



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΣΚΟΥΠΡΑΣ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΤΗ
ΣΤΑ ΡΙΖΑΝΑ, ΚΙΛΚΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

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



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2019





ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΣΚΟΥΠΡΑΣ
Πτυχιούχος Γεωλόγος

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΤΗ ΣΤΑ ΡΙΖΑΝΑ,
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



© Ευάγγελος Σκούπρας, Γεωλόγος, 2019

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΤΗ ΣΤΑ ΡΙΖΑΝΑ, ΚΙΛΚΙΣ – *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Evangelos Skoupras, Geologist, 2019

All rights reserved.

STUDY OF THE STIBNITE ORE MINERALIZATION IN RIZANA, KILKIS – *Master Thesis*

Citation:

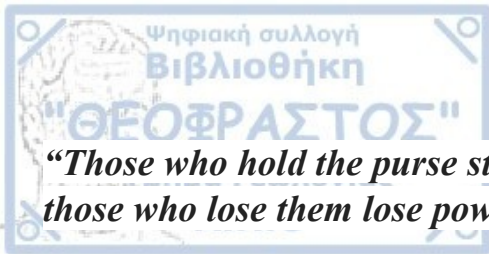
Σκούπρας Ε., 2019. – Κοιτασματολογική μελέτη της μεταλλοφορίας αντιμονίτη στα Ριζανά, Κιλκίς. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 104 σελ.

Skoupras E., 2019. – Study of the stibnite ore mineralization in Rizana, Kilkis. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 785 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: Μεταλλοφορία αντιμονίτη σε λατυποπαγές, Ριζανά Κιλκίς



“Those who hold the purse strings of mineral resources, hold power, those who lose them lose power.”

Alan M. Bateman (1961, p. 331), Bateman, A.M., 1961. Minerals: supply and demand. Bull. At. Sci. 17, 331–335.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
1.1 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΣΕΡΒΟΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗΣ-ΒΕΡΤΙΣΚΟΣ	7
1.2 ΤΡΙΤΟΓΕΝΗΣ ΜΑΓΜΑΤΙΣΜΟΣ	12
1.3 ΦΛΕΒΙΚΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΕΙΣ ΒΕΡΤΙΣΚΟΥ	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΡΙΖΑΝΩΝ.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.1 : ΦΛΕΒΙΚΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2 : ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΡΙΖΑΝΩΝ.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	44
5.1 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ	44
5.2 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ	46
5.3 ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ	55
5.4 ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ.....	62
5.5 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ.....	77
5.6 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ	80
5.7 ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	88
6.1 ΤΟ ΚΡΙΣΙΜΟ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ	88
6.2 ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ.....	89
6.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΣΤΑ ΡΙΖΑΝΑ	91
6.4 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΓΕΝΕΣΗΣ.....	92
6.5 ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	98
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99



Η μεταλλοφορία αντιμονίτη στα Ριζανά ανήκει στη μεταλλογενετική περιοχή του Κιλκίς στην Βόρεια Ελλάδα και φιλοξενείται στους γνευσίους της ενότητας Βερτίσκου στην Σερβομακεδονική μάζα. Ο μαγματισμός του Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου στην Σερβομακεδονική μάζα είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία μαγματικών-υδροθερμικών μεταλλοφοριών, τύπου πορφυριτικού, επιθερμικού, αντικατάστασης, skarn και χαλαζιακών φλεβών. Στην περιοχή έρευνας εντοπίζονται ο γρανίτης της Ξυλόπολης Τριτογενούς ηλικίας, και ο ηφαιστίτης Ριζανών με σύσταση ρυόλιθο, δακίτη και ρυοδακίτη. Η μεταλλοφορία συνδέεται με τον ηφαιστίτη και εντοπίζεται σε χαλαζιακές φλέβες πάχους έως 20m. Οι φλέβες αυτές αποτέλεσαν αντικείμενο έρευνας και εκμετάλλευσης κατά τις δεκαετίες 1930 έως 1950 κυρίως από τους Γερμανούς και για τον λόγο αυτό στην περιοχή εντοπίζονται εγκαταλειμμένες υπόγειες στοές. Η μεταλλοφορία έχει μορφή διάσπαρτη, συμπαγή και εντοπίζεται σε φλεβίδια και σε λατυποπαγή (breccia). Η ανάπτυξη της ελέγχεται τεκτονικά και εντοπίζεται σε θραυστιγενείς ζώνες διάτμησης. Το κύριο μεταλλικό ορυκτό της μεταλλοφορίας είναι ο αντιμονίτης με ίχνη από σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, βερθιερίτη, χαλκοπυρίτη, βαλεντινίτη και Fe-οξείδια. Ο χαλαζίας και ο βαρύτης είναι τα σύνδρομα ορυκτά. Η σερικιτίωση και η πυριτίωση είναι οι σημαντικότερες εξαλλοιώσεις του πετρώματος. Επίσης είναι εμφανής η εκτεταμένη οξείδωση του πετρώματος και του μεταλλεύματος. Οι χημικές αναλύσεις εκτός από αντιμόνιο έδειξαν εμπλουτισμό και σε As, Cu, Ga, Li, Sr, Tl, V, W και REE κυρίως La, Ce, Sc, Y. Η δημιουργία των υδροθερμικών λατυποπαγών (breccias) με τον κατακερματισμό του γνευσίου και την πλήρωση των κενών με συμπαγή μεταλλοφορία αντιμονίτη δείχνει ότι τα υδροθερμικά ρευστά εκμεταλλεύομενα τον χώρο που τους προσέφερε η τεκτονική με τη δράση των ρηγμάτων απέθεσαν το μεταλλικό τους περιεχόμενο στους κενούς χώρους. Από την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων προέκυψε ότι η μεταλλοφορία σχηματίστηκε σε ένα περιορισμένο φάσμα θερμοκρασιών, αλατότητας και πιέσεων. Τα ρευστά είχαν μικρή έως μέτρια αλατότητα (6.6-8.8% κβ ισοδ. NaCl) με σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης (217-254° C, με ένα μέγιστο στους 220° C). Οι συνθήκες αυτές δείχνουν ένα υδροθερμικό γεγονός επιθερμικού σταδίου που σχηματίστηκε σε υδροστατικές πιέσεις από 23 έως 40 bar και βάθος σχηματισμού της μεταλλοφορίας αντιμονίτη έως 400 μέτρα. Τέλος, η ρύπανση των υδάτων και των εδαφών της περιοχής από αντιμόνιο αποτελεί ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα.



The antimonite mineralization in Rizana belongs to the metallogenic region of Kilgis in Northern Greece. It is hosted in the gneiss of the Vertiskos unit in the Serbo-Macedonian massif. The magmatism that took place in the Serbo-Macedonian massif during Oligocene-Miocene is genetically associated with the formation of magmatic-hydrothermal mineralization including porphyry, epithermal, replacement, skarn and quartz-vein types. Two magmatic bodies occur in the broader area of Rizana, the Xylopolis Tertiary granite, and the Rizana rhyolite, dacite and rhyodacite. The mineralization is possibly related with the volcanic rocks and is found in quartz veins, which have a width of up to ..., m. These veins were mainly explored and exploited during the 1930s and 1950s by the Germans, leaving behind abandoned underground galleries in the area. The mineralization forms disseminations, massive sulfides, and is found in veinlets and in extensive hydrothermal breccias. It is tectonically controlled and is located along brittle shear zones. Antimonite is the main sulfide along with traces of sphalerite, pyrite, berthierite, chalcopyrite, valentinite and Fe-oxides. Quartz and barite are the gangue minerals. Sericitization and silicification are the major hydrothermal alterations of the rock. Extensive oxidation of the rock and the ore is also evident. Chemical analyses, in addition to antimony, have also shown enrichment in As, Cu, Ga, Li, Sr, Tl, V, W and REE, mainly La, Ce, Sc, Y. The hydrothermal breccias resulted in the fragmentation of gneiss and the gaps were filled with massive antimony mineralization. This shows that the hydrothermal fluids migrated through the cracks provided by the tectonics and the mineralization was deposited in the spaces. The study of fluid inclusions showed that the mineralization was formed under a limited range of temperature, salinity and pressure. The fluids had a low to moderate salinity (6.6-8.8 wt% equiv. NaCl) with relatively low homogenization temperatures (217-254° C, with a maximum at 220° C). These conditions indicate an epithermal hydrothermal event, formed at hydrostatic pressures from 23 to 40 bar and a depth of up to 400 meters. Finally, antimony contamination of water and soil in the area is a major environmental problem.



Από την αυγή του ανθρώπινου είδους είμαστε άρρηκτα συνδεδεμένοι με τα κοιτάσματα ορυκτών πόρων. Η στιγμή που ο πρώτος άνθρωπος έψαξε και επέλεξε να χρησιμοποιήσει πετρώματα και ορυκτά για την επιβίωσή του, ήταν ουσιαστικά η στιγμή της γέννησης της επιστήμης της Κοιτασματολογίας. Έκτοτε οι ορυκτές πρώτες ύλες πλάθουν την κάθε εποχή και ορίζουν την ίδια την ιστορία. Από τα πρώτα λίθινα εργαλεία μέχρι την σύγχρονη τεχνολογία, οι ορυκτές πρώτες ύλες και συγκεκριμένα τα μεταλλεύματα καθορίζουν τον πολιτισμό, τον τρόπο ζωής και το ζωτικό επίπεδο της κάθε κοινωνίας (Gunn 2014, Kesler et al. 2015).

Η ιστορία είναι γεμάτη με χαρακτηριστικά παραδείγματα που επιβεβαιώνουν τον καταλυτικό ρόλο των μεταλλευμάτων στη ροή της, όπως η Αργοναυτική Εκστρατεία για την κατάκτηση του χρυσόμαλλου δέρατος. Την εποχή εκείνη, περίπου το 1100 π.Χ., η χρήση προβιών για την απόληψη προσχωματικού χρυσού ήταν διαδεδομένη και αποτελεσματική τακτική. Τις βύθιζαν στα ποτάμια με σκοπό να εγκλωβιστούν τα ψήγματα χρυσού μέσα στο τρίχωμα. Η εξόρμηση αυτή είχε ουσιαστικό σκοπό τον έλεγχο των κοιτασμάτων χρυσού γύρω από τη Μαύρη Θάλασσα (Ross et al. 2019).

Ο Τρωικός πόλεμος σύμφωνα με τον Όμηρο πραγματοποιήθηκε για την «ωραία Ελένη» περίπου το 1200 π.Χ. Στην πραγματικότητα, αυτός ο πόλεμος και η πολύχρονη πολιορκία της Τροίας έγινε για την κατάκτηση και τον έλεγχο των πολλών κοιτασμάτων χρυσού στην Χερσόνησο της Biga στην Μικρά Ασία, μια περιοχή με μεγάλη οικονομική και στρατηγική σημασία (Ross et al. 2019).

Ο Μέγας Αλέξανδρος και η πορεία του μέσα στα βάθη της ανατολής και η κατάκτηση του τότε γνωστού κόσμου, τον 4^ο αι. π.Χ., αποτελεί άλλο ένα χαρακτηριστικότατο παράδειγμα για την αξία των ορυκτών πόρων. Για να σταθεί οικονομικά μία τόσο υπέρογκη εκστρατεία, τα έξοδα ήταν αστρονομικά. Βασίστηκε στις ενέργειες του προηγούμενου βασιλιά και πατέρα του, Φιλίππου του Β'. Εκείνος κατέκτησε περιοχές με γνωστά από τότε κοιτάσματα χρυσού και αργύρου, σε όλα τα νότια Βαλκάνια, σε μία μεγάλη ακτίνα γύρω από την αυτοκρατορία του, την οποία επέκτεινε με βάση την παρουσία κοιτασμάτων χρυσού και αργύρου (Ross et al. 2019). Εκμεταλλεύτηκε τα κοιτάσματα αυτά και έχτισε μία μεγάλη, σταθερή και πλούσια αυτοκρατορία, ενώ παράλληλα αντιμετώπισε και τα εχθρικά φύλλα που απειλούσαν τα συνεχώς αυξανόμενα σύνορα της αυτοκρατορίας του, κατακτώντας τα. Στη συνέχεια ο γιός του Μέγας

Αλέξανδρος συνέχισε την επέκταση αυτή προς την Ανατολή δρώντας στρατηγικά. Η πορεία που ακολούθησε ήταν καλά προγραμματισμένη. Κατακτούσε περιοχές με ορυκτό πλούτο κοιτασμάτων πολύτιμων μετάλλων, τα εκμεταλλεύονταν και συνέχιζε την πορεία του, καταφέροντας έτσι να συντηρήσει αυτήν την τεράστια αυτοκρατορία και τον στρατό του (Ross et al. 2019).

Φτάνοντας στην σημερινή εποχή, ο σύγχρονος τρόπος ζωής απαιτεί τεράστιες ποσότητες μετάλλων και σπανίων γαιών που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές, στα ηλεκτρονικά, σε τεχνολογικές εφαρμογές και γενικότερα σε όλα τα φάσματα της καθημερινής μας ζωής (Gunn 2014, Kesler et al. 2015). Αν και ο σίδηρος με τον χάλυβα αποτελεί την βάση του πολιτισμού μας, ίσως πλέον να περνάμε αργά και σταθερά σε μία νέα περίοδο. Το μέλλον του ανθρώπου θα βασίζεται σε εναλλακτικές «πράσινες» τεχνολογίες με τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε αυτές να βρίσκονται στον πυρήνα της.

Κατ' αυτόν τον τρόπο, πλέον κάποια μέταλλα εξαιτίας της αυξημένης ζήτησής τους και ανάλογα με την προσφορά και τον έλεγχο της παραγωγής και του εμπορίου τους από συγκεκριμένα κράτη, έχει θεσπιστεί ο όρος κρίσιμα μέταλλα (Gunn 2014). Τα κρίσιμα μέταλλα είναι μία λίστα με μέταλλα τα οποία έχουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών και η εξόρυξη και διακίνησή τους ελέγχονται από λίγες χώρες. Έλλειψη για οποιονδήποτε λόγο αυτών των μετάλλων θα έχει σοβαρό αντίκτυπο στον σύγχρονο τρόπο ζωής και στην παγκόσμια οικονομία. Το αντιμόνιο για παράδειγμα, βρίσκεται ανάμεσα σε αυτά τα μέταλλα καθώς παρουσιάζει μεγάλο εύρος εφαρμογών σε πολλούς τομείς και στην παγκόσμια αγορά ελέγχεται σε ποσοστό περίπου 90% από την Κίνα (Fan 2004).

Είναι εύλογο πως για το μέλλον της Ευρώπης και για τη διασφάλιση ενός καλύτερου τρόπου ζωής, οφείλουμε να στραφούμε στην έρευνα και εκμετάλλευση κοιτασμάτων εντός των συνόρων της. Αν συνεχίσουμε να βασιζόμαστε για την κάλυψη των αναγκών μας σε εισαγωγές εκτός συνόρων ορυκτών πρώτων υλών, τοποθετούμαστε μόνιμα σε μία θέση εξάρτησης από τα κράτη αυτά και συνεπώς είναι πολύ πιθανόν να πλήττεται η ευημερία μας (Løvik et al. 2018). Μέσω της αναζήτησης και της έρευνας για νέους ή και ήδη γνωστούς στόχους μεταλλευμάτων αλλά και με συνεργασία όλων των συμμετεχόντων ερευνητών, επιστημονικού προσωπικού και κρατικών φορέων είναι εφικτό να ξεφύγουμε από αυτό.

Η κοιτασματολογική έρευνα του αντιμονίτη στα Ριζανά του Κιλκίς αποτελεί το θέμα της εργασίας ειδίκευσης που μου ανατέθηκε να εκπονήσω για τη διεκπεραίωση του Προγράμματος

Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με τίτλο «Εφαρμοσμένη και Περιβαλλοντική Γεωλογία» και ειδίκευση στην κατεύθυνση «Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον». Σαν σκοπό έχει την περιγραφή της μεταλλοφορίας αντιμονίτη κοντά στο χωριό Ριζανά του Κιλκίς καθώς και την ερμηνεία του τρόπου γένεσης της, την οποία οι Γερμανοί εκμεταλλεύτηκαν κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο για την ενίσχυση της πολεμικής τους βιομηχανίας.

Ξεκινώντας εισαγωγικά στην παρούσα εργασία, γίνεται μία περιγραφή της ευρύτερης γεωλογίας της Σερβομακεδονικής μάζας και ειδικότερα της ενότητας του Βερτίσκου. Έπειτα γίνεται αναφορά και επεξήγηση του Τριτογενούς μαγματισμού της περιοχής και περιγράφονται οι μέχρι τώρα γνωστές μεταλλοφορίες φλεβικού τύπου που εντοπίζονται στην ενότητα Βερτίσκου. Στη συνέχεια περιγράφεται η γεωλογία της περιοχής Ριζανών και παραθέτονται πληροφορίες για τις φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου.

Στο κυρίως μέρος της εργασίας ειδίκευσης, αναφέρονται οι μέθοδοι έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της μεταλλοφορίας αυτής και στη συνέχεια παραθέτονται τα αποτελέσματα και η ερμηνεία σχετικά με την ορυκτολογική σύσταση πετρώματος και της μεταλλοφορίας, τη γεωχημεία τους και τα αποτελέσματα των ρευστών εγκλεισμάτων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βασίλη Μέλφο, για την ανάθεση του θέματος, τη βοήθεια στη δειγματοληψία, στα ρευστά εγκλείσματα, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του. Επιπλέον, μεγάλο ευχαριστώ για την παρουσία και τη δράση του καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, προπτυχιακών και μεταπτυχιακών.

Ευχαριστώ επίσης την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου ως μέλος της τριμελούς επιτροπή και για την βοήθειά της όσον αφορά τις αναλύσεις στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM), στην ορυκτολογική μελέτη των πετρωμάτων καθώς και για την συνολική της βοήθεια σε όλα τα στάδια της διατριβής.

Τον Αναπληρωτή καθηγητή κ. Παναγιώτη Βουδούρη από το Πανεπιστήμιο της Αθήνας ως μέλος της τριμελούς επιτροπής και τον ευχαριστώ για τις εύστοχες παρατηρήσεις του στο τελικό κείμενο και συνολικά για το έργο του.

Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ εκφράζω στον υποψήφιο διδάκτορα και φίλο κ. Χρήστο Στεργίου, γεωλόγο, για την ανεκτίμητη βοήθειά του από την αρχή της μελέτης αυτής, τόσο κατά τη δειγματοληψία όσο και μέχρι το τέλος για τις συμβουλές, τις συζητήσεις και τις ανταλλαγές απόψεων.



Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον κ. Άρη Σταματιάδη και τον κ. Νίκο Κηπουρό, γεωλόγους, για την κατασκευή των λεπτών και στιλπνών τομών που χρειάστηκα και για την βοήθειά τους στο παρασκευαστήριο. Ευχαριστώ τους συναδέλφους μου, μεταπτυχιακούς γεωλόγους του Τμήματος Γεωλογίας, που συντροφεύαμε ο ένας τον άλλον στα χρόνια των σπουδών μας. Ευχαριστώ επίσης όλο το προσωπικό του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας που συνέβαλε στην εκπόνηση της παρούσας διατριβής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την ανυπολόγιστη οικονομική και ηθική υποστήριξη σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ένα ευχαριστώ στην κ. Βασιλική Κακολύρη που με ανέχεται.

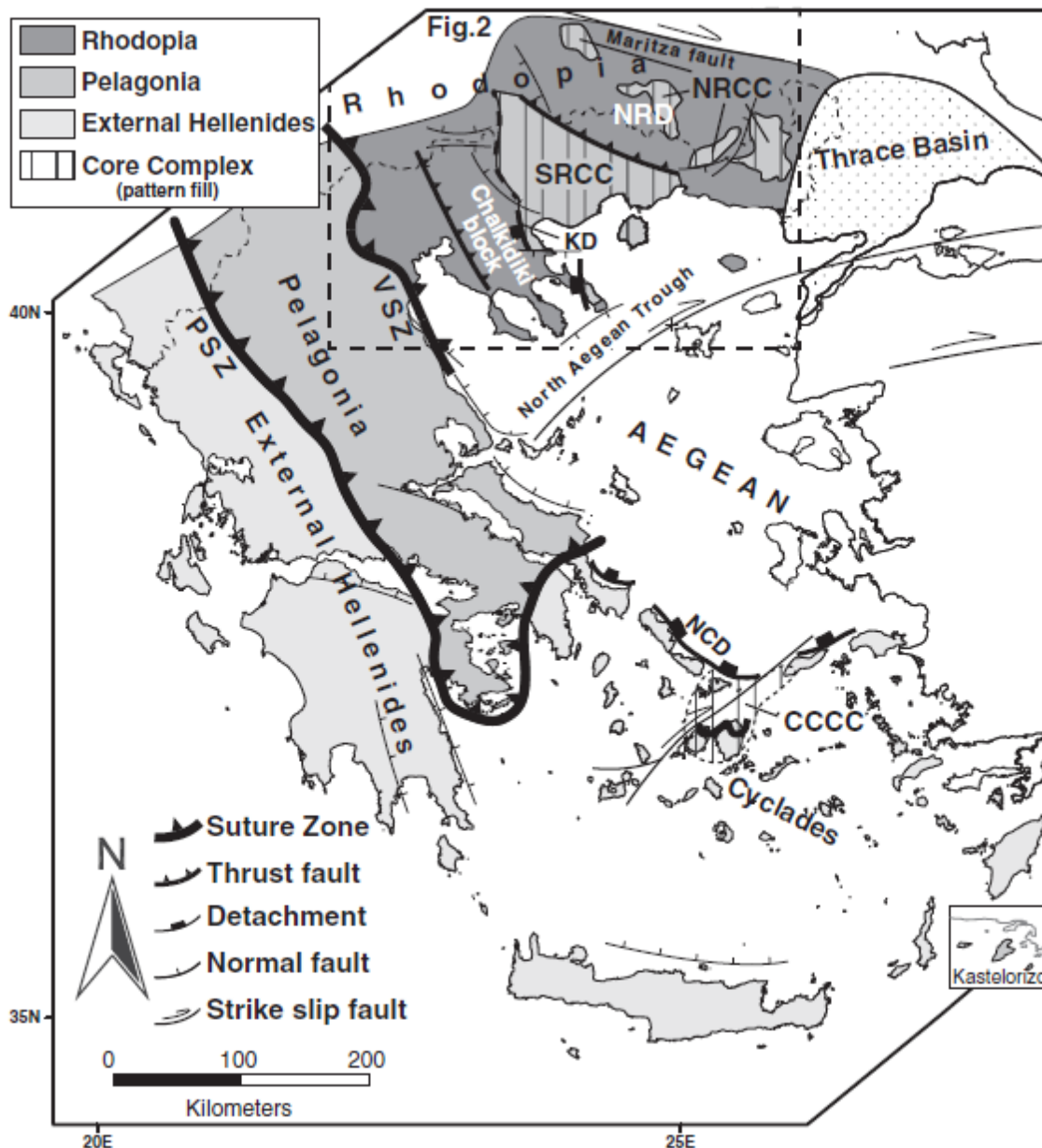


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.1: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΣΕΡΒΟΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗΣ-ΒΕΡΤΙΣΚΟΣ

Το ελληνικό ορογενές αποτελεί τμήμα του αλπικού ορογενούς που δημιουργήθηκε κατά την αλπική ορογένεση από την περίοδο του Μεσοζωικού και συνεχίζεται κατά τμήματα μέχρι και σήμερα. Η αλπική ορογενετική περίοδος υπήρξε πολύ έντονη επηρεάζοντας και αλλοιώνοντας στοιχεία προηγούμενων ορογενετικών κύκλων (Papanikolaou, 2013). Χωρίζεται σε 2 κύριες ζώνες, τις εξωτερικές και τις εσωτερικές Ελληνίδες, οι οποίες με τη σειρά τους διαιρούνται κι αυτές σε ξεχωριστές ζώνες, όλες με ανάπτυξη ΒΔ-ΝΑ. Στις εξωτερικές και τις εσωτερικές ζώνες παρατηρούνται 2 κύριες οφιολιθικές σειρές, εκείνη της Πίνδου και εκείνη του Αξιού, με μικρότερες εμφανίσεις στο Άθως-Βόλβη, στην Όρθρυ και στην Κρήτη, υπολείμματα του κλεισίματος του ωκεανού της Τηθύος, ενώ διαχωρίζονται με τεκτονικές επαφές (Liatí et al., 2004) (Εικ. 1.1.1).

Οι εξωτερικές Ελληνίδες αποτελούνται κυρίως από ιζηματογενείς ακολουθίες ενώ οι εσωτερικές αποτελούν το υπόβαθρο του ελληνικού ορογενούς με αντίστοιχα πετρώματα, κυρίως γνευσίους, μάρμαρα, σχιστολίθους, αμφιβολίτες και μιγματίτες μέσα στους οποίους διεισδύουν μαγματικά σώματα με 2 κύριες ηλικίες, μία Παλαιοζωική και μία Τριτογενή. Οι εσωτερικές Ελληνίδες αποτελούνται από την Πελαγονική στα δυτικά και τη Ροδοπική στα ανατολικά, η οποία διαιρείται στη Βόρεια Ροδοπική, στο Νότιο Ροδοπικό Μεταμορφικό Πυρήνα και στη Χαλκιδική, η οποία περιλαμβάνει το οφιολιθικό mélange της Περιροδοπικής και τη Σερβομακεδονική (Himmerkus et al., 2009, Kydonakis et al., 2014) (Εικ. 1.1.2).

Η Σερβομακεδονική μάζα εκτείνεται από τη ΝΑ Σερβία στα βόρεια και συνεχίζει τη στενή της ανάπτυξη με πλάτος από 30 μέχρι 60 χιλιόμετρα και έκταση περίπου της τάξης των 300 χιλιομέτρων προς τα νότια, περνώντας από τη Βουλγαρία και καταλήγοντας στην Ελλάδα μέχρι την περιοχή της Χαλκιδικής. Στα δυτικά οριοθετείται μέσω τεκτονικών επαφών από την ζώνη Αξιού και την Πελαγονική (Burg, 2012).



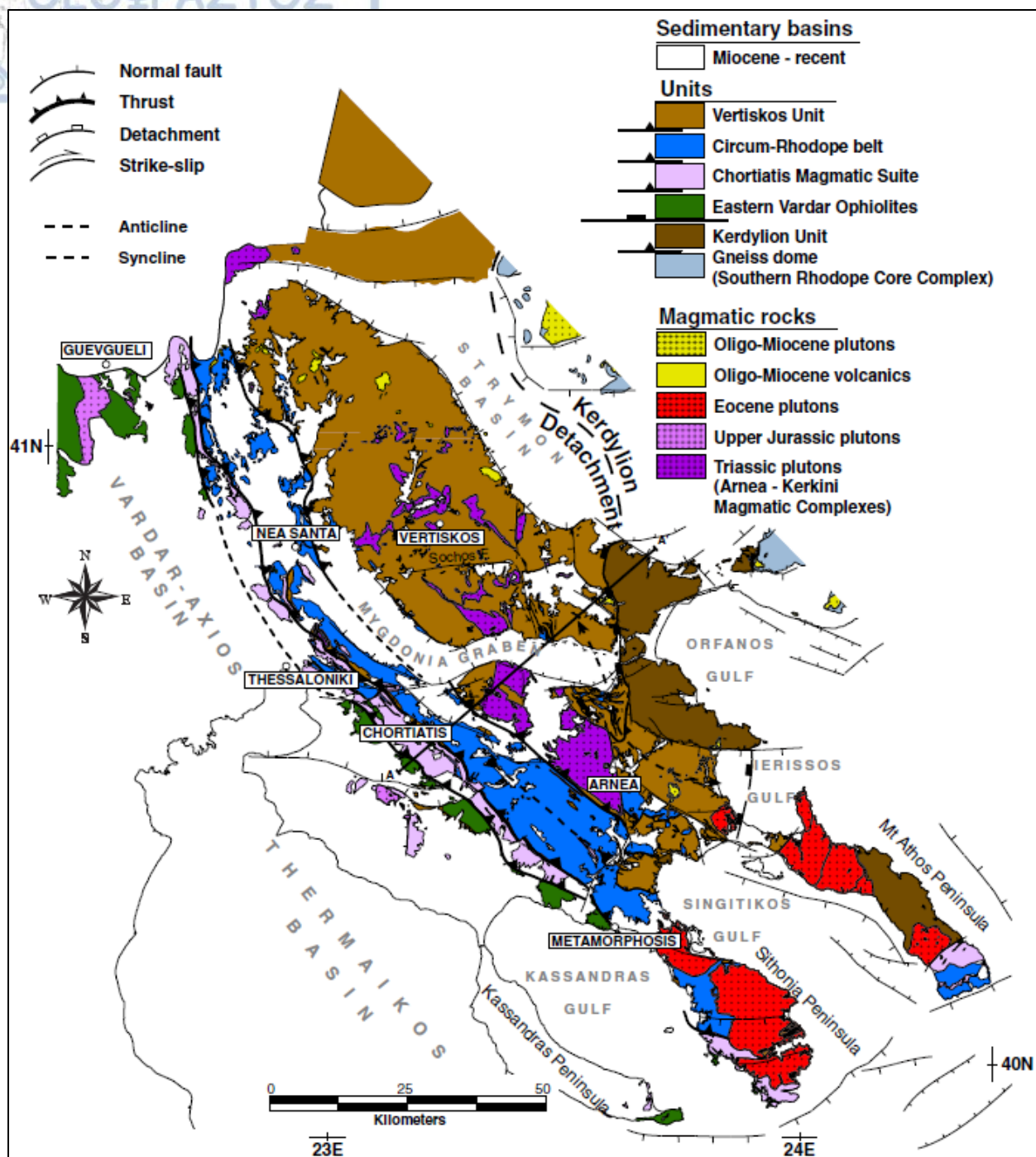
Εικ. 1.1.1. Οι ζώνες του ελληνικού ορογενούς κατά Kydonakis et al. (2015). NRD: Northern Rhodope Domain, NRCC: Northern Rhodope Core Complex, SRCC: Southern Rhodope Core Complex, CCCC: Central Cyclades Core Complex, KD: Kerdylion Detachment, NCD: North Cycladic Detachment.

Λιθολογικά η Σερβομακεδονική μάζα αποτελείται από πετρώματα υποβάθρου, κυρίως από γνευσίους και αμφιβολίτες που υπέστησαν μεταμόρφωση μέχρι το αμφιβολιτικό όριο. Με βάση αυτό το κριτήριο, ξεχωρίζουν 4 μονάδες της Σερβομακεδονικής, οι ενότητες Πυργαδίκια, Αρναία, Κερδύλλια και Βερτίσκος (Kydonakis et al. 2015). Η Αρναία χαρακτηρίζεται από γρανιτικές διεισδύσεις Τριαδικής ηλικίας μέσα στην ενότητα Βερτίσκου. Τα Κερδύλλια αποτελούνται από κρυσταλλικά πετρώματα υποβάθρου με κυρίαρχα τους βιοτιτικούς γνευσίους

και τους μιγματίτες. Το όριο μεταξύ Κερδυλλίων και Βερτίσκου είναι το ρήγμα αποκόλλησης (detachment) των Κερδυλλίων που μετακίνησε αυτήν την ενότητα στην σημερινή της θέση από τη Ροδόπη αρχικά, ενώ ξεχωρίζουν από την οφιολιθική ζώνη Άθους-Βόλβης ανάμεσά τους (Himmerkus et al. 2009).

Η ενότητα Βερτίσκου αποτελείται κυρίως από ορθογενείς ηλικίας Σιλουρίου, ενώ παρατηρούνται και εμφανίσεις αμφιβολιτών και μεταϊζημάτων. Οι ορθογενείς του Βερτίσκου μπορούν να χωριστούν με βάση την υφή και την ορυκτολογία σε χονδρόκοκκους οφθαλμογενείς, μοσχοβιτικούς γενεσίους και διμαρμαρυγιακούς γενεσίους. Το χρώμα τους είναι καστανό έως τεφρό σκούρο και ορυκτολογικά αποτελούνται από χαλαζία, αστρίους, βιοτίτη, μοσχοβίτη, επίδοτο, απατίτη, ζirkόνιο και τιτανίτη. Έχουν γενεσιακή υφή και διακόπονται από πηγματιτικές και γρανιτικές διεισδύσεις. Φαινόμενα αποσάθρωσης και μεταμόρφωσης έχουν αλλοιώσει σε ένα βαθμό τα χαρακτηριστικά τους και ο διαχωρισμός τους δεν είναι πάντα ευκρινής (Himmerkus et al. 2009).

Η ενότητα Βερτίσκου έχει αποτελέσει μείζον θέμα συζήτησης και έρευνας όσον αφορά την προέλευση και την εξέλιξή του. Ξεκινώντας αρχικά ως κομμάτι της μάζας της Ροδόπης το οποίο κατέρρευσε προς τα Δ-ΝΔ, σήμερα αποτελεί τμήμα της περιοχής της Χαλκιδικής, η οποία ανήκει στην μάζα της Ροδόπης μαζί με τη Βόρεια Ροδόπη και το Νότιο Ροδοπικό core complex και του δίνεται ο χαρακτηρισμός εξωτικό τεραίν, εφόσον προέρχεται από την ήπειρο της Γκοτβάνας (Himmerkus et al. 2009, Papanikolaou 2013).



Εικ.1.1.2 Γεωτεκτονικός χάρτης της περιοχής της Χαλκιδικής κατά Kydonakis et al. (2015).

Σύμφωνα με τις πιο πρόσφατες δημοσιεύσεις (Kydonakis et al. 2015 και βιβλιογραφικές αναφορές που αναφέρονται εκεί), η ενότητα Βερτίσκου αποτελούσε τμήμα της ηπείρου της Γκοντβάνας κατά το Περμο-Τριαδικό, το οποίο αποχωρίστηκε και κινούμενο προς τα Β-ΒΑ προσκολλήθηκε στο νότιο τμήμα της Ευρασίας. Κατά το Τριαδικό με τη διάνοιξη του ωκεανού αποκολλήθηκε από την Γκοντβάνα, περίοδο στην οποία διείσδυσαν οι γρανίτες τύπου Αρναίας σε περιβάλλον rifting. Με το κλείσιμο του ωκεανού της Τηθύος στο Ιουρασικό, τοποθετείται επωθητικά πάνω στην ηπειρωτική μάζα.

Ακολούθως, με την κατάρρευση του ορογενούς που δημιουργήθηκε μέσω εκτενών ρηγμάτων αποκόλλησης, η ενότητα Βερτίσκου αποκαλύπτεται στην επιφάνεια. Γεωχρονολογήσεις και θερμομετρήσεις υποδεικνύουν πως ήδη κατά το Κρητιδικό είχε ξεκινήσει η εκταφή του Βερτίσκου με θερμοκρασίες κοντά στους 300° C, ενώ στο Ηώκαινο είχε φτάσει σε συνθήκες σχεδόν επιφανειακές με θερμοκρασίες στους 50° C. Αυτό το περιβάλλον έκτασης δημιουργείται από την οπισθοχώρηση προς τα Ν-ΝΔ της πλάκας της Αφρικής που βυθίζεται κάτω από την Ευρασία στην περιοχή του Αιγαίου, μία περιοχή πίσω από το μέτωπο της κατάδυσης της πλάκας, σαν υπόλειμμα και από τα τελευταία τμήματα της ωκεάνιας λιθόσφαιρας της Τηθύος που παραμένουν ενεργά υπό υποβύθιση (Papanikolaou 2013, Kydonakis et al. 2014, Jolivet et al. 2015).

Το έντονο περιβάλλον εφελκυσμού στον Ελλαδικό χώρο που εντοπίζεται κυρίως στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου, εκτός από την εκταφή σχηματισμών και δημιουργία μεταμορφικών πυρήνων, είχε και ως αποτέλεσμα τη δημιουργία εκτενών λεκανών που οριοθετούνται από κανονικά ρήγματα μεγάλης γωνίας κλίσης όπως η λεκάνη του Στρυμόνα. Συνέβαλλε μαζί με την οπισθοχώρηση της υποβύθισης και άνοδο της λιθόσφαιρας σε υψηλότερα επίπεδα στη δημιουργία και διείσδυση μαγματικών σωμάτων προς τα ανώτερα επίπεδα του φλοιού, τα οποία με τη σειρά τους είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία πληθώρας μεταλλοφοριών και κοιτασμάτων εκμεταλλευόμενα τον χώρο που παρέχουν οι τεκτονικές δομές. Έτσι, η Ροδόπη μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία μάζα με πολύπλοκη και ακόμα συζητήσιμη ιστορία και ως μία πολυμεταλλική περιοχή με πλούσιο οικονομικό δυναμικό (Blundell et al. 2005, Marchev et al. 2005, Jolivet et al. 2015, Melfos and Voudouris, 2017, Voudouris et al., 2019).

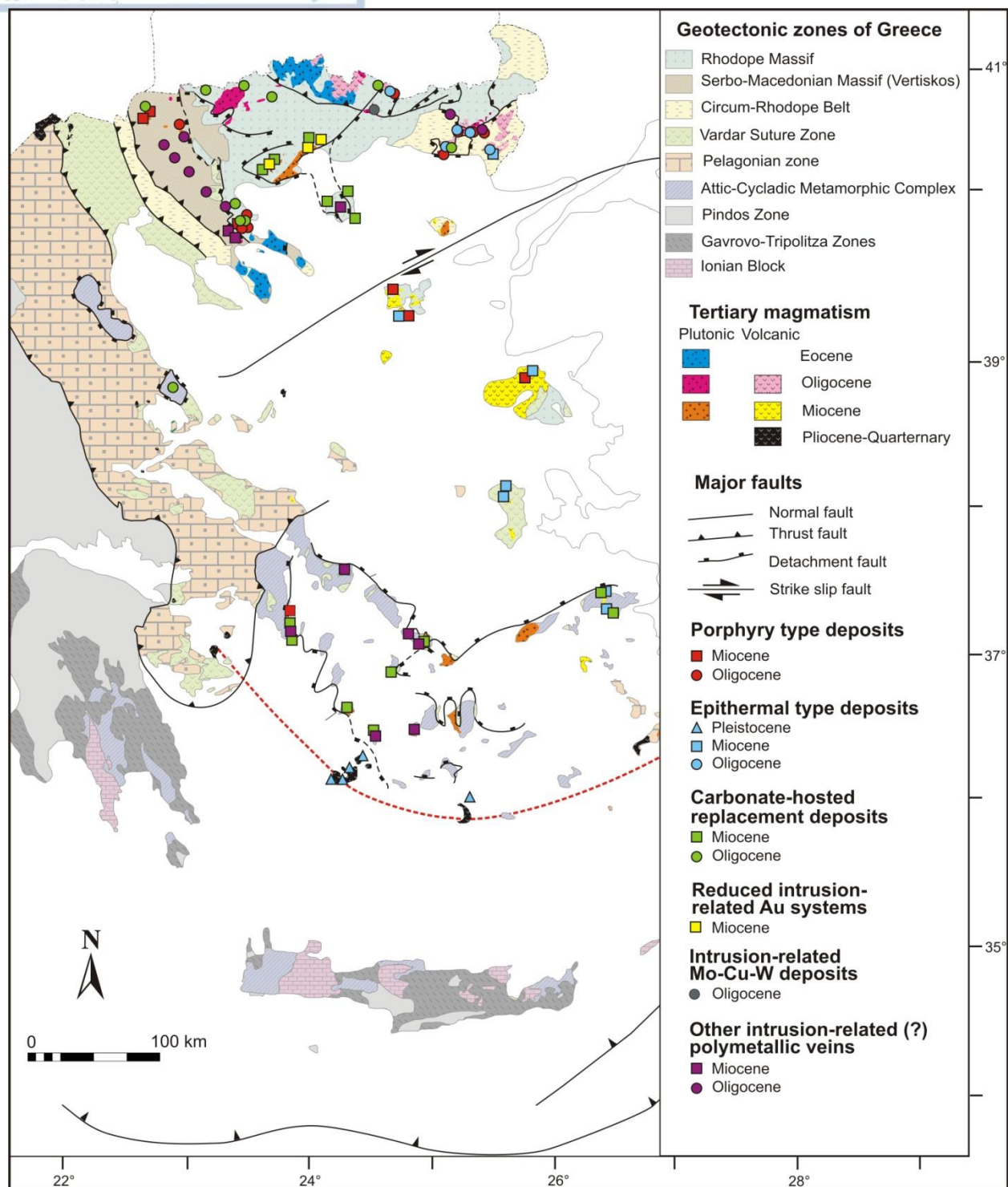
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.2 ΤΡΙΤΟΓΕΝΗΣ ΜΑΓΜΑΤΙΣΜΟΣ

Η περίοδος του Τριτογενούς είναι μία έντονη γεωλογικά εποχή η οποία αναδιαμόρφωσε και έπλασε την σημερινή εικόνα του Ελλαδικού χώρου. Η ενεργή υποβύθιση, η υποχώρηση του μετώπου της προς τα Νότια εξαιτίας της οπισθοχώρησης της υποβυθιζόμενης πλάκας, η διάρρηξη ή και η αποκόλληση τμήματος αυτής, σχηματισμός μεταμορφικών πυρήνων και η λέπτυνση του φλοιού σε περιβάλλον back-arc και η έντονη μαγματική δραστηριότητα αποτελούν τα κύρια σημεία της περιόδου. Πλέον είναι αποδεκτή η άρρηκτη σύνδεση μεταξύ τεκτονικής και μεταλλογένεσης (Pe-Piper et al. 2006, Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al., 2019). Στη βόρεια Ελλάδα ειδικότερα, η έντονη γεωλογικά ενεργή περίοδος του Τριτογενούς, οδήγησε στο σχηματισμό πολυάριθμων μεταλλοφοριών τα οποία σχετίζονται με τον μαγματισμό (Εικ. 1.2.1), όπου έχει χωριστεί σε μεταλλογενετικές περιοχές (Εικ. 1.2.2), με τις κυριότερες εκείνες του Κιλκίς, της Κασσάνδρας, των Πετρωτών, των Σαπών του Παγγαίου και της Παλαιάς Καβάλας.

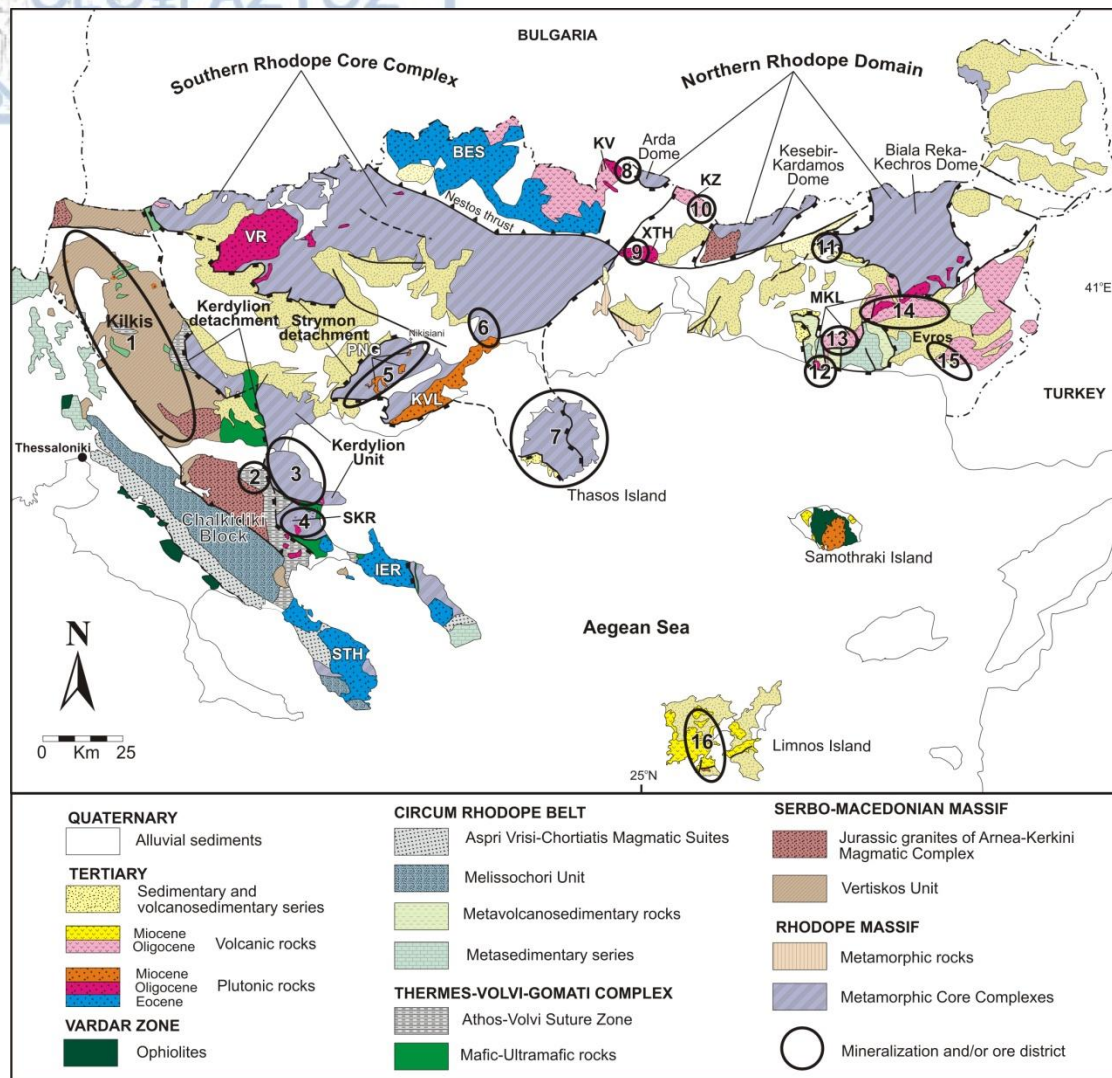
Στη Βόρεια Ελλάδα παρατηρούνται πολυάριθμες εμφανίσεις μαγματικών σωμάτων, πλουτωνικών και ηφαιστειακών, ηλικίας Ηωκαινικής μέχρι Ολιγοκαινικής-Μειοκαινικής. Μεταλλοφορίες όμως έδωσαν μόνο τα μάγματα Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου, με τα μάγματα Ηωκαίνου να παραμένουν στείρα (Melfos and Voudouris, 2017, Voudouris et al., 2019). Αυτό συνέβη πιθανόν λόγω της μείωσης της ταχύτητας της υποβύθισης και οπισθοχώρησης της πλάκας μετά το Ηώκαινο, φαινόμενο το οποίο έδωσε χρόνο στα μάγματα να εμπλουτιστούν με μέταλλα και έπειτα μέσω υδροθερμικών διεργασιών να αποθέσουν το μεταλλικό τους περιεχόμενο. Κάποια από αυτά χαρακτηρίζονται ως συντεκτονικά, εφόσον αναπτύχθηκαν παράλληλα με ένα τεκτονικό γεγονός υπεύθυνο για τη δημιουργία τους (Melfos and Voudouris 2017).

Ο πλουτωνίτης της Καβάλας με ηλικία περίπου στα 21 Ma (Kyriakopoulos, 1987), ο πλουτωνίτης της Ξάνθης με ηλικία περίπου στα 32-26 Ma (Kyriakopoulos, 1987) και ο μονζονίτης των Σκουριών με ηλικία περίπου 20 Ma (Frei 1995) σχετίζονται γενετικά με τις αντίστοιχες μεταλλοφορίες και ανήκουν στα μαγματικά πετρώματα Τριτογενούς ηλικίας. Ηφαιστειακά πετρώματα εμφανίζονται επίσης με τα πιο αξιοσημείωτα που έδωσαν τις μεταλλοφορίες της περιοχής, αυτά των Φερρών-Σαπών στην λεκάνη της Θράκης με ηλικία

κυματινόμενη από Ολιγόκαινο έως Μειόκαινο, παράλληλα με την ανάπτυξη της back-arc supra-detachment λεκάνης (Kiliyas et al., 2013).



Εικ.1.2.1. Τριτογενής μαγματισμός και κοιτάσματα που δημιουργήθηκαν στον Ελλαδικό χώρο (Melfos and Voudouris, 2017).



Εικ. 1.2.2. Μεταλλογενετικές περιοχές της βόρειας Ελλάδας από Melfos and Voudouris (2017). Όπου BES: Μπαρουτίν-Ελατιά-Σκαλωτή, IER: Ιερισσός, KV: Κοτύλι-Βιτινιά, KZ: Καλότυχο-Ζλάτογκραντ, MKL: Μαρώνεια-Κίρκη-Λεπτοκαρνά, SKR: Σκουριές, KVL: Καβάλα, PNG: Παγγαίο, STH: Σιθωνία, VR: Βροντού, XTH: Ξάνθη. 1: Κιλκίς (Βάθη, Γερακαριό, Δρακόντιο, Κορωνούδα, Στεφανινά, Λαοδικινό) 2: Στανός, Νέα Μάδυτος, 3: Κασσάνδρα (αντικατάστασης ανθρακικών στην Ολυμπιάδα, Μαντέμ Λάκκο, Μαύρες Πέτρες, Πιάβιτσα), 4: Κασσάνδρα (πορφυριτικά συστήματα σε Σκουριές, Φυσώκα, Αλατίνα, Τσικάρα, Δίλοφο), 5: Παγγαίο, 6: Παλαιά Καβάλα, 7: Θάσος, 8: Θέρμες, 9: Κιμμέρια Ξάνθης, 10: Καλότυχο-Μελίταινα, 11: Καλλυντήρι, 12: Μαρώνεια, 13: Πετρωτά (Πέραμα, Μαυροκορυνή), 14: Κίρκη-Σάπες-Κασσιτερές-Αισύμη (Παγώνη Ράχη, Κώνος, Κορυφές/Κασσιτερές, Μύλοι, Οχιά, Scarp, Άγιος Δημήτριος, Αγία Βαρβάρα, Άγιος Φίλιππος), 15: Έβρος (Πεύκα, Λουτρός), 16: Λήμνος (Φακός, Σάρδες).

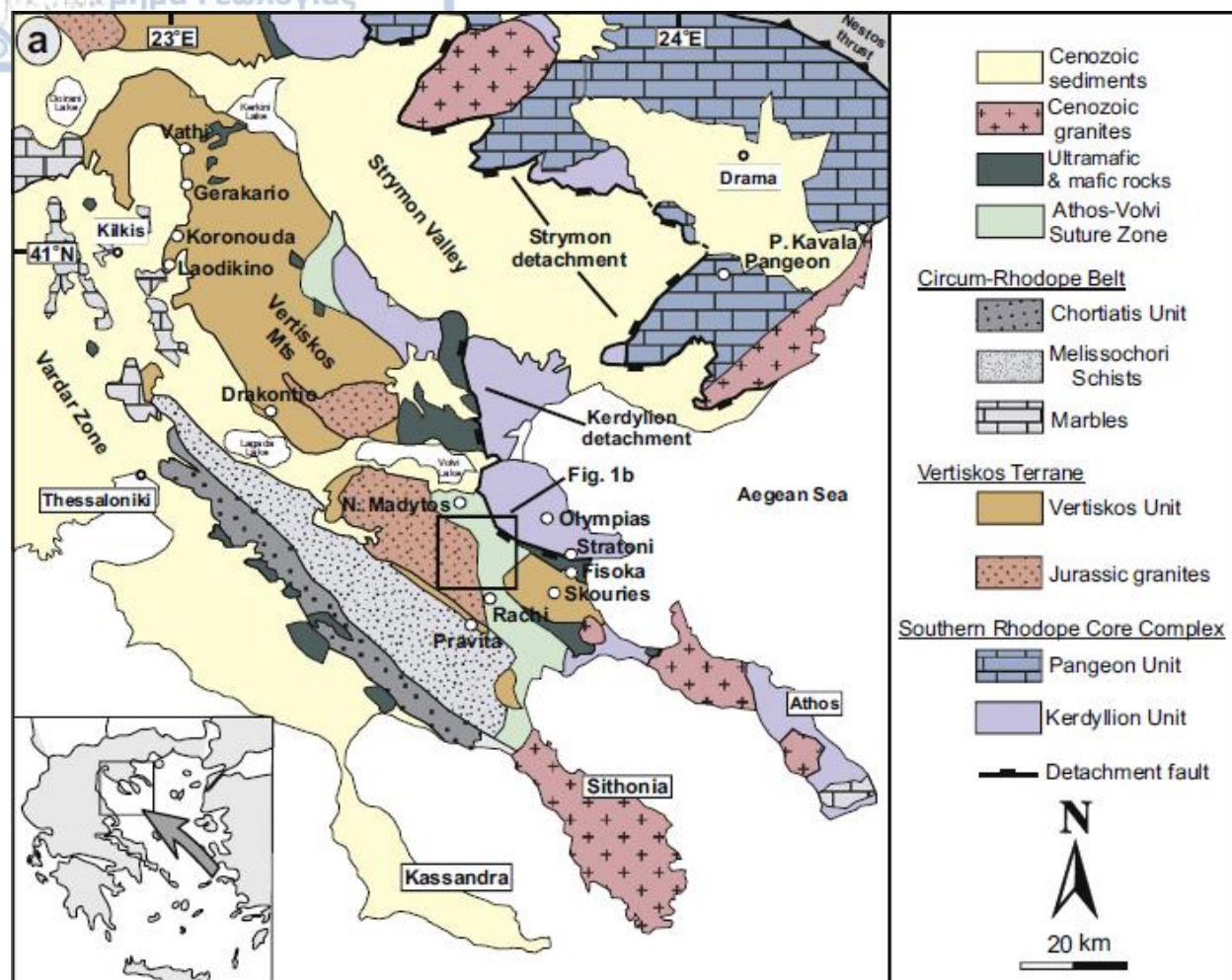
Σύμφωνα με τους Kiliyas et al. (1999), Brun (2012), Kydonakis et al. (2014) και Jolivet et al. (2015), κατά τη διάρκεια του Τριτογενούς στον Ελλαδικό χώρο λαμβάνει χώρα μία συνεχής οπισθοχώρηση της Αφρικανικής πλάκας που βυθίζεται κάτω από την Ευρωπαϊκή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ενίσχυση της έντασης του εκτατικού πεδίου στα βόρεια τμήματα της χώρας και η

ενίσχυση της μαγματικής δραστηριότητας με τύπου I πλουτωνικά σώματα ασβεσταλκαλικής, σωσονιτικής και έως υψηλού καλίου σειράς και ηφαιστειακά σώματα ανδεσιτικά και δακιτικά, η οποία μεταναστεύει σύμφωνα με την οπισθοχώρηση της πλάκας προς τα νότια-νοτιοδυτικά. Η εισχώρηση της θερμής ασθενόσφαιρας σε συνδυασμό με τη λέπτυνση του φλοιού προκαλούν μερική τήξη στα πετρώματα του φλοιού και δημιουργούν μάγματα. Τα τήγματα αυτά μέσω τεκτονικών διόδων ανέρχονται προς χαμηλότερα επίπεδα του φλοιού έχοντας υποστεί διεργασίες μαγματικής διαφοροποίησης. Επίσης, μανδυκά τήγματα είναι πιθανό να περάσουν προς τα ανώτερα επίπεδα του φλοιού, σαν αποτέλεσμα πιθανότατα εισχώρησης νερού από ιζήματα της πλάκας που βυθίζεται έπειτα από μεταμόρφωσή τους. Πλέον, μετά από μελέτες ισοτόπων, είναι κοινά αποδεκτή η προέλευση των τηγμάτων αυτών υπεύθυνων για τη γένεση των μεταλλοφοριών από το φλοιό, έχοντας υποστεί στην πορεία τους μαγματικές διαφοροποιήσεις.

Παράλληλα με την οπισθοχώρηση, υπάρχουν ενδείξεις για πιθανή διάρρηξη της πλάκας. Μελέτες έχουν δείξει πως διάρρηξη της υποβυθιζόμενης πλάκας έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία αδακιτικών μαγμάτων προερχόμενων απευθείας από τον μανδύα και strike slip ρηγμάτων στην επιφάνεια, με rotation της περιοχής αρκετών μοιρών. Στα βόρεια ηπειρωτικά της Ελλάδας καθώς και στην περιοχή του βορείου Αιγαίου, έχουν καταγραφεί transtensional μηχανισμοί σε κανονικά ρήγματα και καθαρά strike slip ρήγματα (Royden and Papanikolaou, 2007, 2011). Οι Brun and Sokoutis (2007) αναφέρουν πιθανό rotation του άνω τεμάχους του detachment των Κερδυλλίων που μπορεί να αγγίζει τιμές των 30°.

Τα μαγματικά αυτά σώματα στην Σερβομακεδονική μάζα, μέρος του όλου γεωτεκτονικού μοντέλου, είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία μεταλλοφοριών συσχετιζόμενων με μαγματικές διεισδύσεις, τύπου πορφυριτικού, επιθερμικού, μεσοθερμικού, αντικατάστασης, skarn και χαλαζιακών φλεβών (Melfos and Voudouris, 2017, Stergiou et al., 2018, Voudouris et al., 2019) (Εικ. 1.2.3).

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η περιοχή της βορειοανατολικής Χαλκιδικής όπου έχουν δημιουργηθεί κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου σε Σκουριές, Φυσώκα, Αλατίνα, Τσικάρα και Δίλοφο τα οποία δημιουργήθηκαν σε εκτατικό περιβάλλον ελεγχόμενα από το detachment των Κερδυλλίων (Melfos and Voudouris, 2017). Σημαντικά κοιτάσματα αποτελούν επίσης εκείνα της Βάθης στην ενότητα Βερτίσκου όπου εντοπίζεται μολυβδαίνιο και ουράνιο (Stergiou et al., 2016) και του Γερακαριού (Τουμανίδου, 2019).



Εικ. 1.2.3. Γεωλογικός χάρτης Σερβομακεδονικής μάζας στον Ελλαδικό χώρο κατά Bristol et al. (2015), όπου φαίνονται οι σημαντικότερες περιοχές εμφανίσεων μεταλλευμάτων και οικονομικά εκμεταλλεύσιμων κοιτασμάτων.

Σημαντικά κοιτάσματα επιθερμικού τύπου εντοπίζονται στην τεκτονική λεκάνη των Πετρωτών και συγκεκριμένα του Περάματος υψηλής και μέσης θείωσης με μέση περιεκτικότητα σε χρυσό 3.2 g/t (Voudouris et al., 2011) και της Μαυροκορυφής υψηλής θείωσης (Voudouris, 2011). Αξιοσημείωτο είναι επίσης το κοιτάσμα Viper στην περιοχή Κίρκη-Σάπες-Κασσιτερές, ένα υψηλής και μέσης θείωσης επιθερμικό σύστημα με μέση περιεκτικότητα σε χρυσό 19.5 gr/t (Voudouris et al., 2006, Voudouris et al., 2019).



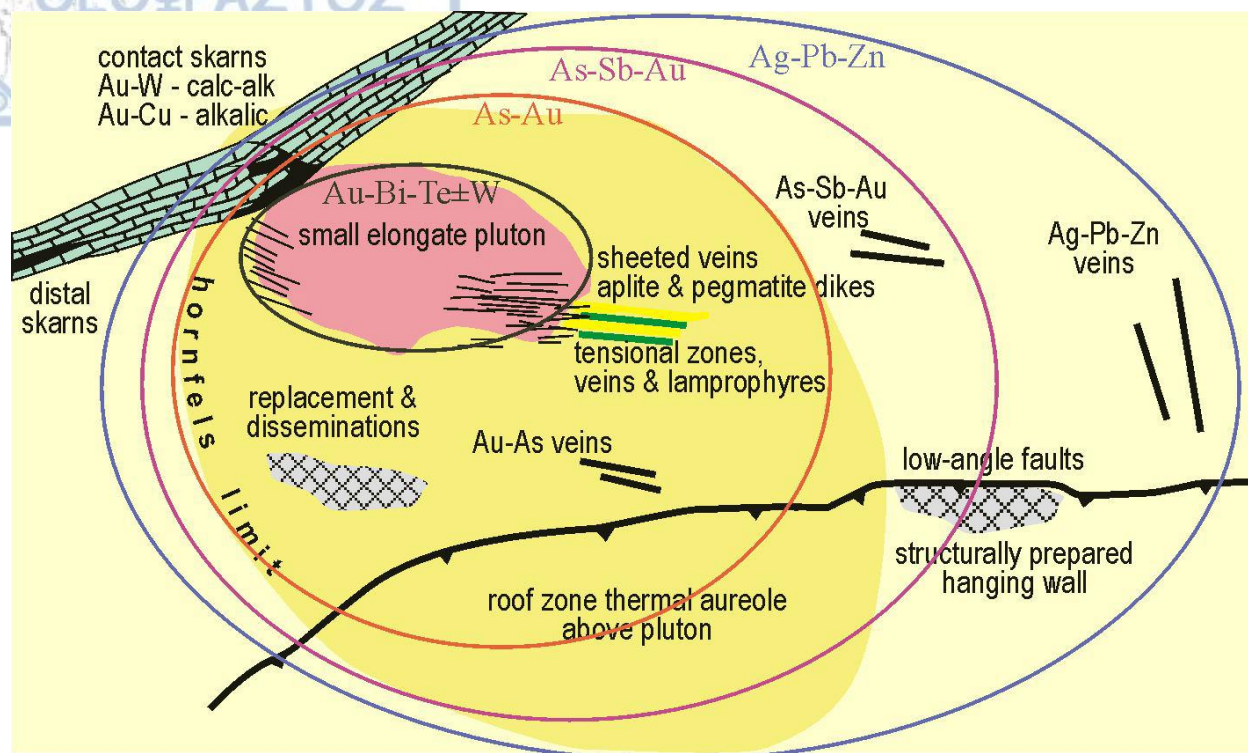
Κοιτάσματα αντικατάστασης σε ανθρακικά πετρώματα εντοπίζονται στη ΒΑ Χαλκιδική στην Ολυμπιάδα, Μαντέμ Λάκκο, Μαύρες Πέτρες και Πιάβιτσα. Γνωστά κοιτάσματα τύπου skarn είναι εκείνα των Κιμμερίων Ξάνθης και της νήσου Σερίφου (Melfos and Voudouris, 2017).

Τέλος, σημαντικές εμφανίσεις φλεβικού τύπου που συνδέονται με μαγματική διείσδυση και ελέγχονται τεκτονικά βρίσκονται στην περιοχή του Κιλκίς στον Στανό (Voudouris et al. , 2010, 2013, Bristol et al., 2015), Νέα Μάδυτο, Δρακόντιο, Κορωνούδα (Voudouris and Melfos 2017), Παλιόμυλος (Melfos et al., 2001) και Λαοδηκινό (Thymiatis, 1995).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.3: ΦΛΕΒΙΚΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΒΕΡΤΙΣΚΟΥ

Η γεωλογική ενότητα Βερτίσκου καταλήγει στη σημερινή της θέση και μορφή έπειτα από πολύπλοκες διαδικασίες. Επιφανειακές απολήξεις του κλεισίματος και της υποβύθισης του ωκεανού της Τηθύος κάτω από την Ευρασιατική, την οπισθοχώρηση του μετώπου της υποβύθισης και το σπάσιμο της πλάκας αποτελούν η έντονη τεκτονική και τα μαγματικά σώματα. Το τεκτονικά καταπονημένο τέμαχος του Βερτίσκου φιλοξενεί μέσα στα μεταμορφωμένα πετρώματα υποβάθρου πολλά μαγματικά πετρώματα που σχηματίστηκαν σε μικρά βάθη, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία πολλών ειδών μεταλλοφοριών, ανάμεσά τους και φλεβικού τύπου. Τέτοιες μεταλλοφόρες φλέβες συνδέονται με μαγματικές διεισδύσεις, ελέγχονται από την τεκτονική και σχηματίζονται παράλληλα με τη δράση της κατά την κατάρρευση του ορογενούς και την αποκάλυψη του μεταμορφικού πυρήνα της Ροδόπης (Voudouris and Melfos 2017, Voudouris et al., 2019).

Σε όλη την έκταση του Βερτίσκου συναντώνται μαγματικά σώματα. Σύμφωνα με το μοντέλο που πρότεινε ο Hart (2005), τέτοιες φλεβικές μεταλλοφορίες συνδέονται με μαγματικές διεισδύσεις. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μία ζώνωση των μεταλλικών στοιχείων ανάλογα με την κινητικότητά τους, ξεκινώντας από εκείνα που συγκεντρώνονται μέσα στον πλουτωνίτη μέχρι εκείνα που θα εμφανίζονται μακρύτερά του (Σχ.1.3.1). Βισμούθιο, τελλούριο και βολφράμιο συγκεντρώνονται μέσα στο μαγματικό πέτρωμα ή και ελάχιστα στα άμεσα γειτονικά του. Ο χρυσός μπορεί να μεταναστεύσει μακρύτερα δημιουργώντας ζώνες μαζί με αρσενικό και μαζί με αρσενικό και αντιμόνιο δημιουργώντας μεταλλοφόρες φλέβες. Άργυρος, μόλυβδος και ψευδάργυρος εμφανίζονται στην πιο εξωτερική ζώνη της διείσδυσης σαν τα πλέον ευκίνητα όπου και συγκεντρώνονται σε μεταλλοφόρες φλέβες (Hart 2005).



Σχ.1.3.1. Μεταλλοφορίες και γεωχημική ζώνωση συνδεδεμένες με μαγματικές διεισδύσεις (Hart 2005)

Οι φλεβικές μεταλλοφορίες του Βερτίσκου είναι φτωχά μελετημένες σε σχέση με άλλου τύπου μεταλλοφορίες και αναφέρονται σε λίγες μόνο περιοχές (Melfos and Voudouris 2017). Αποτελούνται κυρίως από ορυκτά Cu, Au, Ag, Bi και Te και η Ολιγοκαινική έως Μειοκαινική ηλικία είναι επιβεβαιωμένη για τον Στανό στα 19.2 ± 2.1 Ma (Bristol et al., 2015), ενώ για τις άλλες εικάζεται. Η πηγή τους θεωρείται πως είναι μαγματική, με την συμμετοχή σε στοιχεία από τα πετρώματα της περιοχής κατά την δράση και δίοδο των μαγμάτων από αυτά. Περιοχές όπου αναφέρονται τέτοιες φλεβικές μεταλλοφορίες στον Βερτίσκο είναι στον Στανό, στο Κολχικό, στο Δρακόντιο, στον Παλιόμυλο, στην Κορωνούδα στο Λαοδηκινό, στη Νέα Μάδυτο και στα Ριζανά (Εικ. 1.3.2).



Εικ. 1.3.2. Δορυφορική εικόνα όπου φαίνονται οι τοποθεσίες των εμφανίσεων φλεβικών μεταλλοφοριών στον Βερτίσκο. Πηγή: GoogleEarth.

Στον Στανό, οι φλέβες έχουν Μειοκαινική ηλικία και αναπτύσσονται μέσα σε ορθογενεσίους σε μία τεκτονική ζώνη ΒΔ-ΝΑ. Σχηματίζονται χαλαζιακά boudins και είναι πλούσιες σε σουλφίδια. Ξεχωρίζουν δύο στάδια μεταλλογένεσης, με το πρώτο υψηλότερης θερμοκρασίας να αποτελείται από σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, μαγνητοπυρίτη και σφαλερίτη. Το δεύτερο περιλαμβάνει χαλκοπυρίτη, γαληνίτη, μολυβδαινίτη, ορυκτά της σειράς βισμούθινίτης-αϊκινίτης και λιλλιανίτης-γκουσταβίτης, ορυκτά στο σύστημα Bi-Te-S-Se, ματιλδίτη, χρυσό-άργυρο και βισμούθιο (Voudouris et al., 2013). Σαν συνοδά ορυκτά αναφέρονται χαλαζίας, βιοτίτης, μοσχοβίτης, απατίτης και ορυκτά που φέρουν σπάνιες γαίες. Η πηγή των στοιχείων και των ρευστών θεωρείται μαγματική, με τα ρευστά να αλληλεπιδρούν με τα πετρώματα που έρχονται σε επαφή (Bristol et al., 2015).

Στις περιοχές Κορωνούδα και Παλιόμυλος Στεφαννινών, σχηματίζονται μέσα στα μεταμορφωμένα πετρώματα του Βερτίσκου τεκτονικά ελεγχόμενες χαλαζιακές φλέβες οι οποίες είναι πλούσιες σε χρυσό με περιεκτικότητες έως 28.3 ppm και 6.8 ppm αντίστοιχα, και άργυρο με περιεκτικότητες έως 735 ppm και 765 ppm αντίστοιχα (Vavelidis et al., 1996, Melfos et al., 2001). Αποτελούν τις 2 μοναδικές περιοχές στον Ελλαδικό χώρο και είναι ανάμεσα στις υπόλοιπες 10 παγκοσμίως όπου αναφέρεται ο σχηματισμός αργυροπεντλανδίτη, ενός

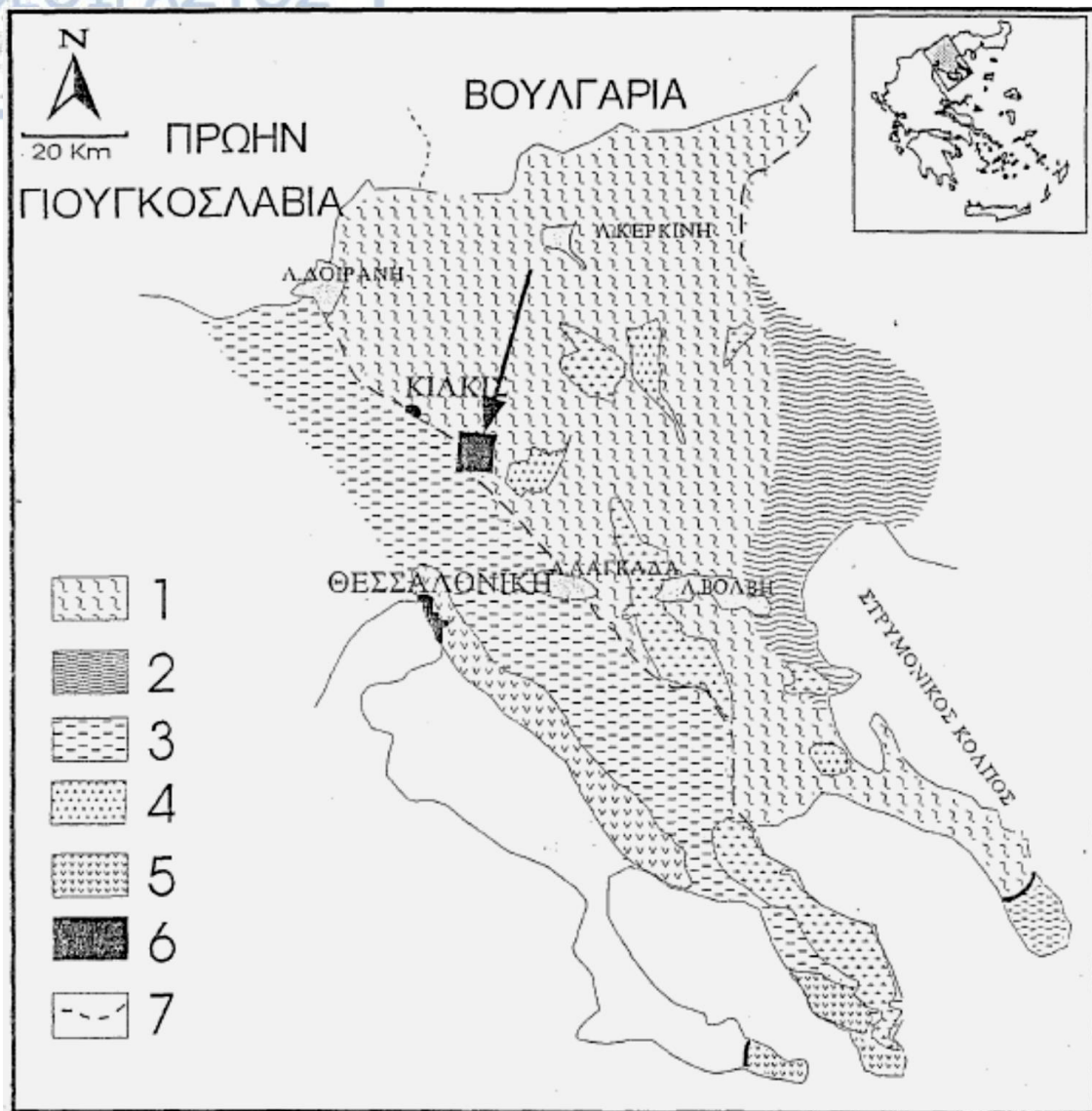
πεντλανδίτη πλούσιου σε άργυρο. Η μεταλλοφορία χρυσού-αργύρου-χαλκού σχηματίζεται από υδροθερμικά ρευστά μαγματικής προέλευσης, με πηγή των μετάλλων το μάγμα που αφομοίωσε πολύτιμα μέταλλα κατά την άνοδό του. Εξαιτίας των παρόμοιων συνθηκών γένεσης και της παρουσίας του αργυροπεντλανδίτη, οι δύο περιοχές έχουν συσχετιστεί κοιτασματολογικά (Vavelidis et al., 1996, Melfos et al., 2001).

Οι χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες του Δρακόντιου διεισδύουν μέσα στα μεταμορφωμένα πετρώματα κάθετα προς τη σχιστότητά τους και εμφανίζουν συγκεντρώσεις σε χρυσό που φτάνουν τα 22.5 g/t. Μάλιστα, αναφέρεται τροφοδότηση του χρυσού στα ιζήματα των ποταμών Δρακόντιο και Νερόλακκας και σχηματισμός προσχωματικών κοιτασμάτων χρυσού (Vavelidis et al., 1999).

Στην περιοχή του Λαοδηκινού, σχηματίζονται φλεβικές μεταλλοφορίες επίσης μέσα σε ζώνες διάτμησης που φιλοξενούνται σε γνευσίους και σχιστολίθους του Βερτίσκου (Σχ.1.3.3). Ο Θυμιατής (1995) μελέτησε πυρήνες γεωτρήσεων από ερευνητικό πρόγραμμα του Ι.Γ.Μ.Ε. και χώρισε τη μεταλλοφορία σε 3 τύπους, φλεβική, διάσπαρτη και στρωματώδη.

Στην περιοχή του Κολχικού, μέσα στα μεταμορφωμένα πετρώματα της ενότητας του Βερτίσκου, εντοπίζονται μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες, κάποιες από τις οποίες συνοδεύονται από χρυσό και άργυρο. Το ποσοστό του αργύρου στον γαληνίτη φτάνει το 4.43%, ενώ στον γαληνοβισμούθινη αγγίζει το 9.85%. Εντοπίζεται άργυρος επίσης σε μία ορυκτή φάση που δεν έχει προσδιοριστεί σε ποσοστό 11.54%. Ο χρυσός σε αυτοφυή μορφή εντοπίζεται συνοδευόμενος από χαλκοπυρίτη σε θραύσματα αρσеноπυρίτη. Η μεταλλοφορία σχηματίζεται υδροθερμικά, έπειτα από μαγματικές και μεταμορφικές διεργασίες (Πατσιούρη, 2017)

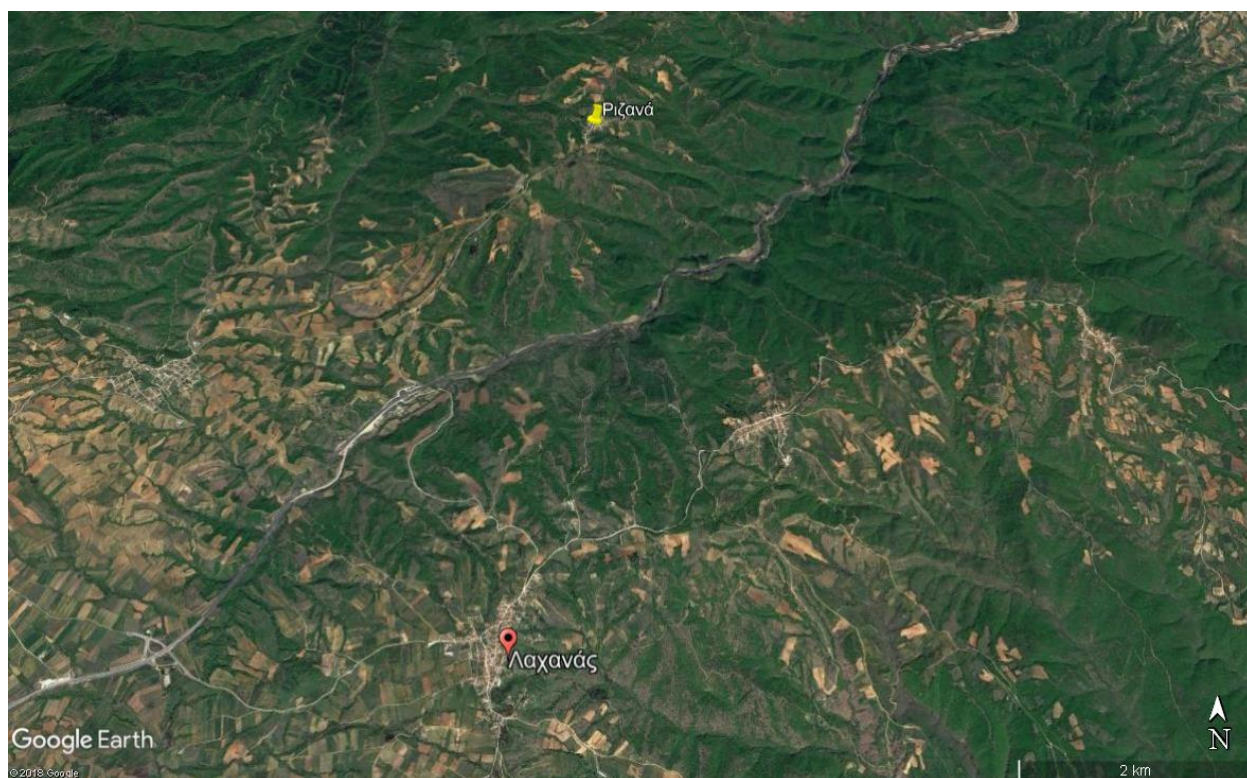
Τέλος, στην υπό μελέτη περιοχή των Ριζανών, εμφανίζεται τεκτονικά ελεγχόμενη μεταλλοφορία αντιμονίου μέσα σε χαλαζιακές φλέβες.



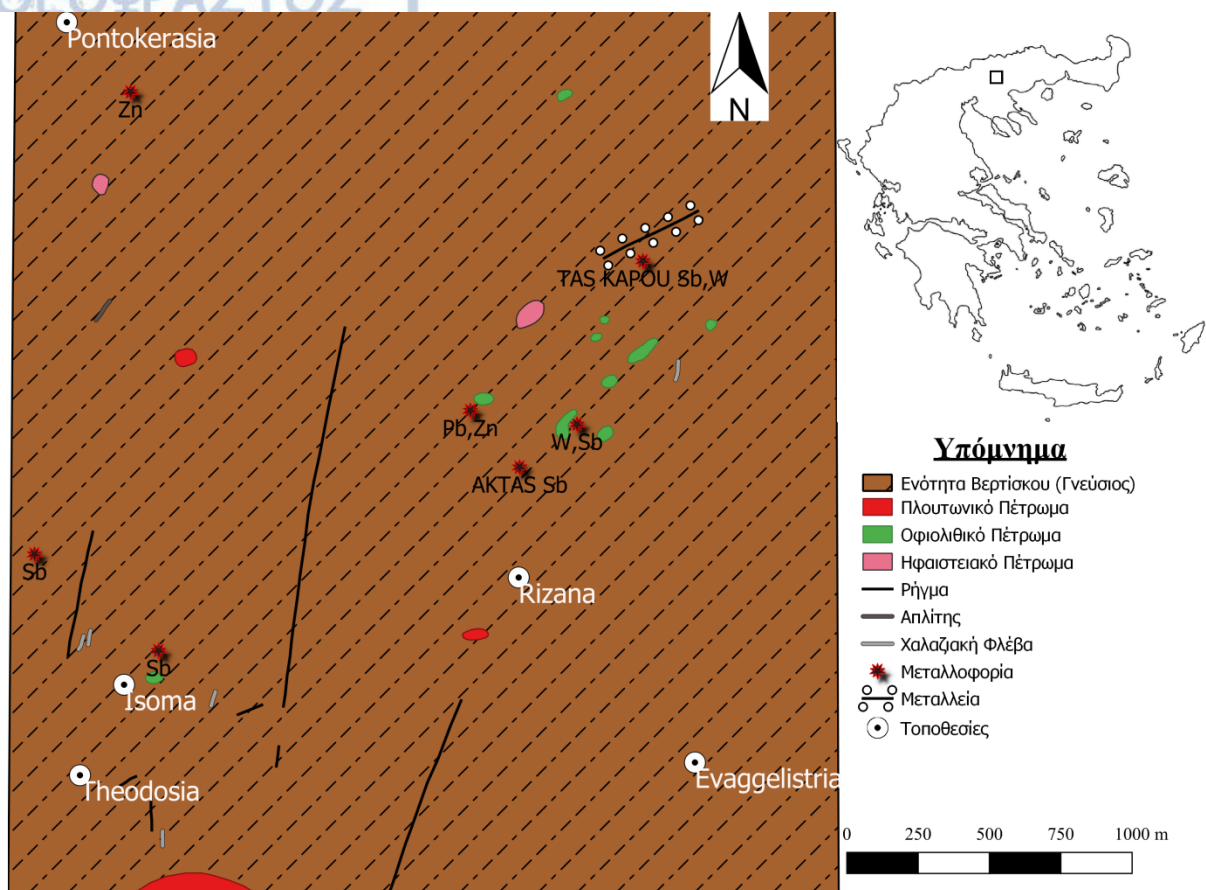
Σχ. 1.3.3. Γεωλογικός χάρτης περιοχής Λαοδικινού Βερτίσκου, Θυματής (1995). Όπου 1: Βερτίσκος, 2: Κερδύλλια, 3: Περιοδοπική, 4: Γρανιτικά σώματα, 5: Οφιόλιθοι, 6: Περιοχή μελέτης Λαοδικινού, 7: Όρια Γεωτεκτονικών Ζωνών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΡΙΖΑΝΩΝ

Τα Ριζανά βρίσκονται στον νομό Κιλκίς περίπου 9 χιλιόμετρα βορειοανατολικά του Λαχανά (Εικ.2.1). Γεωλογικά ανήκουν στην Ενότητα Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής Μάζας και ως εκ τούτου αποτελούνται από τα πετρώματα του υποβάθρου της Σερβομακεδονικής, δηλαδή γνευσίους, σχιστόλιθους και αμφιβολίτες. Γρανιτικές διεισδύσεις και ηφαιστειακές εμφανίσεις εντοπίζονται επίσης στην περιοχή (Σχ.2.2).



Εικ. 2.1. Δορυφορική φωτογραφία όπου φαίνεται η θέση των Ριζανών σε σχέση με το Λαχανά. Πηγή: Google Earth.



Σχ.2.2. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης. Τροποποιημένο από Μιχαηλίδη (1969).

Ανατολικά εκτείνεται η λεκάνη του Στρυμόνα, η οποία διατρέχεται από το ομώνυμο ποτάμι. Η λεκάνη αυτή είναι μία τεκτονική λεκάνη καθώς οριοθετείται από δύο κανονικά ρήγματα μεγάλης γωνίας κλίσης. Τα ρήγματα αυτά είναι δύο συζυγή ρήγματα που δημιουργήθηκαν πάνω από το ρήγμα αποκόλλησης/διαφυγής των Κερδυλλίων, είναι δηλαδή supra-detachment ρήγματα (Tranos 2011). Πιο συγκεκριμένα, το ρήγμα στο δυτικό όριο της λεκάνης έχει πλέον εξελιχθεί σε ένα transtensional ρήγμα, καθώς έχει καταγραφεί και συνιστώσα οριζόντιας μετατόπισης με στροφή του περίπου 30° δεξιόστροφα (Σχ. 2.2) (Tranos, 2011, Mouslopoulou et al., 2014).

Το ρήγμα αυτό δημιουργήθηκε κατά την εκταφή της Ροδόπης και τη δημιουργία του μεταμορφικού πυρήνα με τη δράση ρηγμάτων διαφυγής. Σχηματίστηκε πάνω από το detachment των Κερδυλλίων (supra-detachment) μαζί με το συζυγές του και δημιουργούν τη λεκάνη του Στρυμόνα. Έπειτα με τη στροφή του (rotation) κατά 30° σύμφωνα με σύγχρονες μετρήσεις, συμπεριφέρεται πλέον σαν ένα transtensional οριζόντιας μετατόπισης ρήγμα.

Όλο αυτό το τεκτονικό καθεστώς έδωσε τον απαραίτητο χώρο για τη διείδυση μαγμάτων και την κυκλοφορία υδροθερμικών διαλυμάτων για τη γένεση μεταλλοφοριών όπως χαλαζιακές φλέβες και φλέβες μετάλλων που βρίσκονται σε άμεση σχέση και ελέγχονται από τεκτονικές δομές. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.2, στην περιοχή υπάρχουν εμφανίσεις σουλφιδίων που σχηματίζουν φλέβες με μόλυβδο, ψευδάργυρο, βολφράμιο και αντιμόνιο, με μεγαλύτερες εκείνες του αντιμονίου βορειοανατολικά των Ριζανών με ονομασία Ακτάς και Τας Καπού. Στο

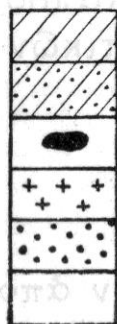
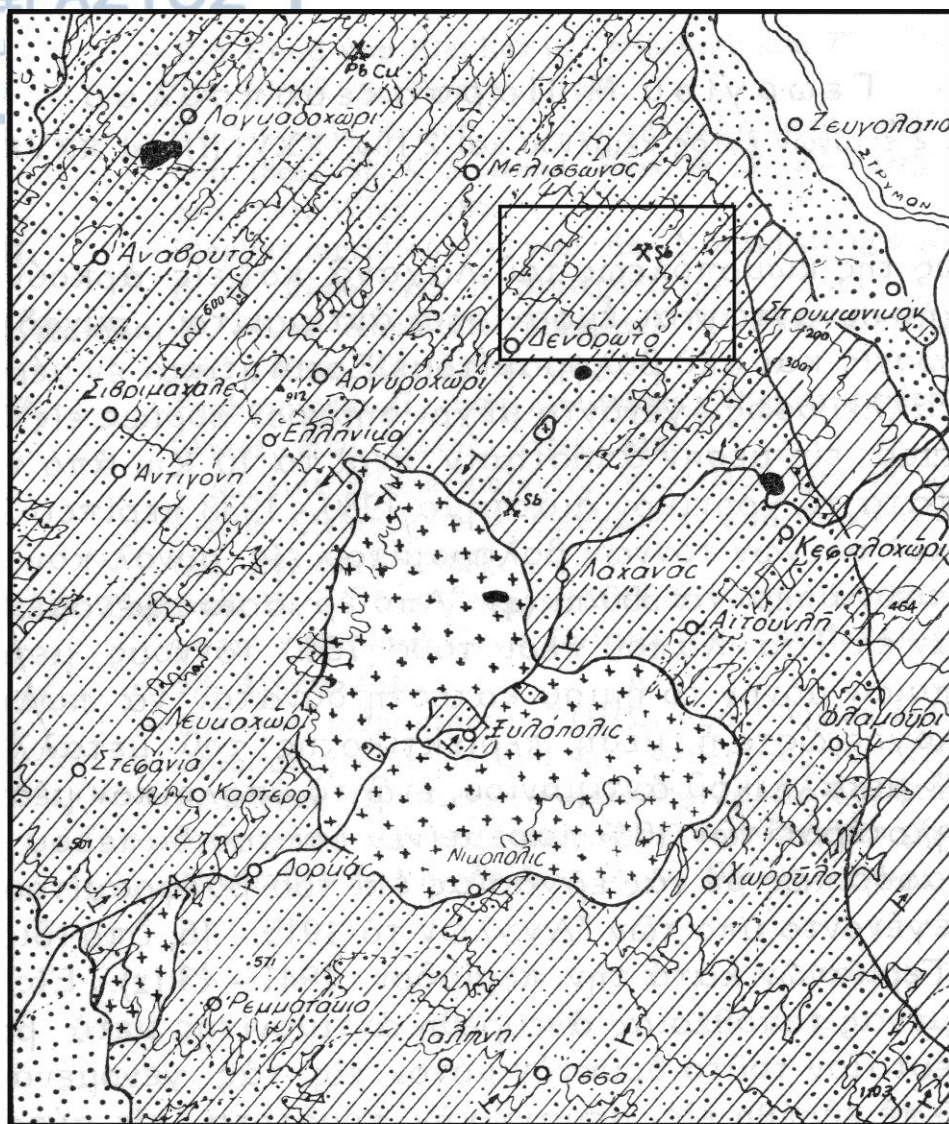
Τας Καπού βρίσκονται τα παλιά μεταλλεία αντιμονίου, τα οποία διανοίχθηκαν από τους Γερμανούς. Οι στοές ακολουθούν την τεκτονικά ελεγχόμενη μεταλλοφορία αντιμονίου μέσα σε χαλαζιακές φλέβες οι οποίες διεισδύουν μέσα σε γνευσίους.

Οι μικρές εμφανίσεις οφιολιθικών πετρωμάτων πιθανόν να προέρχονται από την τεκτονική μεταφορά τους από κάποια οφιολιθική ζώνη, πιθανόν εκείνη της Άθω-Βόλβης κατά την Τριτογενή κατάρρευση του ορογενούς και να αποτελούν τμήματα αυτής.

Τα πλουτωνικό σώμα που φαίνεται στο Σχ. 2.2 ΝΔ των Ριζανών αντιστοιχεί στον γρανίτη της Ξυλόπολης (Σχ. 2.4). Ο γρανίτης αυτός θεωρείται Τριτογενούς ηλικίας και οι απλιτικές και χαλαζιακές φλέβες καθώς και μικρότερες εμφανίσεις πλουτωνιτών στον χάρτη θεωρούνται προϊόντα του συγκεκριμένου γρανίτη (Παρασκευόπουλος 1958). Στην περιοχή εμφανίζονται επίσης πηγματιτικά σώματα μέσα στα οποία εντοπίζονται τουρμαλίνες των οποίων οι εξωτερικοί δακτύλιοι εμφανίζουν χημική ζώνωση (Michailidis and Kassoli-Fournaraki, 1994).

Το ηφαιστειακό πέτρωμα Β των Ριζανών στο Σχ. 2.2 αντιστοιχεί στον ηφαιστίτη των Ριζανών (Σχ. 2.5). Ο ηφαιστίτης αυτός μαζί με την εμφάνιση ΒΔ των Ριζανών, ανήκουν σε μία σειρά ρηξιγενών εκρήξεων που αναφέρονται ως τα ηφαιστειακά πετρώματα του Στρυμονικού-Μεταμόρφωσης (Panagos et al. 1978). Αυτή η ζώνη εκτείνεται σε απόσταση 70 χιλιομέτρων με διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ με τα ηφαιστειακά πετρώματα να διεισδύουν μέσα στα πετρώματα υποβάθρου της Σερβομακεδονικής, ξεκινώντας από τη Δοϊράνη και συνεχίζοντας προς τα ΝΔ περνώντας από Γαβρά, Γερακαριό, Βάθη, Ποντοκερασιά, και Ριζανά, καταλήγοντας στο χωριό Στρυμονικό (Σχ. 2.6).

Ο ηφαιστίτης των Ριζανών συναντάται Β του χωριού σε έναν λόφο με την ονομασία Κουκουτά. Διακρίθηκαν 3 πετρολογικοί τύποι του συγκεκριμένου ηφαιστίτη που αντιστοιχούν σε ρυόλιθο, πυροξενικό-βιοτιτικό δακίτη και ρυοδακίτη. Τεκτονικές μετρήσεις έδειξαν δύο κύρια επίπεδα διάτμησης, ένα ΒΔ-ΝΑ και ένα ΒΑ-ΝΔ ενώ όλες οι κλίσεις είναι σχεδόν κάθετες (Μελιδώνης 1972). Τα ηφαιστειακά αυτά πετρώματα θεωρούνται υπεύθυνα για τις μεταλλοφορίες αντιμονίου, βολφραμίου και μεικτών θειούχων που εμφανίζονται στην περιοχή (Panagos et al. 1978).



Αμφιβολίτες

Γνεύσιοι και μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι

Περιδοτίτες

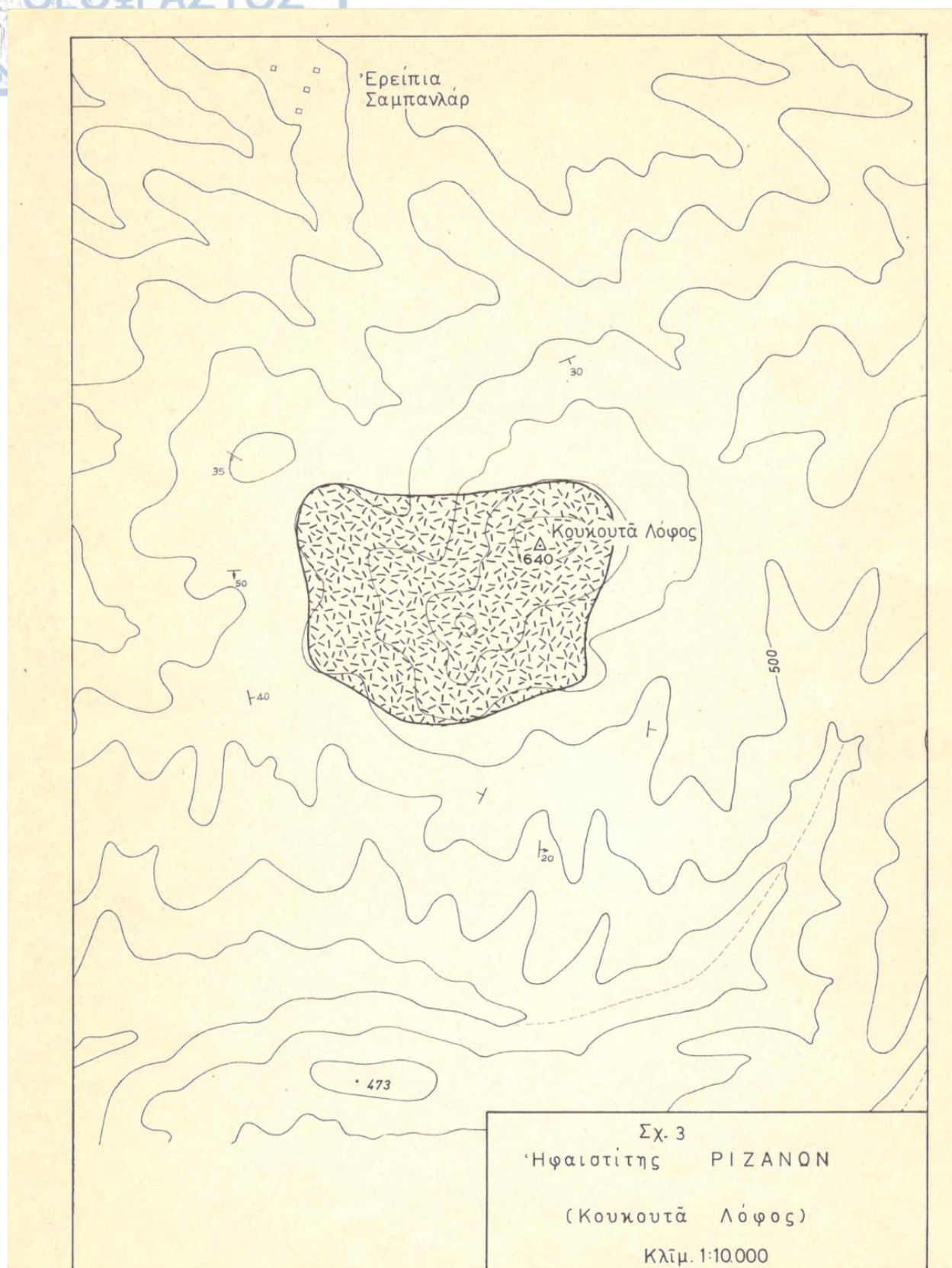
Γρανίτες

Νεογενή ιζήματα

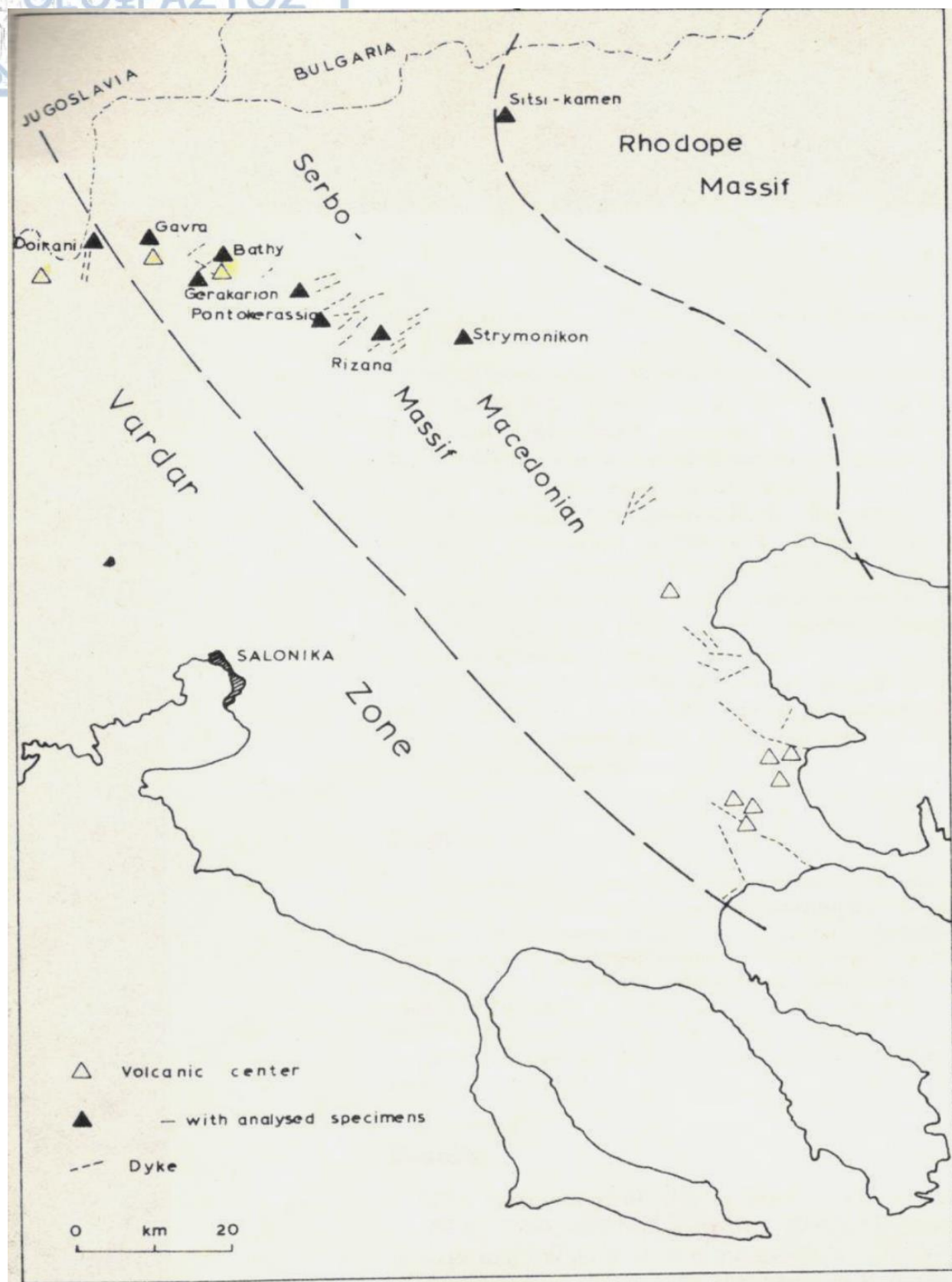
Αλλουβιακές αποθέσεις

Κλίμαξ 1:300.000

Σχ. 2.4. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Ευλόπολης ΝΔ του Λαχανά όπου φαίνεται ο γρανίτης της Ευλόπολης και η περιοχή μελέτης σε πλαίσιο (Παρασκευόπουλος 1958).



Σχ. 2.5. Ο ηφαιστίτης των Ριζανών (Μελιδώνης 1972).



Σχ. 2.6. Η ηφαιστειακή ακολουθία Στρυμονικού-Μεταμόρφωσης (Panagos et al. 1978).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.1: ΦΛΕΒΙΚΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ

Φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου συναντώνται σε αρκετές περιοχές του κόσμου σε διάφορα περιβάλλοντα. Οι τύποι των μεταλλοφοριών είναι Sb (Ρωσία, Ασία), Sb-Hg (Ασία, Η.Π.Α., Ρωσία), Au-Sb (Ευρώπη, Ρωσία, Καναδάς, Αυστραλία, Νότια Αμερική), Ag-Sb (Ρωσία, Ασία) και Au-Sb-Hg (Ρωσία, Ασία) (Obolensky et al., 2007), όπως εμφανίζονται σε κοιτάσματα ανά τον κόσμο. Κοινό χαρακτηριστικό αυτών των φλεβικών κοιτασμάτων είναι ότι φιλοξενούνται σε μεταμορφωμένα πετρώματα, η υδροθερμική προέλευσή τους σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, η εμφάνισή τους σε περιοχές όπου έλαβε χώρα σύγκλιση και υποβύθιση πλακών, καθώς και τα συνοδά ορυκτά που είναι κατά κύριο λόγο χαλαζίας, αρσеноπυρίτης και σιδηροπυρίτης. Στην Ελλάδα δεν υπάρχουν παρά μικρές αναφορές σε φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου (Βασιλάτος κ.ά., 2001, Τσιρίγκας, 2008) οι οποίες γειτονεύουν με μεταλλοφορίες πιο μελετημένες όπως κοιτάσματα πορφυριτικά και αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων. Αναζήτηση και μελέτη διαφορετικών και μη τυπικών μεταλλοφοριών είναι πρακτικά απύουσα στην Ελλάδα.



Εικ. 3.1.1. Φλέβα αντιμονίτη σε ζώνη διάτμησης του κοιτάσματος Moonlight στη Δυτική Αυστραλία (Hagemann and Luders 2003).

Μία άτυπη κατηγοριοποίηση των συγκεκριμένων μεταλλοφοριών μπορεί να εφαρμοστεί με βάση την προέλευση των υδροθερμικών ρευστών, εφόσον αντιμονιούχες μεταλλοφορίες είναι σχεδόν αποκλειστικά υδροθερμικής προέλευσης (Obolensky et al., 2007), εκτός περιπτώσεων αντικατάστασης σε κύρια ορυκτά. Έτσι διακρίνονται οι μεταλλοφορίες αντιμονίου που δημιουργήθηκαν από ρευστά μεταμορφικής προέλευσης, όπως έδειξαν οι Neiva et al. (2008) στα κοιτάσματα αντιμονίου μαζί με χρυσό στην Πορτογαλία. Ακολουθούν οι μεταλλοφορίες από ρευστά μαγματικά, όπως στα κοιτάσματα χρυσού-αντιμονίου στην περιοχή Sarilakh–Sentachan της Ρωσίας κατά Bortnikov et al. (2010). Έπειτα υπάρχουν μεταλλοφορίες από συμμετοχή και μαγματικών και μεταμορφικών ρευστών όπως στην Krásná Hora-Milešov και Příčovy της Τσεχίας κατά Němec and Zachariáš (2017). Τέλος υπάρχουν και περιπτώσεις συμμετοχής μετεωρικού και μεταμορφικού ρευστού στην περιοχή του Νοτίου Θιβέτ του ορογενούς των Ιμαλαΐων στην Κίνα σύμφωνα με τους Zhai et al. (2014) και μετεωρικού και μαγματικού ρευστού στο κοίτασμα αντιμονίου-αργύρου στην περιοχή Songxi της Νότιας Κίνας (Zhong et al., 2017) ερμηνεύοντας αποτελέσματα μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων και ισοτόπων.

Φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου έχουν επίσης μελετηθεί και ενταχθεί στην κατηγορία των επιθερμικών, όπως στην Κίνα (Zhong et al. 2017) και μεσοθερμικών μεταλλοφοριών, όπως στον Καναδά (Madu et al. 1990). Σε τέτοιου τύπου μεταλλοφορίες, το κύριο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον το συγκεντρώνει ο χρυσός και ο άργυρος. Σε περιπτώσεις όμως όπου δεν εμφανίζουν μεγάλη συγκέντρωση, το μεταλλευτικό ενδιαφέρον στρέφεται προς άλλα μέταλλα που μπορεί να υπάρχουν, όπως το μολυβδαίνιο, ο κασσίτερος, ο χαλκός, το βολφράμιο, το βισμούθιο, ο υδράργυρος και το αντιμόνιο (Sillitoe and Hedenquist 2003). Οι μεταλλοφορίες αυτές εμφανίζονται σε τυπικά τέτοια περιβάλλοντα, δηλαδή ως κατακόρυφη προέκταση πορφυριτικών συστημάτων προς τα επάνω, με ρευστά και μεταλλικό φορτίο να προέρχονται κυρίως από το μάγμα. Εμφανίζονται μαζί με τα τυπικά συνοδά ορυκτά των ζωνών εξαλλοιώσεως σε πετρώματα ηφαιστειακά, μεταμορφωμένα και τα γειτονικά τους (Sillitoe and Hedenquist 2003, Sillitoe, 2010). Ορυκτές φάσεις αντιμονίου πληρούν κενά, δημιουργούν φλέβες και φλεβίδια και εμφανίζονται σε συμπαγή μορφή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα κοιτάσματα Sarilakh–Sentachan στην Ρωσία, από τα μεγαλύτερα της χώρας, με αποθέματα 180 και 110 kt σε αντιμόνιο (Bortnikov et al. 2010).

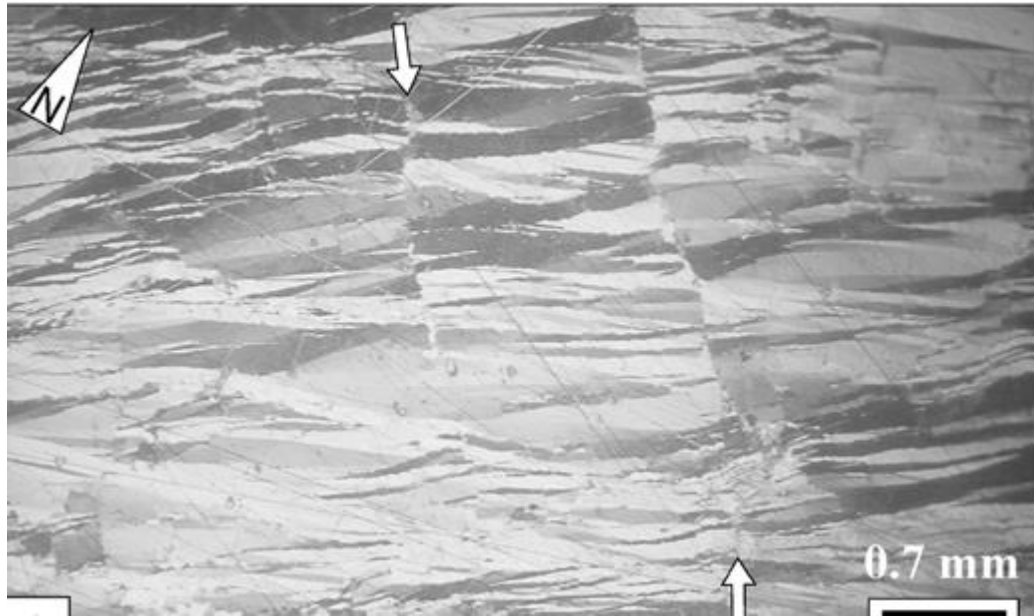


Εικ. 3.1.2. Φλέβα αντιμονίτη σε επαφή με χαλαζία και βαρύτη από το κοίτασμα στην Sarilakh-Sentachan της Ρωσίας (Bortnikov et al., 2010).

Άρρηκτα συνδεδεμένος παράγοντας με φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου είναι η τεκτονική. Εμφανίζονται σε γεωτεκτονικά περιβάλλοντα που χαρακτηρίζονται από έντονες κινήσεις και σε κατακόρυφο και σε οριζόντιο επίπεδο, που συναντιούνται κατά το στάδιο της υποβύθισης πλακών και κλεισίματος ενός ωκεανού. Το έντονο και συνεχώς κινούμενο αυτό περιβάλλον επιτρέπει τη δημιουργία μαγμάτων και άνοδό τους προς τα ανώτερα τμήματα του φλοιού καθώς επίσης παρέχει δίοδο στα ρευστά και χώρο για την απόθεση του μεταλλικού φορτίου.

Όλες οι αντιμονιούχες και όχι μόνο μεταλλοφορίες ελέγχονται από ασυνέχειες και ρήγματα τα οποία εξελίχθηκαν σε detachment και πάνω τους κανονικά ρήγματα καθώς και strikeslip. Τα strike-slip ρήγματα αναφέρονται σε πολλές εργασίες σαν το ρήγμα που ελέγχει την μεταλλοφορία αντιμονίου στην εκάστοτε περιοχή (Bortnikovetal., 2010, Amannetal., 2002). Τα καταπονημένα πετρώματα που φιλοξενούν τις μεταλλοφορίες αυτές, έχουν χαρακτηριστεί σε αρκετές περιοχές λόγω της έντονης τεκτονικής που δέχτηκαν ως μυλωνιτωμένα (Dill, 1998, Urban et al., 2006). Υπάρχουν επίσης περιπτώσεις όπου οι κινήσεις των ρηγμάτων, οι ασυνέχειες και οι μικροδομές της τεκτονικής αποτυπώνονται πάνω σε μεταλλοφορίες σουλφιδίων σε τέτοια περιβάλλοντα. Στην Γαλλία κατά μήκος του ρήγματος Biards όπου εμφανίζεται φλεβική μεταλλοφορία αντιμονίου, φαίνεται καθαρά η κίνηση του ρήγματος και οι

τεκτονικές μικροδομές (Εικ. 3.3) που επηρέασαν το κοίτασμα αυτό και την ευρύτερη περιοχή (Bellotetal., 2004).



Εικ. 3.1.3. Μικροδιακλάσεις σε αντιμονίτη του ρήγματος Biards στη Γαλλία κάτω από το μικροσκόπιο. Οι συγκεκριμένες μικροδιακλάσεις έχουν μετακινήσει τις πολυδυμίες και αποκαλύπτουν την κίνηση του ρήγματος (Bellot et al., 2004).

Οι κύριες ορυκτές φάσεις του αντιμονίου είναι ο αντιμονίτης (stibnite), κύριο ορυκτό και πηγή προέλευσης αντιμονίου, το αυτοφυές αντιμόνιο, ο βερθιερίτης με χημικό τύπο SbFeS_3 και ο γκουντμουνδίτης με χημικό τύπο FeSbS . Εμφανίζεται επίσης δευτερευόντως μαζί με χρυσό, άργυρο, μόλυβδο-ψευδάργυρο, υδράργυρο και βολφράμιο με τη μορφή σουλφιδίων και θειαλάτων. Καθεμία από αυτές τις ορυκτές φάσεις απαιτεί και συγκεκριμένες συνθήκες ώστε να διαλυθούν τα στοιχεία και να μεταφερθούν με τη μορφή συμπλόκων από κατάλληλα στοιχεία φορείς και στη συνέχεια να αποτεθούν συνδυάζοντας τις κατάλληλες φυσικοχημικές παραμέτρους. Τέτοιες παράμετροι είναι η θερμοκρασία, το pH, η παρουσία ή μη στοιχείων και ενώσεων φορέων και η παρουσία ή μη θείου και οξυγόνου. Η πίεση δεν παίζει κάποιο σημαντικό ρόλο στην διαδικασία (Williams-Jones and Normand, 1997, Obolovsky et al., 2007).

Σύμφωνα με μελέτες, η διαλυτότητα του αντιμονίου αυξάνεται ραγδαία με αύξηση της θερμοκρασίας, οπότε η ψύξη αποτελεί τον κύριο μηχανισμό αποβολής των κύριων ορυκτών του. Τον ρόλο των στοιχείων ή ενώσεων φορέων του αντιμονίου που θα το μεταφέρουν παίζουν το χλώριο και το νερό. Με την παρουσία ενός ή και των δύο κάτω από κατάλληλες συνθήκες,

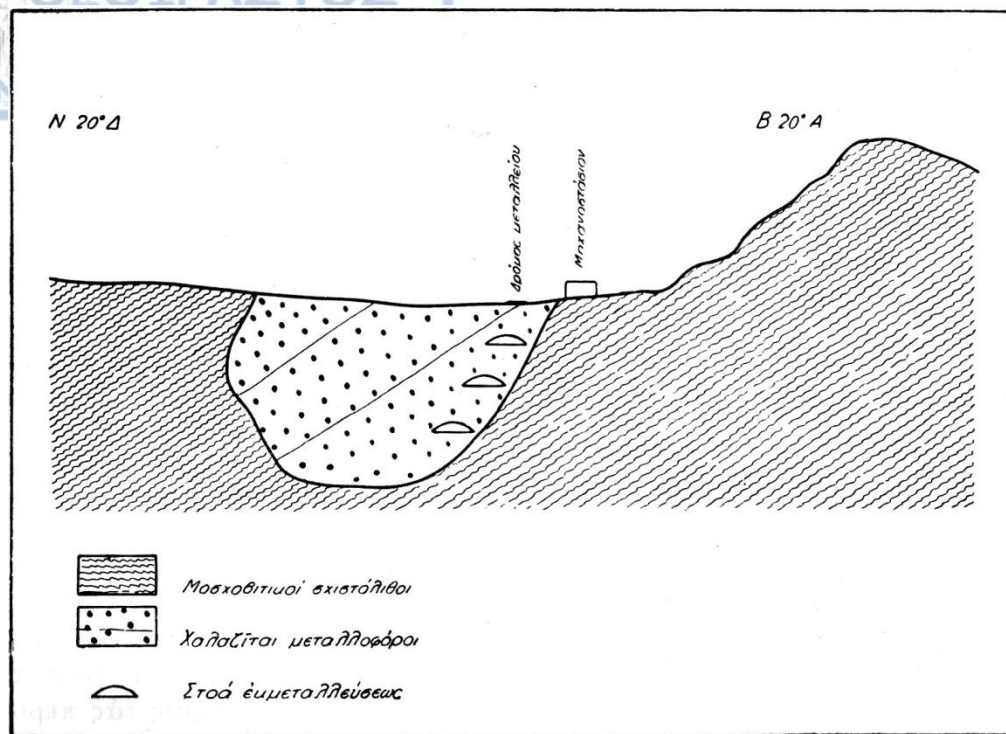
γίνεται διάλυση του μετάλλου του αντιμονίου και περνάει στη ρευστή φάση δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις. Το υδροθερμικό ρευστό κινούμενο μέσα από ασυνέχειες θα αποθέσει ορυκτές φάσεις του αντιμονίου, καθεμία στις συνθήκες απόθεσής της, με κύριο μηχανισμό την πτώση της θερμοκρασίας, με την άνοδο των ρευστών. Την απόθεση επίσης βοηθάει η παρουσία θείου είτε στο ίδιο το ρευστό, είτε στα πετρώματα με τα οποία έρχεται σε επαφή. Έχει αποδειχθεί εργαστηριακά και πειραματικά ότι η μέγιστη ικανότητα συγκέντρωσης αντιμονίου σε ρευστά θερμοκρασιών 200-250° C, επιτυγχάνεται σε πλούσια σε χλώριο και φτωχά σε θείο όξινα διαλύματα με pH 2-3, καθώς και σε φτωχά σε χλώριο και θείο βασικά διαλύματα με pH 7-8 (Williams-Jones and Normand, 1997, Obolesky et al., 2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.2: ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΣΤΑ ΡΙΖΑΝΑ

Στην περιοχή Τας Καπού των Ριζανών βρίσκονται τα παλιά μεταλλεία αντιμονίου, τα οποία διανοίχθηκαν από τους Γερμανούς κατά το 1930-38. Οι στοές των μεταλλείων ακολουθούν την τεκτονικά ελεγχόμενη μεταλλοφορία αντιμονίου μέσα σε χαλαζιακές φλέβες οι οποίες διεισδύουν μέσα σε γνευσίους. Στην περιοχή Πιλάφ Τεπέ, η μεταλλοφορία βολφραμίτη μαζί με αντιμονίτη υπέστη επίσης εκμετάλλευση με υπόγειες στοές.

Οι πρόχειρα διανοιγμένες υπόγειες στοές στην περιοχή Τας Καπού συνολικού μήκους περίπου 350 μέτρων (Παρασκευόπουλος 1958), φαίνεται να είναι ένα μεγάλο δίκτυο με πολλαπλά επίπεδα (Σχ. 3.2.1) (Εικ 3.2.2-3.2.7). Οι στοές καθώς και τα υπολείμματα, ερείπια πλέον, κτισμάτων όπου αποθηκεύονταν το μέταλλευμα πριν αποσταλεί στη Γερμανία για μεταλλουργία (Εικ. 3.2.7), μαρτυρούν την εκμετάλλευση ενός πλούσιου σε αντιμόνιο κοιτάσματος. Ο Παρασκευόπουλος (1958) αναφέρει εξόρυξη 2000 τόνων μεταλλεύματος αντιμονίτη την περίοδο 1930-1938. Μεταγενέστερα εξορύχθηκαν ακόμη 7000 τόνοι μεταλλεύματος αντιμονίτη με μέση περιεκτικότητα 40%. Το ποσοστό αυτό της περιεκτικότητας επιτυγχάνονταν μέσω διαλογής πλουσιότερου και φτωχότερου μεταλλεύματος.

Στην περιοχή Πιλάφ Τεπέ αναφέρεται εκμετάλλευση βολφραμίτη τις περιόδους 1915-1916 από τους Άγγλους, το 1940 από ιδιώτη και μεταξύ 1941-1943 από τους Γερμανούς (Παρασκευόπουλος 1958). Τέλος, σε εργασίες στην περιοχή κατά την περίοδο 1930-1939 υπολογίσθηκαν επιβεβαιωμένα αποθέματα αντιμονίτη ανερχόμενα σε 5000 τόνους και τα πιθανά αποθέματα να κυμαίνονται μεταξύ 50.000 και 100.000 τόνων με μέση περιεκτικότητα σε αντιμόνιο περίπου 30% (Παρασκευόπουλος 1958).



Σχ. 3.2.1. Γεωλογική τομή του μεταλλείου στην περιοχή Τας Καπού (Παρασκευόπουλος 1958).



Εικ. 3.2.2. Πρόχειρα διανοιγμένη και στηριζόμενη στοά εκμετάλλευσης αντιμονίου στην περιοχή των Ριζανών.



Εικ. 3.2.3. Στοές μέσα σε ρήγμα όπου εμφανίζεται η μεταλλοφορία στα Ριζανά.



Εικ. 3.2.4. Στοές που κόβουν ρήγμα όπου εμφανίζεται η μεταλλοφορία στα Ριζανά. Διάνοιγμα πολλαπλών επιπέδων που ακολουθούν την μεταλλοφορία.



Εικ. 3.2.5. Στοές που κόβουν ρήγμα όπου εμφανίζεται η μεταλλοφορία στα Ριζανά. Διάνοιγμα πολλαπλών επιπέδων που ακολουθούν την μεταλλοφορία.



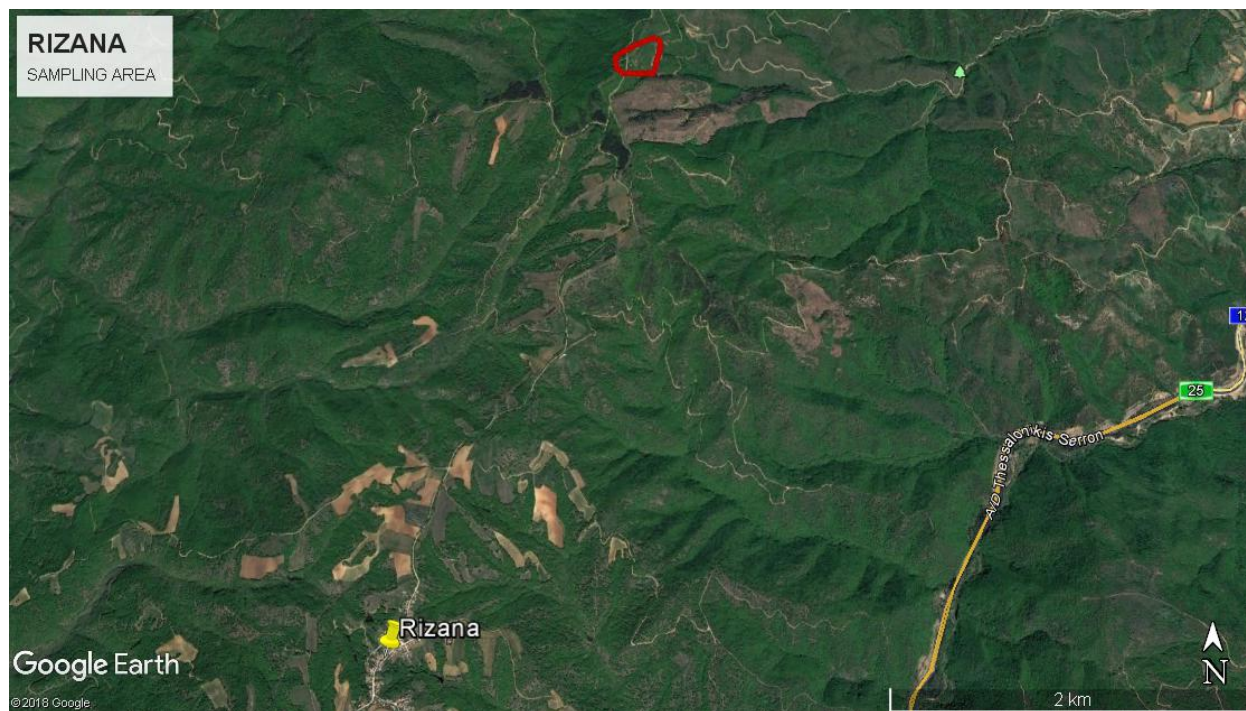
Εικ. 3.2.6. Στοές που κόβουν ρήγμα όπου εμφανίζεται η μεταλλοφορία στα Ριζανά. Διάνοιγμα πολλαπλών επιπέδων που ακολουθούν την μεταλλοφορία.



Εικ.3.2.7. Πρόχειρα κτίρια αποθήκευσης μεταλλεύματος αντιμονίτη στα Ριζανά.

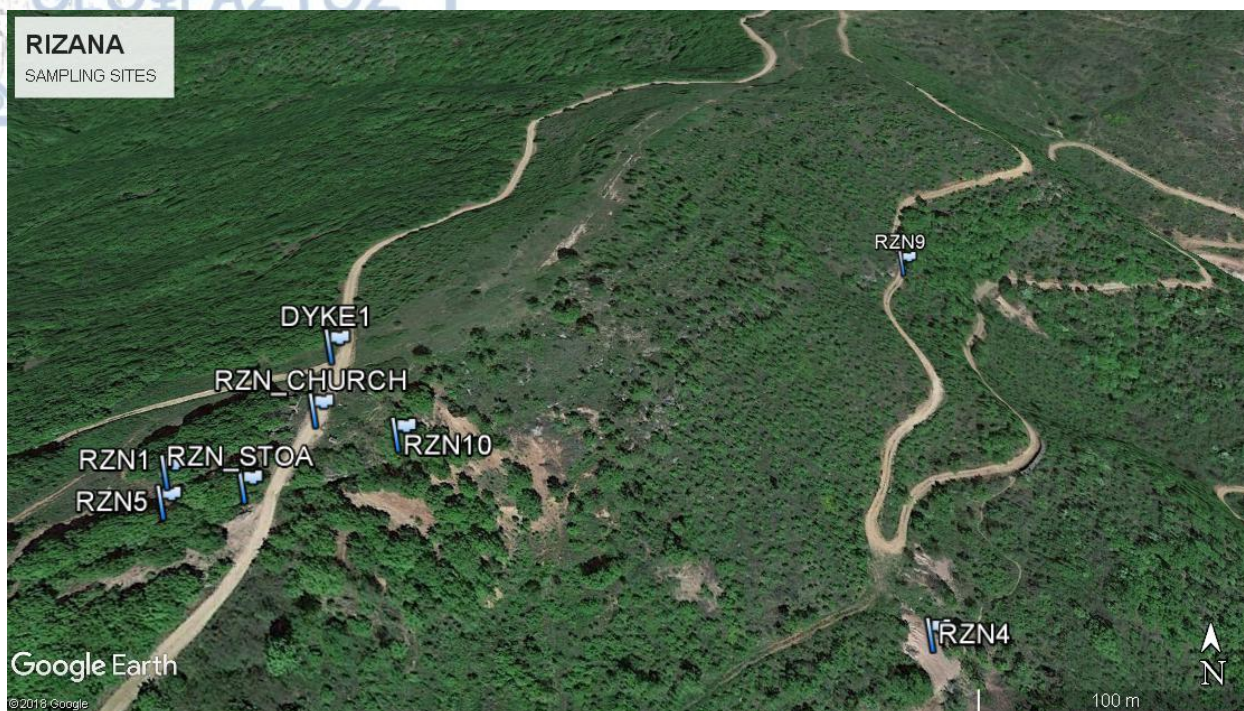
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για τη μελέτη του αντιμονίτη στα Ριζανά του Κιλκίς πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στην περιοχή εμφάνισης του αντιμονίτη η οποία εντοπίζεται περίπου 5 χιλιόμετρα βορειοανατολικά του χωριού (Εικ. 4.1). Τα δείγματα ήταν από υγιές αναλλοίωτο γνεύσιο χωρίς μεταλλοφορία, από εξαλλοιωμένο γνεύσιο στείρο, από εξαλλοιωμένο γνεύσιο με μεταλλοφορία και από χαλαζιακές φλέβες με μεταλλοφορία (Εικ. 4.2).



Εικ. 4.1. Ριζανά και περιοχή δειγματοληψίας.

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης όπου φωτογραφήθηκαν μακροσκοπικά και έγινε διαλογή για την εφαρμογή μεθόδων έρευνας (Σχ. 4.3). Συγκριμένα, στάλθηκαν δείγματα για χημική ανάλυση με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Μάζας (ICP-MS) στα εργαστήρια της MS Analytical στον Καναδά. Για να γίνει αυτό, τα δείγματα κονιοποιήθηκαν μέχρι το σημείο της αναφούς σκόνης. Τεμαχίστηκαν χειρωνακτικά σε όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος με τη χρήση γουδιού και έπειτα κονιοποιήθηκαν στο απαραίτητο μέγεθος με τη χρήση μηχανικού θραυστήρα.



Εικ. 4.2. Λεπτομέρεια από την Εικ. 4.1 όπου φαίνεται η περιοχή δειγματοληψίας και τα αντίστοιχα σημεία δειγματοληψίας.

Πιν. 4.3. Πίνακας με τις μεθόδους έρευνας για κάθε δείγμα. Όπου GN=Γνεύσιος, S-ORE=Μεταλλοφορία από τη στοά, QOQN=Πυριτωμένος Γνεύσιος με Μεταλλοφορία, AGN=Εξαλλοιωμένος Γνεύσιος, ORE=Μεταλλοφορία, FeOxVGN=Γνεύσιος με Οξειδωμένη Μεταλλοφορία σε Φλέβες, QORE=Χαλαζιακές Φλέβες με Μεταλλοφορία

Δείγματα	RZN1	RZN3	RZN3β	RZN4	RZN5	RZN6	RZN7	RZN8	RZN9	RZN10
	GN	S-ORE	S-ORE	GN	QOQN	AGN	ORE	FeOxVGN	QORE	QORE
Λεπτή τομή	✓					✓				
Στιλπνή τομή		✓	✓				✓			
ICPMS		✓	✓	✓	✓		✓	✓		
Ρευστά εγκλείσματα			✓						✓	✓
Λεπτή- Στιλπνή τομή							✓			

Στη συνέχεια επιλέχθηκαν δείγματα για την κατασκευή τομών προς μικροσκοπική παρατήρηση. Κατασκευάστηκαν λεπτές τομές για παρατήρηση των μη μεταλλικών ορυκτών συστατικών του πετρώματος, στιλπνές τομές για παρατήρηση και χαρακτηρισμό της υπό μελέτης μεταλλοφορίας, λεπτές-στιλπνές τομές για την παρατήρηση και των δύο και τις σχέσεις μεταξύ τους και διπλά στιλβωμένες τομές για την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων. Μελετήθηκαν στιλπνές τομές με μεταλλοφορία της περιοχής που υπήρχαν ήδη από παλαιότερη δειγματοληψία του Αν. Καθηγητή Β. Μέλφου.

Κατασκευάστηκαν λεπτές τομές από υγιή (RZN1) και εξαλλοιωμένο γνεύσιο (RZN6) προς παρατήρησή τους στο πολωτικό μικροσκόπιο και ορυκτολογική τους μελέτη. Κατασκευάστηκε επίσης μία λεπτή-στιλπνή τομή από γνεύσιο με μεταλλοφορία (RZN7). Για τον καθορισμό της γεωχημικής σύστασης του γνευσίου, στάλθηκαν για χημική ανάλυση τα δείγματα RZN4, RZN5 και το δείγμα RZN8, το οποίο είναι δείγμα πολύ αλλοιωμένου και οξειδωμένου γνευσίου (Εικ.5.2.1).

Για την μελέτη της μεταλλοφορίας κατασκευάστηκαν στιλπνές τομές από τα δείγματα που πάρθηκαν κατά την υπαίθρια έρευνα (RZN3, RZN3β και RZN7). Μελετήθηκαν επίσης στιλπνές τομές που υπήρχαν στα εργαστήρια Κοιτασματολογίας του Τομέα (3, Φ3.2, Φ3.3, Φ3.4 και Φ3.6). Πάρθηκαν εικόνες από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) με τη μέθοδο των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από τις τομές RZN3β, Φ3.4 και RZN7. Για τον καθορισμό της γεωχημικής σύστασης της μεταλλοφορίας στάλθηκαν για χημική ανάλυση τα δείγματα RZN3, RZN3β και RZN7. Έγιναν επίσης σημειακές μικροανλύσεις με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) στα δείγματα Φ3.4, RZN3β και RZN7.

Έγινε επίσης παρατήρηση των στιλπνών και των λεπτών-στιλπνών τομών κάτω από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) με τη βοήθεια του οποίου πραγματοποιήθηκαν σημειακές χημικές αναλύσεις και πάρθηκαν φωτογραφίες μέσω των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Back scattering).

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμαινόμενη τράπεζα τύπου Linkam THM 600 που είναι τοποθετημένη σε μικροσκόπιο τύπου Leitz SM-LUX-POL. Η θερμοκρασία ελέγχεται μέσω του συστήματος TMS 90. Η μονάδα έχει δυνατότητα να ψύχει και να θερμαίνει το δείγμα σε θερμοκρασίες από τους -180° έως τους $+600^{\circ}$ C. Η απόκλιση είναι



0,1° C για θερμοκρασίες από -180° έως 200° C, και 1° C για θερμοκρασίες >200° C. Η ψύξη του δείγματος για την κρυοσκοπική μελέτη πραγματοποιείται με αέριο άζωτο που διέρχεται από μία σπείρα βυθισμένη σε φιάλη Dewars με υγρό άζωτο. Για την μελέτη της μεταλλοφορίας στα Ριζανά κατασκευάστηκαν 2 διπλά στιλβωμένες τομές, με πάχος από περίπου 200 μm .

Τα παρασκευάσματα και η μελέτη έλαβαν χώρα στο παρασκευαστήριο και στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

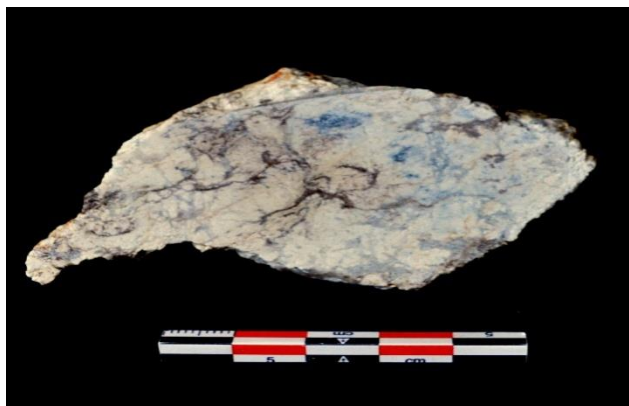
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.1: ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ

Ο μόνος πετρολογικός τύπος που εντοπίστηκε στην περιοχή ανάπτυξης της μεταλλοφορίας είναι οι γνεύσιοι της Ενότητας Βερτίσκου. Μακροσκοπικά το δείγμα RZN1 είναι ένας τυπικός γνεύσιος, όπου διακρίνονται χαλαζίας, άστριοι, μαρμαρυγίες και η γνευσιακή υφή (Εικ.5.1.1).



Εικ. 5.1.1. Μακροσκοπική εικόνα γνευσίου της περιοχής μελέτης.

Ο εξαλλοιωμένος γνεύσιος (RZN6) εμφανίζει διαφορετική εικόνα από τον αναλλοίωτο. Μακροσκοπικά φαίνεται να έχει υποστεί πυριτίωση, οξείδωση και παρουσιάζει έντονη σερικιτίωση (Εικ.5.1.2).



Εικ.5.1.2. Μακροσκοπική εικόνα του εξαλλοιωμένου γνευσίου της περιοχής.

Το δείγμα RZN7 μακροσκοπικά δίνει μία εικόνα λατυποπαγούς με κλάστες του γνευσίου (breccia) που τα κενά πληρώνονται με μεταλλοφορία αντιμονίτη. (Εικ. 5.1.3).



Εικ. 5.1.3. Brecciated γνεύσιος με μεταλλοφορία αντιμονίτη.

Το δείγμα RZN8 μακροσκοπικά εμφανίζεται πολύ οξειδωμένο και υδροθερμικά εξαλλοιωμένο (Εικ. 5.1.4).



Εικ.5.1.4. Δείγμα RZN8. Ο γνεύσιος έχει υποστεί σχεδόν ολοκληρωτική οξείδωση και υδροθερμική εξαλλοίωση. Διακρίνονται κάποια φλεβίδια χαλαζία που διεισδύουν παράλληλα προς την σχιστότητα του γνευσίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.2: ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΟΣ

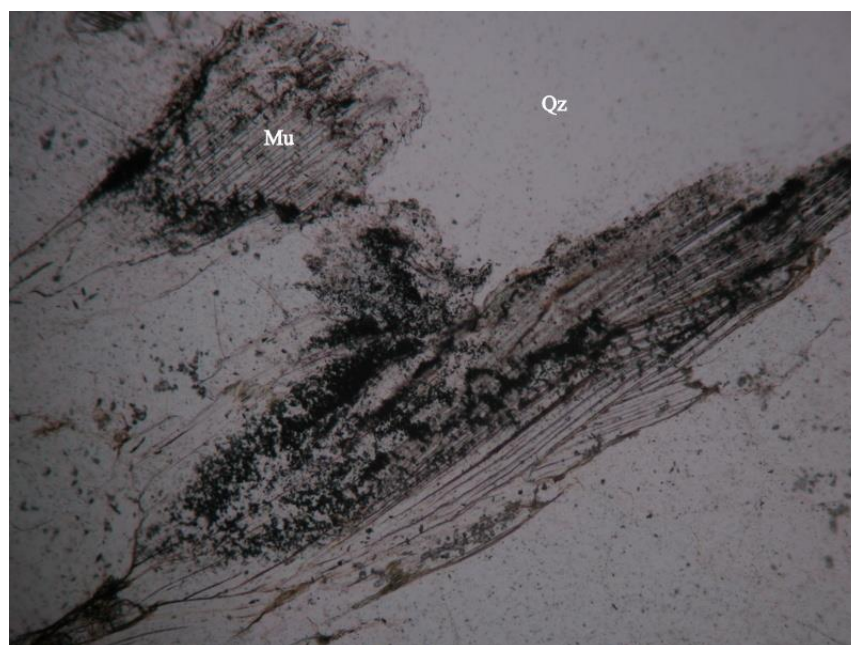
Παρατηρώντας μικροσκοπικά την τομή του δείγματος RZN1, ορυκτολογικά αποτελείται από χαλαζία, λευκό μαρμαρυγία, βιοτίτη, καλιούχο άστριο και πλαγιόκλαστο (Εικ.5.2.1-5.2.6). Στην ορυκτολογική σύσταση συμμετέχουν επίσης χλωρίτης, ζοϊσίτης, κλινοζοϊσίτης, απατίτης και επίδοτο ως επουσιώδη ορυκτά. Οι βιοτίτες εμφανίζονται χλωριτωμένοι ενώ οι άστριοι είναι σερικιτιωμένοι.



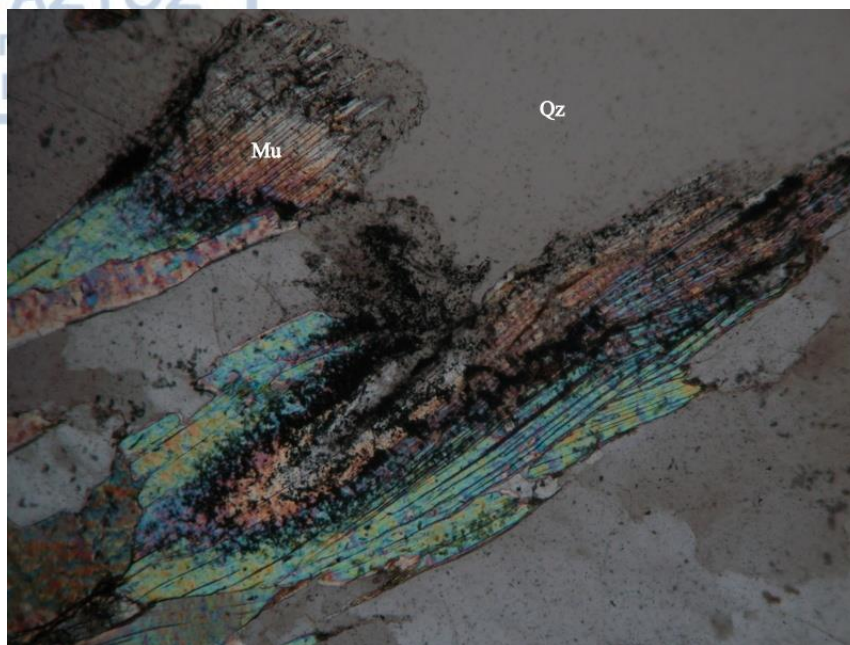
Εικ. 5.2.1. Τομή RZN1 κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο. Παρατήρηση μόνο με τον πολωτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz) και αποστρογγυλεμένος Κ-άστριος (Kf). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



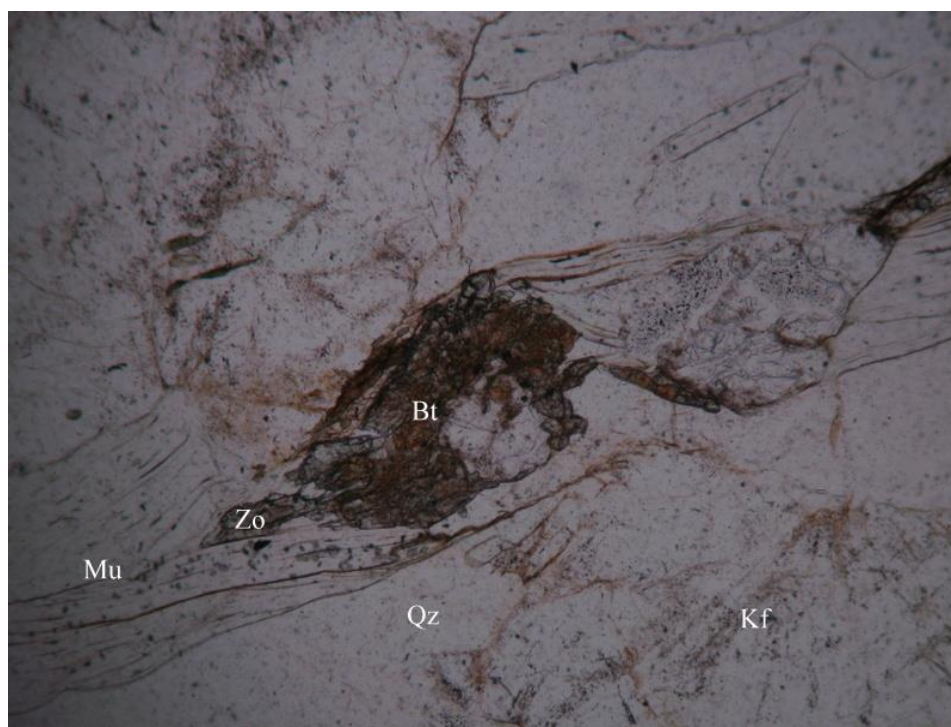
Εικ. 5.2.2. Παρατήρηση της προηγούμενης εικόνας με πολωτή και αναλυτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz), Κ-άστριος (Kf) και λευκός μαρμαρυγίας (Mu). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



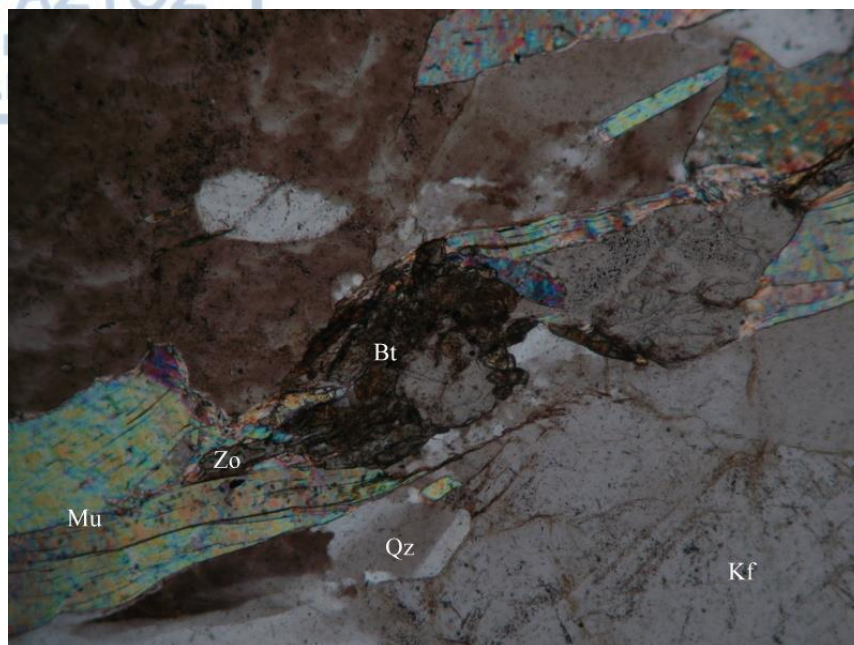
Εικ. 5.2.3. Τομή RZN1 σε παρατήρηση μόνο με πολωτή. Χαλαζίας (Qz) μαζί με λευκό μαρμαρυγία (Mu). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.2.4. Παρατήρηση της προηγούμενης εικόνας με πολωτή και αναλυτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz), και λευκός μαρμαρυγίας (Mu). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.2.5. Τομή RZN1 σε παρατήρηση μόνο με πολωτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz), K-άστριοι (Kf), βιοτίτης (Bt), λευκός μαρμαρυγίας (Mu) και ζοϊσίτης (Zo). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

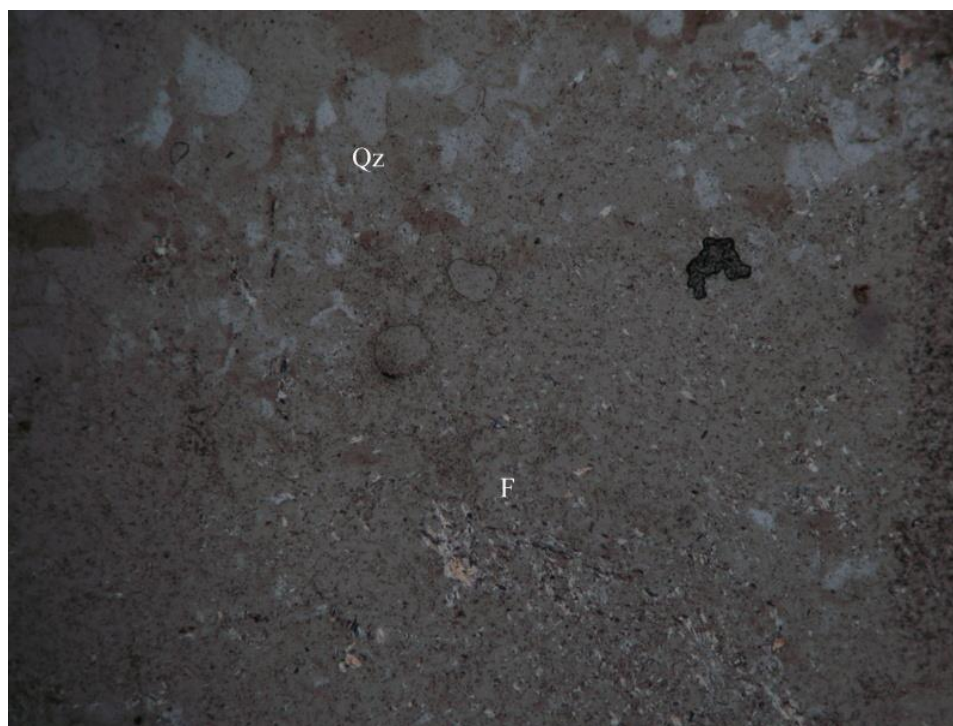


Εικ.5.2.6. Παρατήρηση της προηγούμενης περιοχής με πολωτή και αναλυτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz), Κ-άστριοι (Kf), βιοτίτης (Bt), λευκός μαρμαρυγίας (Mu) και ζοϊσίτης (Zo). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

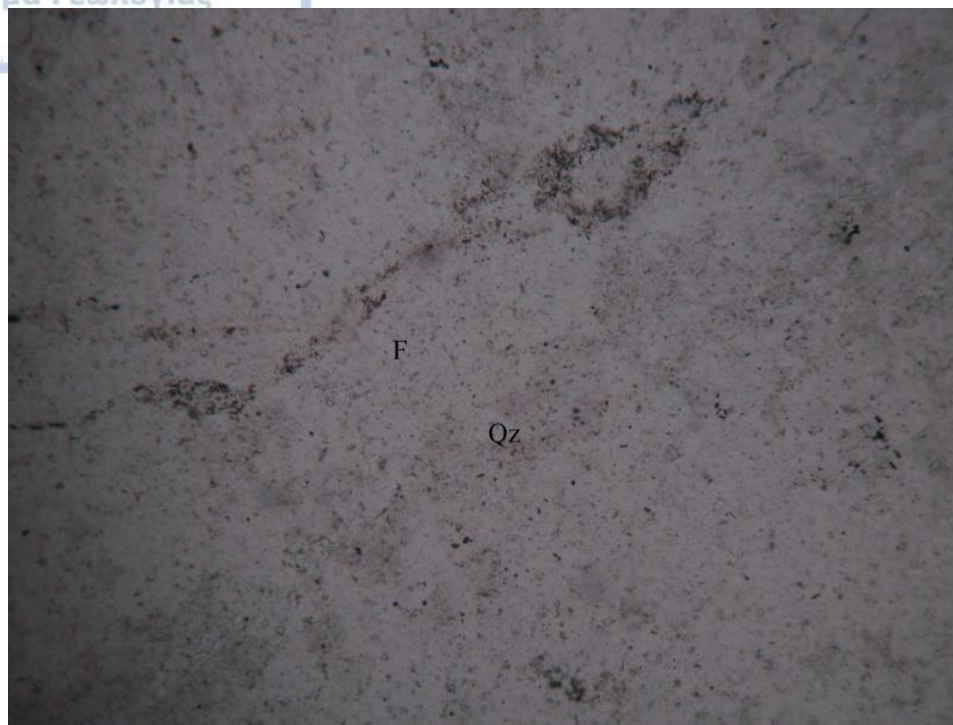
Στην ορυκτολογική σύσταση του δείγματος RZN6 συμμετέχουν άστριος, χαλαζίας και βιοτίτης, ως κύρια ορυκτά και ζirkόνιο, τιτανίτης και απατίτης ως επουσιώδη (Εικ.5.2.7-5.2.10). Όπως φαίνεται από τις εικόνες του δείγματος RZN6 κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο, τα πλαγιόκλαστα και οι άστριοι δεν διακρίνονται μεταξύ τους καθώς η έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση που υπέστησαν τους έχουν σερικιτιώσει σχεδόν εξ' ολοκλήρου.



Εικ. 5.2.7. Μικροσκοπική εικόνα μόνο με πολωτή του δείγματος RZN6. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz) και άστριοι (F). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.2.8. Παρατήρηση της προηγούμενης εικόνας με πολωτή και αναλυτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz) και άστριοι (F). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

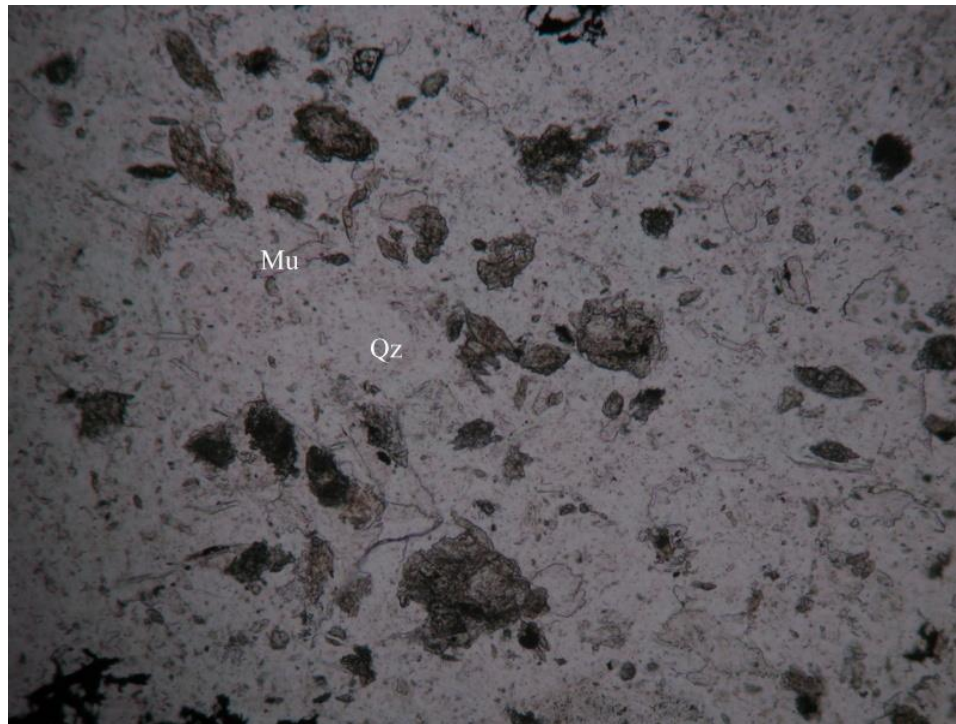


Εικ. 5.2.9. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN6 μόνο με πολωτή. Διακρίνονται φλεβίδιο υδροθερμικού χαλαζία (Qz) που διεισδύει σε άστρο (F). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

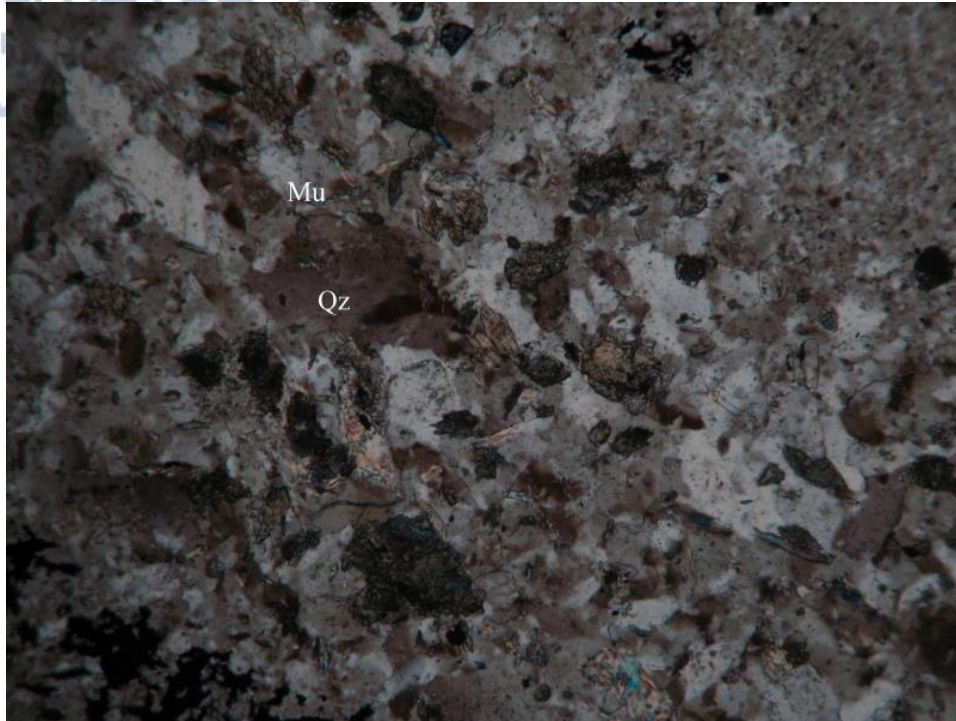


Εικ. 5.2.10. Παρατήρηση της προηγούμενης εικόνας με πολωτή και αναλυτή. Διακρίνονται φλεβίδιο υδροθερμικού χαλαζία (Qz) που διεισδύει σε άστρο (F). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

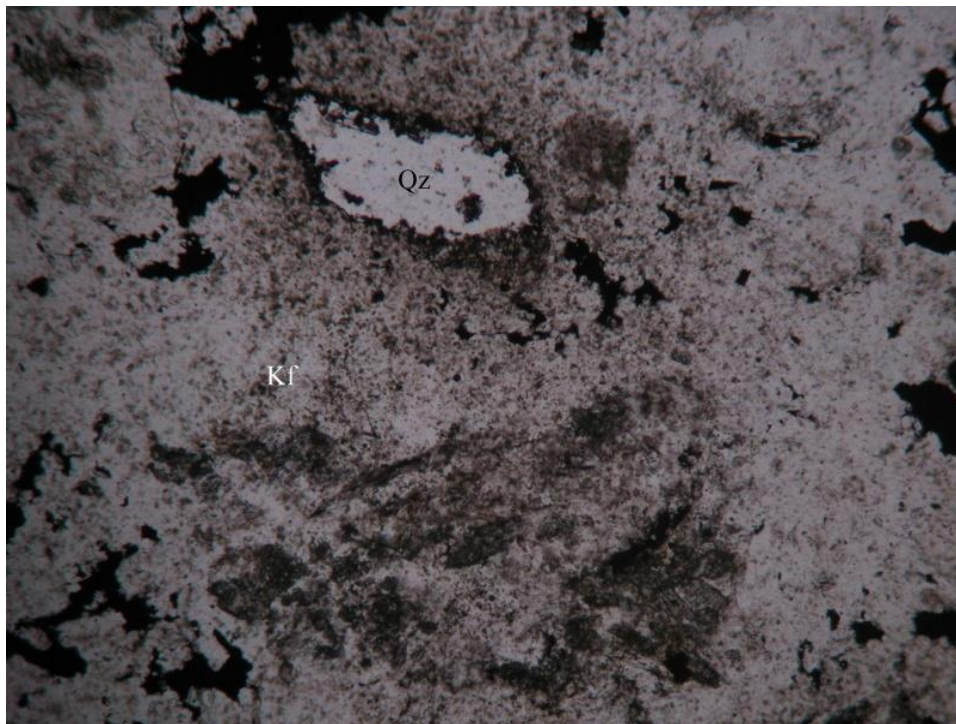
Οι μικροσκοπικές εικόνες σε διερχόμενο φωτισμό του δείγματος RZN7, μας δείχνουν τον κατακερματισμό του γνευσίου και τη δημιουργία κλαστών διαφόρων μεγεθών. Κατά τη μικροσκοπική παρατήρηση του δείγματος RZN7, παρατηρήθηκε ότι οι κλάστες του γνευσίου αποτελούνται από χαλαζία, λευκό μαρμαρυγία, καλιούχο άστριο και πλαγιόκλαστο. Στην ορυκτολογική σύσταση συμμετέχουν επίσης τιτανίτης, απατίτης και ασβεστίτης, ως επουσιώδη ορυκτά. Το πέτρωμα είναι εμφανώς σερικιτιωμένο και ο χαλαζίας παρουσιάζεται ανακρυσταλλωμένος (Εικ.5.2.11-5.2.14).



Εικ. 5.2.11. Παρατήρηση του δείγματος RZN7 με διερχόμενο φωτισμό, μόνο με πολωτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz) και λευκός μαρμαρυγίας (Mu). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.2.12. Παρατήρηση της προηγούμενης περιοχής με πολωτή και αναλυτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz) και λευκός μαρμαρυγίας (Mu). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.2.13. Παρατήρηση του δείγματος RZN7 με διερχόμενο φωτισμό, μόνο με πολωτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz) και Κ-άστριος (Kf). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

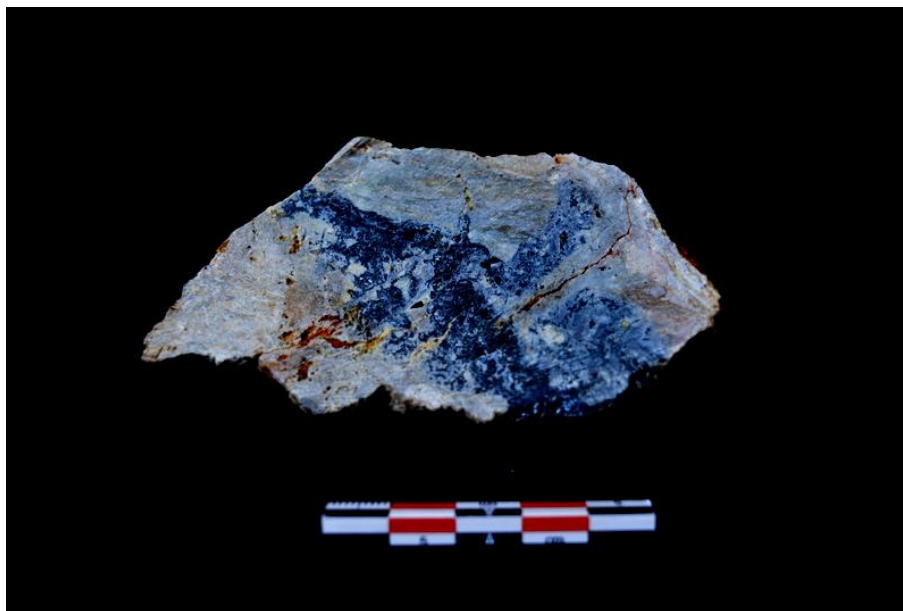


Εικ. 5.2.14. Παρατήρηση της προηγούμενης περιοχής με πολωτή και αναλυτή. Διακρίνονται χαλαζίας (Qz) και Κ-άστριος (Kf). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.3: ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Η μεταλλοφορία αντιμονίτη στα Ριζανά του Κιλκίς στην περιοχή Τας Καπού, εμφανίζεται εντός χαλαζιακών φλεβών, οι οποίες ακολουθούν την ανάπτυξη ρηγμάτων και μέσα στους γνευσίους. Οι χαλαζιακές φλέβες έχουν κειμενόμενο πάχος που φτάνει τα 20 m και αναπτύσσονται σε βάθος που φτάνει 40 m, με πιθανότητες να συνεχίζονται και βαθύτερα. Οι φλέβες αυτές διευρύνονται τοπικά από τη δράση και την επαναδραστηριοποίηση υδροθερμικών ρευστών. Η μορφή του μεταλλεύματος είναι συμπαγής και διάσπαρτη. Εντός των γνευσίων παρατηρούνται μορφές μεταλλοφορίας διασπορών, φλεβιδίων, συμπαγών συγκεντρώσεων και πλήρωσης κενών ανάμεσα σε κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου. Η εμφάνιση της μεταλλοφορίας εντοπίζεται εντός των ορίων της υδροθερμικής εξξαλοίωσης και κυκλοφορίας των ρευστών.

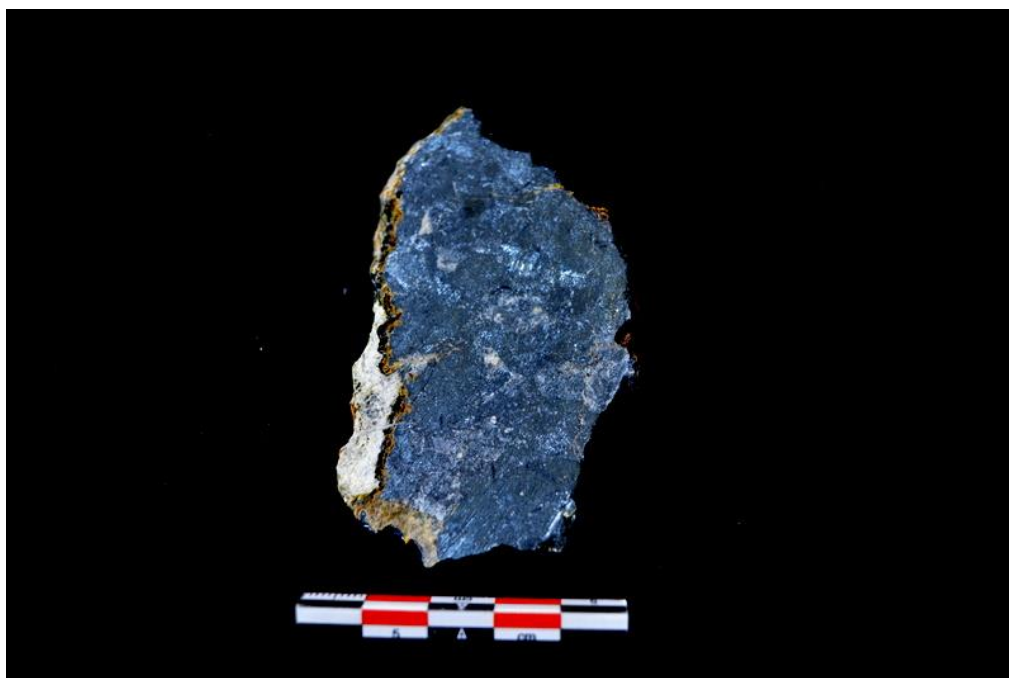
Το δείγμα RZN3 μακροσκοπικά δίνει μία εικόνα λατυποπαγούς με κλάστες του γνευσίου (breccia) που τα κενά πληρώνονται με μεταλλοφορία αντιμονίτη. Ο γνεύσιος εμφανίζεται εξαιρετικά εξαλλοιωμένος. Η μεταλλοφορία είναι μορφής διάσπαρτη, πλήρωσης κενών, φλεβική και συμπαγής (Εικ. 5.3.1-5.3.4).



Εικ. 5.3.2. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 όπου διακρίνονται εξαλλοιωμένοι κλάστες γνευσίου και τα κενά να έχουν πληρωθεί με μεταλλοφορία αντιμονίτη.

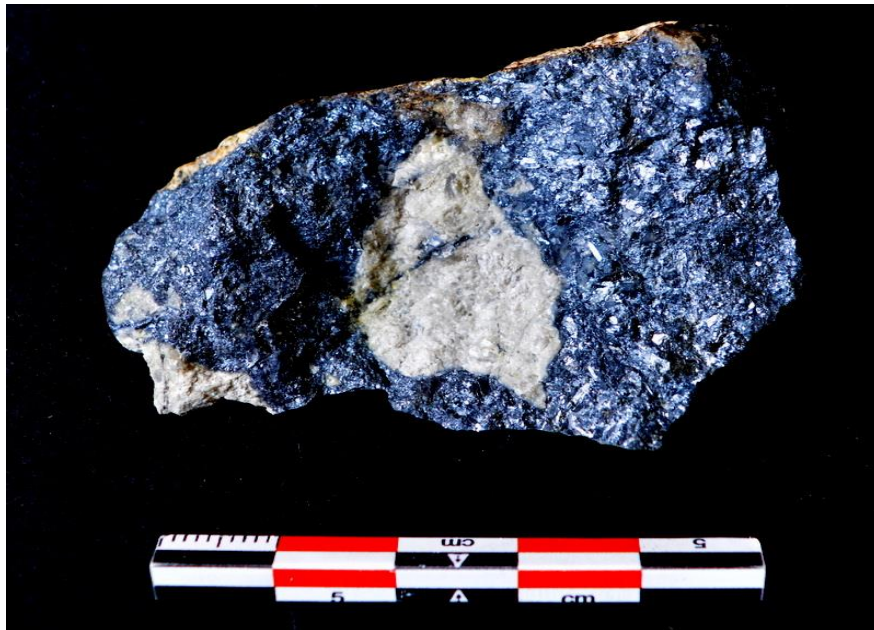


Εικ. 5.3.3. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 όπου διακρίνονται εξαλλοιωμένοι κλάστες γενεσίου και τα κενά να έχουν πληρωθεί με μεταλλοφορία αντιμονίτη.

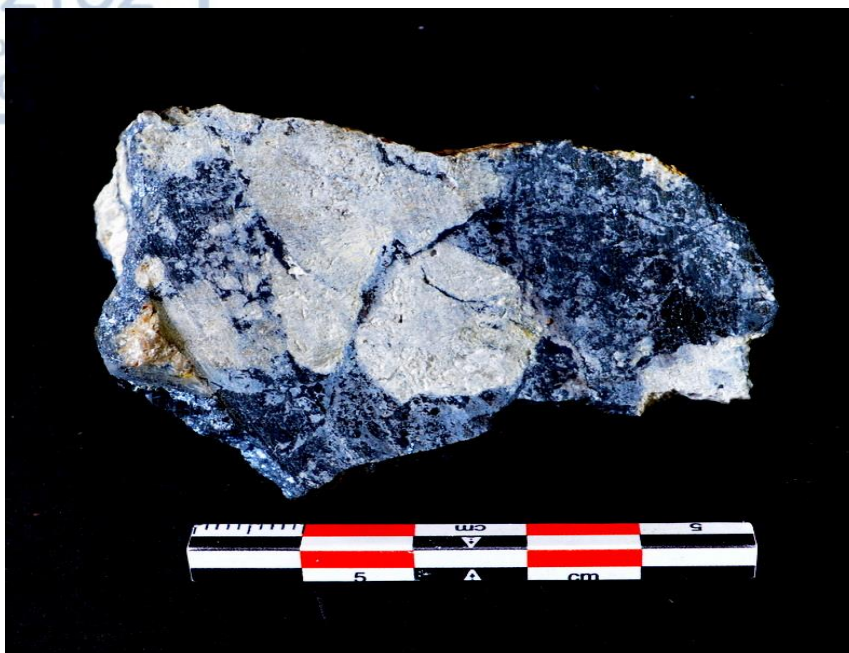


Εικ. 5.3.4. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 όπου διακρίνεται συμπαγής μεταλλοφορία αντιμονίτη.

Αντίστοιχη και η μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β, με εμφανή τον έντονο κατακερματισμό του πετρώματος και πλήρωσης των κενών από τη μεταλλοφορία αντιμονίτη. Φαίνονται κλάστες του γνευσίου μεγέθους μερικών χιλιοστών έως αρκετών εκατοστών. Στους μεγαλύτερους κλάστες διακρίνεται μία μικρογραφία της δημιουργίας της μεταλλοφορίας, με τα ρευστά να διέρχονται ανάμεσά τους και να κερματίζουν το πέτρωμα και στη συνέχεια να αποθέτουν την μεταλλοφορία αντιμονίτη στα διάκενα (Εικ.5.3.5-5.3.9).



Εικ. 5.3.5. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται μεταλλοφορία αντιμονίτη και κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου.



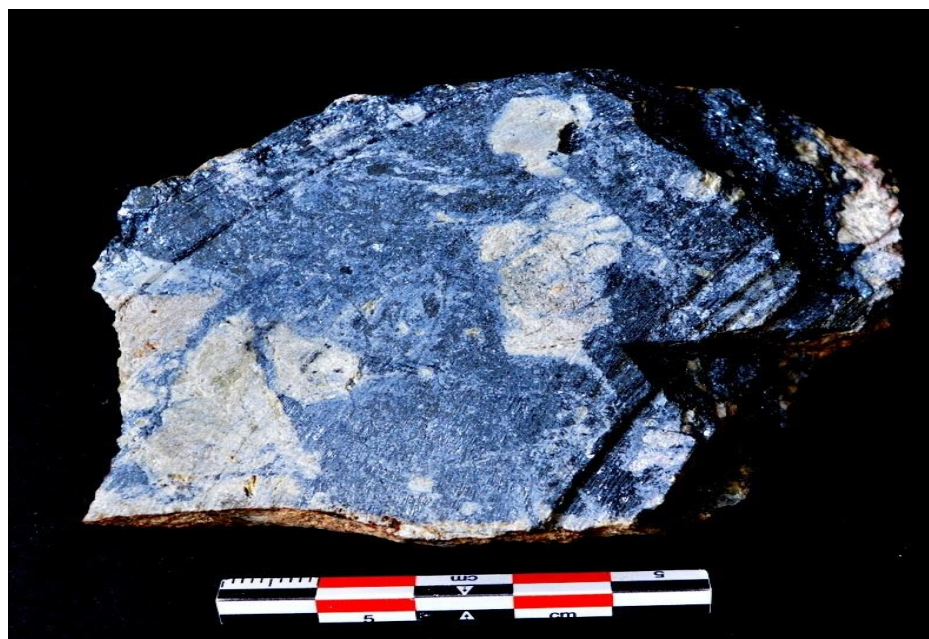
Εικ. 5.3.6. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται μεταλλοφορία αντιμονίτη και κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου.



Εικ. 5.3.7. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται μεταλλοφορία αντιμονίτη και κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου.



Εικ. 5.3.8. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται μεταλλοφορία αντιμονίτη και κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου.



Εικ. 5.3.9. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται μεταλλοφορία αντιμονίτη και κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου.

Το δείγμα RZN7 παρουσιάζει κι αυτό έντονη εικόνα υδροθερμικού breccia. Η απόθεση της μεταλλοφορίας αντιμονίτη έγινε στα διάκενα που δημιούργησε το ίδιο το ρευστό στο

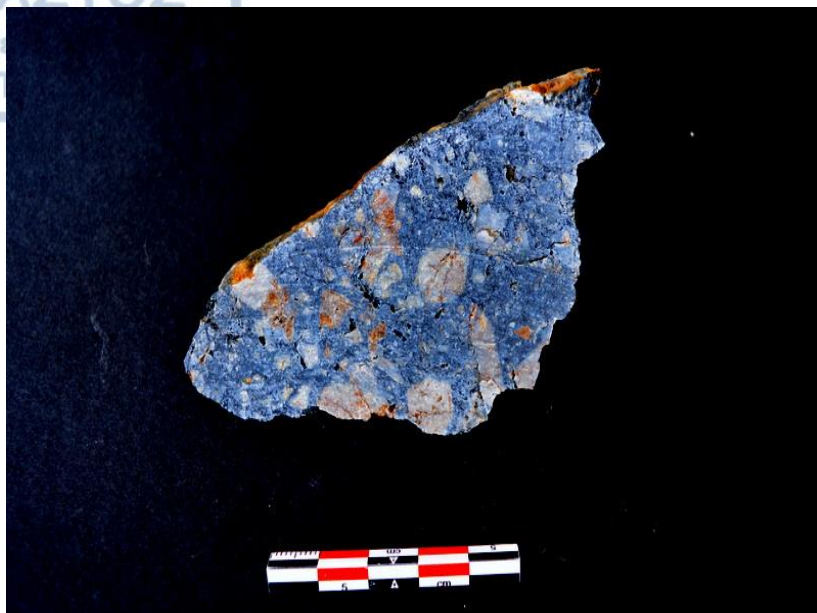
πέτρωμα που την φιλοξενεί. Η μεταλλοφορία είναι διάσπαρτη και πλήρωσης κενών. Διακρίνονται διάκενα και κλάστες αποστρογγυλεμένοι και γωνιώδεις μεγέθους μερικών χιλιοστών έως αρκετών εκατοστών από τον εξαλλοιωμένο και κατακερματισμένο γνεύσιο (Εικ. 5.3.10-5.3.12).



Εικ. 5.3.10. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνονται κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου και μεταλλοφορία αντιμονίτη πλήρωσης κενών.



Εικ. 5.3.11. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνονται κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου και μεταλλοφορία αντιμονίτη πλήρωσης κενών.



Εικ. 5.3.12. Μακροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνονται κλάστες εξαλλοιωμένου γνευσίου και μεταλλοφορία αντιμονίτη πλήρωσης κενών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.4: ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΗ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Το κύριο ορυκτό της μεταλλοφορίας είναι ο αντιμονίτης. Ο αντιμονίτης σχηματίζει μορφές πλήρωσης κενών, διασπορών και πιο συμπαγών συγκεντρώσεων. Οι κρύσταλλοί του είναι ακανόνιστου σχήματος και δημιουργούν συσσωματώματα, με το μέγεθός τους να κυμαίνεται από λίγα χιλιοστά έως μερικά εκατοστά. Διακρίνεται η διπλοανακλαστικότητα του, με χρώμα από λευκό έως τεφροκαστανίνο, η ισχυρή ανισοτροπία του και η χαρακτηριστική του πολυδυμία. Συχνά οι λαμμέλες της πολυδυμίας κάμπτονται και σπανίως διακρίνεται η μετακίνησή τους από κάποια επιφάνεια, παρατηρήσεις που συνδέονται με τη δράση ρηγμάτων παράλληλα με την απόθεση της μεταλλοφορίας.

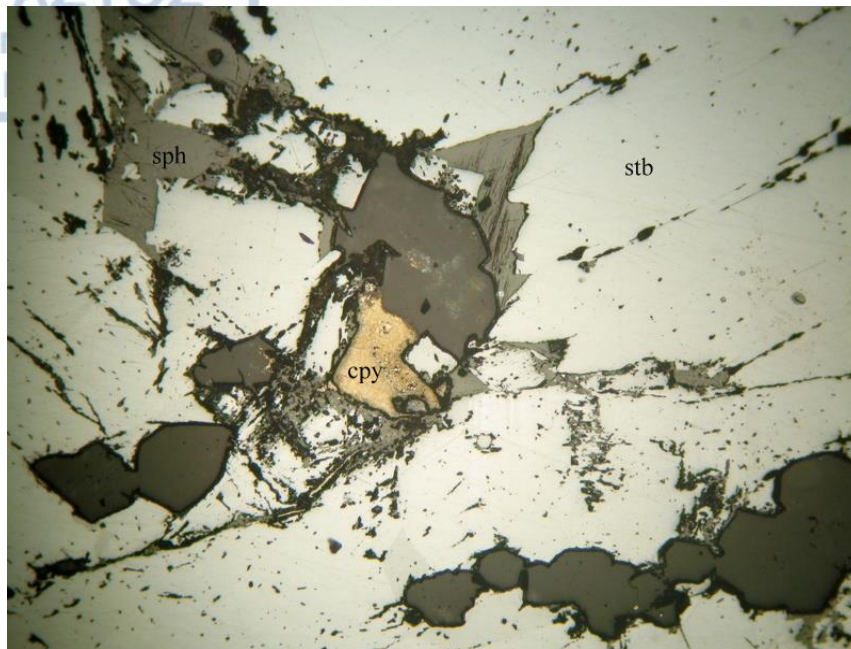
Ως συνοδά ορυκτά της μεταλλοφορίας εντοπίστηκαν σφαλερίτης, χαλκοπυρίτης, σιδηροπυρίτης και αρσеноπυρίτης. Ο σφαλερίτης σχηματίζει ακανόνιστους κρυστάλλους τεφρού χρώματος και πληρεί κενά. Το μέγεθος των κρυστάλλων του φτάνει μέχρι τα 0.6 mm. Ο χαλκοπυρίτης σχηματίζει κι αυτός ακανόνιστους κρυστάλλους πλήρωσης κενών, χρώματος χαλκοκίτρινου, με μεγέθη μέχρι 0.7 mm. Ο σιδηροπυρίτης σχηματίζει ιδιόμορφους κρυστάλλους χρώματος λευκοκίτρινου μεγέθους έως 0.5 mm. Εμφανίζεται διάσπαρτος και εντός διακένων.

Μικροσκοπικά, η εικόνα του δείγματος RZN3 επιβεβαιώνει την μακροσκοπική εικόνα του κατακερματισμού του γνευσίου και την απόθεση στα κενά της μεταλλοφορίας. Η μεταλλοφορία αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από αντιμονίτη, με συμμετοχή σφαλερίτη και χαλκοπυρίτη (Εικ.5.4.1-5.4.5).

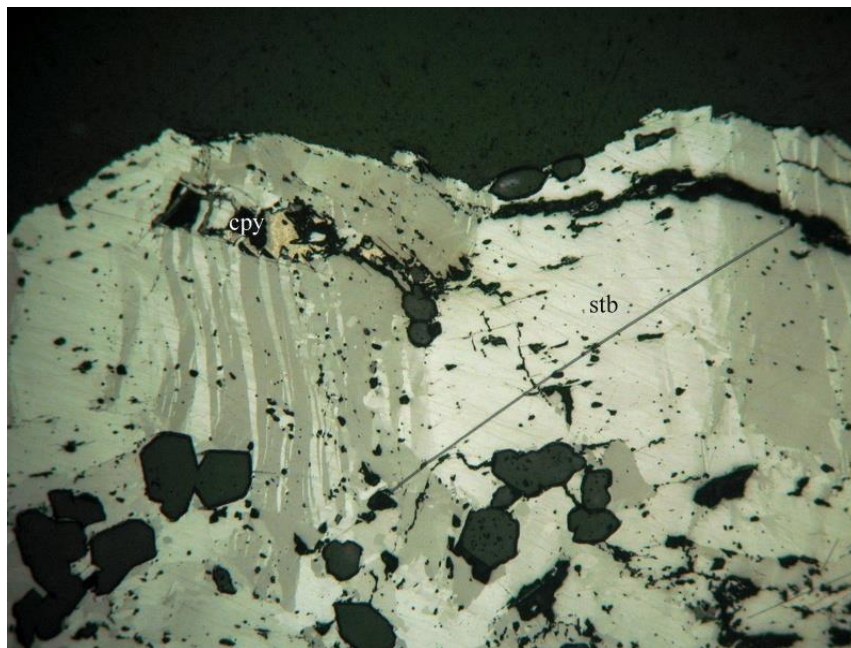
Ο αντιμονίτης εμφανίζει ακανόνιστο σχήμα μορφής συσσωματωμάτων κρυστάλλων που έχουν πληρώσει κενά. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων κυμαίνεται από μερικά χιλιοστά και φτάνουν τα λίγα εκατοστά. Οι πολυδυμίες του αντιμονίτη εμφανίζονται να έχουν καμφθεί, και σε μία εμφάνιση να έχουν μετατοπιστεί από μία επιφάνεια (Εικ. 5.3.4).

Ο σφαλερίτης γεμίζει κενά και σχηματίζει ακανόνιστους κρυστάλλους μεγέθους ελάχιστων χιλιοστών μέχρι περίπου 0.6 mm.

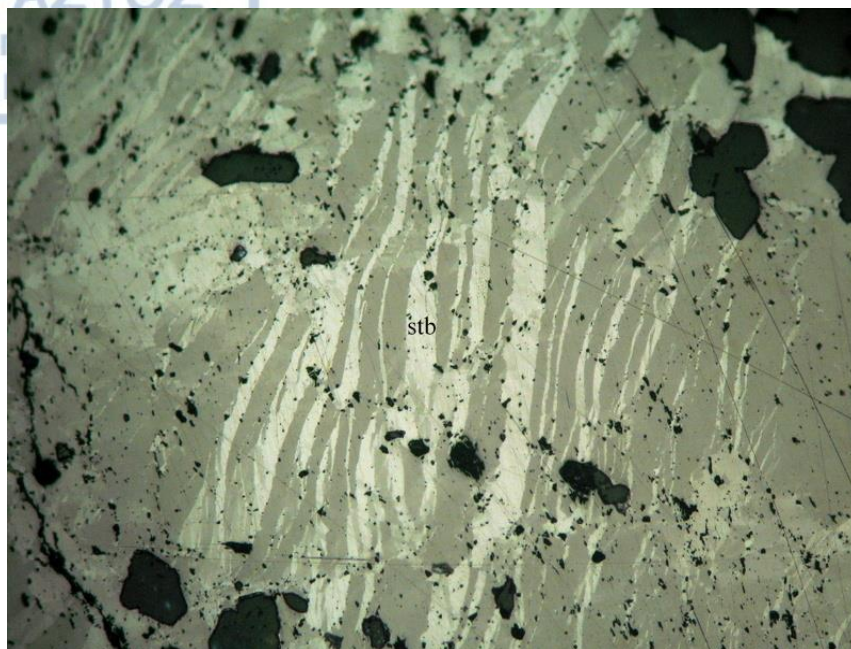
Ο χαλκοπυρίτης εμφανίζεται σε κάποια διάκενα με αλλοτριόμορφους κρυστάλλους μεγέθους από 0.3-0.7 mm περίπου.



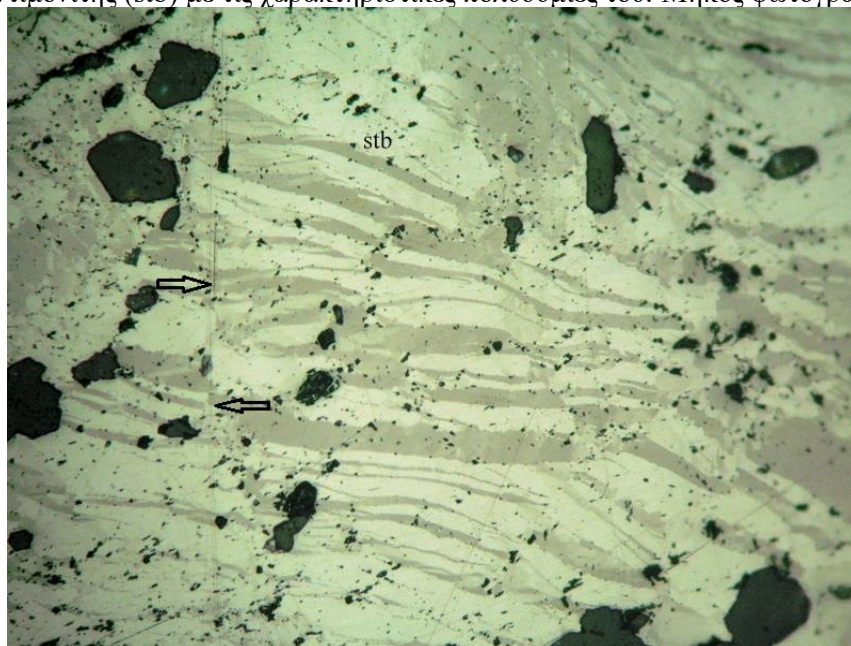
Εικ. 5.4.1. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Διακρίνονται αντιμονίτης (stb), σφαλερίτης (sph) και χαλκοπυρίτης (cpy). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



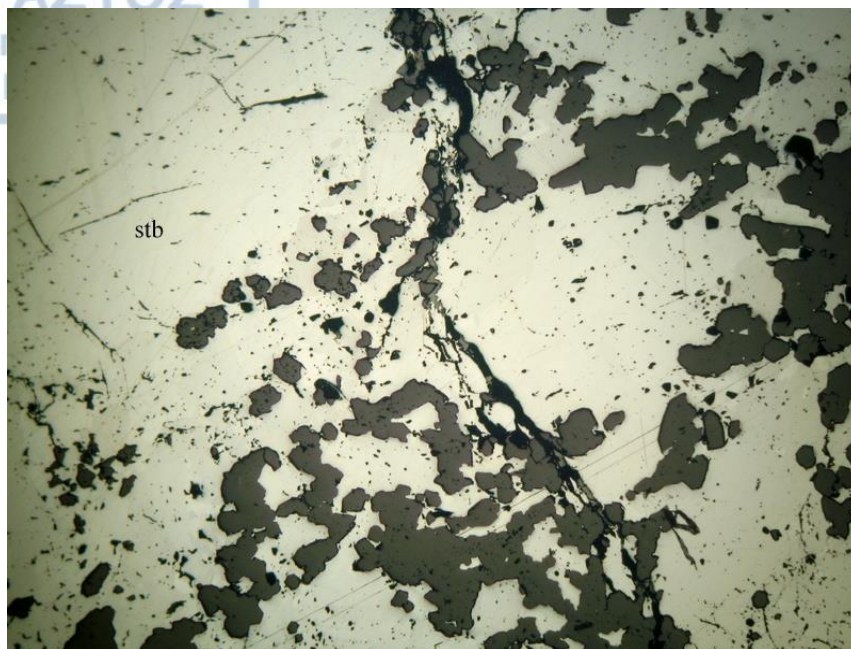
Εικ. 5.4.2. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Διακρίνονται αντιμονίτης (stb) με τις χαρακτηριστικές πολυδυμίες του και χαλκοπυρίτης (cpy). Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.4.3. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Διακρίνεται αντιμονίτης (stb) με τις χαρακτηριστικές πολυδυμίες του. Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

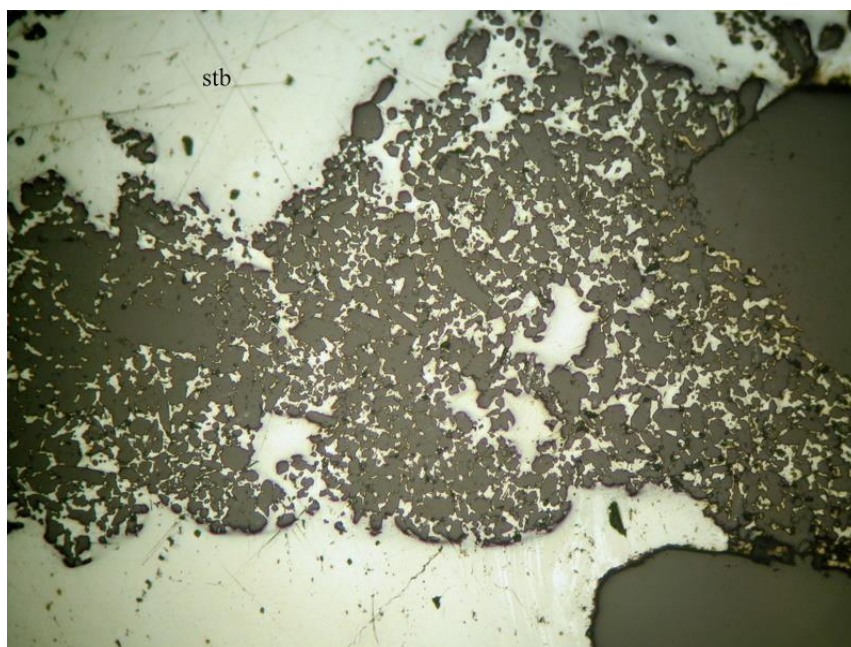


Εικ. 5.4.4. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Διακρίνεται αντιμονίτης (stb) με τις χαρακτηριστικές πολυδυμίες του και η μετακίνησή τους από μία επιφάνεια. Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

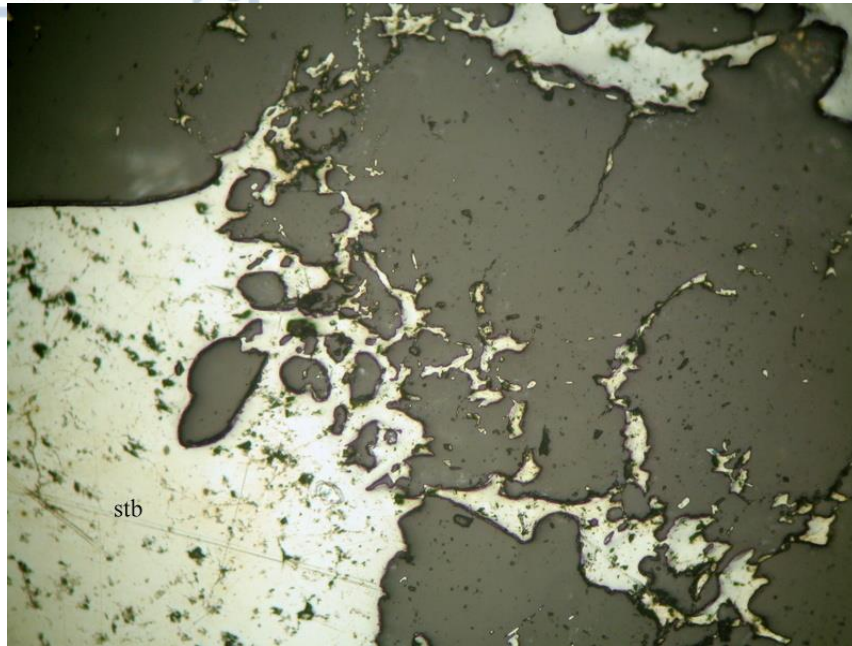


Εικ. 5.4.5. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3 κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο. Διακρίνεται αντιμονίτης (stb) που διακόπτεται από μία διάκλαση στο κέντρο. Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

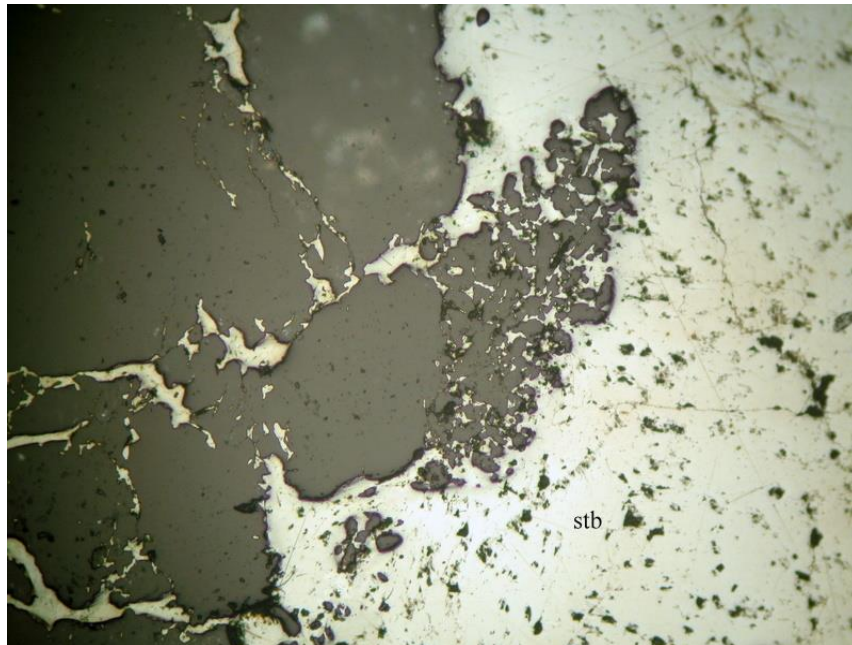
Κάτω από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο στο δείγμα RZN3β διακρίνεται μόνο αντιμονίτης. Ο αντιμονίτης αυτός έχει σχήμα ακανόνιστο και εμφανίζεται ως συσσωματώματα κόκκων μεγέθους ελάχιστων έως αρκετών χιλιοστών και έχει μορφή πλήρωσης κενών, συμπαγή και διάσπαρτη (Εικ. 5.4.6-5.4.9).



Εικ. 5.4.6. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται αντιμονίτης (stb) και κλάστες συνδρόμου χαλαζία ποικίλου μεγέθους. Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.4.7. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται αντιμονίτης (stb) και κλάστες συνδρόμου χαλαζία ποικίλου μεγέθους. Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.



Εικ. 5.4.8. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται αντιμονίτης (stb) και κλάστες συνδρόμου χαλαζία ποικίλου μεγέθους. Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

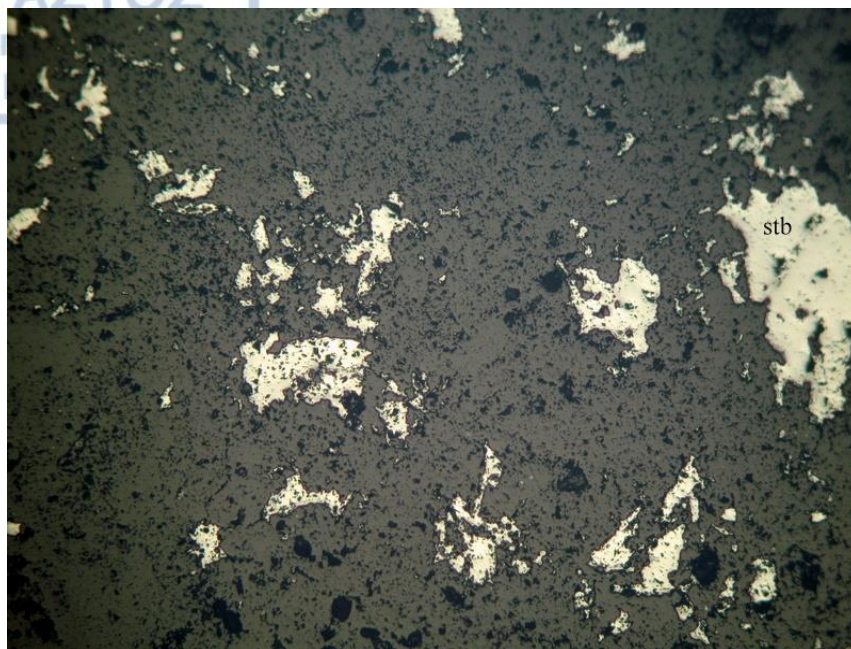


Εικ. 5.4.9. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β. Διακρίνονται αντιμονίτης (stb) και κλάστες συνδρόμου ποικίλου μεγέθους. Το σχήμα του συνδρόμου στο κέντρο παραπέμπει σε χαλαζία (Qz).
Μήκος φωτογραφίας = 2.6 mm.

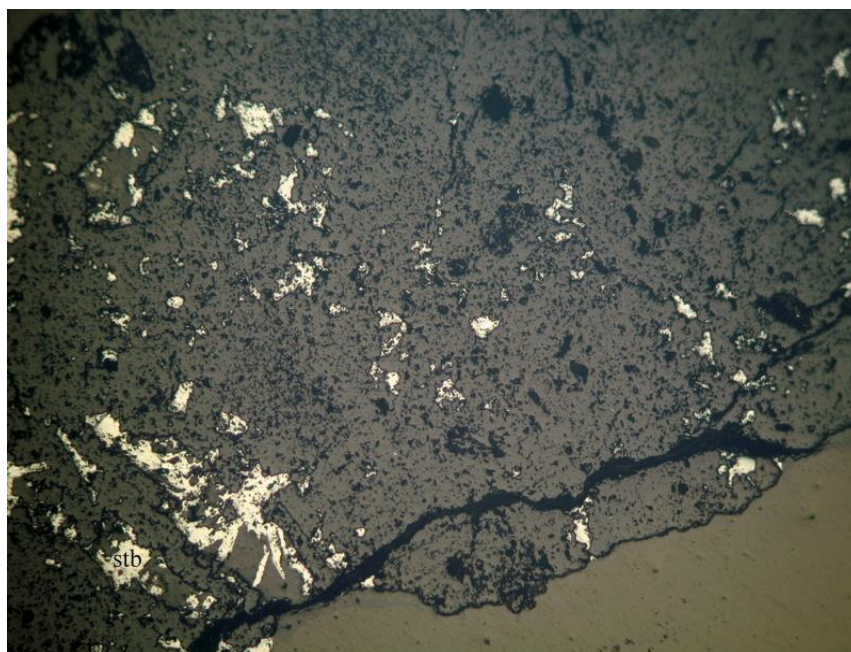
Κατά την παρατήρηση στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, στο δείγμα RZN7 εμφανίζονται αντιμονίτης και σιδηροπυρίτης (Εικ. 5.4.10-5.4.16).

Ο αντιμονίτης εμφανίζεται με ακανόνιστου σχήματος κρυστάλλους και συσσωματώματα κόκκων μεγέθους ελάχιστων χιλιοστών έως περίπου 1.5 mm και έχει μορφή διάσπαρτη και πλήρωσης κενών. Σε αρκετές περιπτώσεις αναπτύσσεται περιφερειακά γύρω από χαλαζία κάτι που δείχνει ότι έχει σχηματιστεί μετά τον χαλαζία.

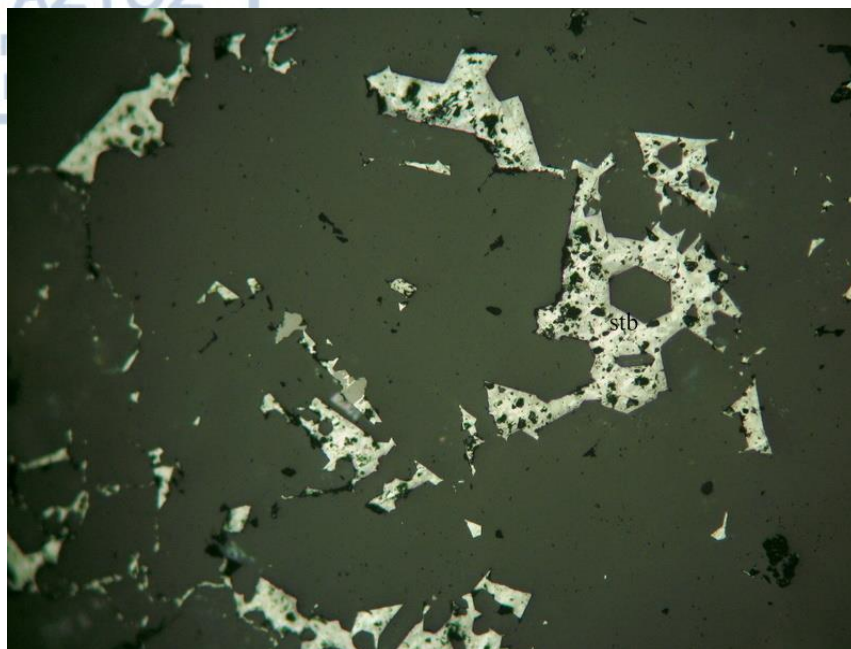
Ο σιδηροπυρίτης εμφανίζεται με ιδιόμορφους κρυστάλλους μεγέθους ελάχιστων έως 0.5 mm περίπου και έχει μορφή διάσπαρτη και εντός διακένων.



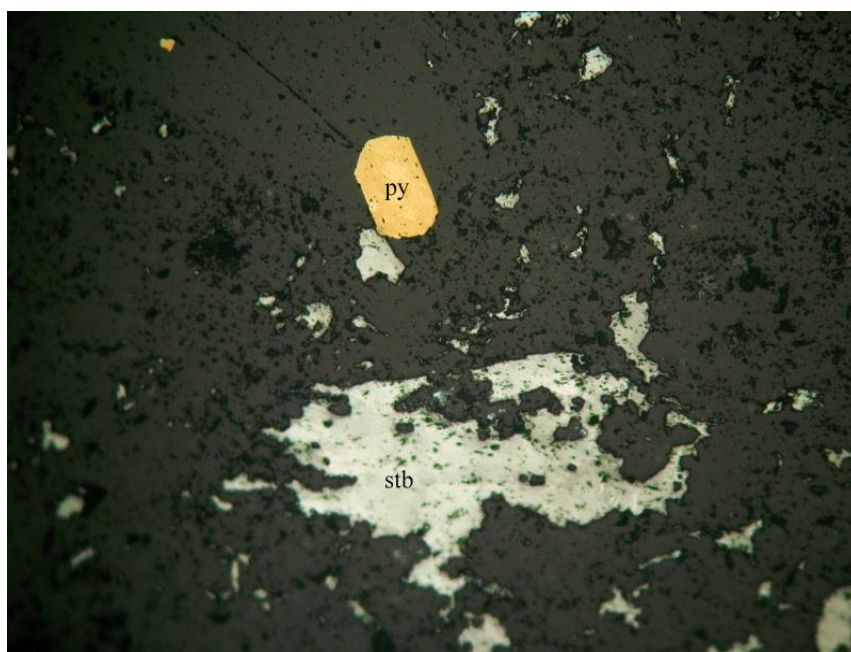
Εικ. 5.4.10. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνεται διάσπαρτος αντιμονίτης (stb) μέσα σε χαλαζία. Μήκος φωτογραφίας 2.6 mm.



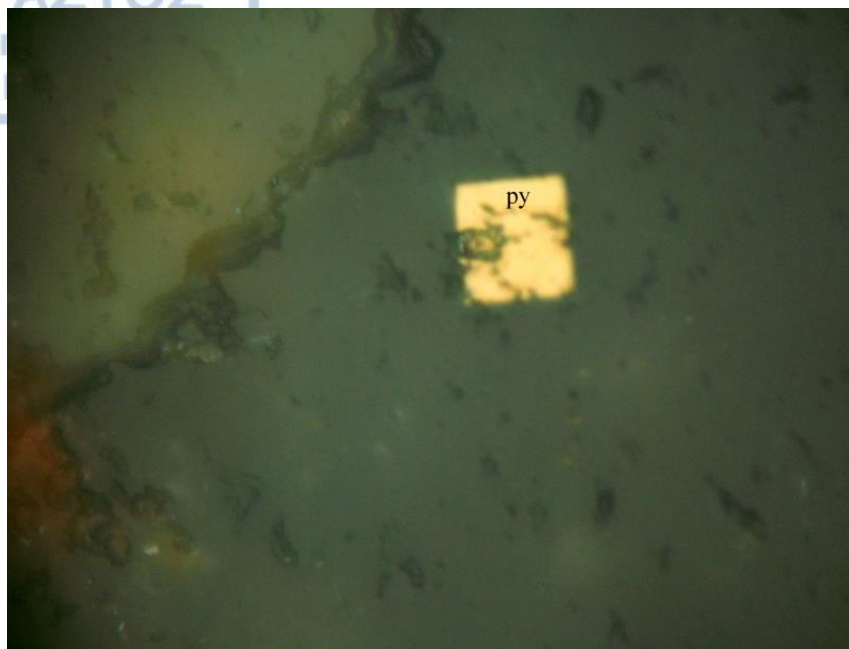
Εικ. 5.4.11. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνεται διάσπαρτος αντιμονίτης (stb) σε χαλαζία. Μήκος φωτογραφίας 2.6 mm.



Εικ. 5.4.12. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνεται αντιμονίτης (stb) που αναπτύσσεται περιφερειακά γύρω από χαλαζία. Μήκος φωτογραφίας 2.6 mm.

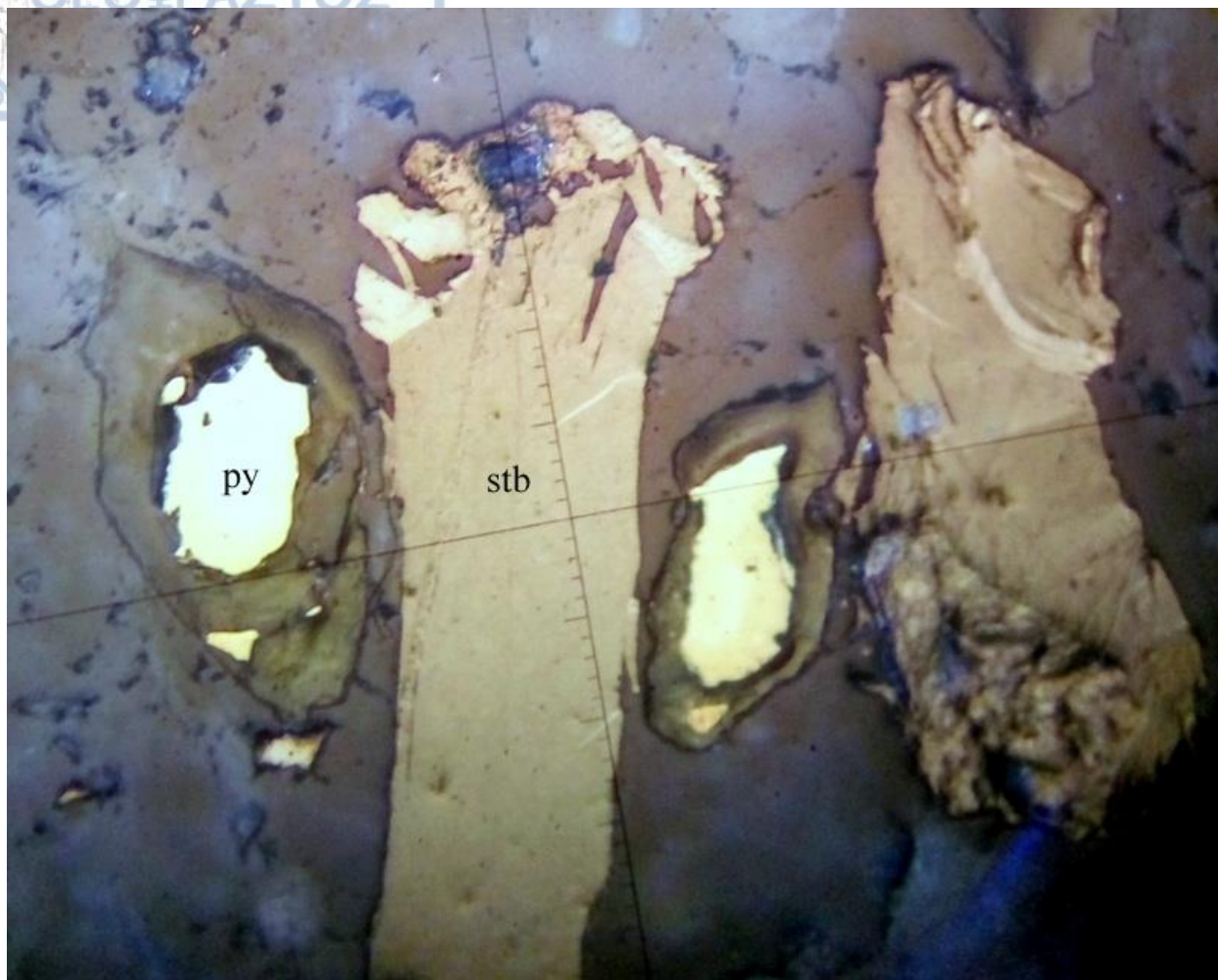


Εικ. 5.4.13. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνεται αντιμονίτης (stb) και σιδηροπυρίτης (py). Μήκος φωτογραφίας 2.6 mm.

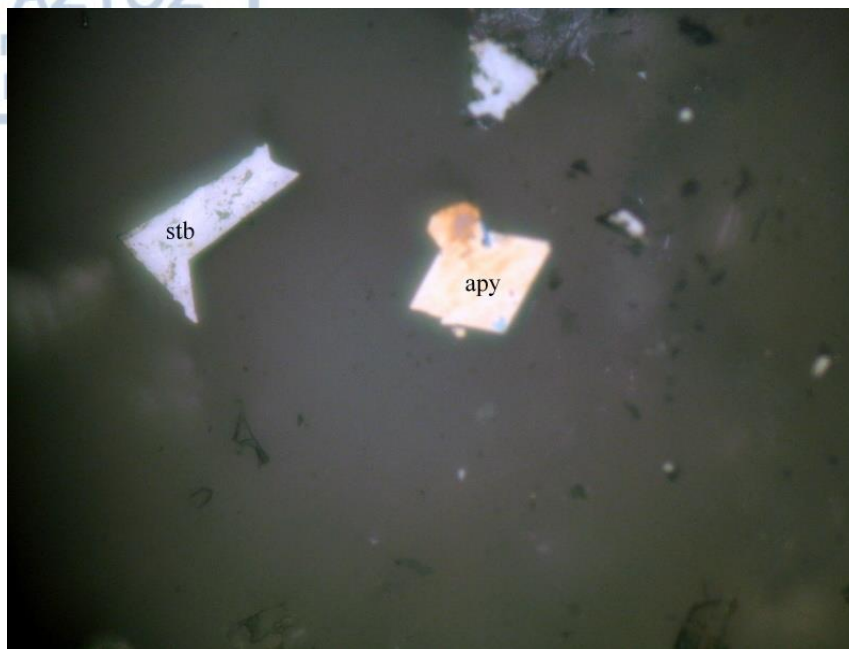


Εικ. 5.4.16. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7. Διακρίνεται σιδηροπυρίτης (py). Μήκος φωτογραφίας 1.3 mm.

Η τομή 3 έδωσε μία εικόνα που φαίνεται ο σχηματισμός της μεταλλοφορίας. Συγκεκριμένα, διακρίνονται ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη σε διάκενα και γειτονικά τους διακρίνονται κρύσταλλοι ακανόνιστου σχήματος αντιμονίτη οι οποίοι πληρώνουν κενά. Οι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη σχηματίστηκαν πρώτοι και έπειτα με πτώση της θερμοκρασίας ο αντιμονίτης, πιθανόν σε μεταγενέστερο επεισόδιο (Εικ. 5.4.17). Στην τομή Φ3.4 εντοπίζεται ιδιόμορφος κρύσταλλος αρσеноπυρίτη (Εικ. 5.4.18).

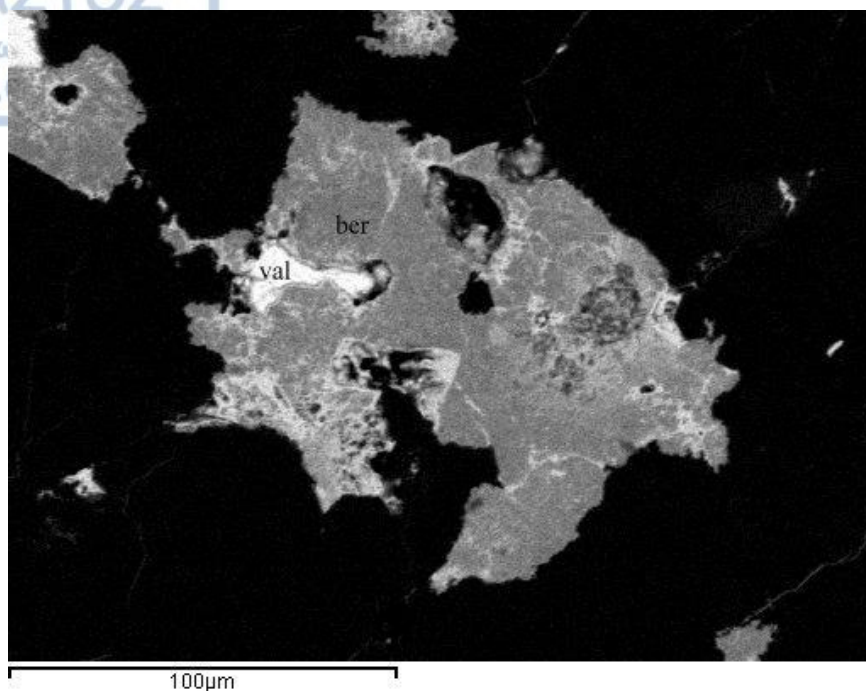


Εικ. 5.4.17. Φωτογραφία από μεταλλογραφικό μικροσκόπιο της τομής 3. Διακρίνεται αντιμονίτης (stb) και σιδηροπυρίτης (py). Μήκος φωτογραφίας 400 mm.

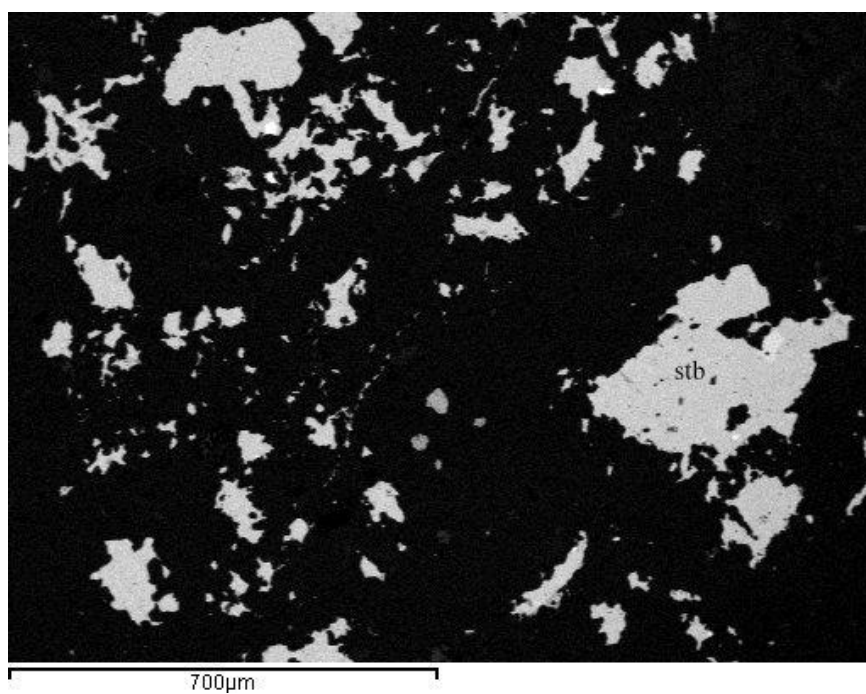


Εικ. 5.4.18. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος Φ3.4. Διακρίνονται αντιμονίτης (stb) και αρσеноπυρίτης (apy). Μήκος φωτογραφίας 80 mm.

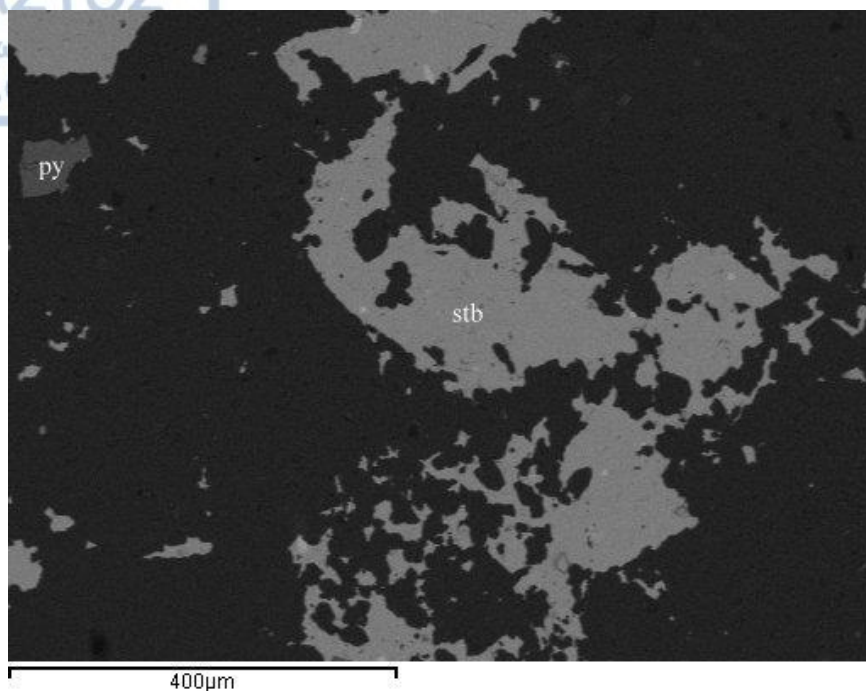
Ακολουθούν εικόνες των δειγμάτων της μεταλλοφορίας (Εικ. 5.4.19-5.4.25) στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) μέσω οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Back scattering). Η μελέτη στο SEM αποκάλυψε την παρουσία των ορυκτών βερθιερίτη, βαλλεντινίτη και βαρύτη σαν συνοδά της μεταλλοφορίας μαζί με σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και αντιμονίτη. Ο βερθιερίτης εμφανίζεται με συσσωματώματα κόκκων ακανόνιστου σχήματος μεγέθους περίπου 150 μm . Ο βαλλεντινίτης παρουσιάζει ακανόνιστο σχήμα μεγέθους περίπου 50 μm και φαίνεται να έχει προέλθει από μετατροπή του βερθιερίτη. Ο βαρύτης εντοπίστηκε σαν μία μάζα μεγέθους 35 μm περίπου μέσα σε κρύσταλλο αντιμονίτη. Ο σφαλερίτης χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σχήμα συμφύεται με αντιμονίτη και οι κρύσταλλοί του έχουν μέγεθος μέχρι 50 μm περίπου. Ο σιδηροπυρίτης εμφανίζει ιδιόμορφο σχήμα και οι κρύσταλλοί του έχουν μέγεθος μερικών μm έως 200 μm περίπου. Ο αντιμονίτης παρουσιάζει διάσπαρτα συσσωματώματα κόκκων ποικίλου μεγέθους από πολύ λίγα μm έως 200 μm περίπου.



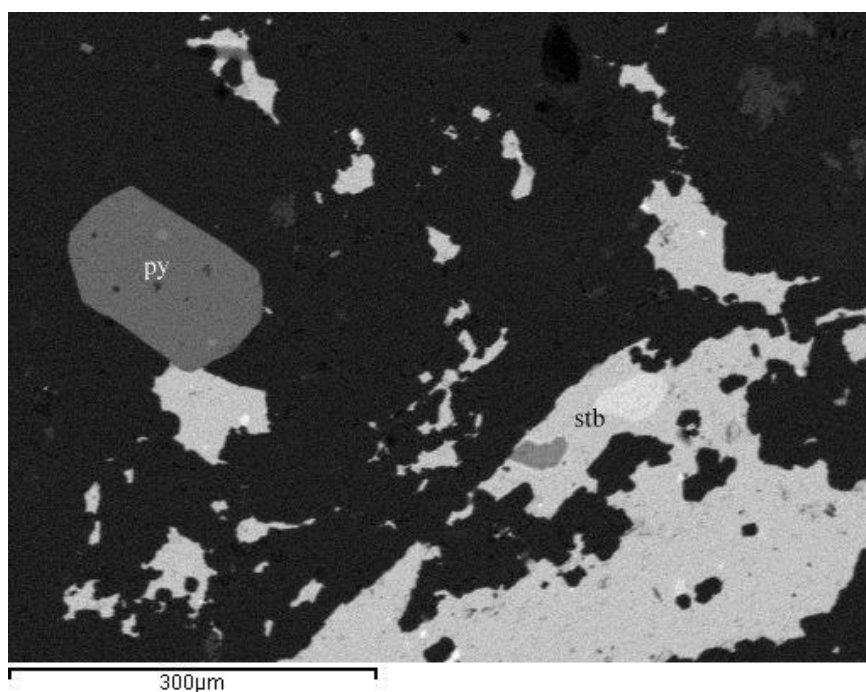
Εικ. 5.4.19. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN3β από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Φαίνονται βερθιερίτης (ber) και βαλεντινίτης (val).



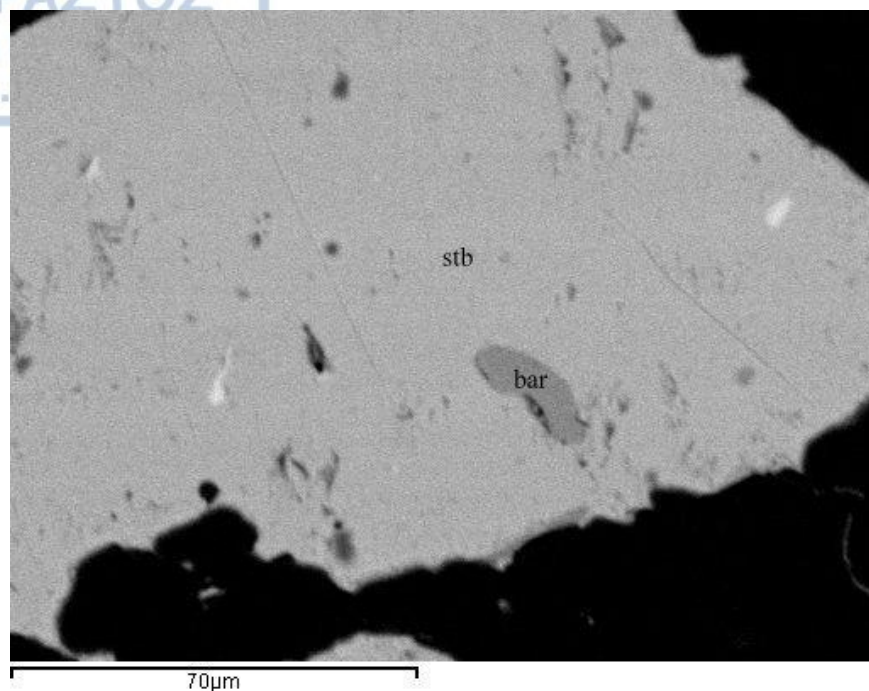
Εικ. 5.4.20. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7 από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Διάσπαρτοι κρύσταλλοι αντιμονίτη (stb) ακανόνιστου σχήματος.



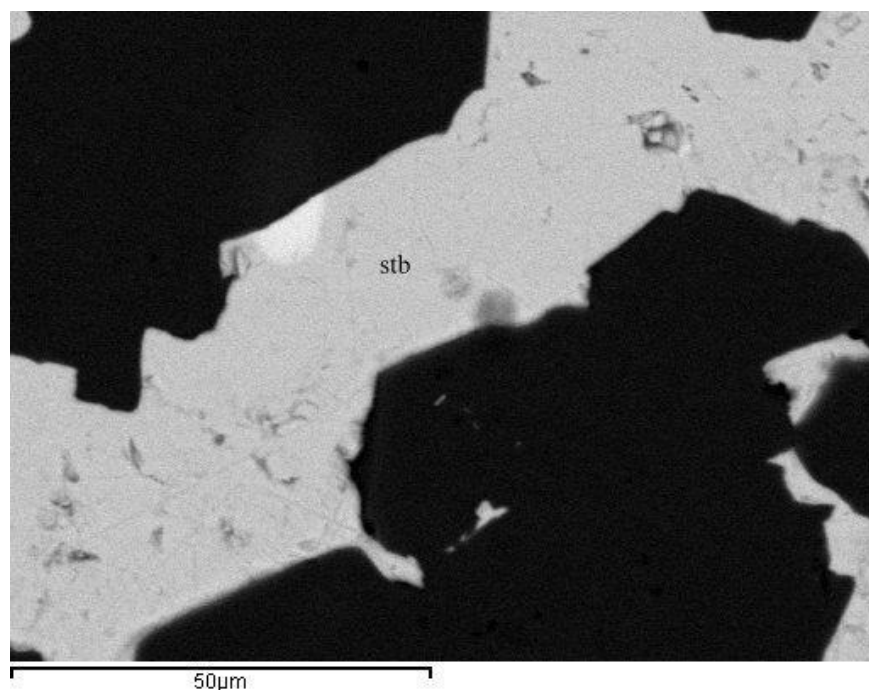
Εικ. 5.4.21. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7 από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Διάσπαρτοι κρύσταλλοι αντιμονίτη (stb) ακανόνιστου σχήματος και ιδιόμορφος κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (py).



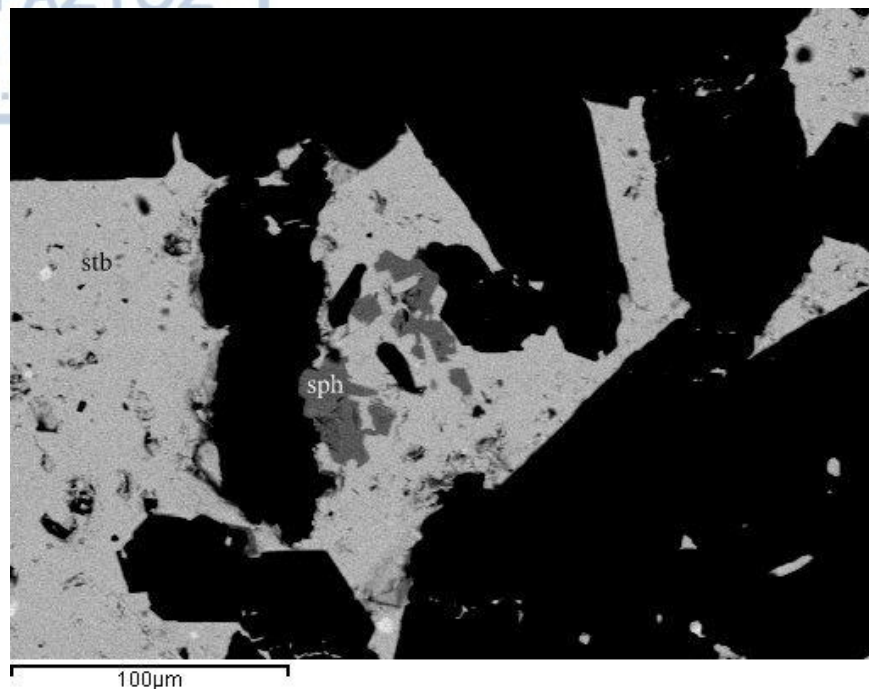
Εικ. 5.4.22. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7 από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Διάσπαρτοι κρύσταλλοι αντιμονίτη (stb) ακανόνιστου σχήματος και ιδιόμορφος κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (py).



Εικ. 5.4.23. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος RZN7 από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Φαίνονται αντιμονίτης (stb) και βαρύτης (bar).



Εικ. 5.4.24. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος Φ3.4 από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Φαίνεται αντιμονίτης (stb).



Εικ. 5.4.25. Μικροσκοπική εικόνα του δείγματος Φ3.4 από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM). Φαίνονται αντιμονίτης (stb) και σφαλερίτης (sph).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.5: ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των γνευσίων που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία στα Ριζανά σε κύρια στοιχεία, σε ιχνοστοιχεία και σε Σπάνιες Γαίες (REE) φαίνονται στους πίνακες 5.5.1-5.5.3.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων γίνεται με αναφορά τα αποτελέσματα των αναλύσεων γνευσίων της περιοχής του Λαχανά κατά Himmerkus (2009). Όσον αφορά τα κύρια στοιχεία, το Al εμφανίζει συγκεντρώσεις από 3.71% έως 8.69%, τιμές χαμηλότερες εκείνων των γνευσίων του Λαχανά. Ο Fe κυμαίνεται από 2.01% έως 19.93%, ποσοστά αρκετά υψηλότερα, λόγω οξείδωσης των γνευσίων και παρουσίας ορυκτών φάσεων οξειδίων σιδήρου. Το Ti συμμετέχει σε ποσοστό από 0.26% έως 1.32%, εμφανίζοντας ελαφρώς αυξημένες συγκεντρώσεις. Το Mn με συγκεντρώσεις από 0.05% έως 0.2% είναι σε σχετικά ίδια επίπεδα. Το Mg εμφανίζει συγκεντρώσεις από 0.03% έως 1.53%, το Ca από 0.05% έως 0.08%, το Na από 0.03% έως 0.06% και το K από 0.05% έως 1.6% (Πίν. 5.5.1).

Πιν.5.5.1. Χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων στους γνευσίους που φιλοξενούν την μεταλλοφορία αντιμονίτη στα Ριζανά.

%	RZN4	RZN5	RZN8
Ti	0.6	0.26	1.32
Al	8.69	3.71	8.16
Fe	7.61	2.01	19.93
Mn	0.18	0.06	0.23
Mg	1.53	0.32	0.03
Ca	0.08	0.05	0.06
Na	0.03	0.05	0.06
K	1.6	1.22	0.05

Όσον αφορά τα ιχνοστοιχεία, το ρουβίδιο κυμαίνεται μεταξύ 3.1 ppm και 63.7 ppm, τιμές χαμηλότερες σε σχέση με τους γνευσίους του Λαχανά, αλλά αυξημένες σχετικά με τη μέση συγκέντρωσή του στο φλοιό. Το βάριο εμφανίζει επίσης αυξημένες τιμές, μεταξύ 234 και 781 ppm, που δικαιολογεί την παρουσία βαρύτη.

Πιν.5.5.2 Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων από τους γνευσίους που φιλοξενούν την μεταλλοφορία αντιμονίτη στα Ριζανά.

ppm	RZN4	RZN5	RZN8
Au	bdl	0.004	bdl
Ag	0.16	0.1	0.1
As	112.6	>10000	1140.3
Ba	234	291	781
Be	0.38	0.95	2.14
Bi	0.08	0.17	0.2
Cd	0.09	0.12	0.3
Co	47.7	62.9	42.8
Cr	105	48	221
Cs	2.49	4.23	0.66
Cu	40.2	24.7	61.4
Ga	20.75	9.76	21.04
Ge	0.47	0.22	0.54
Hf	0.1	0.2	0.6
In	0.077	0.066	0.12
Li	43.4	54.3	18.8
Mo	0.93	1.73	5.65
Nb	8.4	4.4	5.1
Ni	63.4	75.3	136.5
P	1139	1884	11.6
Pb	18.3	32	3.9
Rb	60	63.7	3.1
Re	0.006	0.01	0.007
S	1300	3800	100
Sb	197.5	3850.8	1059.4
Se	bdl	bdl	bdl
Sn	1.1	0.9	1.6
Sr	1638.1	2670.3	866.7
Ta	0.82	0.48	0.49
Te	0.08	0.14	bdl
Th	4.4	4.7	0.7
Tl	0.92	7.48	1.15
U	1.7	0.9	2
V	178	72	465
W	129.5	330.6	124.8
Zn	122	54	201
Zr	1.6	4.8	6.5

Οι γνεύσιοι εμφανίζονται εξαιρετικά εμπλουτισμένοι σε Sr, με τις τιμές του να κυμαίνονται μεταξύ 866.7 ppm και 2670.3 ppm (Πίν. 5.5.2). Το Ga εμφανίζει επίσης αυξημένες τιμές συγκέντρωσης μεταξύ 9.76 ppm και 21.04 ppm. Τα στοιχεία W με συγκεντρώσεις από

124.8 ppm έως 330.6 ppm, V Με συγκεντρώσεις από 72 ppm έως 465 ppm, As με συγκεντρώσεις από 112.6 ppm έως >10.000 ppm και Sb με συγκεντρώσεις από 197.5 ppm έως 3850.8 ppm είναι επίσης πολύ αυξημένα. Τα στοιχεία αυτά συγκεντρώνονται στο φλοιό. Αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων παρουσιάζουν επίσης τα στοιχεία Co με τιμές από 42.8 ppm έως 62.9 ppm, Cr με τιμές από 48 ppm έως 221 ppm, Li με τιμές από 18.8 ppm έως 54.3 ppm και Ni με τιμές από 63.4 ppm έως 136.5 ppm. Τα στοιχεία αυτά βρίσκονται στον μανδύα και η παρουσία τους στον γένυσιο των Ριζανών που φιλοξενεί την μεταλλοφορία οφείλονται πιθανώς στο γεγονός ότι το μάγμα και τα υδροθερμικά διαλύματα πέρασαν από κάποιο οφιολιθικό σώμα που υπάρχει στον στερεό φλοιό στην ενότητα Βερτίσκου.

Κάποιες σπάνιες γαίες εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις στις αναλύσεις των γνευσίων που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία στα Ριζανά (Πίν. 5.5.3). Συγκεκριμένα, το Ce εμφανίζει συγκεντρώσεις από 22.76 ppm έως 36.59 ppm, και το La από 10.2 ppm έως 16.6 ppm, περίπου στα ίδια επίπεδα με εκείνες των γνευσίων του Λαχανά. Το Sc με τιμές από 8.2 ppm έως 83.5 ppm είναι σαφώς εξαιρετικά εμπλουτισμένο σε σχέση με τους γνευσίους του Λαχανά και συγκριτικά με τη μέση περιεκτικότητά του στο φλοιό. Το Y με τιμές από 6.1 ppm έως 39.4 ppm παρουσιάζει ελαφρώς αυξημένες συγκεντρώσεις στο δείγμα RZN8.

Πιν.5.5.3 Χημική ανάλυση σπανίων γαιών (REE) από τους γνευσίους που φιλοξενούν την μεταλλοφορία αντιμονίτη στα Ριζανά.

ppm	RZN4	RZN5	RZN8
Ce	31.77	36.59	22.76
La	12.2	16.6	10.2
Sc	23.3	8.2	83.5
Y	12.4	6.1	39.4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.6: ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων σε κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες της μεταλλοφορίας αντιμονίου φαίνονται στους πίνακες 5.6.1. έως 5.6.3.

Πιν.5.6.1. Χημική ανάλυση κύριων στοιχείων της μεταλλοφορίας αντιμονίου στα Ριζανά.

%	RZN3	RZN3β	RZN7
Ti	bdl	0.02	0.08
Al	0.14	0.69	1.90
Fe	0.11	0.14	1.12
Mn	bdl	bdl	0.02
Mg	bdl	0.02	0.15
Ca	0.06	0.02	0.03
Na	bdl	0.01	0.03
K	0.03	0.36	0.80

Στα δείγματα με τη μεταλλοφορία, ο Au εμφανίζει μέγιστη τιμή 0.022 ppm και ο άργυρος 0.14 ppm, συγκεντρώσεις πολύ χαμηλές (Πίν. 5.6.2). Ο Pb με μέγιστη τιμή 85.7 ppm και ο Zn με μέγιστη τιμή 28 ppm, παρουσιάζουν επίσης πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι τιμές του Cu κυμαίνονται από 7.8 ppm έως τα 494.6 ppm με την μέγιστη τιμή στο δείγμα RZN3. Το Sb σε όλα τα δείγματα εμφανίζει εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις με τιμές που ξεπερνούν τα 10000 ppm. Το As έχει τιμές από 1108.2 ppm έως 1281.9 ppm και είναι αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις. Το Co με τιμές από 25.6 ppm έως 33 ppm και το Tl που κυμαίνεται από 3.75 ppm έως 13.65 ppm εμφανίζονται επίσης εμπλουτισμένα στο μετάλλευμα. Το Li παίρνει τιμές έως 5.8 ppm, το Sr έως 113.2 ppm, το V έως 23 ppm και το W έως 45.1 ppm. Οι συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών είναι χαμηλότερες στο μετάλλευμα σε σχέση με τους γνευσίους που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία. Όσον αφορά τις σπάνιες γαίες, το La κυμαίνεται από 11.4 ppm έως 17.4 ppm και το Ce από 11.36 ppm έως 19.64 ppm, ποσοστά χαμηλότερα από εκείνα των γνευσίων.

Πιν.5.6.2. Χημική ανάλυση ιχνοστοιχείων της μεταλλοφορίας αντιμονίου στα Ριζανά.

Α.Π.Θ. ppm	RZN3	RZN3β	RZN7
Au	0.015	0.022	0.009
Ag	0.14	0.13	0.01
As	1108.2	1205.2	1281.9
Ba	bdl	24	98
Be	0.05	0.17	0.43
Bi	bdl	bdl	bdl
Cd	0.77	0.22	0.14
Co	30.3	33	25.6
Cr	5	12	33
Cs	0.14	0.56	1.34
Cu	494.6	14	7.8
Ga	0.35	1.93	3.83
Ge	0.1	0.38	1.05
Hf	bdl	bdl	bdl
In	bdl	0.008	0.025
Li	5.8	1.1	3.8
Mo	0.35	0.2	0.86
Nb	0.1	bdl	0.3
Ni	5.3	4.6	9.4
P	132	92	92
Pb	85.7	33	42.2
Rb	2.1	19.6	41.8
Re	0.007	0.008	0.003
S	>100000	>100000	41800
Sb	>10000	>10000	>10000
Se	2	bdl	1
Sn	bdl	0.3	0.6
Sr	11.5	32.1	113.2
Ta	0.05	bdl	bdl
Te	0.1	bdl	bdl
Th	0.6	0.2	2.3
Tl	13.65	7.48	3.75
U	0.9	0.3	0.5
V	2	12	23
W	45.1	20.3	42.9
Zn	15	10	28
Zr	bdl	bdl	1.2

Πιν. 5.6.3. Χημική ανάλυση σπανίων γαιών της μεταλλοφορίας αντιμονίου στα Ριζανά.

ppm	RZN3	RZN3β	RZN7
Ce	11.36	6.24	19.64
La	17.4	9.2	11.4
Sc	1.5	1.6	5.7
Y	2.3	1.7	6.2

Ο αντιμονίτης εμφανίζεται με την μορφή κρυστάλλων που δημιουργούν συμπαγή συσσωματώματα, σχηματίζοντας ιστό σαν μωσαϊκό. Το χρώμα του είναι λευκότεφρο και η ανακλαστικότητα εξαρτάται από την διπλοανακλαστικότητα που παρουσιάζει. Έχει έντονη ανισοτροπία. Συμφύεται με τον βερθιερίτη με τον οποίο παρουσιάζει ομοιότητες. Οι μικροαναλύσεις στον αντιμονίτη στην παρούσα διατριβή έδειξαν μικρές ποσότητες σε Ag (έως 0.37%), σε As (έως 0.74%), σε Zn (έως 0.13%), σε Cu (έως 0.62%) και σε Fe (έως 0.95%) (Πίν. 5.6.4). Ο χημικός τύπος του αντιμονίτη στα Ριζανά κυμαίνεται από $Sb_{1.95}Cu_{0.01}Fe_{0.02}S_{3.02}$ έως $Sb_{1.87}Cu_{0.01}Fe_{0.01}S_{3.11}$.

Πίνακας 5.6.4. Χημική σύσταση του αντιμονίτη στα Ριζανά.

Φ3.4				RZN 7				
	1	2	3	1	3	6	7	8
Sb	69.32	70.73	70.78	70.11	69.07	69.89	70.41	70.59
Ag	0.13	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00	0.37	0.00
As	0.00	0.20	0.00	0.13	0.74	0.00	0.14	0.02
Zn	0.06	0.00	0.04	0.09	0.00	0.00	0.13	0.09
Cu	0.62	0.00	0.25	0.00	0.10	0.16	0.00	0.14
Fe	0.00	0.95	0.35	0.00	0.16	0.16	0.00	0.00
S	30.23	29.31	28.93	29.64	29.67	29.68	29.46	29.48
Tot	100.36	101.19	100.35	99.97	100.08	99.89	100.51	100.32
Χημική σύσταση με βάση τα 5 ιόντα								
Sb	1.88	1.92	1.95	1.92	1.88	1.90	1.92	1.93
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
As	0.00	0.01	0.00	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Cu	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
Fe	0.00	0.05	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
S	3.09	3.02	3.02	3.07	3.06	3.08	3.05	3.06
Tot	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

Ο σιδηροπυρίτης εντοπίζεται σε ίχνη, και έχει διάσπαρτη μορφή είτε στον αντιμονίτη είτε στον χαλαζία. Το χρώμα του είναι λευκό με κίτρινη χροιά και είναι ένα τυπικά ισότροπο ορυκτό.

Οι μικροαναλύσεις στον σιδηροπυρίτη έδειξαν μικρές ποσότητες σε Cu (έως 0.14%), σε Ni (έως 0.07%) και σε Co (έως 0.32%) (Πίν. 5.6.5). Ο χημικός τύπος του σιδηροπυρίτη στα Ριζανά κυμαίνεται από $\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{2.00}$ έως $\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{S}_{2.01}$.

Πίνακας 5.6.5. Χημική σύσταση του σιδηροπυρίτη στα Ριζανά.

	RZN 7	
	4	5
As	0.00	0.00
Cu	0.00	0.14
Ni	0.00	0.07
Co	0.00	0.32
Fe	46.53	45.68
S	53.38	53.84
Tot	99.91	100.05
Χημική σύσταση με βάση τα 3 ιόντα		
As	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00
Co	0.00	0.01
Fe	1.00	0.98
S	2.00	2.01
Tot	3.00	3.00

Ο σφαλερίτης στην χημική του σύσταση περιλαμβάνει As έως 0.49%, Fe έως 0.57% και Mn έως 0.16% (Πίν. 5.6.6). Ο χημικός τύπος του σφαλερίτη στα Ριζανά κυμαίνεται από $\text{Zn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{S}_{1.00}$ έως $\text{Zn}_{0.99}\text{As}_{0.01}\text{S}_{1.00}$.

Τέλος παρατηρήθηκε βαλεντινίτης ως προϊόν οξείδωσης του βερθιερίτη. Περιέχει σε μικρές περιεκτικότητες Ag έως 0.13%, Zn έως 0.82%, Cu έως 0.04% και Fe έως 0.50% (Πίν. 5.6.7)

Πίνακας 5.6.6. Χημική σύσταση του σφαλερίτη στα Ριζανά.

	4	5
Cd	0.00	0.00
As	0.00	0.49
Zn	65.77	65.87
Fe	0.57	0.19
Mn	0.16	0.00
S	32.71	32.89
Tot	99.21	99.44
Χημική σύσταση με βάση τα 3 ιόντα		
As	0.00	0.01
Zn	0.99	0.99
Fe	0.01	0.00
S	1.00	1.00
Tot	2.00	2.00

Πίνακας 5.6.7. Χημική σύσταση του βαλεντινίτη στα Ριζανά.

	RZN 3b
	4
Sb	81.63
Ag	0.13
Zn	0.82
Cu	0.04
Fe	0.50
O	16.97
Tot	100.09

Ο βαρύτης έχει χημικό τύπο BaSO_4 . Συναντάται συχνά σαν προϊόν εξαλλοίωσης μεταλλοφοριών στη ζώνη οξείδωσης μαζί με οξειδία του σιδήρου. Βαρύτης μαζί με βαλεντινίτη βρίσκονται αρκετά συχνά μαζί σε αντιμονιούχες μεταλλοφορίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.7: ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

5.7.1. Περιγραφή των ρευστών εγκλεισμάτων

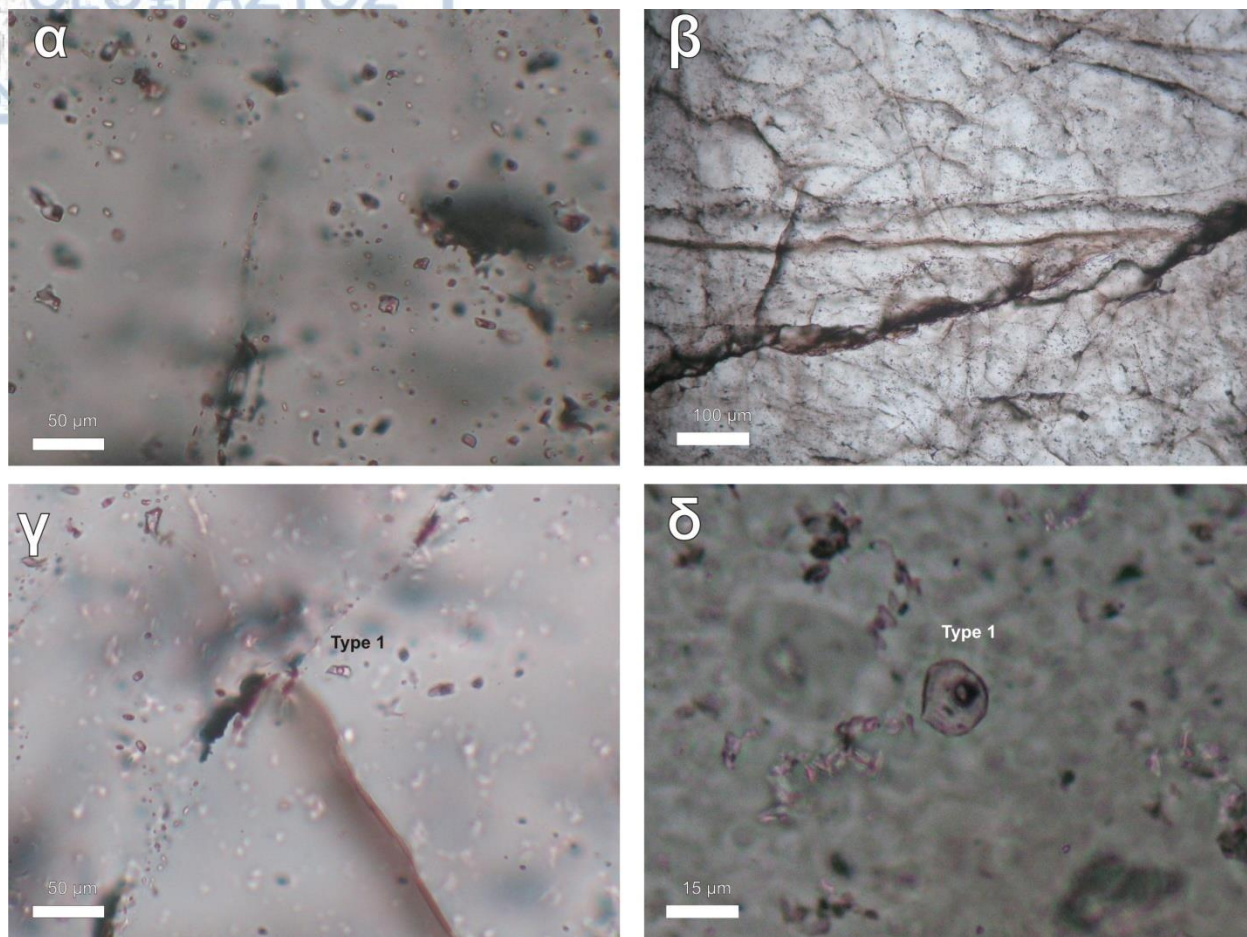
Σκοπός της μελέτης της μεταλλοφορίας αντιμονίτη στα Ριζανά με την μέθοδο των ρευστών εγκλεισμάτων ήταν να διευκρινιστούν οι συνθήκες σχηματισμού και συγκεκριμένα οι θερμοκρασίες, οι πιέσεις, και η σύσταση των διαλυμάτων. Μελετήθηκαν τα ρευστά εγκλείσματα σε δύο διπλά στιλβωμένες τομές από την χαλαζιακή φλέβα που συνοδεύει την μεταλλοφορία αντιμονίτη. Οι μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες διεισδύουν στον γνεύσιο.

Ο χαλαζίας όπου μελετήθηκαν τα ρευστά εγκλείσματα έχει λευκό χρώμα και είναι αρκετά διαφανής. Στο μικροσκόπιο είναι ανακρυσταλλωμένος με πολυγωνικό σχήμα. Η συνεχής ροή των υδροθερμικών διαλυμάτων προκαλεί την επαναδραστηριοποίηση των φλεβών και προκαλεί μία έντονη ανακρυστάλλωση στους κόκκους χαλαζία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να καταστρέφεται μεγάλος αριθμός ρευστών εγκλεισμάτων και για τον λόγο αυτό σε πολλά τμήματα των φλεβών απουσιάζουν τα ρευστά εγκλείσματα (Monecke et al. 2018).

Η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων στην μεταλλοφορία στα Ριζανά έδειξε ότι τα περισσότερα εγκλείσματα συγκεντρώνονται σε ομάδες, εκεί όπου η ανακρυστάλλωση δεν επηρέασε σημαντικά τον χαλαζία (Σχ. 5.7.1α). Δεν εντοπίστηκαν ρευστά εγκλείσματα κατά μήκος των ζωνών ανάπτυξης του χαλαζία.

Μικροθερμομετρικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε 37 πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα. Τα εγκλείσματα αυτά θεωρούνται πρωτογενή με βάση την συνθήκη που προτείνεται από τους Roedder (1984) και Goldstein and Reynolds (1994). Το μέγεθος των εγκλεισμάτων είναι σχετικά μικρό και φθάνει έως 12 μm . Εντοπίστηκαν και δευτερογενή εγκλείσματα που αναπτύσσονται κατά μήκος επουλωμένων διαρρήξεων (Σχ. 5.7.1β) αλλά το μέγεθός τους ήταν εξαιρετικά μικρό για μικροθερμομετρία. Με βάση τις αναλογίες των φάσεων στα εγκλείσματα σε θερμοκρασία δωματίου και στη συμπεριφορά τους κατά τη μικροθερμομετρία (θέρμανση και ψύξη), εντοπίστηκε ένας τύπος πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων (Τύπος 1).

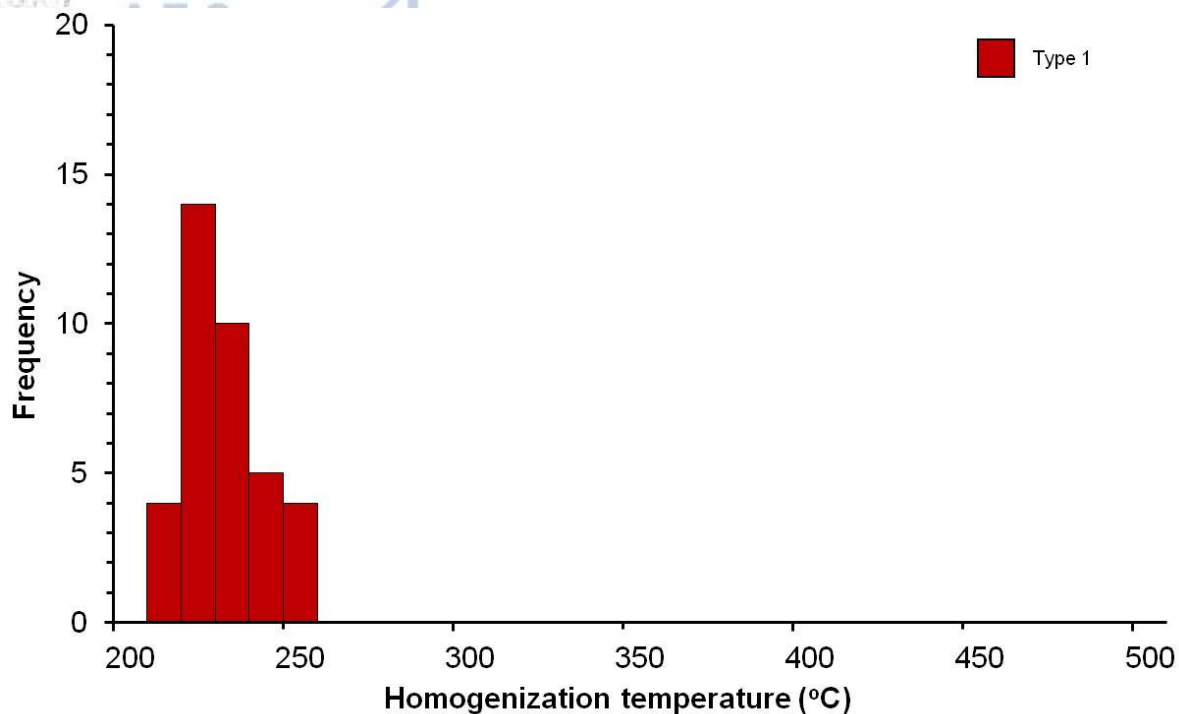
Τα ρευστά εγκλείσματα στα Ριζανά αποτελούνται μία υγρή υδάτινη φάση και μία αέρια φυσαλίδα που καταλαμβάνει το 20-30% του όγκου του εγκλείσματος (Σχ. 5.7.1α,γ,δ). Κατά την θέρμανση τα εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση.



Σχ. 5.7.1. Ρευστά εγκλείσματα σε χαλαζία από την μεταλλοφορία αντιμονίτη στα Ριζανά Κυκλίας. α) Ομάδες ρευστών εγκλεισμάτων εκεί όπου η ανακρυστάλλωση δεν επηρέασε σημαντικά τον χαλαζία, β) Δευτερογενή εγκλείσματα με πολύ μικρό μέγεθος (<1 μm) κατά μήκος επουλωμένων διαρρήξεων στον χαλαζία, γ) και δ) Διφασικά ρευστά εγκλείσματα του τύπου 1.

5.7.2. Μικροθερμομετρία

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι χαλαζιακές φλέβες με την μεταλλοφορία αντιμονίτη που διεισδύουν στον γενύσιο περιέχουν έναν τύπο εγκλεισμάτων που είναι πλούσιος στην υδάτινη φάση (Τύπος 1). Κατά την κρυοσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι στα ρευστά εγκλείσματα οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_e) είναι περίπου -21.3°C . Αυτό υποδεικνύει ότι το μοναδικό άλας που υπάρχει στο διάλυμα είναι το NaCl, ενώ απουσιάζουν άλλα άλατα όπως KCl, MgCl_2 και CaCl_2 (Shepherd et al. 1985). Οι τελικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) των εγκλεισμάτων κυμαίνονται από -5.2 έως -4.0°C που δείχνουν μικρή αλατότητα από 6.6 έως 8.1% κβ ισοδ. NaCl στο σύστημα H_2O -NaCl, σύμφωνα με τους Potter et al. (1978), Roedder (1984), Shepherd et al. (1985). Κατά την θέρμανση τα ρευστά εγκλείσματα του τύπου 1 ομογενοποιούνται στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες (T_h) από 217 έως 254°C (Σχ. 5.7.2).

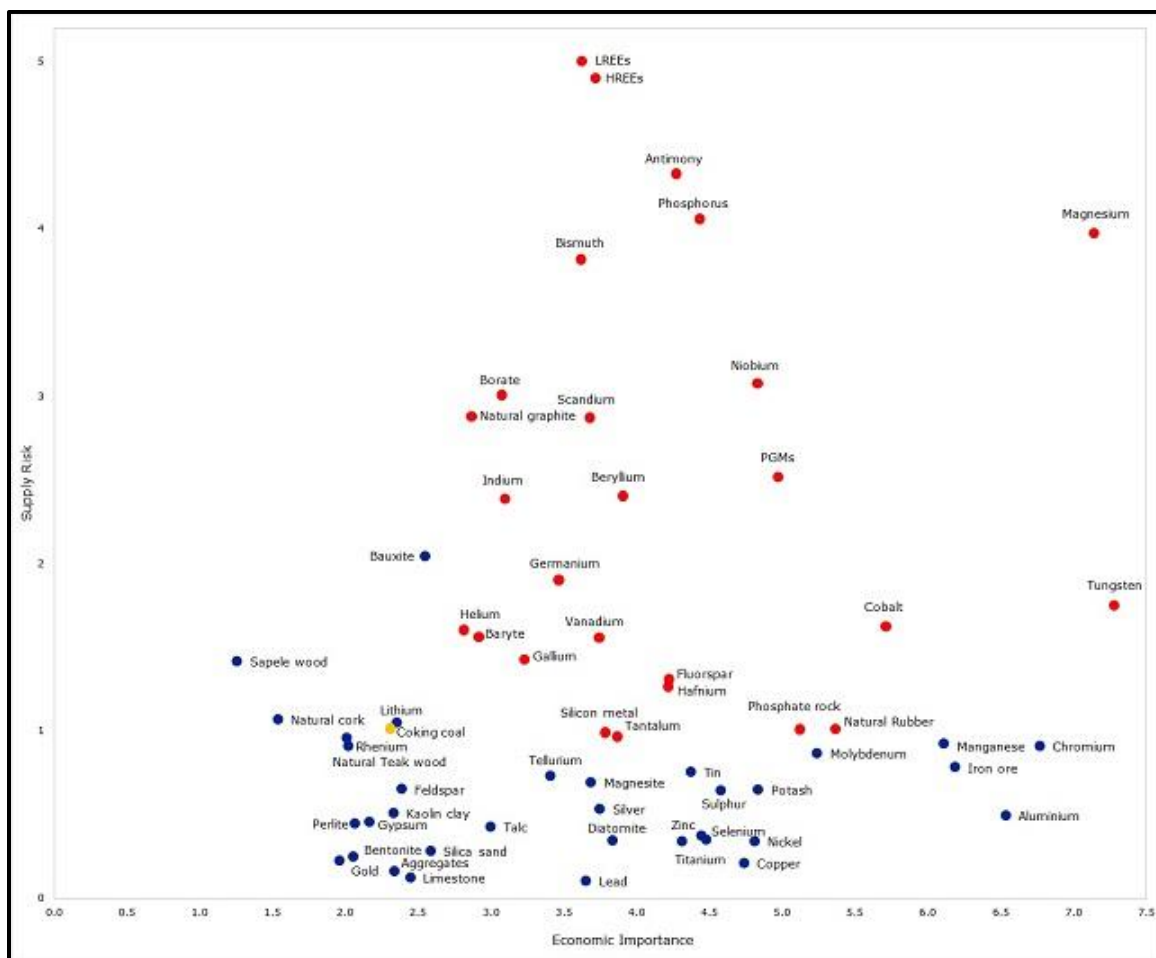


Σχ. 5.7.2. Ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων (Τύπος 1) στον χαλαζία από την μεταλλοφορία στα Ριζανά Κιλκίς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1. ΤΟ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ ΩΣ ΚΡΙΣΙΜΟ ΜΕΤΑΛΛΟ

Το αντιμόνιο θεωρείται σήμερα μία υψηλής σημασίας πρώτη ύλη εξαιτίας ενός μεγάλου εύρους εφαρμογών στον σύγχρονο τρόπο ζωής και του ελέγχου του παγκόσμιου εμπορίου του σχεδόν αποκλειστικά από την Κίνα. Γι' αυτούς τους λόγους κατατάσσεται στη λίστα με τις κρίσιμες πρώτες ύλες που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (Σχ. 6.1). Έτσι εμφανίσεις του όπως στα Ριζανά του Κιλκίς μπορούν να χαρακτηριστούν ως πολύ σημαντικές.



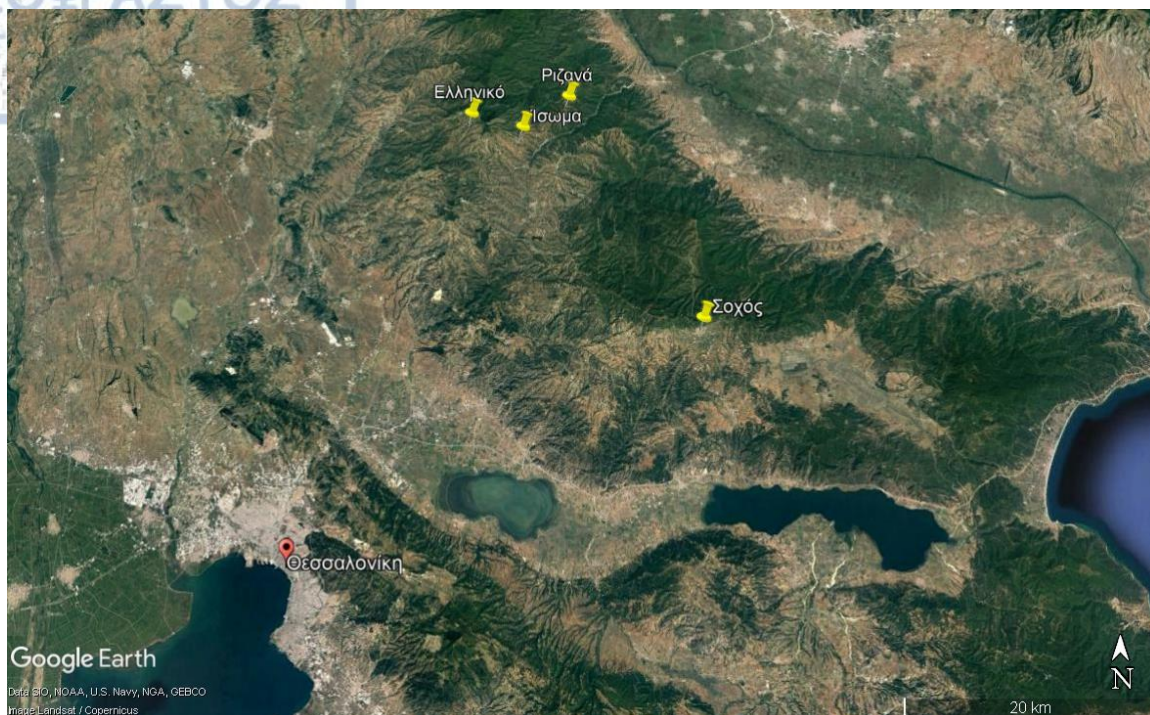
Σχ. 6.1. Διάγραμμα όπου φαίνονται οι κρίσιμες πρώτες ύλες σημειωμένες με κόκκινο σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση (ec.europa.eu).

Το αντιμόνιο ήταν γνωστό ήδη από τα αρχαία χρόνια κυρίως για την ιδιότητά του να διαλύει άλλα μέταλλα συμπεριλαμβανομένου του χρυσού, ιδιότητα που εκμεταλλευότανε μέχρι τον 18^ο αιώνα. Πλέον με την εξέλιξη της τεχνολογίας και της αλλαγής του τρόπου ζωής, οι χρήσεις του έχουν αλλάξει. Η πιο γνωστή εμπορική χρήση του είναι σαν επιβραδυντικό φλόγας, σε χαρτικά, πλαστικά, υφάσματα και συγκολλητικά. Χρησιμοποιείται επίσης στη χρωματοποιία, σε κεραμικά, υαλικά, φαρμακευτικά, εντομοκτόνα και καταλύτες (Filella et al, 2002, Anderson, 2012).

Το αντιμόνιο αυξάνει σημαντικά τη σκληρότητα και τη μηχανική αντοχή του μολύβδου. Χρησιμοποιείται έτσι επιπλέον σε κράματα, σε μπαταρίες, κράματα κατά της τριβής, όπλα, σφαίρες καθώς και σαν επένδυση σε καλώδια και περιβλήματα ηλεκτρονικών συσκευών (Filella et al, 2002, Anderson, 2012).

6.2. ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΒΟΡΕΙΑ ΕΛΛΑΔΑ

Παλαιότερες αναφορές για φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου σημειώνουν τις περιοχές Ίσωμα του Κιλκίς, Ελληνικό και Σοχό (Ι.Γ.Ε.Υ., 1965) (Εικ. 6.2). Ανατολικά του χωριού Ίσωμα στο Κιλκίς, εμφανίζεται σε θέσεις και κατά μήκος ενός ρήγματος μέσα σε σχιστόλιθο φλεβίδια αντιμονίου μαζί με χαλαζία. Η γειτονία του με τα Ριζανά, καθιστά την περιοχή σαν ένα στόχο εκμετάλλευσης αντιμονίου έπειτα από απαραίτητη έρευνα. Στα βορειοανατολικά του Ελληνικού εντοπίζεται επίσης φλεβική μεταλλοφορία αντιμονίτη σε χαλαζιακές φλέβες κατά μήκος ρήγματος. Βορειοανατολικά και νοτιοανατολικά του Σοχού Θεσσαλονίκης εντοπίζονται χαλαζιακές φλέβες με αντιμονίτη μέσα σε ρήγματα. Αναλύσεις που έγιναν έδωσαν συγκέντρωση αντιμονίου από 0.74 έως 3.93%. Τέτοιες συγκεντρώσεις είναι φτωχές για την εκμετάλλευση αυτής μόνο της εμφάνισης. Όλες αυτές οι μεταλλοφορίες που εντοπίζονται στην μεταλλογενετική ζώνη του Κιλκίς και θα μπορούσαν να αποτελέσουν στόχο για έρευνα των αποθεμάτων και της πιθανής οικονομικής αξίας αυτών των εμφανίσεων για αυτό το τόσο σημαντικό κρίσιμο μέταλλο, όπως είναι το αντιμόνιο. Με την κατάλληλη έρευνα και αναζήτηση για περισσότερες εμφανίσεις, μπορούν να αποτελέσουν κέντρο παραγωγής αντιμονίου για την Ελλάδα και την Ευρώπη.



Εικ. 6.2. Δορυφορική εικόνα όπου φαίνονται οι περιοχές που έχουν καταγραφεί μεταλλοφορίες αντιμονίου στην ενότητα Βερτίσκου.

Σε ότι αφορά το αντιμόνιο εκτός από τις φλεβικές μεταλλοφορίες της ενότητας του Βερτίσκου, αξίζει να αναφερθούν και οι φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου στο Νέο Καλλυντήρι Ροδόπης και στο νησί της Χίου.

Στο Νέο Καλλυντήρι και στην επαφή μαρμάρων με σχιστολίθους εντοπίζεται πολυμεταλλική μεταλλοφορία με αντιμονίτη μέσα σε φλέβες με χαλαζία και βαρύτη. Ελέγχεται από μία ζώνη διάτμησης και επεκτείνεται μέχρι μία λεκάνη supra-detachment. Τα διαλύματα υπεύθυνα για τη μεταλλοφορία προέρχονται από μετεωρικά ρευστά και σχηματίστηκαν σε θερμοκρασίες 130-150°C. Παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με το κοίτασμα Ada Tere της Βουλγαρίας και κατατάσσεται σε Carlin τύπου μεταλλοφορία (Kanelloropoulos et al. 2014, Τσεβαϊρίδου, 2015).

Στο νησί της Χίου, η μεταλλοφορία αντιμονίου ακολουθεί μία νοητή γραμμή με πολλές εμφανίσεις και κοιτάσματα, κάποια από τα οποία έχουν υποστεί εκμετάλλευση με το γνωστότερο μεταλλείο εκείνο της Κεράμου όπου εκμεταλλεύτηκε από το 1917 μέχρι το 1976 από γαλλικές κυρίως εταιρίες. Η μεταλλοφορία αναφέρεται πως εντοπίζεται αποκλειστικά σε ορίζοντες με ιζηματογενή πετρώματα που διακόπτονται από ηφαιστειακά πετρώματα. Έτσι κατά την ιζηματοπόθεση εμπλουτίστηκαν τα ιζήματα σε αντιμόνιο και έπειτα υπέστησαν τη

διαδικασία της διαγένεσης η οποία πιθανώς να τα εμπλούτισε (Φανουράκη, 2011). Ανάλογο τρόπο σχηματισμού παρουσιάζει το κοίτασμα αντιμονίου Xikuangshan της Κίνας, το μεγαλύτερο παγκοσμίως, από το οποίο η Κίνα παράγει περίπου το 67% του αντιμονίου της. Χάρη σε αυτό και στα άλλα κοιτάσματα αντιμονίου, η Κίνα έχει φτάσει να παράγει σχεδόν το 90% του αντιμονίου που χρησιμοποιείται παγκοσμίως και ως εκ τούτου να ελέγχει την παγκόσμια αγορά (Fan, 2004).

6.3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΣΤΑ ΡΙΖΑΝΑ

Στα δείγματα που συλλέχθηκαν η μεταλλοφορία αποτελείται από αντιμονίτη, σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, χαλκοπυρίτη, βερθιερίτη και αρσеноπυρίτη. Συνοδά της ορυκτά αποτελούν ο χαλαζίας και ο βαρύτης ενώ σαν ορυκτά οξείδωσης εμφανίζονται ο βαλεντινίτης και οξείδια του σιδήρου. Ο αντιμονίτης αποτελεί το κύριο μεταλλικό ορυκτό, ενώ σε σειρά συμμετοχής ακολουθούν σφαλερίτης, σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, βερθιερίτης και αρσеноπυρίτης.

Τα δείγματα εμφανίζονται έντονα σερικιτιωμένα και ο γνεύσιος είναι πολύ οξειδωμένος. Η σερικιτιώση δείχνει ότι επικράτησαν ιδιαίτερα όξινες συνθήκες πολύ χαμηλού pH και άρα συνδέεται με ρευστά μαγματικής προέλευσης.

Στις χημικές αναλύσεις φαίνεται η έντονη παρουσία του αντιμονίου με συγκεντρώσεις >10.000 ppm και του αρσενικού με συγκεντρώσεις περίπου στα 1200 ppm. Αρσеноπυρίτης εντοπίστηκε μόνο στο δείγμα Φ3.4 και ήταν μικρός σε μέγεθος και ιδιόμορφος. Η μεταλλοφορία εμφανίζεται επίσης εμπλουτισμένη σε σκάνδιο με συγκέντρωση έως 83.5 ppm, στρόντιο με συγκέντρωση έως 2670.3 ppm, βολφράμιο με συγκέντρωση έως 330.6 ppm, χαλκό με συγκέντρωση έως 494.6 ppm και ύτριο με συγκέντρωση έως 39.4 ppm. Κάποιο ποσοστό από τις σπάνιες γαίες συμμετέχει στη δημιουργία των πετρογενετικών ορυκτών του γνευσίου, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό προήλθε από τα υδροθερμικά ρευστά τα οποία διέφυγαν από το μητρικό τους μάγμα, το οποίο αφομοίωσε όλα αυτά τα στοιχεία όπως το κοβάλτιο και το νικέλιο με μέγιστες συγκεντρώσεις 62.9 και 136.5 ppm αντίστοιχα καθώς και βανάδιο με συγκέντρωση έως 465 ppm.

Το δείγμα RZN5 είναι δείγμα πυριτιωμένου γνευσίου με μεταλλοφορία και εμφανίζεται να είναι εκείνο με τα μεγαλύτερα ποσοστά συγκέντρωσης σε σπάνιες γαίες καθώς συμπεριλαμβάνονται εκείνες που συγκεντρώνονται μέσα στα ορυκτά του και εκείνες που

προήλθαν από τα ρευστά που απέθεσαν τη μεταλλοφορία και αντέδρασαν με τα τοιχώματα του γνευσίου.

Στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων διακρίνεται κάποια συσχέτιση μεταξύ συγκεκριμένων στοιχείων. Παρατηρείται πως με αύξηση της συγκέντρωσης θείου και χαλκού, μειώνεται η συγκέντρωση κάποιων άλλων στοιχείων της μεταλλοφορίας. Στο δείγμα RZN7 όπου παρατηρείται η ελάχιστη συγκέντρωση σε θείο και χαλκό, παρατηρείται επίσης η μέγιστη συγκέντρωση σε δημήτριο, γάλλιο, σκάνδιο, ρουβίδιο, στρόντιο και ύτριο από τα δείγματα της μεταλλοφορίας. Το στοιχείο θάλλιο εμφανίζεται επίσης εμπλουτισμένο με συγκεντρώσεις έως 13.65 ppm στο δείγμα RZN3, στο οποίο εμφανίζεται επίσης η μέγιστη συγκέντρωση χαλκού στα 494.6 ppm. Το θάλλιο είναι ένα στοιχείο που σχετίζεται με χαλκούχα μεταλλεύματα και προτιμά να εισέρχεται στο ρευστό.

Σύμφωνα με τη Δήμου (2006), η αντιμονιούχος μεταλλοφορία στον Λαχανά του Κιλκίς, που ταυτίζεται με την υπό μελέτη μεταλλοφορία, αποτελείται από αντιμονίτη, σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη, χαλκοπυρίτη, αυτοφυές αντιμόνιο και αρσενικό και βολφραμίτη και σαν συνοδά ορυκτά αναφέρονται μεταξύ άλλων βερθιερίτης και αυτοφυής χρυσός. Οι συγκεντρώσεις του βολφραμίου στα δείγματα που αναλύθηκαν είναι αυξημένα και φτάνουν τα 330 ppm στο δείγμα RZN5, το οποίο αντιστοιχεί σε πυριτωμένο γνεύσιο κι έτσι είναι πιθανό να έχει σχηματιστεί βολφραμίτης.

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων όσον αφορά τη συγκέντρωση χρυσού, έδειξαν πρακτικά την απουσία χρυσού, με την μεγαλύτερη συγκέντρωση να φτάνει τα 0.022 ppm στο δείγμα RZN3β.

6.4. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΓΕΝΕΣΗΣ

Η μεταλλοφορία αντιμονίτη στα Ριζανά του Κιλκίς μπορεί να χαρακτηριστεί ως συντεκτονική, δημιουργήθηκε δηλαδή παράλληλα με τη δράση της τεκτονικής. Μικροσκοπικές παρατηρήσεις στον αντιμονίτη, όπως η κάμψη των λαμέλλων της πολυδυμίας του και η διακοπή και μετακίνηση αυτών επιβεβαιώνουν την υπόθεση αυτή. Άλλωστε η μεταλλοφορία σχηματίζεται μέσα σε μία ζώνη διάτμησης ακολουθώντας την ανάπτυξη ρηγμάτων. Το έντονο αυτό τεκτονικό καθεστώς έδωσε το χώρο στα υδροθερμικά διαλύματα να διεισδύσουν, να

σπάσουν το πέτρωμα σε κομμάτια εξαιτίας των τάσεων που ασκήσανε και να αποθέσουν τη μεταλλοφορία στους κενούς αυτούς χώρους.

Το αντιμόνιο, μαζί με το αρσενικό παρουσιάζουν κοινή γεωχημική συμπεριφορά. Τα δύο αυτά μεταλλοειδή λειτουργούν σαν στοιχεία φορείς. Αυτό σημαίνει ότι δημιουργούν σύμπλοκα μαζί με άλλα μέταλλα σε υψηλές θερμοκρασίες και τα μεταφέρουν μέχρι οι συνθήκες να επιτρέψουν την απόθεσή τους. Έτσι η παρουσία τους βοηθά και ενισχύει τη δημιουργία υδροθερμικών κοιτασμάτων.

Το αντιμόνιο μοιάζει να είναι ένας κοινός παρανομαστής στις μεταλλοφορίες που δημιουργούνται στην Σερβαομακεδονική μάζα και στην μάζα της Ροδόπης. Οι μεταλλοφορίες μοιράζονται κοινά χαρακτηριστικά, έχουνε κοινή ιστορία. Δημιουργήθηκαν στο Τριτογενές με την κατάρρευση του ορογενούς μέσω μεγάλων, μικρής γωνίας ρηγμάτων αποκόλλησης τα οποία έδωσαν τον χώρο στα ανερχόμενα μάγματα να διεισδύσουν και την δυνατότητα στα υδροθερμικά ρευστά να κυκλοφορήσουν μέσα στον φλοιό (Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al. 2019). Στο βάθος υπάρχουν μερικοί μεγάλοι μαγματικοί θάλαμοι και διαφορετικές απολήξεις αυτών, οι οποίες ανέρχονταν κατά την διαφυγή των σχηματισμών με την κινητοποίηση των ρηγμάτων και των ζωνών διάτμησης, να έδωσαν τα σημαντικότερα γνωστά κοιτάσματα στον χώρο της Ελλάδας, από τα επιθερμικά κοιτάσματα της Θράκης μέχρι τη ΒΑ Χαλκιδική και το Κιλκίς, τα πορφυριτικά συστήματα, τα κοιτάσματα αντικατάστασης και τις μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες.

Όλα προϊόντα μαγματικών υδροθερμικών ρευστών διαφορετικών απολήξεων των ίδιων μαγματικών όγκων στο βάθος, έχοντας εμπλουτιστεί σε κοινά στοιχεία τα οποία αφομοίωσαν τα μάγματα ανεβαίνοντας και διαπερνώντας κοινούς σχηματισμούς. Επίσης, ένας άλλος μηχανισμός που μπορεί να έδρασε και να εξηγήει τα κοινά χαρακτηριστικά κάποιων μεταλλοφοριών όπως οι φλεβικές μεταλλοφορίες σε Κορωνούδα και Παλιόμυλο του Βερτίσκου που μοιράζονται την κοινή εμφάνιση του αργυροπεντλανδίτη και έχει ήδη υποτεθεί η σύνδεσή τους, είναι η διακοπή και μεταφορά μίας ήδη σχηματισμένης μεταλλοφορίας από δράση ρηγμάτων που θα την κόψουν και θα την μεταφέρουν σε άλλο σημείο.

Λαμβάνοντας υπόψη την υπόθεση για κοινή προέλευση τον μαγματικών απολήξεων που έδωσαν όλες αυτές τις μεταλλοφορίες, ένα τεράστιο intrusion related σύστημα που δημιουργεί μικρότερα επιφανειακά, την κινητικότητα των στοιχείων με εκείνη του αντιμονίου να ξεπερνά του χρυσού και τις πολυεπίπεδες διανοιγμένες στοές με την μεγάλη έκταση που δεσπόζουν στην

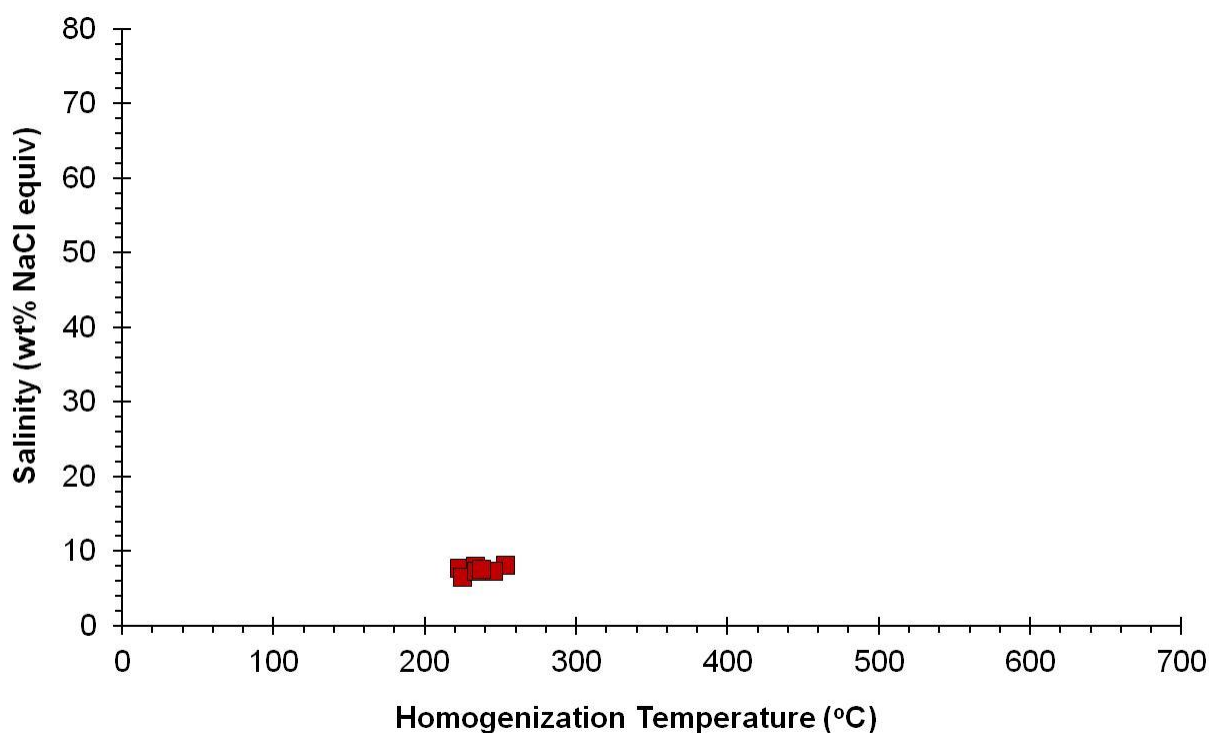
μεταλλοφορία του αντιμονίτη στα Ριζανά, μπορεί να υποτεθεί η παρουσία χρυσού σε βαθύτερα σημεία της συγκεκριμένης μεταλλοφορίας. Άλλωστε στην πλειοψηφία των δημοσιευμένων εργασιών σχετικών με φλεβικές μεταλλοφορίες αντιμονίου, εμφανίζεται μαζί με χρυσό (Neiva et al., 2008, Zhai et al., 2014). Η δειγματοληψία επίσης έγινε σε μια συγκεκριμένη περιοχή και δεν κάλυψε όλη την ανάπτυξη της μεταλλοφορίας περιφερειακά και στο βάθος.

Οι φλεβικές μεταλλοφορίες του Βερτίσκου σε Κορωνούδα, Παλιόμυλο, Λαοδικινό, Δρακόντιο, Κολχικό, Νέα Μάδυτο και Στανό, εμφανίζουν κοινό μηχανισμό γένεσης με εκείνο των Ριζανών και εντοπίζονται αρκετά κοντά μεταξύ τους (Thymiatis, 1995, Melfos et al., 2001, Voudouris et al., 2010, 2013, Bristol et al., 2015, Voudouris and Melfos 2017). Οι διαφορές τους με τα Ριζανά εντοπίζονται στην παρουσία αντιμονίτη και στην απουσία βισμούθιου, τελλουριδίων, χρυσού και αργύρου. Η μεταλλοφορία στα Ριζανά επίσης εμφανίζεται εμπλουτισμένη σε REE. Ο κοινός μηχανισμός γένεσης, οι κοινές ηλικίες, οι μικρές διαφορές και η μικρή απόσταση μεταξύ των μεταλλοφοριών αυτών, συναινούν στο συμπέρασμα πως σχετίζονται με το ίδιο γεωτεκτονικό καθεστώς από το οποίο προέκυψε ο μαγματισμός.

Το μαγματικό σώμα από το οποίο προήλθαν τα ρευστά που σχημάτισαν τη μεταλλοφορία αντιμονίου στα Ριζανά του Κιλκίς μπορεί να είναι είτε ο γρανίτης της Ξυλόπολης, είτε ο ηφαιστίτης των Ριζανών. Και τα δύο σώματα βρίσκονται αρκετά κοντά στην εμφάνιση της υπό μελέτη μεταλλοφορίας. Οι φλέβες αυτές με αντιμόνιο στα Ριζανά και στις κοντινές του περιοχές, είναι φλέβες χαμηλής θερμοκρασίας, σε πλαίσια επιθερμικών συστημάτων. Υπάρχουν επίσης εμφανίσεις ηφαιστειακών σωμάτων στην περιοχή, τη ρηξιγενή ηφαιστειακή ακολουθία Στρυμονικού-Μεταμόρφωσης. Δεν αποκλείεται η περιοχή να αποτελούσε ένα μεγάλο ηφαιστειακό κέντρο όπου δημιουργήθηκαν οι μεταλλοφορίες αυτές και πλέον λόγω διάβρωσης να βλέπουμε τμηματικά τις μεταλλοφορίες αυτές.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων η μεταλλοφορία αντιμονίτη στην περιοχή Ριζανών σχηματίστηκε σε ένα περιορισμένο φάσμα θερμοκρασιών, αλατότητας και πιέσεων. Πιο συγκεκριμένα τα δεδομένα έδειξαν ότι ο χαλζίας που φιλοξενεί την μεταλλοφορία σχηματίστηκε από ένα ρευστό με χαμηλή έως σχετικά μέτρια αλατότητα (6.6 έως 8.8% κβ ισοδ. NaCl) με θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 217 έως 254° C, με ένα μέγιστο στους 220° C (Σχ. 5.7.2). Οι συνθήκες αυτές δείχνουν ένα υδροθερμικό γεγονός επιθερμικού σταδίου που προέκυψε από την μείξη ενός διαλύματος μαγματικής προέλευσης με υψηλή έως μέτρια αλατότητα, με μετεωρικό νερό (Σχ. 6.3).

Ο υπολογισμός της πίεσης των διαλυμάτων κατά τον σχηματισμό της μεταλλοφορίας δεν είναι εφικτός από την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων επειδή δεν προέκυψαν ενδείξεις βρασμού. Εντούτοις, επειδή οι φλέβες με τον αντιμονίτη σχηματίστηκαν σε μικρό βάθος, η διόρθωση της πίεσης δεν υπερβαίνει τους 10° C (Bodnar et al. 1985). Έτσι, οι θερμοκρασίες ομοιογενοποίησης που μετρήθηκαν στα Ριζανά (217-254° C, με μέγιστο στους 220° C) αντιστοιχούν στις ελάχιστες θερμοκρασίες σχηματισμού της μεταλλοφορίας. Άρα, από τις υδροστατικές πιέσεις που υπολογίστηκαν από τα ρευστά εγκλείσματα (23-40 bar), το βάθος σχηματισμού της μεταλλοφορίας αντιμονίτη πρέπει να είναι έως 400 μέτρα.



Σχ. 6.3. Διάγραμμα αλατότητας με θερμοκρασία ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στο επιθερμικό σύστημα αντιμονίτη, Ριζανά Κιλκίς.

6.5 ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Οι κρύσταλλοι αντιμονίτη των δειγμάτων που μελετήθηκαν δεν είχαν βελονοειδές σχήμα, ήταν της μορφής ακανόνιστων κόκκων. Αυτό συνέβη ίσως λόγω της βιαιότητας και της σύντομης σχετικά διάρκειας του υδροθερμικού επεισοδίου, μη δίνοντας τη δυνατότητα στον αντιμονίτη να αναπτυχθεί σύμφωνα με την κρυσταλλικότητά του.

Η απουσία βελονοειδών κρυστάλλων αντιμονίτη στα Ριζανά μπορεί να είναι ένα ευτύχημα όσον αφορά τις επιπτώσεις του στην υγεία του ανθρώπου, δεν παύει όμως να είναι ένα πολύ τοξικό και επικίνδυνο για τον άνθρωπο στοιχείο. Με την αύξηση της χρήσης και της παραγωγής του τα τελευταία χρόνια, εκφράζονται ανησυχίες για το βαθμό που μπορεί να αποδειχθεί επιβλαβές για τον άνθρωπο. Μπορεί να βρεί πολλές διόδους για να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό, όπως το νερό, ο αέρας, τα εδάφη, η τροφική αλυσίδα και η απευθείας έκθεση (Li et al, 2018).

Παρότι μελέτες για το αντιμόνιο συγκεκριμένα και τις επιπτώσεις του στον ανθρώπινο οργανισμό είναι λίγες, όλες οι εργασίες συμφωνούν για την μεγάλη τοξικότητά του και το παραλληλίζουν σε συμπεριφορά και επικινδυνότητα με το αρσενικό (Gebel, 1997, Li et al, 2018). Οι επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό προέρχονται από οξεία δηλητηρίαση, δηλαδή έκθεση σε μεγάλη ποσότητα και από χρόνια έκθεση σε μικρότερες δόσεις, όπως συνεχή έκθεση σε ένα μεταλλείο.

Οι επιπτώσεις στον άνθρωπο, ανάλογα με την έκθεσή του, ποικίλουν από απλές όπως στομαχόπονος, εμετός, αφυδάτωση, μυϊκός πόνος και αιματουρία, με δυνατότητα να επεκταθούν μέχρι και σε καρκινογένεση. Οξεία έκθεση μπορεί να προκαλέσει ακόμα και κύρωση του ήπατος, νέκρωση μυών, νεφρίτιδα και παγκρεατίτιδα. Χρόνια έκθεση σε αντιμόνιο συνδέεται με βλάβες στους πνεύμονες όπως χρόνια βρογχίτιδα, εμφύσημα, φυματίωση και πνευμονοκονίαση. Βλάπτει επίσης το ανοσοποιητικό, το καρδιαγγειακό και το δέρμα (Pierart et al, 2015, Li et al, 2018). Συνδέεται μάλιστα με το σύνδρομο αιφνιδίου θανάτου σε βρέφη (McCallum, 2005).

Έρευνα που έλαβε χώρα στην περιοχή Xikuangshan της Κίνας, της περιοχής με την μεγαλύτερη παραγωγή αντιμονίου παγκοσμίως, έδειξε τα πολύ υψηλά επίπεδα παρουσίας αντιμονίου σε τέλματα, ύδατα και εδάφη κοντά στα μεταλλεία. Παρατηρήθηκε χωρική συσχέτιση μεταξύ μεταλλείων και ρύπανσης, όσο μακρύτερα από τα μεταλλεία πάρθηκαν δείγματα, τόσο λιγότερα τα ποσοστά συγκέντρωσης (Fu et al, 2016).

Εισαγωγή αντιμονίου στον οργανισμό μέσω διατροφής, έχει αντίκτυπο στα επίπεδά του στο σάλιο, στα ούρα, στις τρίχες και στα νύχια. Μάλιστα, συγκεντρώσεις αντιμονίου σε σάλιο και ούρα υποδεικνύουν μικρή χρονικά έκθεση στον ρύπο, ενώ σε τρίχες και νύχια μακροχρόνια. Έχειδειχθεί πως οι συγκεντρώσεις αντιμονίου σε αυτά τα ανθρώπινα μέρη σε κατοίκους που ζουν κοντά σε περιοχή εκμετάλλευσής του, είναι κατά 100 φορές μεγαλύτερες από άτομα που δεν ζουν κοντά σε μεταλλεία αντιμονίου (Ye et al, 2018). Στο νησί της Χίου επίσης, έχουν

καταγραφεί αυξημένες συγκεντρώσεις αντιμονίου σε υπόγεια ύδατα και εδάφη σε περιοχές κοντά σε μεταλλοφορίες και μεταλλεία αντιμονίου (Φανουράκη, 2011).

Δράσεις ανακύκλωσης όσον αφορά το αντιμόνιο και τα υπόλοιπα κρίσιμα μέταλλα, κρίνονται απαραίτητες για την διασφάλιση του μακροχρόνιου εφοδιασμού των μετάλλων αυτών στις σύγχρονες εφαρμογές τους. Ωστόσο, παράγοντες όπως η διασπορά τους που σχετίζεται με τη μικρή συγκέντρωσή τους στα προϊόντα, ο κύκλος ζωής τους, η μικρή περίοδος χρήσης των προϊόντων, η ανεπαρκής συλλογή τους και η επικέντρωση της ανακύκλωσης σε άλλα υλικά, καθιστούν εξαιρετικά δύσκολες τέτοιες ενέργειες (Chancerel et al, 2013). Προγράμματα όπως το Ελβετικό E-RECMET, το Γερμανικό RePro, το δίκτυο Dutch Materials Innovation και το Ευρωπαϊκό RECLAIM ασχολούνται με αυτό το μείζον ζήτημα. Μεμονωμένα βέβαια, δεν μπορούν να επιτευχθούν πολλά πράγματα. Μέσω της συνεργασίας τέτοιων πρωτοβουλιών όχι μόνο εντός της Ευρώπης, αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο ίσως φτάσει κάποτε η μέρα που η ανακύκλωση κρίσιμων μετάλλων να είναι σε θέση να χαρακτηριστεί ως βιώσιμη.

Η εμφάνιση αντιμονίτη στα Ριζανά ανήκει στη μεταλλογενετική περιοχή του Κιλκίς και αποτελεί μία πλούσια σε αντιμόνιο μεταλλοφορία μαζί με τις υπόλοιπες φλεβικές εμφανίσεις στην περιοχή. Η μεταλλοφορία φιλοξενείται μέσα στα μεταμορφωμένα πετρώματα της Σερβομακεδονικής μάζας και συγκεκριμένα σε γνευσίους της ενότητας Βερτίσκου. Εντοπίζεται μέσα σε χαλαζιακές φλέβες, ενώ παρατηρούνται και διασπορές, φλεβίδια έως και συμπαγή σώματα και μέσα στο γνεύσιο. Η ανάπτυξη της ελέγχεται τεκτονικά και εντοπίζεται σε ζώνες διάτμησης ακολουθώντας την ανάπτυξη των ρηγμάτων και για τον λόγο αυτό συχνά η μεταλλοφορία έχει την μορφή λατυποπαγούς (breccia).

Ορυκτολογικά αποτελείται από αντιμονίτη, που καταλαμβάνει μακράν το μεγαλύτερο ποσοστό συμμετοχής στην μεταλλοφορία και αποτελεί το κύριο ορυκτό του αντιμονίου, σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, βερθιερίτη, χαλκοπυρίτη, βαλεντινίτη, οξειδία του σιδήρου. Ο χαλαζίας και ο βαρύτης είναι τα σύνδρομα ορυκτά. Όσον αφορά τις εξαλλοιώσεις του πετρώματος παρατηρήθηκε η σερικιτίωση και η πυριτίωση. Επίσης είναι εμφανής η εκτεταμένη οξείδωση του πετρώματος και του μεταλλεύματος. Η σερικιτική εξαλλοίωση αναπτύχθηκε από ρευστά όξινα, πολύ χαμηλού pH ενώ η οξείδωση έλαβε χώρα σε επιφανειακές συνθήκες. Οι χημικές αναλύσεις εκτός από αντιμόνιο έδειξαν εμπλουτισμό και σε As, Cu, Ga, Li, Sr, Tl, V, W και REE κυρίως La, Ce, Sc, Y.

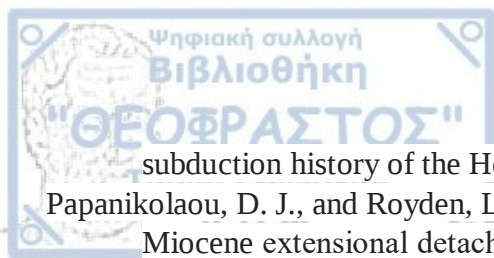
Η δημιουργία των υδροθερμικών λατυποπαγών (breccias) με τον κατακερματισμό του γνευσίου και την πλήρωση των κενών με συμπαγή μεταλλοφορία αντιμονίτη δείχνει ότι τα υδροθερμικά ρευστά εκμεταλλεύομενα τον χώρο που τους προσέφερε η τεκτονική με τη δράση των ρηγμάτων απέθεσαν το μεταλλικό τους περιεχόμενο στους κενούς χώρους.

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έδειξε ότι η μεταλλοφορία σχηματίστηκε σε ένα περιορισμένο φάσμα θερμοκρασιών, αλατότητας και πιέσεων. Τα ρευστά είχαν μικρή έως μέτρια αλατότητα (6.6-8.8% κβ ισοδ. NaCl) με σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης (217-254° C, με ένα μέγιστο στους 220° C). Οι συνθήκες αυτές δείχνουν ένα υδροθερμικό γεγονός επιθερμικού σταδίου που σχηματίστηκε σε υδροστατικές πιέσεις από 23 έως 40 bar και βάθος σχηματισμού της μεταλλοφορίας αντιμονίτη έως 400 μέτρα. Τέλος εκφράζονται ανησυχίες για τη ρύπανση των υδάτων και των εδαφών της περιοχής από αντιμόνιο, το οποίο αποτελεί τοξικό στοιχείο για τον άνθρωπο.

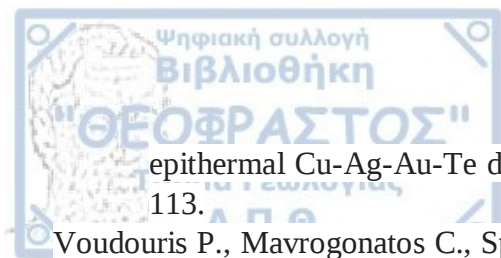
- Amann, G., Paar, W. H., Neubauer, F., and Daxner, G. (2002). Auriferous arsenopyrite-pyrite and stibnite mineralization from the Siflitz-Guginock area (Austria): Indications for hydrothermal activity during Tertiary oblique terrane accretion in the Eastern Alps. Geological Society, London, Special Publications, 204(1), 103-117.
- Anderson, C. G. (2012). The metallurgy of antimony. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 72, 3-8.
- Audétat, A., Pettke, T., Heinrich, C. A., and Bodnar, R. J. (2008). The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions: *Economic Geology*, v. 103.
- Bellot, J. P., Bailly, L., Lerouge, C., and Bouchot, V. (2004). Stibnite microstructures as imprints of fault movement. *Mineralium Deposita*, 39(5-6), 576-582.
- Blundell, D., Arndt, N., Cobbold, P. R., and Heinrich, C. (2005). 9: Processes of tectonism, magmatism and mineralization: Lessons from Europe. *Ore Geology Reviews*, 27(1), 333-349.
- Bortnikov, N. S., Gamynin, G. N., Vikent'eva, O. V., Prokof'ev, V. Y., and Prokop'ev, A. V. (2010). The Sarylakh and Sentachan gold-antimony deposits, Sakha-Yakutia: a case of combined mesothermal gold-quartz and epithermal stibnite ores. *Geology of Ore Deposits*, 52(5), 339-372.
- Bristol, S.K., Spry, P.G., Voudouris, P.Ch., Melfos, V., Fornadel, A.P., Sakellaris, G.A., 2015. Geochemical and geochronological constraints on the formation of shearzone hosted Cu-Au-Bi-Te mineralization in the Stanos area, Chalkidiki, northern Greece. *Ore Geol. Rev.* 66, 266–282.
- Brun, J.-P., Sokoutis, D., 2007. Kinematics of the Southern Rhodope core complex(Northern Greece). *Int. J. Earth Sci.* 96, 1079–1099.
- Burg, J. P. (2012). Rhodope: From Mesozoic convergence to Cenozoic extension. Review of petro-structural data in the geochronological frame. *Journal of the Virtual Explorer*, 42(1).
- Chancerel, P., Rotter, V. S., Ueberschaar, M., Marwede, M., Nissen, N. F., and Lang, K. D. (2013). Data availability and the need for research to localize, quantify and recycle critical metals in information technology, telecommunication and consumer equipment. *Waste management and research*, 31(10_suppl), 3-16.
- Dill, H. G. (1998). Evolution of Sb mineralisation in modern fold belts: a comparison of the Sb mineralisation in the Central Andes (Bolivia) and the Western Carpathians (Slovakia). *Mineralium Deposita*, 33(4), 359-378.
- Fan, D. L. (2004). The Xikuangshan Sb deposit hosted by the Upper Devonian black shale series, Hunan, China. *Ore Geol. Rev.*, 24, 121-133.
- Filella, M., Belzile, N., and Chen, Y. W. (2002). Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 57(1-2), 125-176.
- Fossen, H., and Tikoff, B. (1998). Extended models of transpression and transtension, and application to tectonic settings. Geological Society, London, Special Publications, 135(1), 15-33.

- Frei, R., 1995. Evolution of mineralizing fluid in the porphyry copper system of the Skouries deposit, northeast Chalkidiki (Greece): evidence from combined Pb-Sr and stable isotope data. *Econ. Geol.* 90, 746–762.
- Fu, Z., Wu, F., Mo, C., Deng, Q., Meng, W., and Giesy, J. P. (2016). Comparison of arsenic and antimony biogeochemical behavior in water, soil and tailings from Xikuangshan, China. *Science of the Total Environment*, 539, 97-104.
- Gunn, G. (Ed.). (2014). *Critical metals handbook*. John Wiley and Sons.
- Gebel, T. (1997). Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-biological interactions*, 107(3), 131-144.
- Gu, X., Schulz, O., Vavtar, F., Liu, J., Zheng, M., and Fu, S. (2007). Rare earth element geochemistry of the Woxi W–Sb–Au deposit, Hunan province, South China. *Ore Geology Reviews*, 31(1-4), 319-336.
- Hao, B., Deng, J., Bagas, L., Ge, L., Nie, F., Turner, S., and Qing, M. (2016). The Gaosongshan epithermal gold deposit in the Lesser Hinggan Range of the Heilongjiang Province, NE China: implications for Early Cretaceous mineralization. *Ore Geology Reviews*, 73, 179-197.
- Hart, C. J. (2005). Classifying, distinguishing and exploring for intrusion-related gold systems. *The Gangue*, 87(1), 9.
- Himmerkus, F., Reischmann, T., and Kostopoulos, D. (2009). Serbo-Macedonian revisited: a Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece. *Tectonophysics*, 473(1), 20-35.
- Jolivet, L., Menant, A., Sternai, P., Rabillard, A., Arbaret, L., Augier, R., .. and Labrousse, L. (2015). The geological signature of a slab tear below the Aegean. *Tectonophysics*, 659, 166-182.
- Kanellopoulos, C., Voudouris, P., Moritz, R., 2014. Detachment-related Sb-As-Au-Ag-Te mineralization in Kallitiri area, northeastern Greece: Mineralogical and geochemical constraints. *Proceedings 20th CBGA Congress, Tirana, Albania, Buletini i Shkencave Gjeologjike Special Issue 1*, 162-165.
- Kesler, S. E., Simon, A. C., and Simon, A. F. (2015). *Mineral resources, economics and the environment*. Cambridge University Press.
- Kilias, A., Falalakis, G., Mountrakis, D., 1999. Cretaceous-Tertiary structures and kinematics of the Serbo-Macedonian metamorphic rocks and their relation to exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece). *Int. J. Earth Sci.* 88, 513–531.
- Kilias, A., Falalakis, G., Sfeikos, A., Papadimitriou, E., Vamvaka, A., and Gkarlaoui, C. (2013). The Thrace basin in the Rhodope province of NE Greece—A tertiary supradetachment basin and its geodynamic implications. *Tectonophysics*, 595, 90-105.
- Kydonakis, K., Gallagher, K., Brun, J. P., Jolivet, M., Gueydan, F., and Kostopoulos, D. (2014). Upper Cretaceous exhumation of the western Rhodope Metamorphic Province (Chalkidiki Peninsula, northern Greece). *Tectonics*, 33(6), 1113-1132.
- 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.

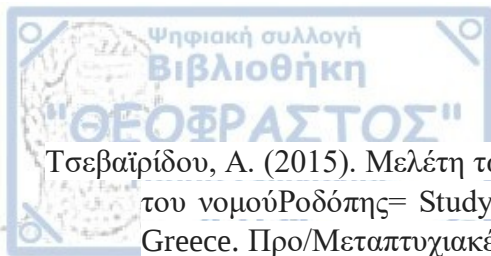
- Kyriakopoulos, K. (1987). A geochronological, geochemical and mineralogical study of some Tertiary plutonic rocks of the Rhodope massif and their isotopic characteristics. University of Athens.
- Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., .. and Tang, L. (2018). Antimony contamination, consequences and removal techniques: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 156, 125-134.
- Liati, A., Gebauer, D., and Fanning, C. M. (2004). The age of ophiolitic rocks of the Hellenides (Vourinos, Pindos, Crete): first U–Pb ion microprobe (SHRIMP) zircon ages. *Chemical Geology*, 207(3), 171-188.
- Løvik, A.N., Hagelüken, C. and Wäger, P., 2018. Improving supply security of critical metals: Current developments and research in the EU. *Sustainable Materials and Technologies*, 15, pp.9-18.
- Madu, B. E., Nesbitt, B. E., and Muehlenbachs, K. (1990). A mesothermal gold-stibnite-quartz vein occurrence in the Canadian Cordillera. *Economic Geology*, 85(6), 1260-1268.
- Marchev, P., Kaiser-Rohrmeier, M., Heinrich, C., Ovtcharova, M., von Quadt, A., and Raicheva, R. (2005). 2: Hydrothermal ore deposits related to post-orogenic extensional magmatism and core complex formation: The Rhodope Massif of Bulgaria and Greece. *Ore Geology Reviews*, 27(1), 53-89.
- McCallum, R., 2005. Occupational exposure to antimony compounds. *J. Environ. Monit.* 7, 1245–1250.
- Melfos, V., Vavelidis, M., Arikas, K., 2001. A new occurrence of argentopentlandite and gold from the Au–Ag-rich copper mineralisation in the Paliomylos area, Serbomacedonian Massif, Central Macedonia, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece* 34, 1065–1072.
- Melfos, V., and Voudouris, P. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews*, 89, 1030-1057.
- Michailidis, K., & Kassoli-Fournaraki, A. (1994). Tourmaline concentrations in migmatitic metasedimentary rocks of the Riziana and Kolchiko areas in Macedonia, Northern Greece. *European journal of mineralogy*, 557-570.
- Mouslopoulou, V., Saltogianni, V., Gianniou, M., and Stiros, S. (2014). Geodetic evidence for tectonic activity on the Strymon Fault System, northeast Greece. *Tectonophysics*, 633, 246-255.
- Neiva, A. M. R., András, P., and Ramos, J. M. F. (2008). Antimony quartz and antimony–gold quartz veins from northern Portugal. *Ore Geology Reviews*, 34(4), 533-546.
- Němec, M., and Zachariáš, J. (2017). The Krásná Hora, Milešov, and Příčovy Sb–Au ore deposits, Bohemian Massif: mineralogy, fluid inclusions, and stable isotope constraints on the deposit formation. *Mineralium Deposita*, 1-20.
- Obolensky, A. A., Gushchina, L. V., Borisenko, A. S., Borovikov, A. A., and Pavlova, G. G. (2007). Antimony in hydrothermal processes: solubility, conditions of transfer, and metal-bearing capacity of solutions. *Russian Geology and Geophysics*, 48(12), 992-1001.
- Panagos, A., Pe, G. G., and Varnavas, S. P. (1978). The volcanic rocks of Strymonikon –Metamorphosis, Central Macedonia, Greece. *Chem. Erde*, 37, 50-61.
- Papanikolaou, D. (2013). Tectonostratigraphic models of the Alpine terranes and



- subduction history of the Hellenides. *Tectonophysics*, 595, 1-24.
- Papanikolaou, D. J., and Royden, L. H. (2007). Disruption of the Hellenic arc: Late Miocene extensional detachment faults and steep Pliocene-Quaternary normal faults—Or what happened at Corinth?. *Tectonics*, 26(5).
- Pierart, A., Shahid, M., Sejalon-Delmas, N., Dumat, C., 2015. Antimony bioavailability: knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. *J. Hazard. Mater.* 289, 219–234.
- Royden, L. H., and Papanikolaou, D. J. (2011). Slab segmentation and late Cenozoic disruption of the Hellenic arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3).
- Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry copper systems. *Economic geology*, 105(1), 3-41.
- Sillitoe, R. H., and Hedenquist, J. W. (2003). Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits. *Special Publication-Society of Economic Geologists*, 10, 315-343.
- Stergiou, C. L. (2016). Mineralogical, geochemical and structural-control study of the hydrothermal alterations and the ore mineralization at Vathi porphyry Cu-Au+-U+-mO SYSTEM, N. Greece. Προ/Μεταπτυχιακές Διατριβές στη Βιβλιοθήκη Θεόφραστος του Τμήματος Γεωλογίας του ΑΠΘ.
- 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., Melfos, V., and Voudouris, P., 2018. A Review on the Critical and Rare Metals Distribution throughout the Vertiskos Unit, N. Greece.
- Thymiatis, G.E., 1995. Metallogenesis of Laodikino-Lipsidrio area, Kilkis/Macedonia, Northern Greece. Unpublished Doctoral dissertation, Thessaloniki, Greece, Aristotle University of Thessaloniki. 240 p (in Greek).
- Tranos, M. D. (2011). Strymon and Strymonikos Gulf basins (Northern Greece): Implications on their formation and evolution from faulting. *Journal of Geodynamics*, 51(4), 285-305.
- Urban, M., Thomas, R., Hurai, V., Konečný, P., and Chovan, M. (2006). Superdense CO₂ inclusions in Cretaceous quartz–stibnite veins hosted in low-grade Variscan basement of the Western Carpathians, Slovakia. *Mineralium Deposita*, 40(8), 867-873.
- Vavelidis, M., Kiliass, A., Melfos, V., Schmidt-Mumm, A., 1996. New investigations in the Au-Ag-bearing Cu mineralization and its structural control in the Koronouda area, central Macedonia, Northern Greece. In: Knezčević, V., Krstić, B., (Eds.), *Terranes of Serbia, Proceedings*, pp. 317–322.
- Vavelidis M., Melfos V., Kiliass A., 1999. The gold-bearing quartz veins in the metamorphic rocks at the Drakontio area, central Macedonia, northern Greece. In: Stanley, C.J. et al., *Mineral Deposits: Processes to Processing. Proceedings*, pp. 209–212.
- Voudouris, P., 2011. Conditions of formation of the Mavrokoryfi high-sulfidation



- epithermal Cu-Ag-Au-Te deposit (Petrota Graben, NE Greece). *Mineral. Petrol.* 101, 97–113.
- Voudouris P., Mavrogonatos C., Spry P.G., Baker T., Melfos V., Klemm 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., Melfos M. (2019). Porphyry and epithermal deposits in Greece: an overview, new discoveries, and mineralogical constraints on their genesis. *Ore Geology Reviews*, 107, 654–691.
- Voudouris, P., Spry, P. G., Mavrogonatos, C., and Sakellaris, G. A. (2010, April). Gold-bismuth-telluride-sulfide assemblages at the Stanos shear zone-related prospect, Chalkidiki, northern Greece. In 13th Quadrennial IAGOD symposium, Adelaide, South Australia (Vol. 6, No. 9, pp. 297-298).
- Voudouris P.C., Spry P.G., Mavrogonatos C., Sakellaris G-A., Bristol S.K., Melfos V., Fornadel A.P. (2013). Bismuthinite derivatives, lillianite homologues and bismuth sulfotellurides as indicators of gold mineralization in the Stanos shear-zone related deposit, Chalkidiki, Northern Greece. *Canadian Mineralogist*, 51, 119-142.
- Voudouris, P., Tarkian, M., Arikas, K., 2006. Mineralogy of telluride-bearing epithermal ores in Kassiteres-Sappes area, western Thrace, Greece. *Mineral. Petrol.* 87, 31–52.
- Williams-Jones, A. E., and Norman, C. (1997). Controls of mineral parageneses in the system Fe-Sb-SO. *Economic Geology*, 92(3), 308-324.
- Ye, L., Qiu, S., Li, X., Jiang, Y., and Jing, C. (2018). Antimony exposure and speciation in human biomarkers near an active mining area in Hunan, China. *Science of The Total Environment*, 640, 1-8.
- Zhai, W., Sun, X., Yi, J., Zhang, X., Mo, R., Zhou, F., .. and Zeng, Q. (2014). Geology, geochemistry, and genesis of orogenic gold–antimony mineralization in the Himalayan Orogen, South Tibet, China. *Ore Geology Reviews*, 58, 68-90.
- Zhong, J., Pirajno, F., and Chen, Y. J. (2017). Epithermal deposits in South China: Geology, geochemistry, geochronology and tectonic setting. *Gondwana Research*, 42, 193-219.
- Βασιλάτος, Χ., Μπάρλας, Κ., Σταματάκης, Μ. Γ., and Τσιβίλης, Σ. Γ. (2001). Βολφραμίτης-αντιμονίτης Ριζανών Λαχανά νομού Κιλκίς. Δυνατότητα χρήσης τους ως ευτηκτικών στην παρασκευή τσιμέντου = Wolframite-stibnite mineral assemblages from Rizana Lachanas, Macedonia, Greece and their possible use as flux agent in the manufacturing. *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, 34(2), 825-834.
- Δήμου, Ε., 2006. Τα μεταλλικά ορυκτά της Ελλάδος κάτω από το μικροσκόπιο.
- Μελιδώνης, Ν., 1972. Ο ΗΦΑΙΣΤΙΤΗΣ ΤΩΝ ΡΙΖΑΝΩΝ.
- Παρασκευόπουλος, Γ. (1958). Η ΓΕΝΕΣΙΣ ΤΩΝ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥΧΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥΧΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΛΑΧΑΝΑ ΕΝ ΤΗ ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ. *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, 9, 227-241.
- Πατσιούρη, ΑΧ., 2017. Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη μεταλλοφόρων εμφανίσεων στα μεταμορφωμένα πετρώματα της περιοχής Κολχικού Θεσσαλονίκης. Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.



Τσεβαϊρίδου, Α. (2015). Μελέτη των χαλαζιακών φλεβών αντιμονίτη στο Νέο Καλλυντίρι του νομού Ροδόπης= Study of the stibnite quartz veins in Neo Kallintiri, Rhodope, NE Greece. Προ/Μεταπτυχιακές Διατριβές στη Βιβλιοθήκη Θεόφραστος του Τμήματος Γεωλογίας του ΑΠΘ.

Τσιρίγκας, Σ. (2008). Κατανομή, ταξινόμηση και ψηφιακή χαρτογράφηση των κοιτασμάτων-ορυχείων στον ελληνικό χώρο (Doctoral dissertation).

Φανουράκη (2011). ΜΕΛΕΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΦΩΝ ΑΠΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΚΑΙ ΑΝΤΙΜΟΝΙΟ ΣΕ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ ΘΕΙΟΥΧΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΤΟΥ Β ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΧΙΟΥ. Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Eldorado Gold Corp., 2017. Assets; Resources and Reserves.

<http://www.eldoradogold.com>