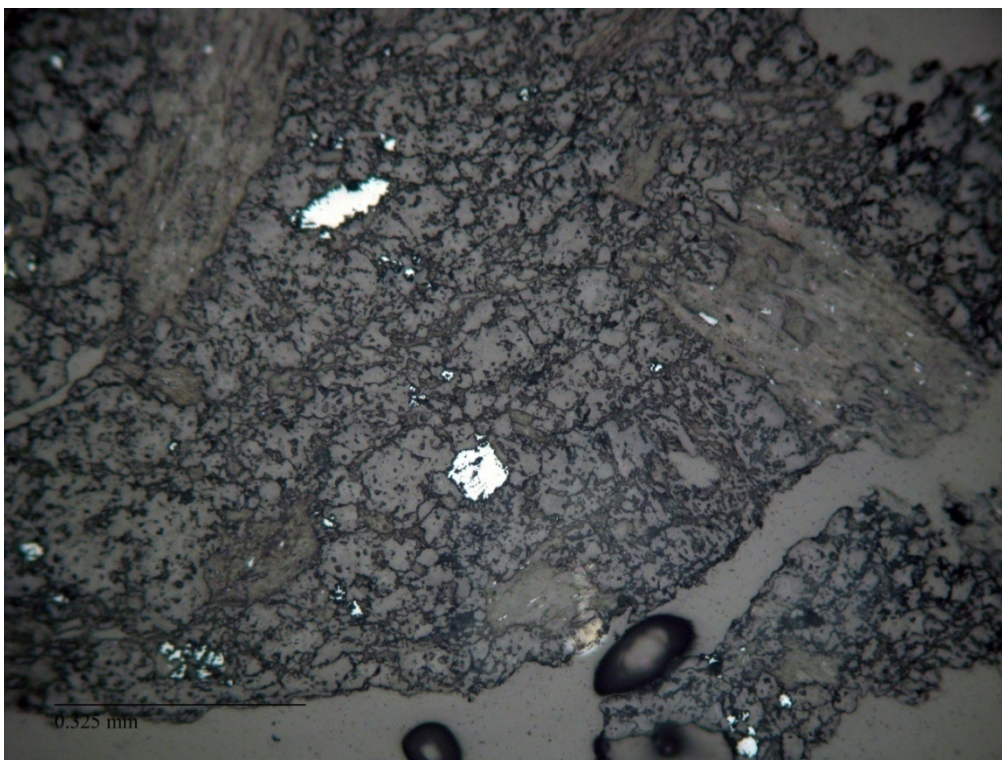
Ο μαγνητίτης είναι το κύριο μεταλλικό ορυκτό που συναντάται στο πέτρωμα ως διάσπαρτος μερικές φορές σε γεινίαση με τον υδροθερμικό βιοτίτη. Αυτό επιβεβαιώνει ότι ο μαγνητίτης μαζί με τον βιοτίτη αποτελούν τα βασικά ορυκτά της ποτασσικής εξαλλοίωσης στον συνηθιστικό πορφύρη. Ο μαγνητίτης εμφανίζει ένα ιδιόμορφο σχήμα ελαφρώς αποστρογγυλοποιημένο. Επιπλέον παρουσιάζει τεφρό χρώμα ανάκλασης με καστανή χροιά και χαμηλή έως μέτρια ανακλαστικότητα. Επίσης είναι τυπικά ισότροπος. Σχεδόν στην πλειοψηφία των κρυστάλλων του παρατηρήθηκε μαρτιτίωση, δηλαδή μετατροπή σε αιματίτη. Αυτή η μετατροπή μπορεί να υποστεί για δυο λόγους, είτε λόγω υψηλής θερμοκρασίας και σε αφθονία O_2 όπου μετατρέπεται κατά επίπεδα ο μαγνητίτης σε αιματίτη, δημιουργώντας μια χαρακτηριστική μορφή βελονών κατά τον άξονα (111), είτε οξειδώνεται σε επιφανειακές συνθήκες δημιουργώντας μορφές ακανόνιστων μορφών στην περιφέρεια και τα σπασίματα των κρυστάλλων (Σχ. 5.20, 5.21). Στην περίπτωση του Γερακαριού εντοπίστηκε η δεύτερη περίπτωση σε οξειδωτικές επιφανειακές συνθήκες.

Ο αιματίτης μικροσκοπικά εμφανίζει φωτεινό λευκότεφρο χρώμα ανάκλασης στο μικροσκόπιο, ανοιχτότερο από αυτό του μαγνητίτη και μέτρια ανακλαστικότητα. Επίσης παρουσιάζει αδύνατη-μέτρια διπλοανακλαστικότητα. Είναι έντονα ανισότροπος με κυανότεφρα, κιτρινότεφρα, καστανότεφρα χρώματα (Σχ. 5.20, 5.21).

Ο σιδηροπυρίτης βρέθηκε σε ίχνη στη μεταλλοφορία καθώς ήταν σχεδόν παντού οξειδωμένος σε γκαιτίτη. Έχει φωτεινό λευκοκίτρινο χρώμα ανάκλασης και είναι τυπικά ισότροπος. Από την οξείδωση του σιδηροπυρίτη δημιουργείται γκαιτίτης. Ο γκαιτίτης έχει χρώμα ανάκλασης ανοιχτό τεφρό με καστανωπή χροιά και παρουσιάζει ανισοτροπία με καστανοκόκκινες εσωτερικές ανακλάσεις.



Σχήμα 5.20. Φωτογραφίες της τομής του δείγματος Ger12b όπου παρατηρείται κρύσταλλος μαγνητίτη που παρουσιάζει μαρτιτίωση, δηλαδή μετατρέπεται περιφερειακά και κατά μήκος των διακλάσεων σε αιματίτη.



Σχήμα 5.21. Φωτογραφία της τομής του δείγματος Ger12a όπου παρατηρούνται κόκκοι μαγνητίτη με μαρτιτίωση, δηλαδή μετατροπή περιφερειακά και στις διακλάσεις του σε αιματίτη.

Στον έντονα εξαλλοιωμένο γενύσιο παρατηρήθηκε η εικόνα διάσπαρτης μεταλλοφορίας και φλεβιδίων μικρού πάχους από σιδηροπυρίτη που μετατρέπεται σε γκαιίτη. Φαίνεται να πληρώνει τις μικροδιακλάσεις και τα κενά που δημιουργήθηκαν κατά την διείδυση των υδροθερμικών διαλυμάτων μέσα στο πέτρωμα κατά μήκος μικροδιακλάσεων (Σχ. 5.14). Ο σιδηροπυρίτης βρέθηκε σε διάσπαρτη μορφή και σε μικροφλεβίδια. Εμφανίζει φωτεινός λευκοκίτρινος και είναι τυπικά ισότροπος. Από την επιφανειακή οξείδωση του σιδηροπυρίτη σχηματίζεται γκαιίτης. Ο γκαιίτης έχει χρώμα ανάκλασης ανοιχτό τεφρό με καστανωπή χροιά και παρουσιάζει ανισοτροπία με καστανοκόκκινες εσωτερικές ανακλάσεις.

5.2.2.2. Μεταλλοφορία Sb επιθερμικού τύπου

Στον διμαρμαρυγικό γενύσιο ανατολικά του πορφυριτικούς τήματος εντοπίζεται φλεβική μεταλλοφορία αντιμονίτη. Η παραγένεση της μεταλλοφορίας αυτής είναι αντιμονίτης, βερθιερίτης, αυτοφυές αντιμόνιο, σιδηροπυρίτης, και αρσενοπυρίτης. Οι Δήμου κ.ά. (1987) εντόπισαν επιπλέον μαρκασίτης, μαγνητοπυρίτη, χαλκοπυρίτη, λολλινγκίτη και χρυσό.

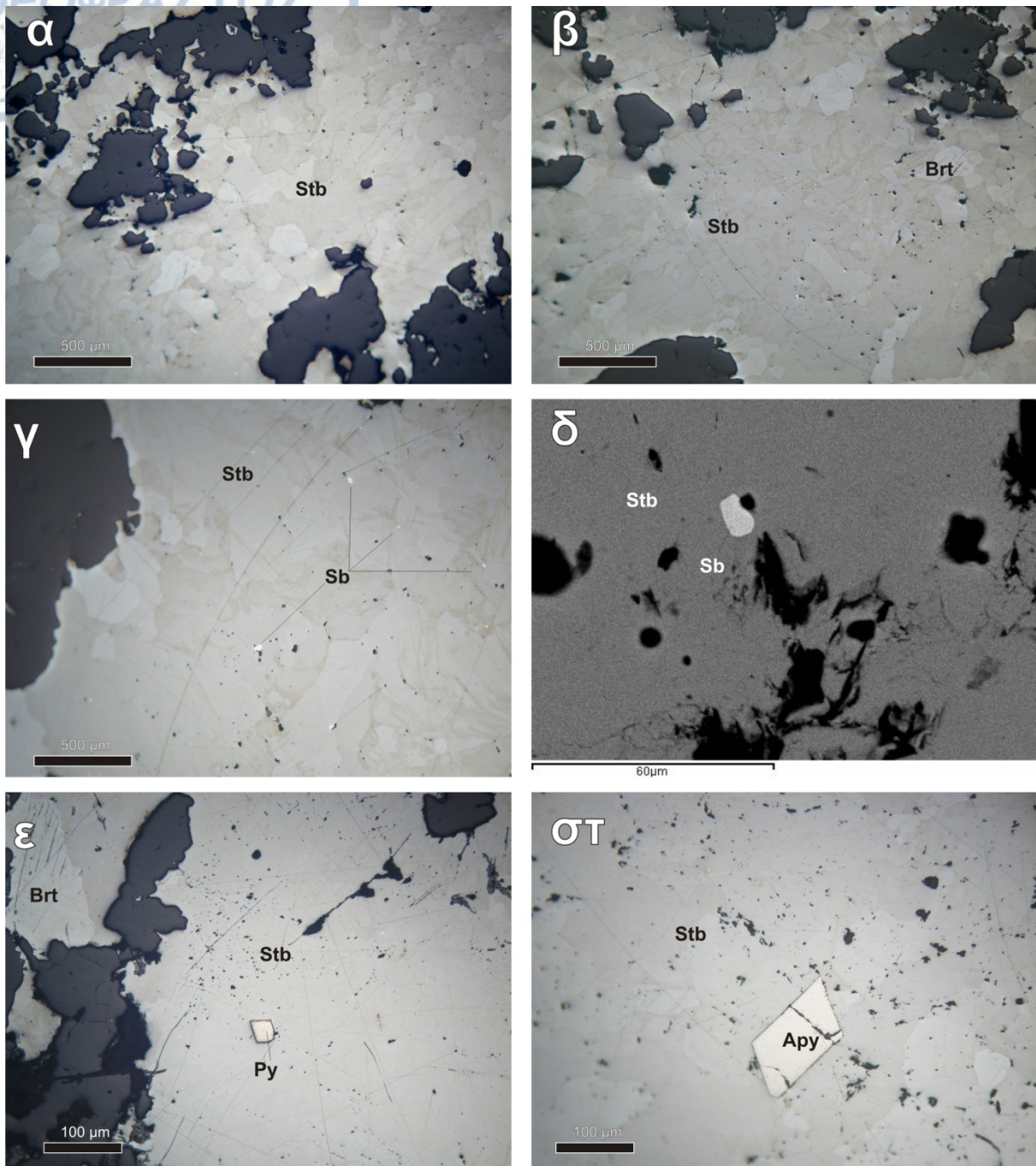
Ο αντιμονίτης σχηματίζει κοκκώδεις κρυστάλλους σε συμπαγείς συγκεντρώσεις, δημιουργώντας ολοκρυσταλλικό ιστό που μοιάζει με μωσαϊκό (Σχ. 5.22α,β). Παρουσιάζει λευκότεφρο χρώμα ανάκλασης ενώ η ανακλαστικότητα του ποικίλει ανάλογα με τον πλεοχρωισμό του λόγω της διπλοανακλαστικότητας που παρουσιάζει. Χαρακτηρίζεται από έντονη ανισοτροπία με ελαφρώς καστανές αποχρώσεις. Σε ορισμένες περιπτώσεις εντοπίζεται σε λεπτές λαμέλλες μαζί με τον βερθιερίτη (Σχ. 5.22β) με τον οποίο εμφανίζει πολλές ομοιότητες αλλά διαφέρει στο ότι έχει χαμηλότερο ανάγλυφο από αυτόν αλλά και στα χρώματα πόλωσης. Οι Δήμου κ.ά. (1987) εντόπισαν επίσης εγκλείσματα αντιμονίτη μέσα σε αρσενοπυρίτη και όπως αναφέρουν αυτό που διαφοροποιεί τον αντιμονίτη του Γερακαριού σε σχέση με τους υπόλοιπους ελληνικούς αντιμονίτες είναι η αφθονία του σε εγκλείσματα αυτοφυούς αντιμονίου. Με βάση μικροαναλύσεις που έγιναν στον αντιμονίτη στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης διαπιστώθηκε ότι αποτελείται μόνο από Sb και S (Πίν. 5.12).

Πίνακας 5.12. Χημική σύσταση του αντιμονίτη από το Γερακαριό.

GER 5.1			
	1	2	3
Sb	71.83	71.09	71.31
S	28.29	27.98	27.83
Σύν	100.12	99.07	99.14
Χημική σύσταση με βάση τα 5 άτομα			
Sb	2.00	2.00	2.01
S	3.00	3.00	2.99
Σύν	5.00	5.00	5.00

Ο βερθιερίτης είναι ένα σπάνιο ορυκτό που στην Ελλάδα εκτός από το Γερακαριό εντοπίζεται και στην Χίο (Voudouris et al. 2019). Πρόκειται για ένα ορυκτό που σχηματίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι ο αντιμονίτης και με την πτώση της θερμοκρασίας μετατρέπεται σε αντιμονίτη και σιδηροπυρίτη. Παρατηρήθηκε να σχηματίζει μικρούς υποδιόμορφους κρυστάλλους, οι οποίοι παρεμβάλλονται μεταξύ των κόκκων του αντιμονίτη ή αποτελεί έγκλεισμα μέσα σε αυτόν (Σχ. 5.22β). Εμφανίζει λευκό-ερυθρότεφρο χρώμα σε σύγκριση με τον αντιμονίτη και έχει έντονο ανάγλυφο και ευκρινή διπλοανακλαστικότητα. Χαρακτηρίζεται από έντονη ανακλαστικότητα, ωστόσο είναι χαμηλότερη από αυτή του αντιμονίτη. Έχει πολύ ισχυρή ανισοτροπία με πράσινα χρώματα ανισοτροπίας. Στα δείγματα από το Γερακαριό που μελετήθηκαν φαίνεται να μετατρέπεται σε αντιμονίτη, δηλαδή ότι ο αντιμονίτης προήλθε από μετατροπή του αρχικού βερθιερίτη.

Το αυτοφυές αντιμόνιο (Sb) στο Γερακαριό είναι η μοναδική εμφάνιση αυτού του ορυκτού στην Ελλάδα (Δήμου κ.ά. 1987). Εμφανίζεται σε αποστρογγυλομένους και μικρούς κρυστάλλους στην επαφή με τους κρυστάλλους αντιμονίτη συχνά στα τριπλά σημείο επαφής (Σχ. 5.22γ). Εντοπίζεται όμως και ως έγκλεισμα μέσα στον αντιμονίτη (Σχ. 5.22δ). Επιπλέον υπάρχει αυτοφυές αντιμόνιο σε μικρό ποσοστό κατά μήκος του σχισμού του αντιμονίτη δημιουργώντας απόμειξη. Αυτό σημαίνει ότι το Sb κρυσταλλώθηκε αρχικά πριν από τον αντιμονίτη, ενώ ένα μέρος του αναπτύχθηκε ταυτόχρονα με αυτόν. Το αυτοφυές αντιμόνιο έχει λευκό χρώμα με πολύ υψηλή ανακλαστικότητα, πολύ έντονη ανισοτροπία με πορτοκαλοκαστανά έως καστανοκίτρινα χρώματα ανισοτροπίας ενώ χαρακτηριστικές είναι οι πολυδυμίες του.



Σχ. 5.22. Εικόνες από τα μεταλλικά ορυκτά της μεταλλοφορίας Sb στο Γερακαριό. Φωτογραφίες σε μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός (α,β,γ,ε,στ) και σε SEM (δ). α) Συμπαγές συσσωμάτωμα κόκκων αντιμονίτη (Stb), β) Αντιμονίτης (Stb) σε λεπτές λαμέλλες σε σύμφυση με βερθιερίτη (Brt), γ) Εγκλείσματα αυτοφυούς αντιμονίου (Sb) μέσα σε αντιμονίτη (Stb), δ) Κόκκος αυτοφυούς αντιμονίου (Sb) σε αντιμονίτη (Stb), ε) Ιδιόμορφος κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (Py) σε αντιμονίτη (Stb), και βερθιερίτης (Brt), στ)) Ιδιόμορφος κρύσταλλος αρσеноπυρίτη (Apy) σε αντιμονίτη (Stb).

Ο σιδηροπυρίτης βρέθηκε σε ίχνη, σε διάσπαρτη μορφή μέσα στον αντιμονίτη. Εμφανίζει φωτεινό λευκοκίτρινο χρώμα με κίτρινη χροιά και είναι τυπικά ισότροπος. Από την επιφανειακή οξείδωση του σιδηροπυρίτη σχηματίζεται γκαιίτης. Ο γκαιίτης έχει χρώμα ανάκλασης ανοιχτό τεφρό με καστανωπή χροιά και παρουσιάζει ανισοτροπία με καστανοκόκκινες εσωτερικές ανακλάσεις. Ο μαρκασίτης σύμφωνα με τους Δήμου κ.ά. (1987) είναι επουσιώδες ορυκτό της μεταλλοφορίας και αναπτύσσεται σε σφαιροειδείς και ακτινωτές μορφές.

Ο αρσενοπυρίτης βρίσκεται μέσα στον χαλαζία ή μέσα στον αντιμονίτη με την μορφή μεμονωμένων διάσπαρτων κρυστάλλων. Σπανίως εμφανίζει εγκλείσματα αντιμονίτη. Είναι λευκός με ανοιχτή υποκίτρινη χροιά και χαμηλή διπλοανακλαστικότητα. Έχει υψηλή ανακλαστικότητα καθώς και μέτρια ανισοτροπία με κυανά-βιολετί χρώματα πόλωσης. Το σχήμα του είναι χαρακτηριστικό ρομβοειδές (Σχ. 5.21). Σύμφωνα με τους Δήμου κ.ά. (1987) ο αρσενοπυρίτης φιλοξενεί λολλινγκίτη κάτι που δείχνει υψηλές θερμοκρασίες σχηματισμού. Οι Δήμου κ.ά. (1987) αναφέρουν επίσης την παρουσία χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη και χρυσού. Ο μαγνητοπυρίτης συμφύεται με βερθιερίτη και σιδηροπυρίτη. Ο χρυσός εντοπίζεται μέσα σε αντιμονίτη που σχηματίζει λαμέλλες που προέρχεται από την μετατροπή του βερθιερίτη. Το μέγεθός του είναι λίγα μm και περιέχει ίχνη αργύρου.

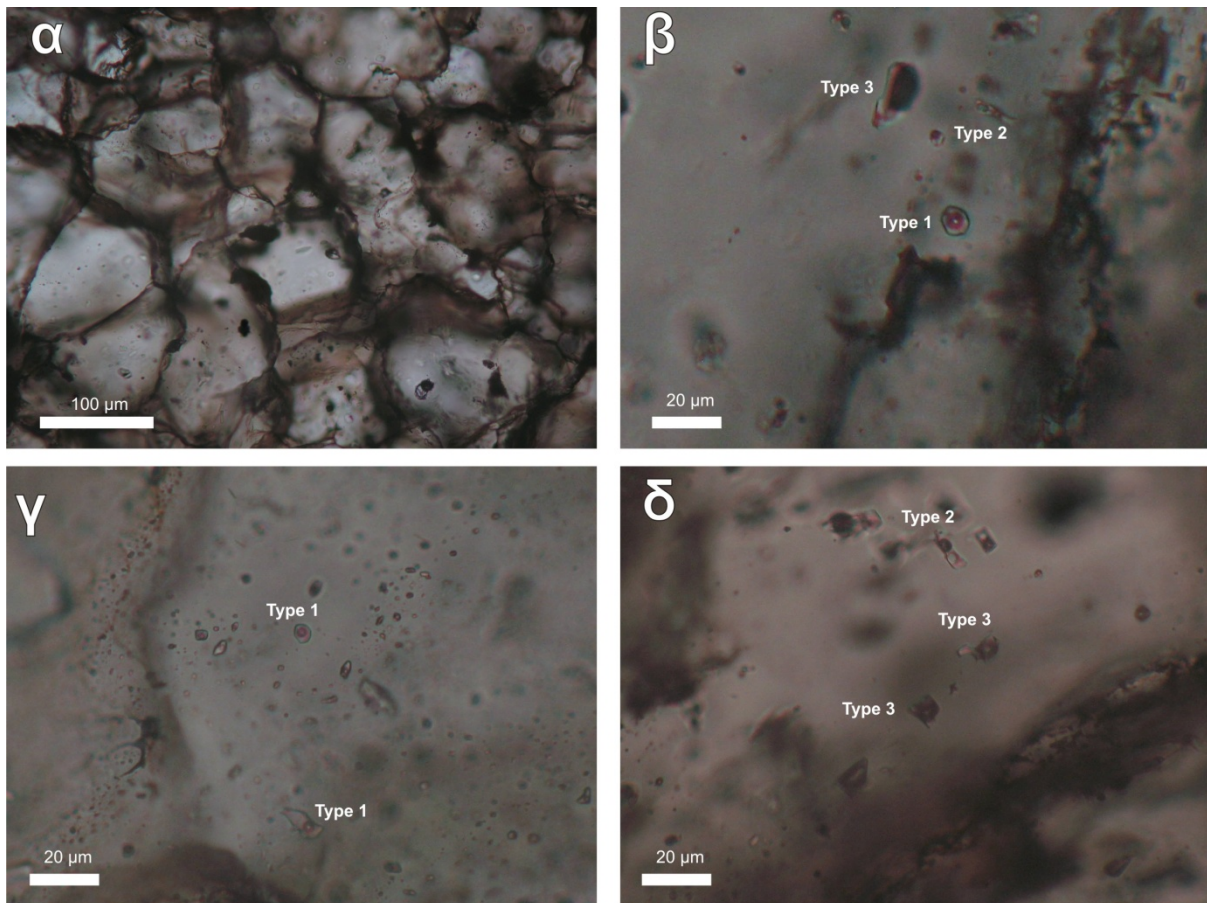
5.3. Ρευστά εγκλείσματα

5.3.1. Περιγραφή των ρευστών εγκλεισμάτων

Οι συνθήκες σχηματισμού της μεταλλοφορίας στο Γερακαριό μελετήθηκαν με την μέθοδο των ρευστών εγκλεισμάτων. Συγκεκριμένα σκοπός ήταν να διαπιστωθούν οι η θερμοκρασία, η πίεση και η σύσταση των διαλυμάτων από τα οποία προέκυψαν οι δύο τύποι μεταλλοφοριών, η πορφυριτική και η επιθερμική μεταλλοφορία. Τα ρευστά εγκλείσματα μελετήθηκαν σε πέντε διπλά στιλβωμένες τομές από χαλαζιακές φλέβες Α και Β τύπου, που διεισδύουν στον διμαρμαρυγικό γνεύσιο πολύ κοντά στον συνηθισμένο πορφύρη, και σε δύο τομές από τις επιθερμικές χαλαζιακές φλέβες με αντιμονίτη (Πίν. 5.13).

Ο χαλαζίας μέσα στον οποίο εντοπίστηκαν τα ρευστά εγκλείσματα είναι διαυγής και διαφανής ή έχει χρώμα γαλακτώδες (milky) και δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στις πορφυριτικές και στις επιθερμικές χαλαζιακές φλέβες. Ο χαλαζίας είναι γενικά ανακρυσταλλωμένος και παρουσιάζει πολυγωνικό σχήμα. Αυτό είναι το χαρακτηριστικό στις πρώιμες φλέβες χαλαζία υψηλών θερμοκρασιών σε πολλά συστήματα πορφυριτικού χαλκού πορφυρού και υποδηλώνει ότι ο χαλαζίας έχει ανακρυσταλλωθεί εκτενώς (Monecke et al. 2018). Οι συνεχείς και πολλαπλές ροές των ρευστών προκαλούν επαναλειτουργία των

φλεβών και δυναμική ανακρυστάλλωση του χαλαζία που καταστρέφει μεγάλο μέρος των ρευστών εγκλεισμάτων. Αυτό φαίνεται από τα τριπλά σημεία επαφής μεταξύ των κόκκων χαλαζία που σχηματίζουν 120° (Σχ. 5.23α) και αυτός είναι ο λόγος που σε πολλά τμήματα των χαλαζιακών φλεβών απουσιάζουν τα ρευστά εγκλείσματα (Schmatz and Urai 2011, Monecke et al. 2018).



Σχ. 5.23. Ομάδες (clusters) ρευστών εγκλεισμάτων σε χαλαζία από την πορφυριτική και επιθερμική μεταλλοφορία στο Γερακαριό. α) Χαλαζίας όπου λόγω της δυναμικής ανακρυστάλλωσης πολλά τμήματα δεν περιέχουν ρευστά εγκλείσματα. Αυτό φαίνεται από τα τριπλά σημεία επαφής μεταξύ των κόκκων χαλαζία που σχηματίζουν 120° , πορφυριτικό σύστημα, β) Ρευστά εγκλείσματα των τύπων 1, 2 και 3, πορφυριτικό σύστημα, γ) Ρευστά εγκλείσματα του τύπου 1, επιθερμικό σύστημα, δ) Ρευστά εγκλείσματα των τύπων 2 και 3, πορφυριτικό σύστημα.

Προηγούμενες έρευνες σε ρευστά εγκλείσματα έγιναν από τον Tombouloglou (2001) έδειξαν ότι στο Γερακαριό ο χαλαζίας στον γρανιτικό πορφύρη είναι πλούσιος σε ρευστά εγκλείσματα υψηλής θερμοκρασίας που σχετίζονται με τα μεταλλοφόρα διαλύματα. Οι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης ($Th=1000^\circ C$) δείχνουν την παρουσία ενός

μαγματικού ρευστού με αλατότητα 57-75% κβ ισοδ. NaCl στο στάδιο της ποτασσικής εξαλλοίωσης. Ρευστά εγκλείσματα με $Th \sim 600^\circ C$ και αλατότητα 45-70% κβ ισοδ. NaCl σχετίζονται με την έναρξη του σταδίου της ποτασσικής εξαλλοίωσης στο οποίο σύμφωνα με τον Tombouloglou (2001) αποτέθηκε ο χαλκός. Τέλος ρευστά εγκλείσματα με χαμηλότερες θερμοκρασίες με $Th = 350-400^\circ C$ και αλατότητα 38-45% κβ ισοδ. NaCl δείχνουν μία απότομη αποσυμπίεση του συστήματος κατά την ρηγμάτωση της μαγματικής διείδυσης και των περιβαλλόντων πετρωμάτων κατά την οποία υπήρξε έντονος βρασμός και τον σχηματισμό της σερικιτικής εξαλλοίωσης και τον σχηματισμό των σουλφιδίων. Τα ρευστά εγκλείσματα με $Th < 350^\circ C$ χαρακτηρίζονται από τον Tombouloglou (2001) ως δευτερογενή που αναπτύσσονται κατά μήκος επουλωμένων διακλάσεων.

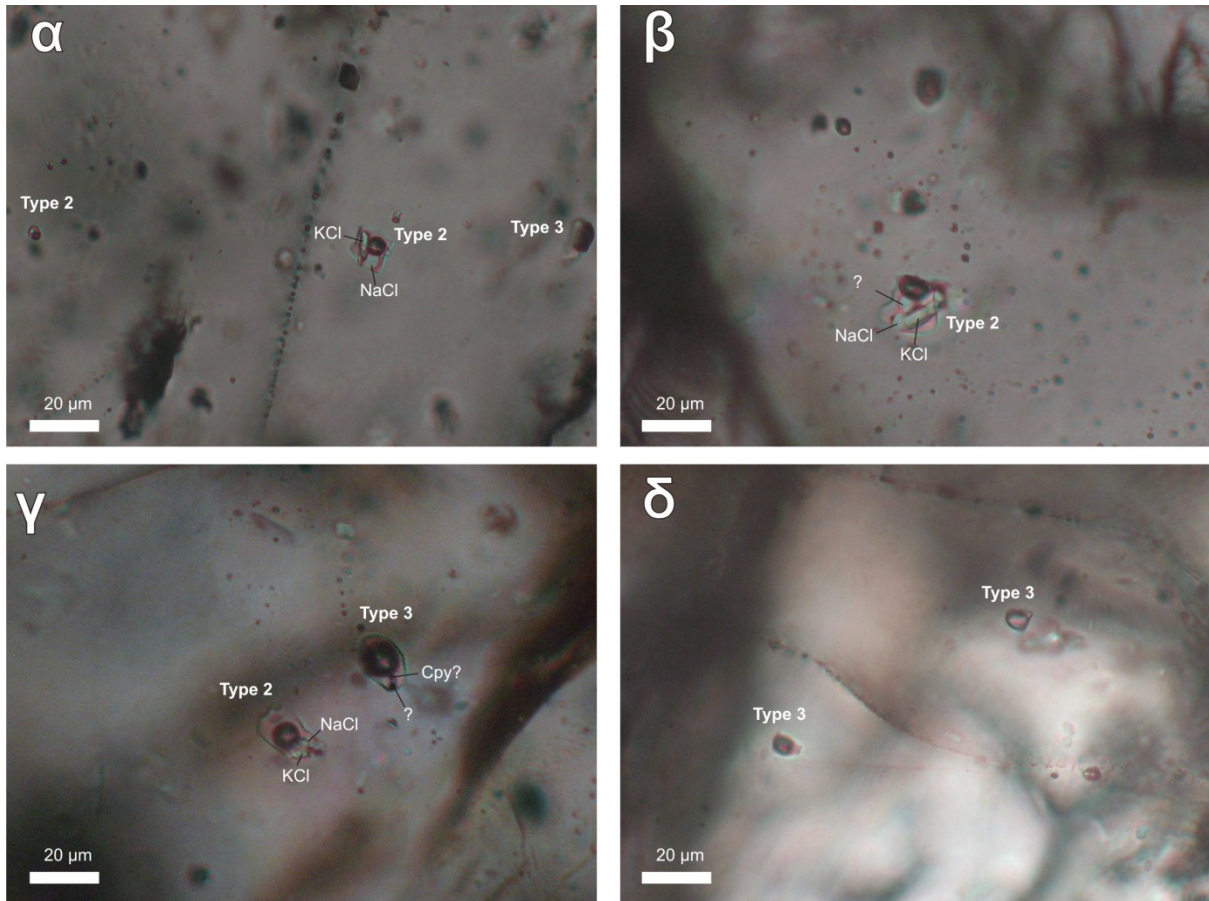
Στην παρούσα μελέτη τα περισσότερα από τα ρευστά εγκλείσματα είναι διατεταγμένα σε ομάδες (clusters) (Σχ. 5.23α-γ) και έχουν διαφύγει της ανακρυστάλλωσης ενώ είναι πολύ σπάνια τα εγκλείσματα κατά μήκος δευτερογενών επιπέδων. Ρευστά εγκλείσματα που κατανέμονται κατά μήκος των ζωνών ανάπτυξης του χαλαζία είναι εξαιρετικά σπάνια και πολύ μικρά για μικροθερμομετρία.

Μικροθερμομετρικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνολικά πάνω από 200 πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα. Τα εγκλείσματα αυτά ταξινομούνται ως πρωτογενή με βάση τις προϋποθέσεις που παραθέτουν οι Roedder (1984), Van den Kerkhof and Hein (2001) και Goldstein and Reynolds (1994), και έχουν σχετικά μικρό μέγεθος που σπανίως φθάνει έως 32 μm . Εκτός από πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα υπάρχουν και δευτερογενή εγκλείσματα κατά μήκος επουλωμένων διαρρήξεων (healed cracks). Σε αρκετά εγκλείσματα παρατηρήθηκαν φαινόμενα που δημιουργούνται μετά την παγίδευσή τους, όπως αποχωρισμός (necking down) ή διαφυγή (leaking). Σε αυτά τα εγκλείσματα δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις.

Με βάση τις αναλογίες φάσεων που παρατηρήθηκαν στα εγκλείσματα από το Γερακαριό σε θερμοκρασία δωματίου, σε συνδυασμό με τη συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση και ψύξη, εντοπίστηκαν τρεις τύποι πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων που συνυπάρχουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, κάτι που δείχνει τη στενή σχέση μεταξύ τους.

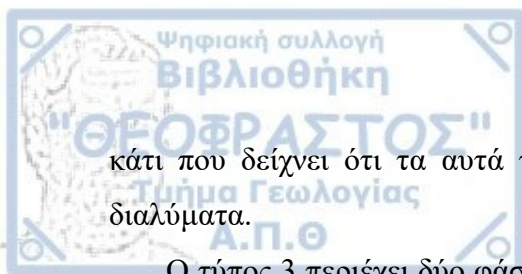
Ο τύπος 1 αποτελείται από εγκλείσματα δύο φάσεων που χαρακτηρίζονται από μία υγρή υδάτινη φάση και από μία αέρια φάση με μορφή φυσαλίδας που καταλαμβάνει το 30-40% του όγκου του εγκλείσματος. Τα εγκλείσματα αυτά ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και εντοπίζονται τόσο στο πορφυριτικό όσο και στο επιθερμικό σύστημα (Σχ. 5.23β,γ). Τα εγκλείσματα του τύπου 2 περιέχουν τρεις ή τέσσερις φάσεις (Σχ. 5.23β,δ, 5.24α-γ), μία υγρή, μία αέρια (που καταλαμβάνει το 30 έως 40% του όγκου των εγκλεισμάτων) και μία ή

σπανιότερα δύο στερεές φάσεις που ταυτοποιούνται ως αλίτης (NaCl) ή συλβίτης (KCl). Σε εξαιρετικές περιπτώσεις εντοπίστηκε και ακόμη μία στερεή φάση που δεν ήταν δυνατό να ταυτοποιηθεί (Σχ. 5.24β).



Σχ. 5.24. Ομάδες (clusters) ρευστών εγκλεισμάτων σε χαλαζία από την πορφυριτική μεταλλοφορία στο Γερακαριό. α) Ρευστά εγκλείσματα των τύπων 2 και 3. Στον τύπο 2 διακρίνονται δύο στερεές φάσεις, ο αλίτης (NaCl) και ο συλβίτης (KCl), πορφυριτικό σύστημα, β) Ρευστό εγκλείσματα του τύπου 2 όπου διακρίνονται τρεις στερεές φάσεις, ο αλίτης (NaCl), ο συλβίτης (KCl) και μία άγνωστη, πιθανώς κάποιο χλωριούχο σύμπλεγμα του Ca ή του Mg, πορφυριτικό σύστημα, γ) Ρευστά εγκλείσματα των τύπων 2 και 3. Στον τύπο 2 διακρίνονται δύο στερεές φάσεις, ο αλίτης (NaCl) και ο συλβίτης (KCl), και στον τύπο 3 δύο στερεές φάσεις που η μία είναι μεταλλική, πιθανώς χαλκοκυρίτης (cpy), πορφυριτικό σύστημα, δ) Ρευστά εγκλείσματα του τύπου 3.

Τα εγκλείσματα του τύπου 2 ομογενοποιούνται κυρίως στην υγρή φάση με εξαφάνιση της φυσαλίδας (τύπος 2α) και σπανιότερα με διάλυση της στερεάς φάσης ή των στερεών φάσεων μετά την εξαφάνιση της φυσαλίδας (τύπος 2β). Σε ορισμένες περιπτώσεις τα εγκλείσματα αυτά περιέχουν μία αδιαφανή στερεή φάση, που είναι μάλλον χαλκοκυρίτης,



κάτι που δείχνει ότι τα αυτά τα ρευστά εγκλείσματα αντιπροσωπεύουν τα μεταλλοφόρα διαλύματα.

Ο τύπος 3 περιέχει δύο φάσεις μία υγρή υδάτινη και μία αέρια που καταλαμβάνει το 80-90% του όγκου των εγκλεισμάτων (Σχ. 5.24γ,δ). Αυτά τα εγκλείσματα ομογενοποιούνται στη αέρια φάση και σπανίως περιέχουν μία αδιαφανή στερεή φάση, που είναι μάλλον χαλκοπυρίτης (Σχ. 5.23β,δ και 5.24α,γ).

Από την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων προέκυψε ότι στις χαλαζιακές φλέβες πορφυριτικού τύπου που διεισδύουν στον διμαρμαρυγικό γενέσιο πολύ κοντά στον συνηθισμένο πορφύρη εντοπίζονται και οι τρεις τύποι εγκλεισμάτων, ενώ στις επιθερμικές χαλαζιακές φλέβες με τον αντιμονίτη υπάρχει μόνον ο τύπος 1.

5.3.2. Μικροθερμομετρία

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι πορφυριτικές χαλαζιακές φλέβες Α και Β τύπου που διεισδύουν στον διμαρμαρυγικό γενέσιο που γειτονεύει με τον συνηθισμένο πορφύρη περιέχουν και τους τρεις τύπους εγκλεισμάτων. Τα υψηλής αλατότητας ρευστά εγκλείσματα (τύπος 2) συνυπάρχουν συνήθως με αυτά που είναι πλούσια στην αέρια φάση (τύπου 3) μέσα στην ίδια ομάδα (Σχ. 5.23δ και 5.24α,δ), που δείχνει ετερογενή παγίδευση και των δύο φάσεων ταυτόχρονα και άρα την παρουσία βρασμού (Roedder 1984, Bodnar 2003, Audétat et al. 2008). Τα εγκλείσματα που παγιδεύονται κατά μήκος της καμπύλης βρασμού δεν απαιτούν διόρθωση πίεσης και οι άρα θερμοκρασίες ομογενοποίησης αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές θερμοκρασίες παγίδευσης του ρευστού (Ramboz et al. 1982, Audétat et al. 2008).

Κατά την κρυσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι στα ρευστά εγκλείσματα των χαλαζιακών φλεβών Α και Β τύπου στο πορφυριτικό σύστημα, οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_e) είναι περίπου -33,0 έως -46,4° C. Αυτό υποδεικνύει ότι εκτός από το NaCl, στο διάλυμα συμμετέχουν και άλλα άλατα όπως KCl, MgCl₂ και CaCl₂ (Shepherd et al. 1985). Αυτό δείχνει ότι τα υδροθερμικά διαλύματα ήταν αρκετά σύνθετα κατά τον σχηματισμό του πορφυριτικού συστήματος. Οι τελικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) των εγκλεισμάτων του Τύπου 1 κυμαίνονται από -19,4 έως -10,8° C που δείχνουν μέτρια έως σχετικά υψηλή αλατότητα από 14,8 έως 22,0% κβ ισοδ. NaCl στο σύστημα H₂O-NaCl-KCl, σύμφωνα με τους Potter et al. (1978), Roedder (1984), Shepherd et al. (1985). Στον τύπο 3 τα ρευστά εγκλείσματα έχουν τελικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) -16,5 έως -11,98° C που δείχνουν μέτρια έως σχετικά υψηλή αλατότητα από 14,4 έως 19,8% κβ ισοδ. NaCl στο σύστημα H₂O-NaCl-KCl.

Τα εγκλείσματα του τύπου 1 κατά την θέρμανση ομογενοποιούνται στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες (Th) από 330 έως 559° C, ενώ υπάρχουν και ρευστά εγκλείσματα που ομογενοποιούνται σε θερμοκρασίες >600° C (Σχ. 5.25, Πίν. 5.13). Ο Tombouloglou (2001) υπολόγισε ότι οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης στα ρευστά εγκλείσματα αυτού του τύπου ανέρχονται σε ελάχιστες περιπτώσεις στους 730° και στους 1040° C.

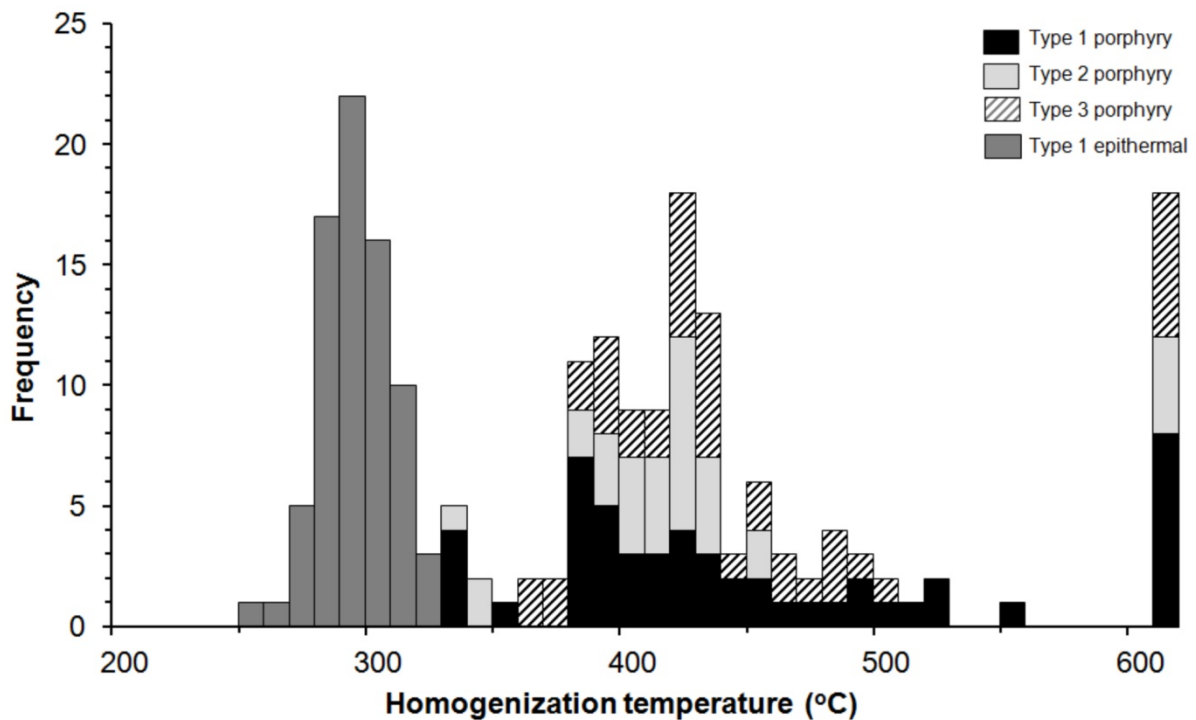
Πίνακας 5.13. Δεδομένα από τις μικροθερμομετρικές αναλύσεις των διαφόρων τύπων των ρευστών εγκλεισμάτων στο πορφυριτικό και στο επιθερμικό σύστημα του Γερακαριού. FI=ρευστά εγκλείσματα, L=υγρή υδάτινη φάση, V=αέρια φάση, S=στερεά φάση (αλίτης, συλβίτης), Th=θερμοκρασία ομογενοποίησης, Tm (ice)=τελική θερμοκρασία τήξης πάγου, n=αριθμός μικροθερμομετρικών αναλύσεων.

Τύπος φλεβών	Τύποι FI	Th (° C)	Tm (ice) (° C)	Αλατότητα (wt% NaCl equiv)
Χαλαζιακές φλέβες πορφυριτικού τύπου	1 L+V→L	330 έως 559 (n=52)	-19,4 έως -10,8 (n=6)	14,8 έως 22,0
	2 L+V+S→L	342 έως 458 (n=34)	271 έως 386 (n=34)	35,7 έως 45,6
	3 L+V→V	364 έως 504 (n=43)	-16,5 έως -11,9 (n=6)	14,4 έως 19,8
Χαλαζιακές φλέβες επιθερμικού τύπου	1 L+V→L	256 έως 326 (n=75)	-6,9 έως -5,0 (n=12)	7,9 έως 10,4

Τα ρευστά εγκλείσματα του τύπου 2 ομογενοποιούνται με την εξαφάνιση της αέριας φουσαλίδας μετά την εξαφάνιση της στερεάς φάσης που συνήθως είναι αλίτης (NaCl) και σπανιότερα συλβίτης (KCl). Σε ελάχιστες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν και περισσότερες από μία στερεές που είναι πιθανώς χλωριούχα σύμπλοκα του Mg ή του Ca. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης στα εγκλείσματα του τύπου 2 κυμαίνονται από 342 έως 458° C (Σχ. 4.25, Πίν. 5.13). Με βάση τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης της στερεάς φάσης (271-386° C, Πίν. 5.13) και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από το σύστημα H₂O-NaCl (Shepherd 1985), υπολογίστηκε η αλατότητα των εγκλεισμάτων του τύπου 2 που κυμαίνεται από 35.7 έως 45.6% κβ ισοδ. NaCl. Στα ρευστά εγκλείσματα του τύπου 2 μετρήθηκαν επίσης και θερμοκρασίες ομογενοποίησης >600° C (Σχ. 5.25). Ο Tombouloglou (2001) υπολόγισε ότι οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης σε αυτά τα ρευστά εγκλείσματα ανέρχονται σε αρκετές περιπτώσεις στους 1060° C.

Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των εγκλεισμάτων του τύπου 3 στις πορφυριτικές φλέβες κυμαίνονται από 364° έως 504° C και σπανίως >600° C (Σχ. 5.25). Συνεπώς, οι τιμές ομογενοποίησης όλων των ρευστών εγκλεισμάτων των τύπων 1, 2 και 3

αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ 380° και 460° C, με ένα διακριτό μέγιστο στους ~430° C (Σχ. 5.25) και σπανίως ανέρχονται >600° C, έως 1040° C.



Σχ. 5.25. Ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων του πορφυριτικού συστήματος (Τύποι 1, 2 και 3) και του επιθερμικού συστήματος (Τύπος 1) στο Γερακαριό.

Τα ρευστά εγκλείσματα του τύπου 1 στις επιθερμικές φλέβες που περιέχουν αντιμονίτη κυμαίνονται από 256 έως 326° C (Σχ. 5.25). Από το ιστόγραμμα φαίνεται ότι οι περισσότερες θερμοκρασίες κυμαίνονται κυρίως από 280 έως 320° C, με ένα μέγιστο στους 290° C. Από την κρυσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_e) στα ρευστά εγκλείσματα των χαλαζιακών φλεβών E τύπου στο πορφυριτικό σύστημα, είναι περίπου -38,7 έως -49,9° C. Αυτό υποδεικνύει ότι εκτός από το NaCl, στο διάλυμα συμμετέχουν και άλλα άλατα όπως KCl, MgCl₂ και CaCl₂ (Shepherd et al. 1985). Οι τελικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) των εγκλεισμάτων του Τύπου 1 κυμαίνονται από -6,9 έως -5,0° C που δείχνουν μέτρια έως σχετικά χαμηλή αλατότητα από 7,9 έως 10,4% κβ ισοδ. NaCl στο σύστημα H₂O-NaCl-KCl, σύμφωνα με τους Potter et al. (1978), Roedder (1984), Shepherd et al. (1985).

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της υπαίθριας έρευνας και της εργαστηριακής μελέτης προκύπτει ότι στο Γερακαριό εντοπίζεται ένα πορφυριτικό σύστημα Cu-Au που συνδέεται με ένα επιθερμικό κοίτασμα Sb. Η παρουσία μεταλλοφορίας, κυρίως οξειδωμένης, παρατηρήθηκε σε όλα τα πετρώματα, τόσο στον συνηθισμένο πορφύρη όσο και στα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα. Η γένεση της μεταλλοφορίας στην ευρύτερη περιοχή σχετίζεται με την έντονη μαγματική δραστηριότητα του Μειοκαίνου όπως και στην γειτονική Βάθη (Στεργίου 2016, Melfos and Voudouris 2017). Η παρουσία των ρηγμάτων βοήθησε στην κυκλοφορία των διαλυμάτων και στην απόθεση των διαφόρων τύπων μεταλλοφορίας, ενώ έπαιξε σημαντικό ρόλο στην έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση των πετρωμάτων.

Η μεταλλοφορία συνδέεται με τον συνηθισμένο πορφύρη που έχει ηλικία 22 ± 0.8 Ma και ο οποίος διεισδύει στον γρανοδιοριτικό πορφύρη ηλικίας 34 ± 0.5 Ma (Frei 1992). Ο συνηθισμένος πορφύρης έχει υποστεί ποτασσική εξαλλοίωση ενώ ο γρανοδιοριτικός πορφύρης έχει υποστεί ποτασσική, σερικιτική και προπυλιτική εξαλλοίωση. Σε επαφή με τον συνηθισμένο πορφύρη ο γνεύσιος έχει υποστεί και αυτός έντονη σερικιτική εξαλλοίωση, και έχουν καταστραφεί όλα τα πρωτογενή ορυκτά. Η ποτασσική ζώνη χαρακτηρίζεται από την παρουσία υδροθερμικού βιοτίτη και μαγνητίτη, ενώ η σερικιτική από την παρουσία σερικήτη. Η προπυλιτώση χαρακτηρίζεται από το επίδοτο κυρίως στο γρανοδιοριτικό πορφύρη, αλλά και επιπλέον από τον χλωρίτη και τον ασβεστίτη στον διμαρμαρυγικό γνεύσιο.

Σε όλα αυτά τα πετρώματα διεισδύουν χαλαζιακές φλέβες A, B και D τύπου με λίγη διάσπαρτη και φλεβική μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, κυρίως οξειδωμένη. Το οξειδωμένο μέταλλευμα έχει μέση περιεκτικότητα 0,32 % Cu και 0,6 g/t Au και άρα χαρακτηρίζεται ως ένα πορφυριτικό σύστημα Cu-Au.

Στα ανατολικά του πορφυριτικού συστήματος εντοπίζεται η μεταλλοφορία Sb που φιλοξενείται σε επιθερμικού τύπου χαλαζιακές φλέβες οι οποίες αναπτύσσονται σε ρηξιγενείς ζώνες μέσα στον διμαρμαρυγικό γνεύσιο, στα όρια με σερπεντινωμένο περιδοτίτη.

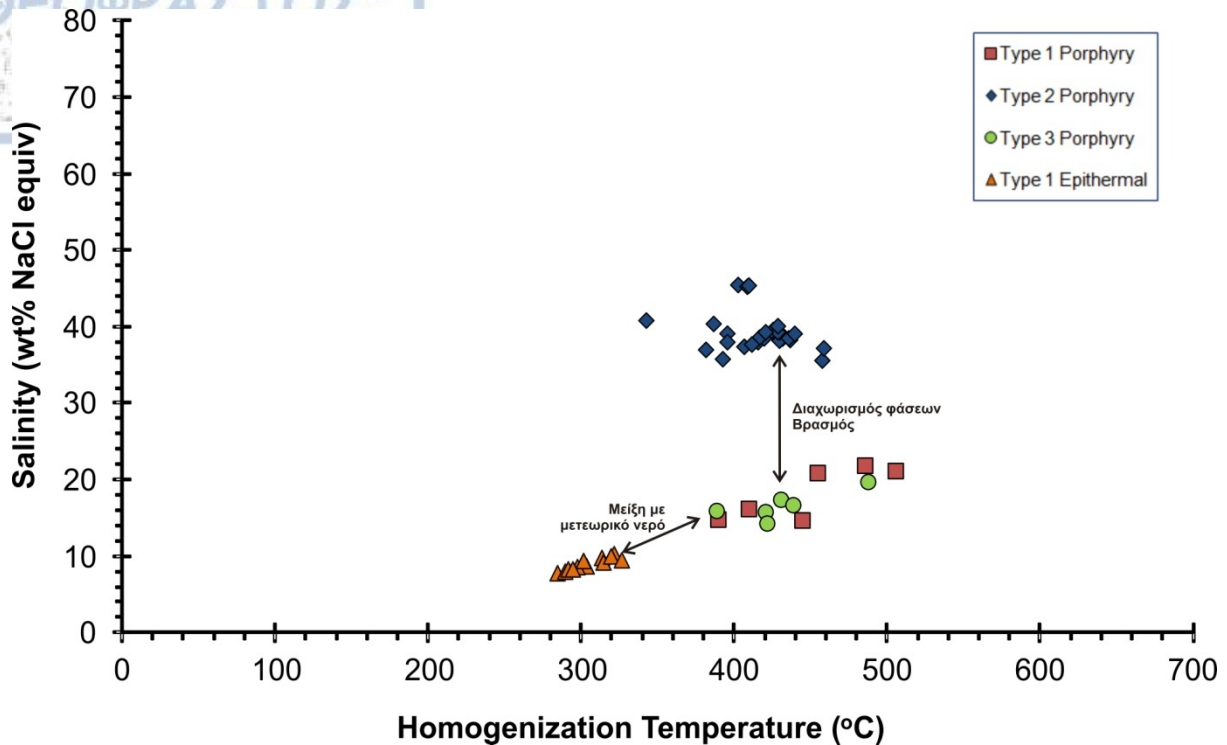
Τα πορφυριτικά κοιτάσματα δημιουργούνται από υδροθερμικά ρευστά που σχετίζονται με μάγμα που σχηματίζονται μετά την υποβύθιση μίας ωκεάνιας πλάκας κάτω από μία ηπειρωτική σε περιβάλλον ηφαιστειακού τόξου ή οπισθοτόξιας λεκάνης. Το γεωτεκτονικό περιβάλλον περιλαμβάνει κυρίως συνθήκες μετά την υποβύθιση (postsubduction) (Richards 2009, Sillitoe 2010). Αυτό το γεωτεκτονικό περιβάλλον συναντάται και στην ενότητα του Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής Μάζας, και δημιουργήθηκε κατά την Αλπική ορογένεση

στη Βαλκανική χερσόνησο. Η τεκτονική που ευνόησε την άνοδο των μαγμάτων και τον σχηματισμό της πορφυριτική-επιθερμικής μεταλλοφορίας στο Γερακαριό χαρακτηρίζεται από ένα εκτατικό γεγονός που συνέβη κατά το Καινοζωικού (Liati 2005, Himmerkus et al. 2009, Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al. 2019). Παρόμοια πορφυριτικά συστήματα έχουν μελετηθεί και σε άλλα μέρη της Ελλάδας όπως Μαρώνεια, Μελίταινα Ξάνθης, Παγώνη Ράχη Κίρκης, Αισύμη-Λεπτοκαριά, Βάθη Κιλκίς, Φακός Λήμνου, Στύψη Λέσβου Πλάκα Λαυρίου και αλλού (Melfos et al. 2002, Voudouris et al. 2008, Fornadel et al. 2012, Voudouris and Melfos 2013, Voudouris et al. 2013, Stergiou et al. 2016, 2018, Galanopoulos et al. 2018, Voudouris et al. 2019a,b),

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων δείχνει έδειξε ότι η μεταλλοφορία στο Γερακαριό σχηματίστηκε σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και αλατότητας. Αυτό αντικατοπτρίζει πολλά υδροθερμικά γεγονότα παρά ένα παρατεταμένο μεταλλογενετικό γεγονός.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων προκύπτει ότι κατά την διείσδυση του μάγματος σε μικρό βάθος, μέσα στις φλέβες του πορφυριτικού συστήματος απομείχθηκε αρχικά ένα πρώιμο μαγματικό ρευστό στους 600 έως 1000° C. Το ρευστό αυτό με την πτώση της θερμοκρασίας διασπάστηκε σε ένα υδάτινο διάλυμα ψηλής αλατότητας (35,7 έως 45,6% κβ ισοδ. NaCl) και σε ένα διάλυμα αέριας φάσης με μέτρια αλατότητα (14,8 έως 22,0% κβ ισοδ. NaCl στο σύστημα H₂O-NaCl-KCl). Η διαδικασία αυτή εξελίχθηκε σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (κυρίως 380° έως 460° C, με ένα διακριτό μέγιστο στους ~430° C) υπό συνθήκες βρασμού (Σχ. 6.1).

Οι μέτριες αλατότητες (14.4 έως 22.0% κβ ισοδ. NaCl) στα ρευστά εγκλείσματα των τύπων 1 και 3 στο Γερακαριό δεν είναι συνηθισμένες στα κοιτάσματα πορφυρού τύπου. Κανονικά, οι αλατότητες των πλούσιων στην υγρή ή στην αέρια φάση εγκλεισμάτων είναι χαμηλές (5 έως 12% κβ ισοδ. NaCl) και αντιπροσωπεύουν τα αρχικά μαγματικά ρευστά που απομειγνύονται από τα μαγματικά ρευστά του μάγματος (Burnham et al. 1997, Audéat et al. 2008). Ωστόσο, σε πολλά κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου παρατηρήθηκαν σχετικά υψηλότερες αλατότητες (μέχρι 20% κβ ισοδ. NaCl) (π.χ. πορφυριτικό κοιτάσμα Cu-Au στο Dallí του Ιράν, πορφυριτικό κοιτάσμα Cu-Mo στο Collahuasi της Χιλής, πορφυριτικό κοιτάσμα Mo στο Shabutai της Μογγολίας, πορφυριτικό κοιτάσμα Cu-Mo-Au στο Thames της Νέας Ζηλανδίας (Brathwaite et al. 2001, Masterman et al. 2005, Zarasvandi et al. 2015, Zhou et al. 2017) και έχουν συζητηθεί λεπτομερώς από τους Bodnar et al. (2014).



Σχ. 6.1. Διάγραμμα αλατότητας με θερμοκρασία ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στο πορφυριτικό-επιθερμικό σύστημα του Γερακαριού Κιλκίς.

Σύμφωνα με τους Brathwaite et al. (2001), τα υδάτινα ρευστά εγκλείσματα (Τύπος 1 στο Γερακαριό) με μέτρια αλατότητα (έως 20% κβ ισοδ. NaCl) αντιπροσωπεύουν ένα διάλυμα που απομείχθηκε από το μάγμα. Σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα ψύχεται σε συνθήκες μεταξύ πλαστικής και ρηξιγενούς παραμόρφωσης, δημιουργώντας εγκλείσματα, πλούσια στην αέρια και πλούσια στην υγρή φάση, με μέτρια αλατότητα, χωρίς να σχηματίζονται ρευστά εγκλείσματα με αλίτη ως στερεή φάση (Brathwaite et al. 2001). Οι διακλάσεις μέσα στις οποίες σχηματίζονται οι φλέβες και τα stockworks στα πορφυριτικά συστήματα προκαλούν αποσυμπίεση από λιθοστατικές σε υδροστατικές συνθήκες και εισχώρηση μετεωρικού νερού που είναι υπεύθυνο για την σερικιτική εξαλλοίωση (Brathwaite et al. 2001, Audétat et al. 2008)

Οι συνθήκες που επικρατούν στα ρευστά από τα οποία σχηματίστηκαν οι μεταλλοφορίες σε βάθος στο πορφυριτικό σύστημα στο Γερακαριό είναι παρόμοιες με εκείνες πολλών κοιτασμάτων πορφυριτικού τύπου, όπου ο σχηματισμός των ορυκτών συνδέεται με την ταχεία μείωση της διαλυτότητας των μετάλλων καθώς εξέρχονται από το μάγμα υπερκρίσιμα ρευστά μέτριας αλατότητας ή αέρια ή διαλύματα με πολύ υψηλή αλατότητα (Richards 2011). Σε θερμοκρασίες >400° C, το SO₂ στην υγρή φάση αρχίζει να σχηματίζει H₂S και H₂SO₄. Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί στην απόθεση του σιδηροπυρίτη και του χαλκοπυρίτη, από ένα όλο

και περισσότερο όξινο διάλυμα, το οποίο συνδέεται με την σερικιτική εξαλλοίωση (Richards 2011).

Οι πυκνότητες των υδροθερμικών διαλυμάτων είναι $>0,90 \text{ g/cm}^3$ για τα ρευστά με υψηλή αλατότητα αλατότητας (ρευστά εγκλείσματα τύπου 2) και $<0,78 \text{ g/cm}^3$ για τα ρευστά μέτριας αλατότητας (ρευστά εγκλείσματα τύπου 1 και 3).

Οι πιέσεις παγίδευσης των ρευστών εγκλεισμάτων μέσα στις πορφυριτικές φλέβες μπορούν να υπολογισθούν κατά προσέγγιση με την προϋπόθεση ότι τα διαλύματα παγιδεύτηκαν σε συνθήκες βρασμού στο σύστημα $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$. Με βάση τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης και την εξίσωση από τον Archer (1992), οι ελάχιστες πιέσεις παγίδευσης για τα εγκλείσματα του τύπου 2 στις χαλαζιακές φλέβες Α και Β τύπου, κυμαίνονται από 100 έως 350 bar και για τα εγκλείσματα του τύπου 3 από 240 έως 580 bar. Αυτές οι πιέσεις δείχνουν μέγιστο βάθος σχηματισμού μεταλλεύματος 2 χλμ κάτω από λιθοστατικές πιέσεις.

Τα δεδομένα των ρευστών εγκλεισμάτων από τις επιθερμικές φλέβες δείχνουν ότι αυτές σχηματίστηκαν από ένα διάλυμα μικρής έως μέτριας αλατότητας (7,9 έως 10,4 % κβ ισοδ. NaCl) με θερμοκρασίες ομογενοποίησης που κυμαίνονται κυρίως από 280 έως 320° C, με ένα μέγιστο στους 290° C (Σχήμα 6.1). Το ρευστό αυτό σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια του τελικού σταδίου της εξέλιξης του μαγματικού-υδροθερμικού συστήματος από την μείξη μεταξύ ενός διαλύματος υψηλής έως μέτριας αλατότητας και μετεωρικού νερού σε επιθερμικό περιβάλλον (Σχήμα 6.1). Λόγω της απουσίας ενδείξεων βρασμού, δεν είναι εφικτή η εκτίμηση των πιέσεων σχηματισμού αυτών των φλεβών. Ωστόσο, λόγω του μικρού βάθους σχηματισμού αυτών των φλεβών, η διόρθωση πίεσης πρέπει να είναι $<10^\circ \text{ C}$ (π.χ., Bodnar et al. 1985). Για το λόγο αυτό, οι θερμοκρασίες ομοιογενοποίησης (280-320° C, με μέγιστο τους 290° C) αντιστοιχούν στις ελάχιστες θερμοκρασίες σχηματισμού των επιθερμικών φλεβών στο Γερακαριό. Συνεπώς, για υδροστατικές πιέσεις στην περιοχή από 65 έως 116 bar, προτείνεται ένα βάθος από 600 έως 1000 μέτρα για τον σχηματισμό της μεταλλοφορίας αντιμονίτη.

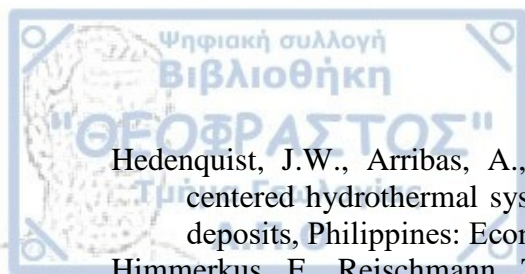
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το πορφυριτικό σύστημα Cu-Au και η επιθερμική μεταλλοφορία αντιμονίτη στο Γερακαριό Κιλκίς σχηματίστηκε σε ένα μαγματικό-υδροθερμικό στάδιο που σχετίζεται με την μαγματική δραστηριότητα του Μειοκαίνου στην ενότητα Βερτίσκου. Συγκεκριμένα η μεταλλοφορία συνδέεται γενετικά με τον συνηθισμένο πορφύρη ηλικίας 22 ± 0.8 Ma. Η παρουσία των ρηγμάτων βοήθησε την κυκλοφορία των διαλυμάτων και στην απόθεση των της μεταλλοφορίας, ενώ έπαιξε σημαντικό ρόλο στην έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση των πετρωμάτων. Η μεταλλοφορία είναι κυρίως οξειδωμένη επιφανειακά και παρατηρήθηκε στα μαγματικά πετρώματα (συνήθιστος πορφύρης και γρανοδιοριτικός πορφύρης), αλλά και στα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα (γενέσιοι) της ενότητας Βερτίσκου. Ο συνηθισμένος πορφύρης έχει υποστεί ποτασική εξαλλοίωση ενώ ο γρανοδιοριτικός πορφύρης έχει υποστεί ποτασική, σερικιτική και προπυλιτική εξαλλοίωση. Σε επαφή με τον συνηθισμένο πορφύρη ο γενέσιος έχει υποστεί και αυτός έντονη σερικιτική εξαλλοίωση. Σε όλα αυτά τα πετρώματα διεισδύουν χαλαζιακές φλέβες A, B και D τύπου με λίγη διάσπαρτη και φλεβική μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, κυρίως οξειδωμένη. Στα ανατολικά του πορφυριτικού συστήματος εντοπίζεται η επιθερμικού τύπου μεταλλοφορία Sb που φιλοξενείται σε χαλαζιακές φλέβες οι οποίες αναπτύσσονται σε ρηξιγενείς ζώνες μέσα στον διμαρμαρυγικό γενέσιο. Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έδειξε ότι κατά την διείσδυση του μάγματος σε μικρό βάθος, μέσα στις φλέβες του πορφυριτικού συστήματος απομείχθηκε αρχικά ένα πρώιμο μαγματικό ρευστό στους 600 έως 1000° C. Το ρευστό αυτό με την πτώση της θερμοκρασίας (380° έως 460° C, με ένα διακριτό μέγιστο στους ~430° C) διασπάστηκε σε συνθήκες βρασμού σε ένα υδάτινο διάλυμα ψηλής αλατότητας (35,7 έως 45,6% κβ ισοδ, NaCl) και σε ένα διάλυμα αέριας φάσης με μέτρια αλατότητα (14,8 έως 22,0% κβ ισοδ, NaCl στο σύστημα H₂O-NaCl-KCl). Οι πιέσεις παγίδευσης των ρευστών εγκλεισμάτων μέσα στις χαλαζιακές φλέβες A και B τύπου κυμαίνονται από 100 έως 580 bar που αντιστοιχούν σε ένα μέγιστο βάθος σχηματισμού της μεταλλοφορίας Cu-Au, 2 χλμ. κάτω από λιθοστατικές πιέσεις. Οι επιθερμικές φλέβες σχηματίστηκαν από ένα διάλυμα μικρής έως μέτριας αλατότητας (7,9 έως 10,4 % κβ ισοδ. NaCl) με θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 280 έως 320° C, με ένα μέγιστο στους 290° C, από την μείξη ενός διαλύματος υψηλής έως μέτριας αλατότητας και μετεωρικού νερού. Οι υδροστατικές πιέσεις υπολογίστηκαν από 65 έως 116 bar, και αντιστοιχούν σε ένα βάθος από 600 έως 1000 μέτρα για τον σχηματισμό της μεταλλοφορίας αντιμονίτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

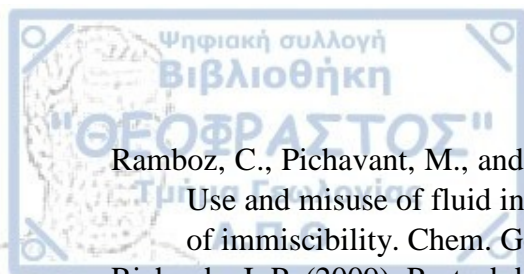
- Arancibia, O.N., and Clark, A.H., 1996, Early magnetite-amphibole-plagioclase alteration-mineralization in the Island Copper porphyry copper-gold-molybdenum deposit, British Columbia: *Economic Geology*, v. 91, p.402–438.
- Archer, D.G. Thermodynamic properties of the NaCl+H₂O system. II. Thermodynamic properties of NaCl (aq), NaCl·2H₂O (cr), and phase equilibria. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1992, 21.4, 793-829.
- Arvanitidis N. (2010). New metallogenetic concepts and sustainability perspectives for non-energy metallic minerals in Greece. *Proceedings of the 12th International Congress of the Geological Society of Greece. Bulletin of the Geological Society of Greece. Volume XLIII, No 5.*
- Audétat, A., Pettke, T., Heinrich, C. A., Bodnar, R. J., 2008. Special paper: the composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. *Econ. Geol.* 103, 877-908.
- Bassiakos, Y., Nerantzis, N., and Papadopoulos, S. (2019). Late Neolithic/Early Bronze Age metallurgical practices at Limenaria, Thasos: Evidence for silver and copper production. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11(6), 2743-2757.
- Bodnar, R. J.; Lecumberri-Sanchez, P.; Moncada, D.; Steele-MacInnis, M. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. In *Treatise on Geochemistry, Second Edition*. Elsevier, Oxford, 2014; pp. 119-142.
- Bodnar, R.J., 2003. Introduction to fluid inclusions. In: Samson I.M., Anderson A.J., and Marshall D.D. (Eds.), *Fluid inclusions: analysis and interpretation*. Mineral. Assoc. Can. Short Course 32, 1-8.
- Bonev, N. and Beccaletto, L. 2007. From syn- to postorogenic Tertiary extension in the north Aegean region: constraints on the kinematics in the eastern Rhodope- Thrace, Bulgaria-Greece and the Biga Peninsula, NW Turkey. In *The Geodynamics of the Aegean and Anatolia* (eds T. Taymaz, Y. Yilmaz and Y. Dilek), pp. 113–42. Geological Society of London, Special Publication no. 291.
- Bouzari, F., and Clark, A. H. (2006). Prograde evolution and geothermal affinities of a major porphyry copper deposit: the Cerro Colorado hypogene protore, I Región, northern Chile. *Econ. Geol.* 101, 95-134.
- Brathwaite, R.L.; Simpson, M.; Faure, K.; Skinner, D. Telescoped porphyry Cu-Mo-Au mineralisation, advanced argillic alteration and quartz-sulphide-gold-anhydrite veins in the Thames District, New Zealand. *Mineralium Deposita* 2001, 36, 623-640.
- Brimhall, G.H., Jr., 1979, Lithologic determination of mass transfer mechanisms of multiple-stage porphyry copper mineralization at Butte, Montana: Vein formation by hypogene leaching and enrichment of hypogene protore: *Economic Geology*, v. 74, p. 556–589.
- Burnham, C.W. *Magmas and hydrothermal systems*. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (ed Barnes, H.L.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997; pp. 63-123.
- Cannell, J., Cooke, D.R., Walshe, J.L., and Stein, H., 2005, *Geology, mineralization, alteration, and structural evolution of the El Teniente porphyry Cu-Mo deposit: Economic Geology*, v. 100, p. 979–1003.
- Chivas, A.R., 1978, Porphyry copper mineralization at the Koloula igneous complex, Guadalcanal, Solomon Islands: *Economic Geology*, v. 73, p. 645–677.
- Chouinard, A., Williams-Jones, A.E., Leonardson, R.W., Hodgson, C.J., Silva, P., Téllez, C., Vega, J., and Rojas, F., 2005, *Geology and genesis of the multistage high-sulfidation*

- epithermal Pascua Au-Ag-Cu deposit, Chile and Argentina: *Economic Geology*, v. 100, p. 463–490.
- Christofides, G., Koroneos, A., Soldatos, T., Eleftheriadis, G. and Kiliyas, A. 2001. Eocene magmatism (Sithonia and Elatia plutons) in the internal Hellenides and implications for Eocene-Miocene geological evolution of the Rhodope massif (Northern Greece). *Acta Vulcanologica* 13, 73–89.
- Dilek, Y. 2006. Collision tectonics of the Eastern Mediterranean region: causes and consequences. In *Postcollisional Tectonics and Magmatism in the Mediterranean Region and Asia* (eds Y. Dilek and S. Pavlides), pp. 1–13. Geological Society of America Special Paper no. 409.
- Dilles, J.H., and Einaudi, M.T., 1992, Wall-rock alteration and hydrothermal flow paths about the Ann-Mason porphyry copper deposit, Nevada—a 6-km vertical reconstruction: *Economic Geology*, v. 87, p. 1963–2001.
- Dinter, D. A., A. Macfarlane, W. Hames, C. Isachsen, S. Bowring, and L. Royden, 1995, U-Pb and ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of the Symvolon granodiorite: Implications for the thermal and structural evolution of the Rhodope metamorphic core complex, northeastern Greece, *Tectonics*, 14(4), 886–908, doi:10.1029/95TC00926.
- Dixon, J.E., Dimitriadis, S., 1984. Metamorphosed ophiolitic rocks from the SerboMacedonian Massif, near Lake Volvi, North-east Greece. *Geol. Soc. Lond., Spec. Publ.* 17, 603–618
- Echtler H, Matte P, Maluski H, 1987, Large southwestward ductile thrusting in the alpine Serbomacedonian belt. *Terra Cogn* 7: 106
- Einaudi, M.T., Hedenquist, J.W., and Inan, E.E., 2003, Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: Transitions from porphyry to epithermal environments: *Society of Economic Geologists Special Publication* 10, p. 285–313.
- Ford, J.H., 1978, A chemical study of alteration at the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea: *Economic Geology*, v. 73, p. 703–720.
- Fornadel A.P., Voudouris P., Spry P.G., Melfos V. (2012). Mineralogical, stable isotope, and fluid inclusion studies of spatially related porphyry Cu and epithermal Au-Te mineralization, Fakos Peninsula, Limnos Island, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 105, 85–111.
- Frei, R. (1992), Isotope (Pb,Rb-Sr,S,O,C,U-Pb) geochemical investigations on Tertiary intrusives and related mineralizations in the Serbomacedonian Pb-Zn, Sb+Cu-Mo metallogenetic province in Northern Greece, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich.
- Galanopoulos E., Voudouris P., Mavrogonatos C., Spry P.G., Hart C., Melfos V., Federica Zaccarini F., Alfieris D. (2018). A New Porphyry Mo Mineralization at Aisymi-Leptokarya, South-Eastern Rhodope, North-East Greece: Geological and Mineralogical Constraints. *Geosciences*, 8, 435, 16 p. (doi:10.3390/geosciences8120435).
- Goldstein, R.H., and Reynolds, T.J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *Soc.Sed. Geol. Short Course* 31, pp. 199.
- Gustafson, L., Vidal, C., Pinto, R. and Noble, D., 2004, Porphyry-epithermal transistion, Cajamarca region, northern Perú: *Society of Economic Geologists Special Publication* 11, p. 279–300.
- Gustafson, L.B., and Hunt, J.P., 1975, The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile: *Economic Geology*, v. 70, p. 857–912.
- Harris, A.C., Golding, S.D., and White, N.C., 2005, Bajo de la Alumbrera copper-gold deposit: Stable isotope evidence for a porphyry-related hydrothermal system dominated by magmatic aqueous fluids: *Economic Geology*, v. 100, p. 863–886.

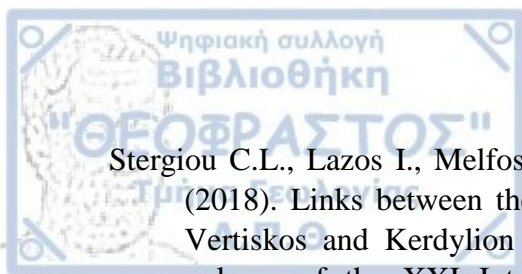


- Hedenquist, J.W., Arribas, A., Jr., and Reynolds, T.J., 1998, Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines: *Economic Geology*, v. 93, p.373–404.
- Himmerkus, F., Reischmann, T. and Kostopoulos, D. 2002. First evidence for Silurian magmatism in the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Goldschmidt Conference Abstract Volume.
- Himmerkus, F., Reischmann, T. And Kostopoulos, D. 2003. The Serbo-Macedonian Massif, the oldest crustal segment of the internal Hellenides, identified by zircon ages. *Geophysical Research Abstracts*, **5**, number 05671.
- Himmerkus, F., Reischmann, T. and Kostopoulos, D. 2009. Triassic rift-related meta-granites in the Internal Hellenides. *Geological Magazine* 146, 252–65.
- Himmerkus, F., Zachariadis, P., Reischmann, T. and Kostopoulos, D. 2005. The mafic complexes of the Athos-Volvi-Zone – a suture zone between the Serbo-Macedonian Massif and the Rhodope Massif? *Geophysical Research Abstracts* 7, paper EGU05-A-10240.
- Jerome, S.E., 1966, Some features pertinent in exploration of porphyry copper deposits, *in* Titley, S.R., and Hicks, C.L., eds., *Geology of the porphyry copper deposits, southwestern North America*: Tucson, University of Arizona Press, p. 75–85.
- Kelepertzis et al. (1986). Geochemical studies of porphyry type mineralization at Gerakario - Vathi of Kilkis area, Northern Greece. *Mineral Wealth* 42, 43-48.
- Kockel F, Mollat H, Walther H, 1977, Erläuterungen zur geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete, 1:100,000 (Nord-Griechenland). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 119 pp
- Kockel, F., Mollat, H., and Gundlach, H., 1975, Hydrothermally altered and (copper) mineralized porphyritic intrusions in the Serbo-Macedonian Massif (Greece), *Mineralium Deposita*, v. 10, p. 195-204.
- Kósaka, K., and Wakita, K., 1978, Some geological features of the Mamut porphyry copper deposit, Sabah, Malaysia: *Economic Geology*, v. 73, p.618–627.
- Kydonakis K, Gallagher K, Brun J-P et al, 2014 Upper cretaceous exhumation of the western Rhodope Metamorphic Province (Chalkidiki Peninsula, northern Greece). *Tectonics* 33:2014TC003572. doi:10.1002/2014TC003572
- Kydonakis, K., Brun, J.-P., Sokoutis, D. and Gueydan, F., 2015. Kinematics of Cretaceous subduction and exhumation in the western Rhodope (Chalkidiki block). *Tectonophysics*, 665:218–235
- Leach, T.M., 1999, Evolution of selected porphyry copper-gold systems in the Southwest Pacific region and its relevance to exploration: Pacrim '99 Congress, Bali, Indonesia, 1999, Proceedings: Melbourne, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, p. 211–225.
- Liat, A. 2005. Identification of repeated Alpine (ultra) high-pressure metamorphic events by U-Pb SHRIMP geochronology and REE geochemistry of zircon: the Rhodope zone of Northern Greece. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 150, 608–30.
- Lowell, J.D., and Guilbert, J.M., 1970, Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits: *Economic Geology*, v. 65, p. 373–408.
- Lozada-Calderón AJ, McPhail DC (1996) Porphyry and high-sulfidation epithermal mineralization in the Nevados del Famatina mining district, Argentina.
- Mack, E. (1983) Auriferous mineralization in northern Greece: history, exploration and evaluation. In: Scheider, H.J. (ed), *Mineral deposits of the Alps and of the Alpine epoch in Europe*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 375-384.

- Masterman, G.J., Cooke, D.R., Berry, R.F., Walshe, J.L., Lee, A.W., and Clark, A.H., 2005, Fluid chemistry, structural setting, and emplacement history of the Rosario Cu-Mo porphyry and Cu-Ag-Au epithermal veins, Collahuasi district, northern Chile: *Economic Geology*, v. 100, p. 835–862.
- 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. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews*, 89, 1030–1057.
- Melfos, V. and Voudouris, P.C., 2012. Geological, mineralogical and geochemical aspects for critical and rare metals in Greece. *Minerals*, 2(4), 300-317.
- Melidonis N - *Ann. Geol. Pays Hell.*, 1972, Geologic structure and mineralization of the Pontokerasia area
- Meyer, C., and Hemley, J.J., 1967, Wall rock alteration, *in* Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Holt, Rinehart and Winston, p. 166–235.
- Monecke, T., Monecke, J., Reynolds, T. J., Tsuruoka, S., Bennett, M. M., Skewes, W. B., and Palin, R. M. 2018. Quartz solubility in the H₂O-NaCl System: A framework for understanding vein formation in porphyry copper deposits. *Econ. Geol.* 113, 1007-1046.
- Nerantzis, X., N. (2015) *Rhesos' Gold, Heracles' Iron: The archaeology of metals exploration in Northeast Greece*. Pottingair Press Glasgow.
- Ossandón, G., Fréaut, R., Gustafson, L.B., Lindsay, D.D., and Zentilli, M., 2001, *Geology of the Chuquicamata mine: A progress report: Economic Geology*, v.96, p. 249–270.
- Padilla-Garza, R.A., Titley, S.R., and Eastoe, C.J., 2004, *Hypogene evolution of the Escondida porphyry copper deposit, Chile: Society of Economic Geologists Special Publication 11*, p. 141–165.
- Panagos, A.G., PE, G.G. and Varnavas, S.P., 1978, The volcanic rocks of Strymonikon – Metamorphosis, Central Macedonia, Greece, *Chem. Erde*, 37, 50-61.
- Papadakis A., Michailidis K. (1976). Hydrothermal alteration for porphyry copper type mineralization in the subvolcanic rocks at Eastern Chalkidiki, Greece. *Sci. Fac. Phys. Math.*, 16, 452-474.
- Perelló, J., Brockway, H., and Martini, R., 2004b, *Discovery and geology of the Esperanza porphyry copper-gold deposit, Antofagasta Region, northern Chile: Society of Economic Geologists Special Publication 11*, p. 167–186.
- Perelló, J., Carlotto, V., Zárata, A., Ramos, P., Posso, H., Neyra, C., Caballero, A., Fuster, N., and Muhr, R., 2003, *Porphyry-style alteration and mineralization of the middle Eocene to early Oligocene Andahuaylas-Yauri belt, Cuzco region, Peru: Economic Geology*, v. 98, p. 1575–1605.
- Perelló, J., Neyra, C., Posso, H., Zárata, A., Ramos, P., Caballero, A., Martini, R., Fuster, N., and Muhr, R., 2004a, *Cotabambas: Late Eocene porphyry copper-gold mineralization southwest of Cuzco, Peru: Society of Economic Geologists Special Publication 11*, p. 213–230.
- Perelló, J.A., Fleming, J.A., O’Kane, K.P., Burt, P.D., Clarke, G.A., Himes, M.D., and Reeves, A.T., 1995, *Porphyry copper-gold-molybdenum deposits in the Island Copper cluster, northern Vancouver Island, British Columbia: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Special Volume 46*, p. 214–238.
- Potter, R.W., Clyne, M.A. and Brown, D.L. (1978). Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 73, 284-285.



- Ramboz, C., Pichavant, M., and Weisbrod, A. 1982. Fluid immiscibility in natural processes. Use and misuse of fluid inclusion data. II Interpretation of fluid inclusions data in terms of immiscibility. *Chem. Geol.* 37, 29-48.
- Richards, J. P. (2009). Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere. *Geology*, 37(3), 247-250.
- Richards, J.P. 2011 Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins. *Ore Geology Reviews*, 40, 1-26.
- Richards, J.P., 2003. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation. *Economic Geology* 98, 1515–1533.
- Ricou, L.-E., Burg, J.-P., Godfriaux, I. and Ivanov, Z. 1998. The Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodynamica Acta* 11, 285–309.
- Roedder, E., 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*, vol. 12, Mineralogical Society of America, 646p.
- Roedder, E. 1981. Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In: *Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology*. Eds. Hollister, L.S. and Crawford, M.L. Mineralogical Association of Canada, 101-137.
- Roedder, E., 1977. Fluid inclusions as tools in mineral exploration. *Econ. Geol.*, 72, 503-525.
- Rose, A.W., 1970, Zonal relations of wallrock alteration and sulfide distribution at porphyry copper deposits: *Economic Geology*, v. 65, p. 920–936
- Schmatz, J., and Urai, J. L. 2011. The interaction of migrating grain boundaries and fluid inclusions in naturally deformed quartz: A case study of a folded and partly recrystallized quartz vein from the Hunsrück Slate, Germany. *J. Struct. Geol.* 33, 468-480.
- Seedorff, E., Barton, M. D., Stavast, W. J., and Maher, D. J. (2008). Root zones of porphyry systems: Extending the porphyry model to depth. *Economic Geology*, 103(5), 939-956.
- Seedorff, E., Dilles, J.H., Proffett, J.M., Jr., Einaudi, M.T., Zurcher, L., Stavast, W.J.A., Johnson, D.A., and Barton, M.D., 2005, Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 251–298.
- Shepherd, T., Rankin, A. and Alderton, D., (1985). A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie and Son, Glasgow.
- Sillitoe, R. H. (1999). VMS and porphyry copper deposits: Products of discrete tectono-magmatic settings. *Mineral Deposits: Processes to Processing*, Balkema, Rotterdam, 7-10.
- Sillitoe, R.H., 1972. A plate tectonic model for the origin of porphyry copper deposits. *Economic Geology* 67, 184–197.
- Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry copper systems. *Economic Geology* 105, 3–41.
- Sillitoe, R.H., and Gappe, I.M., Jr., 1984, Philippine porphyry copper deposits: Geologic setting and characteristics: Bangkok, Thailand, United Nations ESCAP, CCOP Technical Publication 14, 89 p.
- Stampfli, G. M., Rosselet, F., and Bagheri, S. 2004. Tethyan oceans and sutures. 5th International Symposium on Eastern Mediterranean Geology, Thessaloniki, Greece, April 14–20, 2004, Ref: T1–21.
- Stergiou C., Melfos V., Voudouris P., Michailidis K., Spry P., Chatzipetros A. (2016). Hydrothermal alteration and structural control of the Vathi porphyry Cu-Au-Mo-U ore system, Kilkis district, N. Greece. *Scientific Annals of the School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki (Honorary Publication in Memory of Professor A. Kasoli-Fournaraki)*, 105, 69-74.



- Stergiou C.L., Lazos I., Melfos V., Chatzipetros A., Voudouris P., Pikridas C., Bitharis S. (2018). Links between the neotectonic regime and the Tertiary mineralization of the Vertiskos and Kerdylion Units, N. Greece. In: Neubauer F. et al. (Eds)., Abstract volume of the XXI International Congress of the Carpathian Balkan Geological Association (CBGA), Salzburg, September 10-13, 2018, *Geologica Balcanica*, p. 281.
- Tombouloglou Ch. (2001). Etude d'inclusions fluides dans le context hydrothermal de mineralisations tertiaires, type cuivre porphyrique, du Massif Serbo-Mecadonien en Mecedoine, Grece. In: Special Volume in honor of the Emeritus Professor Ioannis Papageorgakis. Metsovion National Technical University, Athens, 225-261.
- Van den Kerkhof, A.M.; Hein, U.F. (2001). Fluid inclusion petrography. *Lithos*, 55, 27-47.
- Vavelidis, M., & Andreou, S. (2008). Gold and gold working in Late Bronze Age northern Greece. *Naturwissenschaften*, 95(4), 361.
- Vavelidis, M., Andreou, S. (2008). Gold and gold working in Late Bronze Age Northern Greece. *Naturwissenschaften*, 95(4), 361-366.
- Vavelidis, M., Gialoglou, G., Melfos, V., Wagner, G.A. (1996) Gold-grube in Palea Kavala/ Griechenland. *Entdeckung von Skapte lyle, Erzmetal, H9*, 547-554.
- Vaxevanopoulos, M., Vavelidis, M., Melfos, V., Malamidou, D., Pavlides, S. and Ben-Yozef, E., (2018). Ancient mining and metallurgical activity at the gold-silver-copper ore deposits in Mavrokorfi area, Mount Pangaeon (NE Greece). *Mining for Ancient Copper: Essays in Memory of Beno Rothenberg*, 385-98.
- Veranis N. (1989). Gold bearing mineralizations in Servomacedonian zone, N. Greece. Application of panning for gold- targets selection. Internal report IGME.
- Voudouris P., Mavrogonatos C., Melfos V., Spry P.G., Magganas A., Alfieris D., Soukis K., Tarantola A., Periferakis A., Kołodziejczyk J., Scheffer C., Repstock A., Zeug M. (2019a). The geology and mineralogy of the Stypsi porphyry Cu-Mo-Au-Re prospect, Lesvos Island, Aegean Sea, Greece. *Ore Geology Reviews*, 112.
- Voudouris P., Mavrogonatos C., Spry P.G., Baker T., Melfos V., Klemd R., Haase K., Repstock A., Djiba A., Bismayer U., Tarantola A., Scheffer C., Moritz R., Kouzmanov K., Alfieris D., Papavassiliou K., Schaarschmidt A., Galanopoulos E., Galanos E., Kołodziejczyk J., Stergiou C., Melfou M. (2019b). Porphyry and epithermal deposits in Greece: an overview, new discoveries, and mineralogical constraints on their genesis. *Ore Geology Reviews*, 107, 654–691.
- Voudouris P., Melfos V. (2013). Aluminum-phosphate-sulfate (APS) minerals in the sericitic advanced argillic alteration zone of the Melitena porphyry epithermal Mo-Cu±Au±Re prospect, western Thrace, Greece. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen (Journal of Mineralogy and Geochemistry)*, 190, 11–27.
- Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Bonsall T., Tarkian M., Economou-Eliopoulos M. (2008). Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 93, 79-110.
- Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Kartal T., Schleicher H., Moritz R., Orтели M. (2013). The Pagoni Rachi/Kirki Cu-Mo±Re±Au deposit, Northern Greece: Mineralogical and fluid inclusion constrains on the evolution of a telescoped porphyry-epithermal system. *Canadian Mineralogist*, 51, 411-442.
- Watanabe, Y., and Hedenquist, J.W., 2001, Mineralogic and stable isotope zonation at the surface over the El Salvador porphyry copper deposit, Chile: *Economic Geology*, v. 96, p. 1775–1797.

- Wilson, A.J., Cooke, D.R., and Harper, B.R., 2003, The Ridgeway gold-copper deposit: A high-grade alkaline porphyry deposit in the Lachlan fold belt, New South Wales, Australia: *Economic Geology*, v. 98, p. 1637–1666.
- Zarasvandi, A.; Rezaei, M.; Raith, J.; Lentz, D.; Azimzadeh, A.M.; Pourkaseb, H. Geochemistry and fluid characteristics of the Dalli porphyry Cu–Au deposit, Central Iran. *Journal of Asian Earth Sciences* 2015, 111, 175-191.
- Zhou, Y.; Lai, Y.; Shu, Q.; Sun, Y.; Xu, J.; Liang, Y. Geochronology and fluid inclusion study of the Shabutai porphyry Mo deposit, Inner Mongolia. *Ore Geology Reviews* 2017, 81, 745-759.
- Αποστόλου Ν. και Στεφανίδης Π. (1987). Έκθεση για την γεωλογική και κοιτασματολογική χαρτογράφηση στην περιοχή Γερακαριού-Κεντρικού-Γάβρας Ν. Κιλκίς. Αδημοσίευτη Έκθεση ΙΓΜΕ, σελ. 44.
- Βαβελίδης, Μ. (2009) Η μεταλλευτική και μεταλλουργική δραστηριότητα στη Μακεδονία και Θράκη, με αναφορά στη λατομική δραστηριότητα, από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα. Στο: *Μεταλλεία – Τόποι- Πόλεμοι. Αναγνώσεις χαρτών από το αρχείο της Επιθεώρησης Μεταλλείων Β. Ελλάδος του Υπουργείου Ανάπτυξης. ΕΚΕΠΠ-ΕΚΕΧΧΑΚ – Εθνική Χαρτοθήκη.*
- Δήμου, Ε., Παπασταύρου, Στ., Sermet, R. (1987). Το Sb στην Ελλάδα (μέρος τρίτο) Νήσος Σάμος, Γερακάριο Ν.Κιλκίς, Πεύκα Ροδόπης, Στάγειρα Χαλκιδικής. Αδημοσίευτη Έκθεση ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Διακάκης Ε. (1980). Κοιτασματολογική αναγνώριση και αξιολόγηση του Δ.Χ. 6923/73 στην περιοχή Γερακαριού του Ν. Κιλκίς. Αδημοσίευτη Έκθεση ΙΓΜΕ, σελ. 18.
- Καντηράνης Ν, Στεργίου Α, Φιλιππίδης ΑΑ, Δρακούλης Α. (2004) Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. *Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας* 36 (1), 446-453
- Κάρμης Π., Ζαγκούρογλου Κ. (1987). Πρόδρομα αποτελέσματα γεωφυσικής και γεωχημικής έρευνας περιοχής Γερακαριού Ν. Κιλκίς. Αδημοσίευτη Έκθεση ΙΓΜΕ.
- Μελιδώνης Ν.Γ. (1972). Το τόξο των Νεοηφαιστειακών πετρωμάτων Στρυμονικού Μεταμορφώσεως. Αδημοσίευτη Έκθεση ΙΓΜΕ.
- Μιγκίρος Γ., Ιωαννίδης Κ., Κελεπερτζής Α. (1990). Φύλλο Χέρσον, 1:50.000, Γεωλογικός χάρτης ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Μουντράκης Δ. (2010). Γεωλογία της Ελλάδας και γεωτεκτονική εξέλιξη. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σ. 374.
- Σακελλαρίου, Δ., Dürr, St., 1993. Γεωλογική δομή της Σερβομακεδονικής Μάζας στη ΒΑ Χαλκιδική. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, τομ. XXVIII/1, 179-193.
- Σιδηρόπουλος Ν. 1991. Λιθολογία, γεωχημεία, τεκτονική και μεταμόρφωση του ΒΔ τμήματος του Βερτίσκου. Η περιοχή του Ορους Δύσωρο (Κρούσια) βόρεια από το Κιλκίς. *Διδακτ. Διατρ. Πανεπ. Θεσσαλονίκης*, σ. 592.
- Στεργίου Χρ. (2016). Ορυκτολογική, γεωχημική και τεκτονική μελέτη των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων και της μεταλλοφορίας στο πορφυριτικό σύστημα Cu-Au±U±Mo στη Βάθη Κιλκίς, Β. Ελλάδα. *Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.* σελ. 118.
- Ψυχογυτόπουλος (1990). Διερεύνηση επί της δυνατότητας αξιοποίησης των μεταλλοφόρων συγκεντρώσεων πορφυριτικού τύπου χαλκού περιοχής Γερακαριού Νομού Κιλκίς. Αδημοσίευτη Έκθεση ΙΓΜΕ.