



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ



ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΓΑΒΡΙΛΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΑΕΜ: 5581

ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΓΕΝΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΥΜΠΑΓΩΝ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΣΤΟΝ
ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Θεσσαλονίκη, 2023





ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΓΕΝΗ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΑΓΩΝ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ ΣΤΟΝ
ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ.

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας

Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Χρήστος Β. Εμμανουηλίδης, ΕΔΙΠ

© Γαβρίλης Ιωάννης, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.



© Γαβρίλης Ιωάννης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2023
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.
Ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουφλιδίων στον Ελλαδικό χώρο – *Διπλωματική Εργασία*

© Ioannis Gavrilis, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2023
All rights reserved.
Volcanogenic massive sulfide ore deposits in the Greek region – *Bachelor Thesis*

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Βασίλειο Μέλφο και τον Καθηγητή Χρήστο Β. Εμμανουηλίδη (ΕΔΙΠ), που μου ανέθεσαν αυτό το τόσο ενδιαφέρον θέμα, για την εκπόνηση της πτυχιακής εργασίας μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή Χρήστο Β. Εμμανουηλίδη (ΕΔΙΠ), που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής μου εργασίας, για την συνεχή βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε κατά την συγγραφή αυτής της εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου για τη στήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

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.



Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract	2
Πίνακας εικόνων	3
1. Ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων	4
1.1 Γενικά.....	4
1.2 Κοιτάσματα σουλφιδίων υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας.....	9
1.2.1 Κατηγορία Cu-Py.....	10
1.2.2 Κατηγορία Pb-Zn-Cu-Ag.....	14
1.2.3 Κατηγορία Zn-Cu	15
1.3 Δημιουργία των κοιτασμάτων υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας.....	16
1.4 Κοιτάσματα υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας στην Ελλάδα.....	18
2. Ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων σε διάφορες περιοχές του Ελλαδικού χώρου	20
2.1 Ερμιόνη.....	20
2.2. Μεταλλικό Κικλίας.....	23
2.3 Μολάοι.....	25
2.4 Σκρα-Πολύκαστρο.....	28
2.6 Όθρυς.....	35
2.7 Πίνδος.....	37
2.8 Βέρροια-Νάουσα.....	41
2.8.1 Φυτιά.....	41
2.8.2 Ροδοχώρι.....	42
2.8.3 Κτήμα Ξυλαπετσίδα.....	42
2.8.4 Ερμηνεία σχηματισμού των συμπαγών σουλφιδίων της περιοχής.....	44
3. Συμπεράσματα.....	46
Βιβλιογραφία	47



Η παρούσα πτυχιακή εργασία ερευνά τις αποθέσεις ηφαιστειογενών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων εντός του ελλαδικού χώρου. Αρχικά αναφέρονται διάφορες γενικές πληροφορίες για τα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων. Στην συνέχεια αναλύεται η μεταλλοφορία και η ορυκτολογική σύνθεση επτά διαφορετικών περιοχών στην Ελλάδα όσον αφορά τα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων. Τέλος η παρούσα εργασία καταλήγει στο συμπέρασμα ότι οι περιοχές της Πίνδου και της Όθρυς είναι πλούσιες σε ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων και είναι οικονομικά συμφέρουσα η αξιοποίησή τους, ενώ δεν ισχύει το ίδιο σε πρώτη φάση για την περιοχή των Μολάων.



Abstract

This thesis researches the volcanic solid sulfide deposits within the Greek area. First, various general information about volcanic solid sulfide deposits are reported. The mineralogy and mineralogical composition of seven different regions in Greece are then analyzed in terms of volcanic solid sulfide deposits. Finally, this thesis concludes that the areas of Pindos and Othrys are rich in volcanic deposits of solid sulphides and it is economically profitable to utilize them, the same is not true in the first phase for the area of Molae.

Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1. Γενικευμένη γεωλογική τομή ενός τυπικού Κυπριακού τύπου κοιτάσματος απεικονίζει την κατανομή ποικίλων κατηγοριών μεταλλευμάτων.....σελ.13

Εικόνα 2: Γεωλογικός χάρτης περιοχής Ερμιόνης.....σελ.22

Εικόνα 3: Γεωλογικός χάρτης της Σερβομακεδονικής μάζας.....σελ.24

Εικόνα 4: Σχηματική στήλη των τεκτονικών ενοτήτων στην περιοχή της Πελοποννήσου.....σελ.25

Εικόνα 5: Λιθοστρωματική στήλη περιοχής κοιτάσματος Μολάων.....σελ.26

Εικόνα 6: Σκαρίφημα που απεικονίζει διάφορες γεωτεκτονικές δομές στη ζώνη Αξιού, καθώς και λοιπά κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων.....σελ.30

Εικόνα 7: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Ξυλαγανής.....σελ.33

Εικόνα 8: Γεωλογικός χάρτης του οφειολιθικού όγκου της Όθρυς.....σελ.37

Εικόνα 9. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης του νότιου τμήματος του οφειόλιθου της Πίνδου, που δείχνει την περιοχή Περιβόλι (Τσουμές–Κόνδρο).....σελ.41

Εικόνα 10. Τριγωνικό διάγραμμα Cu-Zn-Pb προβολής χημικών αναλύσεων των κοιτασμάτων της περιοχής.....σελ.44

1. Ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων

1.1 Γενικά

Τα ηφαιστειογενή κοιτάσματα σουλφιδίων που συνδέονται με την ηφαιστειότητα, αποτελούν μια βασική κατηγορία της γενικής ομάδας που είναι τα κοιτάσματα «συμπαγών σουλφιδίων» VMS (Volcanogenic Massive Sulfide ore deposits). Αυτά τα κοιτάσματα ήταν άγνωστα πριν από μερικά χρόνια ως γενετικός τύπος. Ωστόσο, στα τέλη της δεκαετίας του '50 αναγνωρίστηκαν ως μια εντελώς διαφορετική ομάδα αποθέσεων. (Knight 1957, Oftedahl, 1958) και μέχρι το 1960 τα γενικά χαρακτηριστικά αυτής της ομάδας κοιτασμάτων είχαν γίνει σαφώς κατανοητά (Stanton, 1960; Gilmour, 1965; Coau, 1980).

Τα VMS είναι συγκεντρώσεις μεταλλικών ορυκτών σε στρώματα ή φακοειδή σχήματα, η σύνθεση των οποίων συνήθως αποτελείται από αρκετά μεγάλη ποσότητα, τουλάχιστον 40% θειούχα ορυκτά στα στρώματά τους (Sangster et al., 1976). Στερεά αποθέματα των θειούχων ορυκτών μπορούν να εμφανιστούν σχεδόν σε όλους τους τύπους των πετρωμάτων, ωστόσο τα ηφαιστειακά και αργιλώδη-ημιαργιλώδη αποτελούν την επικρατούσα κατηγορία πετρωμάτων-ξενιστών. Το κύριο ορυκτό των κοιτασμάτων αυτών, σχεδόν πάντα είναι ο θειούχος σίδηρος, ως βασικό ορυκτό του θείου, με κύρια οικονομικά ορυκτά τον γαληνίτη, τον χαλκοπυρίτη και τον σφαλερίτη.

Αυτά τα κοιτάσματα σουλφιδίων, που σχετίζονται με την ηφαιστειότητα, περιλαμβάνουν τόσο τα κοιτάσματα που υπάρχουν εξολοκλήρου σε ηφαιστειακά στρώματα, αλλά και που απαντώνται εντός ιζηματογενών σχηματισμών, ο σχηματισμός των οποίων έγινε σε περιβάλλοντα που είχαν σχέση με υποθαλάσσια ηφαιστειότητα. Χαρακτηρίζονται ως ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων αλλά και ηφαιστειο-ιζηματογενή μιας και σχετίζονται με τις διαδικασίες εναπόθεσης της ορυκτής σύστασης στον πυθμένα της θάλασσας (Large 1992, Galley et al., 2007). Αυτές οι αποθέσεις σχηματίζονται πάνω ή κοντά στον

πυθμένα της θάλασσας (μέσα στα υποκείμενα ηφαιστειακά πετρώματα) εξαιτίας της έκχυσης θερμών μεταλλοφόρων υδροθερμικών ρευστών. Μια υποκείμενη πηγή θερμότητας είναι απαραίτητη για να μπορέσουν να μετακινηθούν τα υγρά αυτά. Ως εκ τούτου, γίνεται η ταξινόμησή τους στα κοιτάσματα υποθαλάσσιων αναθυμιάσεων (exhalative) (Eckstrand et al., 1996).

Δομικά, αποτελούνται από δύο μέρη: α) μαζώδη και συμπαγή μεταλλοφορία σουλφιδίων υπό την μορφή φακών, σωρών ή πλακών και β) δικτυωτές φλέβες και διάχυτη μεταλλοφορία των σουλφιδίων με χαλαζία εντός των υποκείμενων ηφαιστειακών πετρωμάτων, στα οποία παρουσιάζονται φαινόμενα από εξαλλοιώσεις και φαινόμενα αλλαγών στην ορυκτολογική σύστασή τους (Hannington et al., 2005; Galley et al., 2007; Adamides 2010; Dergachev et al., 2010).

Τα κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων χωρίζονται σε ομάδες μέσω διαφορετικών τρόπων. Οι Sangster et al. (1976) εισηγήθηκαν να διαχωριστούν τα κοιτάσματα αυτά σε τρεις τύπους, αναλόγως του πετρολογικού τους περιβάλλοντος σε:

1. Κοιτάσματα ηφαιστειακών πετρωμάτων
2. Κοιτάσματα ιζηματογενών πετρωμάτων
3. Κοιτάσματα ηφαιστειακών και ιζηματογενών πετρωμάτων.

Ο Hutchinson (1973) εισηγήθηκε να διαχωριστούν σε τρεις τύπους σύμφωνα με πολλά διαφορετικά κριτήρια, όπως ηλικία, είδος ευγενών και βασικών μετάλλων, γειτονικά ιζήματα, γεωτεκτονικό περιβάλλον και είδος ηφαιστειότητας. Το κύριο ορυκτό μεταξύ αυτών είναι ο σιδηροπυρίτης (Py). Οι τρεις κατηγορίες κοιτασμάτων που πρότεινε είναι:

1) Zn-Cu, όπου σχηματίστηκαν πρωτίστως κατά την Αρχαϊκή περίοδο και υπάρχουν μέσα σε ηφαιστειακά πετρώματα, η διαφοροποίηση των οποίων είναι τεράστια, από όξινα έως βασικά.

2) Pb-Zn-Cu-Ag, η ύπαρξη των οποίων αναφέρεται τόσο εντός των ηφαιστειακών πετρωμάτων όσο και εντός των ηφαιστειακών ιζηματογενών στρωμάτων και χρονολογούνται από Πρωτεροζωϊκά-Φανεροζωϊκά.

3) Cu-Py, (γνωστά και ως κοιτάσματα τύπου Κύπρου) η σύνδεση των οποίων γίνεται κυρίως με πετρώματα βασικής ή υπερβασικής σύστασης, και η ηλικία τους είναι Φανεροζωϊκή κατά κύριο λόγο.

Ο Hutchinson (1973) δημιούργησε αυτό το σύστημα που δεν βασίζεται αποκλειστικά στη σύσταση των ορυκτών, καθώς κάνει χρήση επίσης του τεκτονικού σκηνικού για να τα διαχωρίσει.

Ο Sawkins (1976) πρότεινε τέσσερις τύπους ταξινομήσεων που βασίστηκαν στα χαρακτηριστικά που έχουν τα κοιτάσματα, συμπεριλαμβανομένης της σύστασης και της τεκτονικής θέσης (τύπος Sullivan, τύπος Besshi, τύπος Cyprus και τύπος Kuroko). Οι Solomon & Wolf (1976) έκαναν χρήση της σύστασης ως μέθοδο διαχωρισμού και ταξινόμησαν τα κοιτάσματα εντός ηφαιστειακών πετρωμάτων σε τρεις κατηγορίες: Cu, Zn-Cu και Zn-Pb-Cu, υπό την προϋπόθεση πως δεν υπολογίζεται το γεωτεκτονικό περιβάλλον. Ο Coau (1980) ταξινόμησε τα κοιτάσματα σε τρεις ομάδες βασισμένες στη σύσταση: α) ηφαιστειογενή βασικής σύστασης, β) ηφαιστειογενή όξινης σύστασης και γ) ιζηματογενή κοιτάσματα. Άλλες προσπάθειες για να διαχωριστούν έγιναν από τους Divi et al. (1979) και Lambert & Sato (1974).

Συνήθως, γίνεται χρήση δύο προσεγγίσεων για να διαχωριστούν τα κοιτάσματα. Οι δύο προσεγγίσεις είναι: α) πετρογραφική μητρικού πετρώματος (Sangster et al. 1976, Sawkins. 1976) και β) η προσέγγιση που βασίζεται στη χημική σύσταση ορυκτών (Hutchinson 1973, Solomon & Wolf, 1976). Οι Barrie et al. (1999) τα ταξινόμησαν σε 5 τύπους σύμφωνα με τη γενική λιθολογία για τα πετρώματα ξενιστές, αλλά η προέλευσή τους

σχετίζεται επίσης με το γεοτεκτονικό περιβάλλον της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Αυτές οι ομάδες κοιτασμάτων είναι:

- α) επικράτησης των μαφικών πετρωμάτων (mafic associated- dominated)
- β) επικράτησης των μαφικών πετρωμάτων αλλά αυτών που φιλοξενούνται μέσα σε λευκοκρατικά (bimodal mafic)
- γ) επικράτησης των λευκοκρατικών από τα μαφικά, με περιεκτικότητα της τάξεως του 75% σε λευκοκρατικά (bimodal felsic-mafic)
- δ) επικράτησης πυριτιοκλαστικών και μαφικών, όπου οι αναλογίες τους είναι περίπου ίσες (mafic-siliciclastic)
- ε) επικράτησης λευκοκρατικών και πυριτιοκλαστικών (felsic-siliciclastic)

Τα συμπαγή κοιτάσματα σουλφιδίων συνδέονται επίσης ιδιαίτερα με τη σειρά από τους οφιολίθους. Έτσι, στο Σεμαίλ του Ομάν, γίνεται σύνδεση των κοιτασμάτων με τμήμα της ζώνης οφιολιθίων της Τηθύος, η οποία αποτελείται από μια πλήρη σειρά από πλουτωνίτες και ηφαιστειακά πετρώματα, που είναι τυπικά σε μια σειρά οφιολιθίων. Ο Coleman (1977) αναφέρει την ύπαρξη περίπου 150 κοιτασμάτων με σουλφίδια με χαλκούχα συμπαγή μεταλλοφορία, όπου οι πιο μεγάλες τοποθετούνται πάνω από τις ανώτερες στοιβάδες των pillow lavas.

Οι Zuffardi (1977) και οι Ferrario & Carutti (1980) ανέφεραν ότι υπάρχουν 34 κοιτάσματα από συμπαγή σουλφίδια τα οποία έχουν σύνδεση με τους Ιταλικούς οφειόλιθους, Μεσοζωικής ηλικίας, ενώ οι μαξιλαροειδείς λάβες που βρέθηκαν στην περιοχή που περιγράφηκαν τα κοιτάσματα από τους Spooner & Fyfe (1973) και Spooner et al. (1977) εξαλλοιώνονται.

Σύμφωνα με τον Bamba (1976), στην Τουρκική σειρά οφιολίθων, το κοιτάσμα βρίσκεται στην περιοχή της Εργάνης. Στη Ρωσία και το Ιράν, οι περιοχές Serano-Akeran και Zagros αντίστοιχα, έχουν και αυτές υψηλή περιεκτικότητα συμπαγών σουλφιδίων (Jankovic, 1980), όπως και ο κόλπος Notre-Dame στην Νέα Γη του Καναδά (Bachinski, 1977) και η περιοχή

Lokken στην Νορβηγική Καληδονία. (Vokes & Gale, 1976; Stephens et al., 1979; Vokes, 1980).

Ωστόσο, τα κοιτάσματα από συμπαγή σουλφίδια που είναι γνωστότερα και πιο μελετημένα (κυρίως μαφικά ηφαιστειακά κοιτάσματα σουλφιδίων) είναι αυτά που σχετίζονται με τους οφειόλιθους και είναι από την Κύπρο (Barrie & Hannington, 1999, Adamides, 2010).

Με βάση τους Gass & Smewing (1973), Gass (1980), ο κύριος όγκος των οφειόλιθων βρίσκεται στο Τρόοδος και θεωρείται μέρος από μία μεσοωκεάνια ράχη, αν και ο Miyashiro (1973) το θεωρεί προϊόν από νησιωτικό τόξο. Η πιο πρόσφατη άποψη είναι ότι ο οφειόλιθος του Τροόδους σχηματίστηκε σε μεσοωκεάνιες ράχες και τεκτονικές θέσεις του μετώπου πάνω από τη ζώνη καταβύθισης (SSZ) (Robinson et al., 1993; Robinson et al., 1996; Galley & Koski, 1999).

Αυτός ο όγκος των οφειόλιθων είναι ένα ελλειψοειδές από βασικά και υπερβασικά πετρώματα, ο σχηματισμός των οποίων έλαβε χώρα κατά την περίοδο του Κρητιδικού, πριν από 91 εκατομμύρια χρόνια (Mukasa & Ludden, 1987). Τεκτονισμένος χαρτσβουργίτης καταλαμβάνει τον πυρήνα του ελλειψοειδούς αυτού, που συνοδεύεται από περιδοτίτη και γάββρο και καλύπτεται από μια έντονα διαφοροποιημένη τοναλιτική-γαββρική ζώνη. Επάνω είναι το σύστημα από τις πολλαπλές φλέβες, το οποίο με τη σειρά του καλύπτεται από μαξιλαροειδείς λάβες (Bear, 1960; Bear, 1963; Hutchinson, 1965; Hutchinson & Searle, 1971; Constantinou & Covett, 1972; Johnson, 1972; Constantinou, 1977; Adamides, 1980; Gass, 1980; Robertson & Woodcock, 1980; Adamides, 1984; Adamides, 2010).

Τα διαφορετικά στρώματα από τις μαξιλαροειδείς λάβες περιέχουν τα κοιτάσματα από τα συμπαγή σουλφίδια. Σύμφωνα με τον Constantinou (1977), αποτελούνται από τρία μέρη και καλύπτονται από ιζηματογενή σιδηρομαγγανιούχα πετρώματα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο (Constantinou & Covett, 1973; Adamides, 1980). Οι Spooner & Bray (1977) και Chapman & Spooner (1979) μελέτησαν την εξαλλοίωση στα πετρώματα.

Τα κοιτάσματα αυτά είναι πλούσια σε χαλκό και λιγότερο σε ψευδάργυρο και κατανέμονται κυρίως στα εξωτερικά τους μέρη (Barrie & Hannington, 1999; Galley & Koski, 1999; Adamides, 198; Adamides, 2010). Όσον αφορά την σύνθεση και τη προέλευσή τους σχετίζονται με διαδικασίες που πραγματοποιούνται αυτή τη στιγμή στα κέντρα εκτεταμένης ωκεάνιας δραστηριότητας (μεσοωκεάνιες ράχες), όπως το "East Pacific Rise" και το "Mid-Atlantic Ridge" (Oudin & Konstantinou, 1984; Adamides, 1987; Hannington et al., 1998). Σε τέτοια περιβάλλοντα, η λειτουργία υποθαλάσσιων συστημάτων καπνοδόχων ("black smokers") μπορεί να οδηγήσει σε δημιουργία σουλφιδίων (Spiess et al., 1980; Galley et al., 2007; Tivey, 2007).

Το πιο εντυπωσιακό γεγονός σχετικά με την ιδιότητα των μεταλλικών στοιχείων σε στερεά αποθέματα σουλφιδίων είναι η κατανομή του μολύβδου. Σύμφωνα με τους Franklin et al. (1980), ο Pb συνδέεται τις περισσότερες φορές με πετρώματα όξινης σύστασης. Αντίθετα δεν υπάρχει καμία σύνδεση του με αλκαλικά πετρώματα ή οφιόλιθους που φιλοξενούν κοιτάσματα Cu±Zn-Py.

1.2 Κοιτάσματα σουλφιδίων υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας.

Με βάση τις μελέτες που έκανε ο Hutchinson (1973), τα κοιτάσματα σουλφιδίων που έχουν σύνδεση με την υποθαλάσσια ηφαιστειότητα μπορεί να χαρακτηριστούν ως σώματα σε σχήμα φακού από συμπαγή Py, που είναι παράλληλα με τη στρώση από το πέτρωμα, και καλύπτει πετρώματα πυριτίου και σιδήρου τα οποία τοποθετούνται πάνω από εξαλλοιωμένες λάβες. Αυτές οι λάβες είναι εμπλουτισμένες σε σουλφίδια. Τα κοιτάσματα των σουλφιδίων περιέχουν άργυρο, χρυσό, γαληνίτη, σφαλερίτη, χαλκοπυρίτη, χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη. Αναφέρεται επίσης ο βορνίτης, τενναντίτης, τετραεδρίτης και μαγνητίτης, ενώ παρατηρείται ότι υπάρχουν και σύνδρομα ορυκτά με τα πιο βασικά να είναι οι ανκερίτης, δολομίτης, ασβεστίτης και κατά κύριο λόγο ο χαλαζίας (Anderson, 1969). Μπορεί επίσης να υπάρχει άφθονος τοπικός

χλωρίτης και σερικίτης, και σε μικρότερες ποσότητες οι ανυδρίτης και βαρύτης.

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, τα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων βασικών μετάλλων, παρόλο που εμφανίζουν ομοιότητες, διαφοροποιούνται επίσης σύμφωνα με τον Hutchinson (1973). Οι διαφορές τους μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες κοιτασμάτων:

α) Cu-Py,

β) Pb-Zn-Cu-Ag

γ) Zn-Cu

1.2.1 Κατηγορία Cu-Py

Είναι γνωστά και ως τύπου Κύπρου. Τα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων σε συμπλέγματα από οφειολίθους έχουν σύνδεση με ηφαιστειακά πετρώματα βασαλτικού τύπου. Σχηματίζονται κάτω από συνθήκες εφελκυσμού στις ωκεάνιες λεκάνες εξαιτίας του ανοίγματος και της επέκτασης του πυθμένα. Χαρακτηρίζονται από την παρουσία μεταλλευμάτων Cu πλούσιων σε νικέλιο, κοβάλτιο, μαγγάνιο και αρσενικό (Dergachev et al., 2010).

Σε σύγκριση με άλλους τύπους κοιτασμάτων, αυτά τα κοιτάσματα δεν περιέχουν σχεδόν καθόλου μόλυβδο, ενώ περιέχουν λίγο ψευδάργυρο και σημαντικά υψηλότερα επίπεδα χρυσού από το ασήμι. Τα πυριγενή πετρώματα που τα συνοδεύουν έχουν βασική έως υπερβασική σύσταση και αποτελούν μέρος της οφιολιθικής ακολουθίας. Πυκνοί φακοί σιδηροπυρίτη-χαλκοπυρίτη έχουν βρεθεί σε pillow lavas βασαλτικής σύστασης η οποία, σύμφωνα με τον Bear (1960), πρόκειται για εκχύσεις στον πυθμένα της θάλασσας σε σχετικά ήρεμα βαθιά νερά.

Παρόμοιες συνθήκες υπάρχουν σήμερα και στα συστήματα μεσωκεάνιων ραχών, σύμφωνα με το Chase (1969). Με βάση τους Gass (1968) και Smitheringale (1972), αυτή η λάβα σχημάτισε τον σημερινό ωκεάνιο θολοίτη. Υπάρχει απουσία των ηφαιστειακών πετρωμάτων όξινης σύστασης, αλλά όταν υπάρχουν, είναι σε ελάχιστες περιπτώσεις, και τα ενδιάμεσα σε αυτά ιζηματογενή πετρώματα που καλύπτουν πολύ μικρό όγκο, έχουν σύσταση από ραδιολαρίτες και σχηματισμούς από σίδηρο και μαγγάνιο (Wilson & Ingham, 1959; Bear, 1960).

Σύμφωνα με τους Carlisle 1963;, Bailey et al., 1967; Smitheringale, 1972, όσον αφορά τα κλαστικά ή τα πυροκλαστικά υλικά καλύπτουν και αυτά μηδαμινές εκτάσεις. Επιπλέον, η τεκτονική που αφορά την απόθεση είναι διαφορετική συγκριτικά με τις άλλες κατηγορίες, και σύμφωνα με τον Gass (1970), οι οφιόλιθοι είναι συνήθως λιγότερο παχείς, υποδηλώνοντας ότι ο φλοιός έχει υποστεί λέπτυνση ή και διάρρηξη.

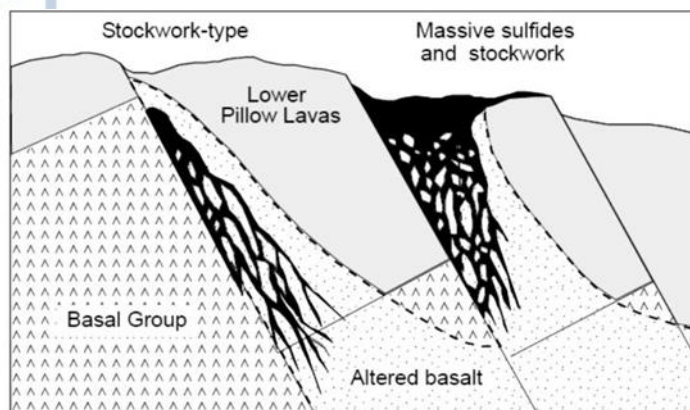
Αυτός ο τύπος κοιτασμάτων ανήκει στο Φανεροζωικό, και έχει σχετικά αρχαία παλαιοζωικά οφιολιθικά συμπλέγματα, όπως στη Νέα Γη του Καναδά και την Κύπρο που η ηλικία του είναι Μεσοζωική (Hutchinson, 1973). Ιζήματα αυτής της κατηγορίας σε πετρώματα ηλικίας Τριτογενούς απαντώνται στην περιοχή Ergani Maden της Τουρκίας (Griffits et al., 1972). Επιπλέον, εμπλουτισμένα σε ορυκτά κοιτάσματα κολλοειδούς μορφής που βρίσκονται πάνω από θερμές πηγές στον πυθμένα της Ερυθράς Θάλασσας μπορούν να καταταχθούν ως κοιτάσματα σύγχρονης προέλευσης (Degens & Ross, 1969). Όπως προαναφέρθηκε, το κοιτάσμα σιδηροπυρίτη-χαλκού στην Κύπρο είναι ένα από τα πιο βασικά αυτής της κατηγορίας. Βρίσκεται στην κορυφή της οροσειράς του Τροόδους και σχετίζεται με τη pillow lava βασαλτικής σύστασης με ηλικία που υπολογίζεται στο Κάτω Κρητιδικό. Με βάση τον Constantinou (1972), αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση θειούχων κοιτασμάτων που σχηματίζονται εντός μεσωκεάνιων ραχών. Το συμπαγές σώμα μεταλλεύματος επικαλύπτεται με βασική λάβα που δεν φέρει μέταλλευμα και η όχρα βρίσκεται ανάμεσα στο σώμα του μεταλλεύματος και τη λάβα του άνω μαξιλαριού. Επιπλέον οι Constantinou & Govett (1973) και Constantinou (1980), αναφέρουν πως η όχρα είναι ένα κοιτάσμα υψηλής περιεκτικότητας σε σίδηρο, ενώ έχει έλλειψη από μαγγάνιο που περιέχει ένα



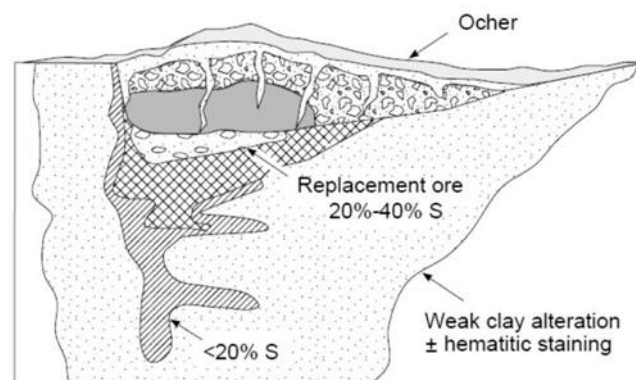
στρώμα από σουλφίδια. Σύμφωνα με τους Constantinou & Govett (1973), η ορυκτολογία περιλαμβάνει ίασπι, χαλαζία, μακκινάβιτη, ιδαΐτη, διγενίτη, βορνίτη, χαλκοσίνη, κοβελλίνη, μαγνητοπυρίτη, μαρκασίτη, σφαλερίτη, , χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη.

Κάτω από τη μεταλλοφορία βρίσκεται ένα δίκτυο φλεβικών πλεγμάτων. Το άνω τμήμα της έχει λατυποποιημένες λάβες. Pillow lavas υπάρχουν στο κατώτερο τμήμα της. Με βάση τον Constantinou (1980), η φλεβική ζώνη αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, λιγότερο από χαλκοπυρίτη ενώ περιέχει σε μικρότερες ποσότητες και σφαλερίτη ως μορφή από εγκλείσματα εντός του σιδηροπυρίτη. Αυτές οι μεταλλοφορίες από τα συμπαγή σουλφίδια τύπου Κύπρου έχουν μελετηθεί λεπτομερώς, τόσο από γεωλογική πλευρά, όσο και από την ορυκτολογία και τη γεωχημεία τους. Τα στοιχεία από αυτές τις μελέτες υποδηλώνουν μια στενή συγγένεια μεταξύ του σώματος του μεταλλεύματος και του υποκείμενου όγκου. Αυτό πιστεύεται πως χαρακτηρίζει ένα κανάλι τροφοδοσίας υλικού για την υπερκείμενη ζώνη μεταλλεύματος (Εικόνα 1).

A



B



Zone A (>40% S)



Sandy ore

Conglomeratic ore
Pyrite breccia

Compact ore
Massive pyrite

Zone B (20-40% S)



Silica-sulfide ores
Pyrite-silica breccia

Zone C (<20% S)



Quartz-pyrite
stockwork



Chlorite-pyrite
stockwork

Εικόνα 1. Γενικευμένη γεωλογική τομή ενός τυπικού Κυπριακού τύπου κοιτάσματος που απεικονίζει την κατανομή ποικίλων κατηγοριών μεταλλευμάτων. Α. Φλεβικά συστήματα και πυκνά μεταλλεύματα της Κύπρου που δείχνουν τεκτονική διεργασία και ανύψωση του υδροθερμικού διαλύματος. Β. Σκαρίφημα κατανομής των κατηγοριών των μετάλλων στα VMS κοιτάσματα της Κύπρου και την κατανομή των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων (Hannington et al., 1998).

Βάση αυτών, τα ορυκτά της μεταλλοφορίας έχουν αυξηθεί και στη ζώνη stockwork, ένδειξη που μαρτυράει πως έχουν δημιουργηθεί σε βαθύτερα σημεία. Οι θειούχες πυριτικές ζώνες που υπάρχουν σε ορισμένα μεταλλευτικά σώματα μεταξύ των συμπαγών μεταλλευμάτων και της

δικτυωτής ζώνης σχηματίζονται από πλούσια πυριτικά διαλύματα, στα θερμότερα τμήματα του συστήματος, εξαιτίας γεωθερμικών διεργασιών.

1.2.2 Κατηγορία Pb-Zn-Cu-Ag

Αυτό το είδος κοιτάσματος είναι πλούσιο σε μόλυβδο και ψευδάργυρο, με μικρές ποσότητες χαλκού και μεγάλες ποσότητες αργύρου. Τα ηφαιστειακά πετρώματα αυτής της κατηγορίας των κοιτασμάτων έχουν περισσότερο όξινη σύσταση από τα πετρώματα των ξενιστών των κοιτασμάτων ψευδαργύρου-χαλκού. Σύμφωνα με τον MacAllister (1960), είναι σπάνια η ύπαρξη βασαλτών και στην περιοχή των κοιτασμάτων κυριαρχούν ενδιάμεσες και όξινες λάβες ασβεστοαλκαλικού τύπου (Swanson & Brown, 1962; Tatsumi et al., 1970; Strong, 1972).

Χαρακτηριστικές περιπτώσεις από κοιτάσματα αυτής της κατηγορίας είναι στη λεκάνη Sudbury, στον Καναδά, στην περιοχή East Shasta, στην Καλιφόρνια (μεσοζωική ηλικία) και στην Sunspot στην Ιαπωνία (Τριτογενή σε ηλικία).

Το κοιτάσμα του Kuroko στην Ιαπωνία θεωρείται το πιο αντιπροσωπευτικό αυτού του είδους απόθεσης. Τέτοιου είδους κοιτάσματα χαρακτηρίζονται από πυκνές και μαζώδεις στρωματογραφικές πολυμεταλλικές θειούχες και θεικές αποθέσεις και σχετίζονται γενετικά με τα όξινα υποθαλάσσια ηφαιστεια του Μειοκαίνου. (Matsukuma & Horikoshi, 1970). Όσον αφορά τη γεωλογία τους, ανήκουν σε μια σειρά ηφαιστειακών και ιζηματογενών πετρωμάτων, που σχηματίζονται από εκρήξεις στον πυθμένα της θάλασσας. Αυτή η ακολουθία είναι γνωστή ως 'Green Tuff Region'. Το όνομα αυτό δόθηκε, μιας και τα πετρώματα αυτά έχουν ιδιαίτερο και έντονο πράσινο χρώμα, λόγω της διαγένεσης και των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων. Στα πλούσια σε χρυσό και άργυρο κοιτάσματα τύπου Kuroko, παρατηρήθηκε μια σαφής κατακόρυφη στρωματογραφική αλληλουχία μεταλλεύματος. Βάση των Tatsumi, 1970; Ishihara, 1974; Shimazaki, 1974; Lambert & Sato 1974, τα κοιτάσματα χωρίζονται σε έξι ζώνες με βάση τη σύνθεση των ορυκτών τους: 1) γύψου, 2) βαρύτη, 3) σιδηροπυριτική, 4)



Kuroko (μαύρο μετάλλευμα), 5) Oko (κίτρινο μετάλλευμα), 6) Keiko (πυριτικό μετάλλευμα).

1.2.3 Κατηγορία Zn-Cu

Αυτός ο τύπος κοιτασμάτων είναι πλούσιος σε ψευδάργυρο ή /και χαλκό. Μπορεί να περιέχει ακόμα λίγο μόλυβδο και σχεδόν πάντα περιέχει χρυσό και άργυρο. Εκτός από τον χαλκοπυρίτη και τον σφαλερίτη, περιλαμβάνει σιδηροπυρίτη, μαγνητοπυρίτη και μαγνητίτη.

Σύμφωνα με το Large (1977), σε αυτά τα κοιτάσματα παρατηρήθηκαν τρεις ζώνες από μετάλλευμα. Η ζώνη 1 βρίσκεται στο κάτω μέρος του μεταλλεύματος και αποτελείται από μαγνητίτη, μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Το κύριο μέρος έχει σφαλερίτη και χαλκοπυρίτη, και η κορυφή έχει σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη.

Με βάση τους Wilson et al., 1965; Baragar, 1968; Baragar & Goodwin, 1969; Goodwin & Ridler, 1970, τα ηφαιστειακά πετρώματα με αποθέσεις αυτής της κατηγορίας, προέρχονται από μάγμα, το οποίο χημικά κυμαίνεται από ρυόλιθο έως βασάλτη και είναι ασβεσταλκαλικού, θολεϊτικού ή ενδιάμεσου χαρακτήρα.

Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του τύπου είναι τα ιζήματα του Shield στον Καναδά και χρονολογούνται στην Αρχαϊκή περίοδο, Hutchinson (1973),.

1.3 Δημιουργία των κοιτασμάτων υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας

Ο σχηματισμός και οι καταστάσεις δημιουργίας κοιτασμάτων τα οποία προέρχονται από υποθαλάσσια ηφαιστειότητα έχουν προσελκύσει την προσοχή πολλών συγγραφέων όπως οι Oftedahl, 1958; Kinkel, 1966; White, 1968; Anderson, 1969; Franklin et al., 1981. Έχει πλέον γίνει κοινώς δεκτό με βάση τους Ohmoto & Rye, 1974; Large, 1977; Franklin et al., 1981; Huston et al., 2010; Piercey, 2011, πως το ζεστό νερό που κυκλοφορεί είναι καθοριστικής σημασίας στη δημιουργία αυτών των κοιτασμάτων. Με αυτό το τρόπο λοιπόν, το θαλασσινό νερό, και σε μικρότερο βαθμό το νερό του μάγματος και της ατμόσφαιρας αντίστοιχα, δημιουργούν ένα σύστημα που ρέει βαθιά μέσα στον ηφαιστειακό βράχο μέσω ρηγμάτων και ρήξεων. Αυτός ο κύκλος έχει σαν συνέπεια τη μείωση της οξειδωτικής κατάστασης του H_2O , την άνοδο της θερμοκρασίας και τη δημιουργία θερμού διαλύματος. Κάτω από την επιρροή αυτών των ρευστών, χλωριούχα μέταλλα όπως Cu, Fe, Pb, Zn, Au, Ag ξεπλένονται από το ηφαιστειακό πέτρωμα. Αυτά τα διαλύματα που περιέχουν μέταλλο στη συνέχεια ανεβαίνουν στο ανώτερο στρώμα και, υπό τις σωστές διεργασίες φυσικής και χημείας, απελευθερώνουν τα μέταλλα, υπό μορφή σουλφιδίων. Η ισχύς που χρειάζεται για να συμβεί η όλη διεργασία πιθανότατα προέρχεται από: 1) παραγωγή θερμότητας στη διάρρηξη του ωκεάνιου φλοιού ή 2) μαγματικά σωματίδια που ανεβαίνουν στην επιφάνεια της θάλασσας.

Μια άλλη απορία για τους ερευνητές είναι η μορφή με την οποία τα μεταλλικά στοιχεία μεταφέρονται στο υδροθερμικό διάλυμα. Με βάση τους ερευνητές Barnes & Czamanske (1967), Franklin et al. (1981), δεν γίνεται μεταφορά των μεταλλικών στοιχείων σαν κατιόντα μετάλλων, αλλά ως σύμπλοκα στην πραγματικότητα, στο πεδίο των αναμενόμενων φυσικοχημικών συνθηκών, τα πιο κοινά σύμπλοκα των περισσότερων μετάλλων είναι με Cl^{-1} ή με HS^{-1} .

Η απόθεση των ηφαιστειακών κοιτασμάτων στερεών σουλφιδίων συμβαίνει σε υποθαλάσσια περιβάλλοντα. (Anderson, 1969). Ως βασικοί δείκτες αυτού του περιβάλλοντος θεωρούνται τα τοφικά πετρώματα με διαβαθμισμένη στρώση, τα στρώματα πυριτικών σιδηρούχων σχηματισμών και οι βασικές μαξιλαροειδείς λάβες.

Καθώς το διάλυμα ανεβαίνει στον πυθμένα της θάλασσας, υπάρχει ελάττωση της θερμοκρασίας και αλλαγή των φυσικοχημικών συνθηκών, οδηγώντας στην δημιουργία των σουλφιδίων. Βάσει του Large (1977), η ανάμειξη των υδροθερμικών διαλυμάτων με το θαλασσινό νερό είναι υπεύθυνη για τις όλες διεργασίες που συμβαίνουν, ακολουθούμενη από την αντίδραση του διαλύματος με τα ηφαιστειακά πετρώματα. Επομένως, η ανάμειξη του υδροθερμικού διαλύματος με θαλασσινό νερό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία και να αυξάνεται το pH, το fO_2 και το ΣS (όπου ΣS=η περιεκτικότητα του διαλύματος σε S). Μέσω των προαναφερθέντων μεταβολών ελέγχονται οι αποθέσεις ορυκτών σιδήρου, δηλαδή του αιματίτη, μαγνητίτη, μαγνητοπυρίτη και σιδηροπυρίτη. Οι αποθέσεις των γαληνίτη, σφαλερίτη και χαλκοπυρίτη εξαρτώνται από την άνοδο της τιμής του pH και την ελάττωση της τιμής της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία σχηματισμού των σουλφιδίων έχει επίσης κινήσει τη περιέργεια διαφόρων ερευνητών. Από τους Sakai & Matsubaya (1971), υπολογίστηκε πως για τις αποθέσεις Kuroko, και με βάση τα ισότοπα οξυγόνου στον βαρύτη, αποτέθηκαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 200°-250°C. Επιπλέον, οι Ohmoto & Rye (1974) μέτρησαν το $\delta^{34}S$ σε διάφορα ζεύγη χαλκοπυρίτη-σιδηροπυρίτη, για την ίδια απόθεση, και κατέγραψαν θερμοκρασίες από 250° έως 300°C στο κάτω στρώμα και 250°C στο ανώτερο στρώμα. Οι μελέτες των Lambert & Sato (1974) σχετικά με τα ρευστά εγκλείσματα στην ορυκτολογία του σιδηροπυρίτη και του σφαλερίτη δίνουν παρόμοιο εύρος θερμοκρασιών, δηλαδή 200° έως 250°C. Οι Solomon & Walshe (1979), θεώρησαν πως ο χαλκοπυρίτης μπορεί να σχηματιστεί σε θερμοκρασίες έως και 300°C. Αντίθετα ενώ ο γαληνίτης και ο σφαλερίτης απαιτούν ελαφρώς πιο χαμηλές θερμοκρασίες, συγκεκριμένα από 200° έως 250°C. Διαλύματα πλούσια σε ζεστό αλάτι έχει αποδειχθεί ότι περιέχουν μέταλλα σε θερμοκρασίες μεταξύ 100° και 300°C. Σε αυτό το εύρος,

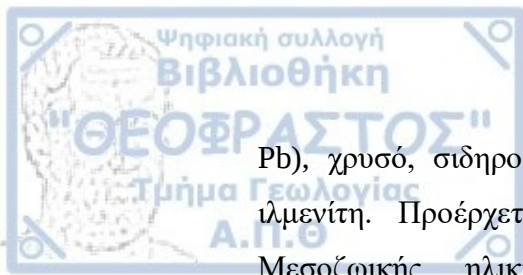
δημιουργούνται στερεές αποθέσεις κοιτασμάτων από σουλφίδια, όπως επιβεβαιώνεται από μελέτες με ρευστά εγκλείσματα από περιβάλλοντα που δεν έχουν υποστεί μεταμόρφωση. Επομένως, αποδείχθηκε από τους Spooner & Bray (1977) πως για τα κοιτάσματα τύπου Κύπρου, δεν μπορούν να σχηματιστούν αν η θερμοκρασία ξεπερνάει τους 300°-350°C, και η αλατότητα του διαλύματος πρέπει να είναι 2,7 έως 4% κ.β., ισοδ. χλωριούχου νατρίου. Τέλος, με βάση τους Scott & Binns (1993), σε σύγχρονες υδροθερμικές αποθέσεις βυθού στον Νοτιοδυτικό Ειρηνικό, δημιουργούνται υδροθερμικά διαλύματα με θερμοκρασίες μεταξύ 270° έως 350° C, pH > 3,6 και αλατότητα μεταξύ 3,5-6,4% κατά βάρος ισοδύναμα χλωριούχου νατρίου.

1.4 Κοιτάσματα υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας στην Ελλάδα

Στον Ελληνικό χώρο έχουν ανακαλυφθεί κοιτάσματα που περιέχουν ορυκτά που σχετίζονται με υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα. Τα περισσότερα σημεία είναι στην Ανατολική Μακεδονία και την Θράκη. Όμως δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερα οικονομικά συμφέροντα.

Οι Arvanitidis & Constantinidis (1989), Fillipidis (1992), Fillipidis et al., (1993) και Χατζηκύρκου (2003), κατέγραψαν πως τα μεταλλεύματα που σχετίζονται με την υποθαλάσσια ηφαιστειότητα στο Παλαιοζωικό βρίσκονται στην μάζα της Ροδόπης, στην περιοχή βόρεια της Αλεξανδρούπολης, την Αισύμη (Fe, Zn, Cu, Pb), το Μπάικο (Fe, Cu) και στο Αμπερντίν. Στη Περιοδοπική ζώνη, ανακαλύφθηκαν Μεσοζωικά στρώματα θειούχων βασικών μετάλλων στο Μικρό Δέρειο (Fe, Cu) και στην Έλβα (Fe, Cu). (Asworth et al. & NESBITT et al. (1988)).

Τα μεταλλεύματα της Κίρκης (Fe, Zn, Pb) και της Αισύμη (Pb, Cu, Zn, Ag) συνδέονται με Τριτογενής ηλικίας μαγματισμό. Στην Νότια Πέτρα Ξυλαγανής, του νομού Ροδόπης, υπάρχει μια μικρής κλίμακας, αν και όχι αμελητέας σημασίας, μετάλλευμα ηφαιστειογενών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων Κυπριακού τύπου. Η μεταλλοφορία αποτελείται από Fe-Cu (Zn-



Pb), χρυσό, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, πυρροτίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη, ιμμενίτη. Προέρχεται από ηφαιστειακά πετρώματα βασικής σύστασης, Μεσοζωικής ηλικίας, σε υποθαλάσσιο περιβάλλον ηφαιστειακής δραστηριότητας και ανήκει στα μέλη της σειράς των οφιόλιθων. Έχουν βρεθεί και σε άλλα μέρη της Ελλάδας αξιόλογα κοιτάσματα, όπως η Ερμιόνη του νομού Αργολίδας, η Λακωνία και τα νησιά του Αιγαίου. Στα ενεργά ηφαιστειακά τόξα στο Αιγαίο Πέλαγος, τη Μήλο, την Κίμωλο, τον Πολύαιγο και την Αντίμηλο, πολλά από τα πυροκλαστικά του Πλειστόκαινου έχουν χαρακτηριστικά Kuroko. Στην Ερμιόνη, βρέθηκαν σε σχηματισμούς μαφικών βράχων του Μεσοζωικού μεταλλοφορίες Fe, Cu Κυπριακού τύπου. Τέλος, βρέθηκαν μεταλλοφορίες συμπαγών θείων (Pb, Zn, Fe, Cu) στα ηφαιστειακά πετρώματα του «Σχηματισμού Τύρου» στη νοτιοανατολική Πελοπόννησο (Pb, Zn, Fe, Cu).

2. Ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων σε διάφορες περιοχές του Ελλαδικού χώρου

2.1 Ερμιόνη

Τα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων της Ερμιόνης αποτέλεσαν αντικείμενο εκτενούς έρευνας από τη δεκαετία του '50 (Aronis, 1951; Mousoulou, 1958). Από αυτές τις αρχικές μελέτες προτάθηκε μια υδροθερμική προέλευση για την μεταλλοφορία της Ερμιόνης που σχετίζεται γενετικά με τα μαφική ηφαιστειότητα.

Μεταγενέστερες μελέτες των Σκουνάκη & Σοβατζόγλου-Σκουνάκη (1975), Σκουνάκη & Σοβατζόγλου-Σκουνάκη (1982), Tombros & Seymour (2007) και Tombros et al. (2007) έχουν ταξινομήσει τα μεταλλεύματα της Ερμιόνης ως ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων τύπου Κύπρου, επιθερμικά (βάσει της χημείας του σιδηροπυρίτη και της γεωχημείας σταθερών ισοτόπων) σε υποθαλάσσιο περιβάλλον ανάλογο με τις καπνοδόχους (black smokers) των μεσωκεάνιων ραχών. Ορισμένοι συγγραφείς πρότειναν ότι σχηματίστηκε από τους οφιόλιθους του Ιουρασικού Ωκεανού Vardar-Axios στην Αργολίδα (Bortolotti et al., 2003).

Μεταγενέστερες μελέτες των Τριανταφυλλίδη & Διαμαντάκη (2018) και Τριανταφυλλίδη et al. (2019) πρότειναν έναν χαρακτήρα τύπου Besshi με βάση την ασβεσταλκαλική συγγένεια των ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων του ξενιστή, τη γεωχημεία του ογκώδους θειούχου μεταλλεύματος και την απουσία της τυπικής εμφάνισης τύπου Κύπρου, τόσο στο τοίχωμα της βάσης όσο και στην κορυφή. Λόγω της περίπλοκης γεωλογικής ιστορίας και της γεωδυναμικής εξέλιξης της «Μονάδας Adheres Melange», οι προτεινόμενοι τύποι κοιτασμάτων για την μεταλλοφορία της Ερμιόνης είναι βασισμένοι σε λεπτομερή στοιχεία.

Τα μεταλλεύματα των συμπαγών κοιτασμάτων ηφαιστειογενών σουλφιδίων στις θέσεις των ορυχείων Καρακάσι, Ρόρο, και Καμπρορόσσο (Εικ. 1a), αξιοποιήθηκαν από το ~1900 (Aronis, 1951) έως τα τέλη της δεκαετίας του '70 (Σιδέρης & Σκουνάκης, 1987). Σύμφωνα με τους Aronis

(1951) και Mousoulos (1958), η συνολική παραγωγή έφτασε τους ~0,6 Mt (με μέσου όρο περιεκτικότητας Cu μεταξύ 0,7 και 1,0% κατά βάρος και πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε As) ή ~1,0 Mt (με μέσο όρο περιεκτικότητας Cu 3,0 wt% και περιεκτικότητα S ~42,5 wt%).

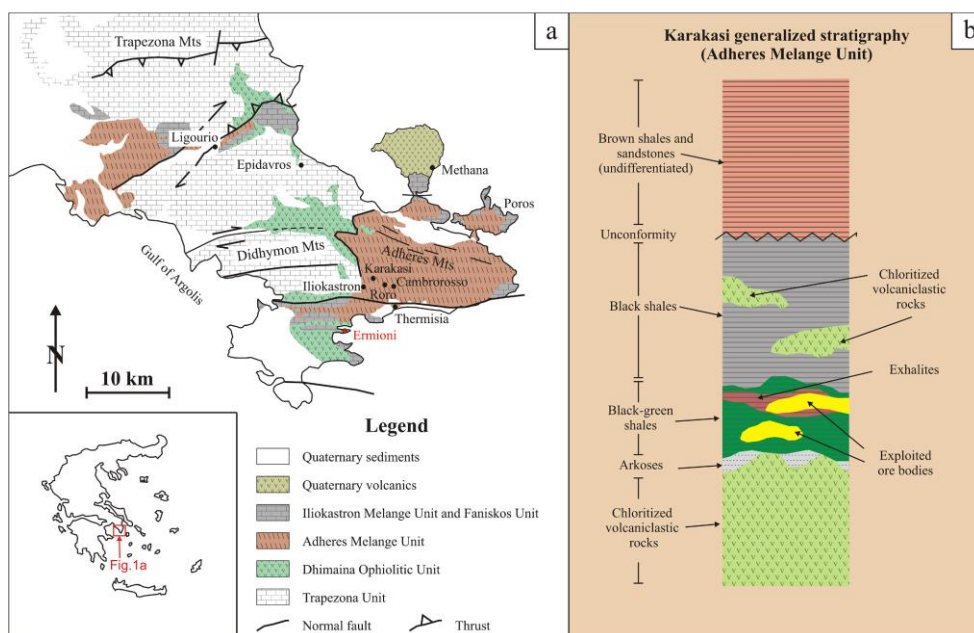
Το μέταλλευμα Cu χαμηλής ποιότητας ($\geq 0,7$ wt%) χρησιμοποιήθηκε από την «Ελληνική Εταιρεία Χημικών Προϊόντων και Λιπασμάτων» για την παραγωγή θειικού οξέος, ενώ το υψηλής ποιότητας μέταλλευμα Cu εξήχθη για την παραγωγή μεταλλικού χαλκού.

Στην περιοχή εξόρυξης Ερμιόνης, η ηφαιστειακή διαδοχή τουρμπιδίτη περιλαμβάνει σχιστόλιθους διακλαδισμένους με ψαμμίτες, ασβεστόλιθους, βασάλτες και ανδεσίτες και σχηματισμούς σιδήρου (Clift, 1996). Αυτά καλύπτονται από τουρμπιδίτες, ψαμμίτες, μάργες, σχιστόλιθους και συσσωματώματα (γνωστός ως «Σχηματισμός σχιστόλιθου-ψαμμίτη») (Aronis, 1951; Σιδέρης & Σκουνάκης, 1987). Οι οφιόλιθοι στην Ερμιόνη τοποθετούνται τεκτονικά στους τουρμπιδίτες, και αποτελούνται από μαζικές ροές βασάλτη, λάβες και μπλοκ δουνιτών, πυροξενιτών, περιδοτών και σερπεντινιτών (Clift & Robertson, 1989).

Τα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων στην Ερμιόνη φιλοξενούνται εντός των τουρμπιδιτών (Εικ. 1b, Aronis, 1951; Mousoulos, 1958). Παρατηρήσεις πεδίου στο ορυχείο Καρακάσι υποδηλώνει ότι το αντίκλινο αποτελείται από πρασινωπά, ογκώδη και σκληρά ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα κοντά στα ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων και καφέ, διατμημένα και λιγότερο συνεκτικά σε μεγαλύτερες αποστάσεις.

Οι τουρμπιδίτες αποτελούνται από αντικλινικό αρκόζη, σε κοντινή απόσταση με τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα και αντίκλινα από πρασινωπούς έως πρασινομαύρους γκρίζους, μαύρους σχιστόλιθους και σπάνιους 'exhalites', που επικαλύπτονται ασύμφωνα από καφέ σχιστόλιθους και ψαμμίτες. Επιπλέον, μικρές εμφανίσεις οξειδίων Mn-Fe και οξειδίων του Fe βρίσκονται κοντά στα σώματα VMS και τις λάβες στο Πορό (Εικ. 1a) και στην Μπαρουτοσπηλιά, λίγα χιλιόμετρα ανατολικά του Πορό (Varnavas & Panagos, 1984; Robertson et al., 1987).

Τα μεταλλεύματα στα ορυχεία Καρακάσι και Ρορό εμφανίζονται σε σχήμα φακού, σε στρώματα και ακανόνιστα σώματα, σύμφωνα με τα ηφαιστειοκλαστικά πετρώματα και τους σχιστόλιθους των αντικλίνων, που βρίσκονται στη κορυφή (π.χ. στρώματα Fe-, πάχους 2 έως 6 m -Mn- και χωρίς Mg). Στη θέση του ορυχείου Καρακάσι, δύο μεγάλα σώματα με προσανατολισμό BA-NΔ, που βυθίζονται απότομα προς τα ΝΑ ($65-70^\circ$) έχουν πλάτος ~80 m με μέγιστο πάχος ~8 m και ~56 m πλάτος με μέγιστο πάχος ~5 m, αντίστοιχα (Aronis, 1951). Στην περιοχή του ορυχείου Καρακάσι, ρήγματα με τάση από ΒΒΑ προς ΒΑ, κυρίως κανονικού τύπου, ορίζουν το παρόν οξειδωμένο μετάλλευμα. Στη θέση του ορυχείου Ρορό, ανακαλύφθηκαν και αξιοποιήθηκαν τρία κύρια κοιτάσματα, που είναι υποπαράλληλα με την επιφάνεια (με άξονες από ΒΑ-NΔ προς Α-ΒΑ, και πάχος μεταξύ ~3 και ~6 m, Mousoulou, 1958).

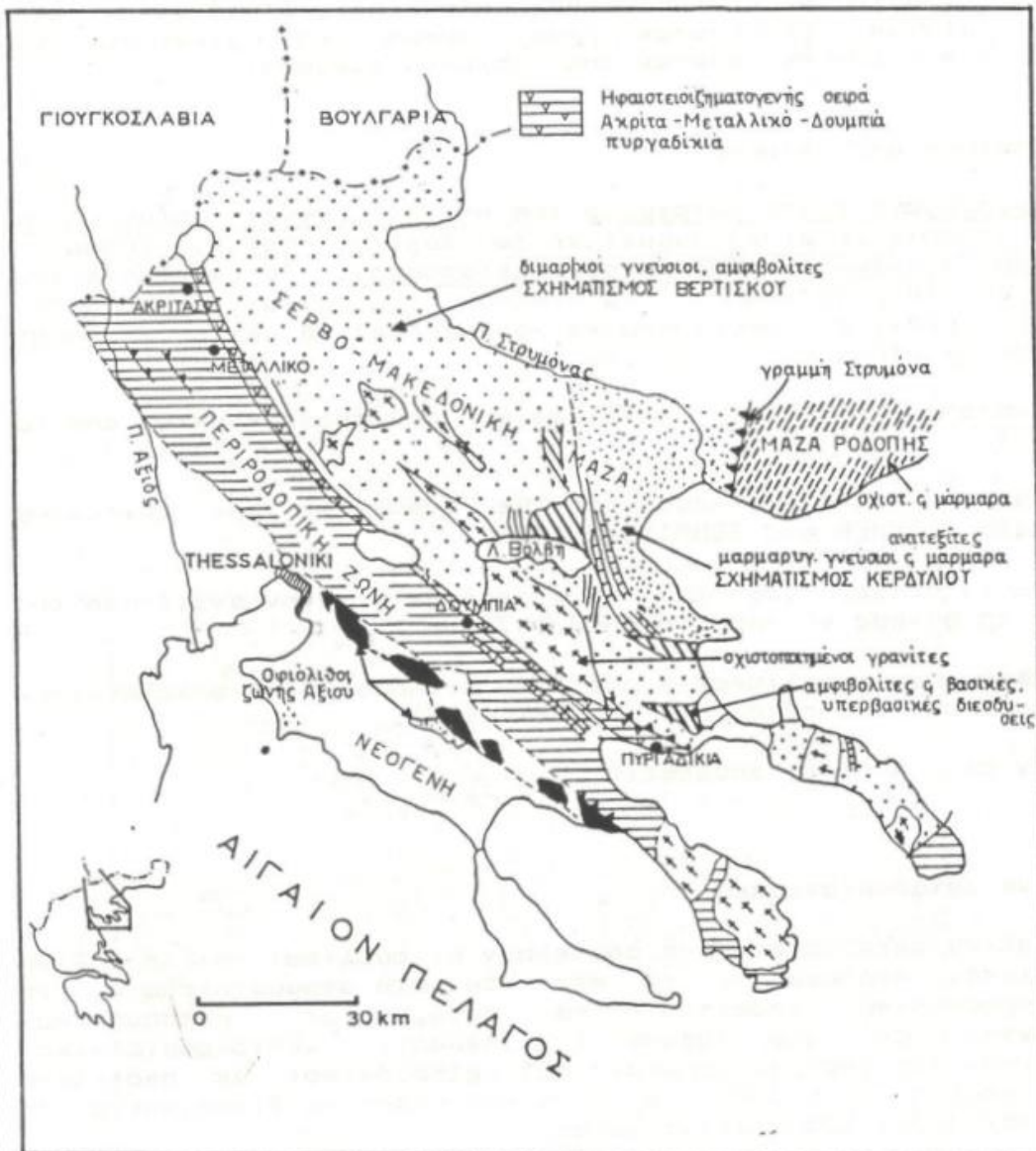


Εικόνα 2: (α). Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της χερσονήσου της Αργολίδας (τροποποιημένος μετά τον Baumgartner, 1985; Clift & Dixon, 1998; Bortolotti et al., 2002), που δείχνει την κύρια τοποθεσία εκμετάλλευσης στο Καρακάσι, το Ρορό και το Καμπρορόσσο στην Ερμιόνη. (β). Γενικευμένη στρωματογραφία στη θέση του ορυχείου Καρακάσι, με τη θέση των μεταλλευμάτων VMS που αξιοποιήθηκαν κατά τον 20ό αιώνα.

2.2. Μεταλλικό Κικλίσ

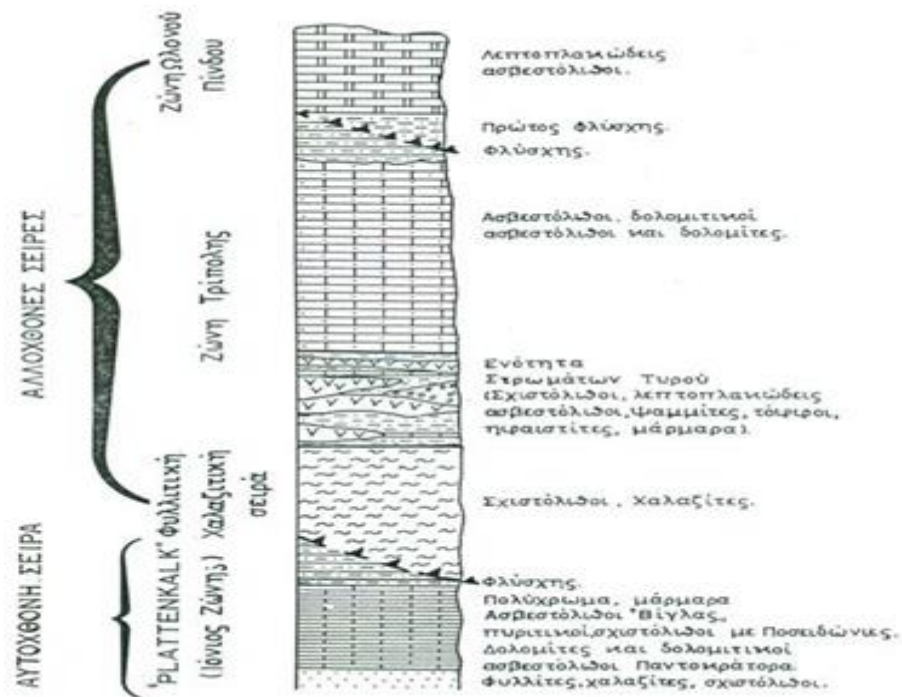
Η μεταλλοφορία της περιοχής του Μεταλλικού φιλοξενείται στη μετα-ηφαιστειακή ιζηματογενή ακολουθία Ακρίτα-Μεταλλικού-Δουμπιάς, ηλικίας Πέρμιο-Τριαδικό. Αυτή η ακολουθία ανήκει στη Περιρροδοπική ζώνη. Η σειρά αυτή σχηματίζεται κατά διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ. Χαρακτηρίζεται από την ακόλουθη απλοποιημένη διαδοχή ορυκτών: σιδηροπυρίτης, σφαλερίτης, τετραεδρίτης που φέρει άργυρο, φθορίτη-βαρίτη-ασβεστίτη Ι, χαλαζία, γαληνίτη, σερικήτη-ασβεστίτη ΙΙ.

Ο γαληνίτης, ο φθορίτης, ο βαρύτης, ο ασβεστίτης, ο κελσιανός και ο σερικήτης είναι τα κύρια συστατικά, ενώ ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης και ο τετραεδρίτης εμφανίζονται ως σύνδρομες φάσεις. Τα σύνδρομα ορυκτά περιλαμβάνουν λειμονίτη (σιδηροπυρίτης), κερουσίτη και κοβελλίνη.



Εικόνα 3: Γεωλογικός χάρτης της Σερβομακεδονικής μάζας. (Α. Χατζηκύρκου-Π. Χωριανοπούλου, Γεωλογική-κοιτασματολογική μελέτη περιοχής μεταλλικού νομού Κιλκίς.)

Γεωλογικά οι Μολάοι όπως και η ευρύτερη περιοχή τους βρίσκεται στο Νοτιονατολικό τμήμα της Πελοποννήσου όπου υπάρχει η έκταση των «Στρωμάτων Τυριού». Τα στρώματα αυτά θεωρείται ότι είναι το θεμέλιο στην ανθρακική σειρά της Τρόλεως (Ψώνης, 1989).



Εικόνα 4: Σχηματική στήλη των τεκτονικών ενοτήτων στην περιοχή της Πελοποννήσου (Δελτίο Καταγραφής Στοιχείων και Προκαταρκτικής Αξιολόγησης Δημοσίου Μεταλλευτικού Χώρου)

Τα στρώματα Τυριού μπορούν να χωριστούν σε δύο σειρές: Νεοπαλαιοζωικά κλαστικά πετρώματα (αργιλικός σχιστόλιθος - φυλλίτης, ψαμμίτης, ανθρακικά, κροκαλοπαγή κ.λπ.) και την σειρά με τα ηφαιστειο-ιζηματογενή πετρώματα Τριαδικής ηλικίας. Η σειρά των πετρωμάτων/ξενιστών στις μεταλλοφόρες συγκεντρώσεις, αποτελείται από μεταψαμμίτες, μεταπηλίτες, μεταηφαιστίτες και παρεμβολές από ανθρακικούς φακούς.

Βασιζόμενοι στην χαρτογράφηση των κοιτασμάτων και του

γεωλογικού περιβάλλοντος της περιοχής, στο κοίτασμα μπορεί κανείς να διακρίνει την λιθοστρωματογραφική ανάπτυξη στα Στρώματα Τυρού, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

Οι μεταλλικές συγκεντρώσεις εντός των πετρωμάτων, είναι οι ηφαιστίτες ανδεσιτικής σύστασης και μάλιστα όλα τα πυροκλαστικά μέλη τους. Σαν κυριότεροι ξενιστές θεωρούνται οι διάφοροι τύποι τόφφων και οι σποδίτες, ενώ είναι συχνό τα μεταλλεύματα να βρίσκονται εντός των ηφαιστειακών λατυποταγών με κλάστες, ιζήματα, τόφφους και ανδεσίτες, καθώς και συγκολλητικό υλικό.



Εικόνα 5: Λιθοστρωματική στήλη περιοχής κοιτάσματος Μολάων (Δελτίο Καταγραφής Στοιχείων και Προκαταρκτικής Αξιολόγησης Δημοσίου Μεταλλευτικού Χώρου)

Τα στρώματα του Τυριού έχουν σχηματισμούς που μπορεί κάποιος να διακρίνει την ύπαρξη τουλάχιστον δύο φάσεων από πτυχώσεις, που έχουν σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται ισοκλινείς πτυχές που έχουν τη διεύθυνση του αξονικού επιπέδου ΒΔ-ΝΑ και κλίση ΒΑ.

Οι ηφαιστίτες των «Στρωμάτων Τυριού» αποτελούνται: από έκχυτα πετρώματα (ανδεσιτικές λάβες) τα οποία έχουν σχεδόν εξολοκλήρου ενιαία σύσταση, από πυροκλαστικούς σχηματισμούς. Κυρίαρχα πετρώματα είναι τόφφοι, σποδίτες και τοφφίτες.

α) Τα περισσότερα ηφαιστειακά πετρώματα χαρακτηρίζονται ως έντονα εξαλλοιωμένα. Έχουν παρατηρηθεί εξαλλοιώσεις όπως επιδοτιτίωση, δολομιτίωση- ασβεστιτίωση, πυριτίωση, χλωριτίωση, αλβιτίωση,

σερικιτίωση κ.ά.

β) Έχει επίσης παρατηρηθεί έντονη κινητικότητα μαγνησίου, σιδήρου και αλκαλίων.

γ) Η επικράτηση των ασβεστοαλκαλικών μελών στα ηφαιστειακά πετρώματα είναι σαφής και ταξινομούνται ως ανδεσίτες έως βασάλτανδεσίτες ανάλογα με τις χημικές τους ιδιότητες.

δ) Το ηφαιστειακά πετρώματα στα «Στρώματα Τυρού» είναι ορογενετικά και σχηματίζονται στην άκρη της σύγκλισης λιθοσφαιρικών πλακών (ζώνη καταβύθισης). Αυτό υποστηρίζεται επίσης από το γεγονός ότι ρήξεις λιθοσφαιρικών πλακών και ανοίγματα (ρήγματα) του πυθμένα της θάλασσας εμφανίστηκαν κατά την περίοδο του Πέρμο-Τριαδικού. Ωστόσο, μια άλλη άποψη αναφέρει ότι η τεκτονική θέση αυτών των ηφαιστείων είναι πιθανό να είναι ένας συνδυασμός ρήξεων νησιωτικού τόξου.

Όσον αφορά τη μεταλλοφορία στη περιοχή Βίγλα των Μολάων, μπορεί να εντοπιστεί σχεδόν αποκλειστικά σε εξαλλοιωμένους λεπτομερείς τόφφους (ash tufts), οι οποίοι σε ορισμένα σημεία γίνονται κισσηρώδεις και κρυσταλλοκλαστικοί εξαλλοιωμένοι τόφφοι. Οι πιο συνηθισμένες εξαλλοιώσεις που συνοδεύουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι η ασβεστιτίωση, η πυριτίωση, η σερικιτίωση και μερικές φορές η δολομιτίωση. Εκτεταμένες μελέτες πυρήνων στις γεωτρήσεις δεν έχουν παρατηρηθεί εξαλλοιώσεις στις ζώνες εξαιτίας της μεταμόρφωσης στο Ολιγόκαινο-Μειόκαινο. Σαν αποτέλεσμα, σχηματίζονται καινούργιες παραγενέσεις ή γίνεται αντικατάσταση των παλαιών. Η κύρια υφή που έχουν τα πετρώματα-ξενιστές είναι κατακλαστική, στρωσιγενής. Είναι επίσης σημαντικό να σημειωθεί ότι το μέταλλευμα εμφανίζεται συχνά με πτυχωσεις (μέσω μικροσκοπικής παρατήρησης σε δείγματα).

Στην μεταλλοφορία υπάρχουν τα εξής ορυκτά: γαληνίτης, σιδηροπυρίτης και σφαλερίτης που ανήκουν στα κύρια μεταλλικά ορυκτά, ενώ ο αυτοφυής χαλκός, βορνίτης, αργεντίτης, ακανθίτης, αρσενοπυρίτης, φραϊμπεργκίτης, μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης, αιματίτης, τεναντίτης και τετραεδρίτης είναι δευτερεύοντα (η αναφορά γίνεται κατά αυξανόμενο ποσοστό συμμετοχής). Στα σύνδρομα ορυκτά πρέπει να τονιστεί η παρουσία του βαρίτη και του χαλαζία. Ο γαληνίτης παρουσιάζει και σύμφυση με τον σφαλερίτη. Επιπλέον, μεγάλος αριθμός εγκλεισμάτων

σιδηροπυρίτη εμφανίζεται κυρίως στον σφαλερίτη. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το μεταλλευμα οξειδώνεται σε μερικό βαθμό.

Η μορφή της μεταλλοφορίας διακρίνεται σε δύο γενικές μορφές: διάσπαρτη και συμπαγής. Επίσης παρατηρούνται και τα εξής:

α) Τα μεταλλικά ορυκτά είναι κυρίως σφαιρικές (στηλώδεις) μορφές από σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη.

β) Ιστοί αντικατάστασης και ανακρυστάλλωσης.

γ) Κolloειδής μορφή

δ) Πολυεπίπεδη ανάπτυξη συγκεντρώσεων μετάλλων.

ε) Θραύσματα από μεταλλευμα μαζί με κλαστικούς ιστούς, όπου η διάταξή τους εμφανίζεται σε στρωματίδια που είναι παράλληλα προς την στρώση που έχουν τα πετρώματα ξενιστές.

Ο έντονος κατακερματισμός του πετρώματος στη μεταλλευτική ζώνη και η συγκέντρωση ορυκτών είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό τέτοιων κοιτασμάτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αρνητικές συνέπειες (οικονομικές και τεχνικές) κατά τη φάση της εξόρυξης.

Συνδυάζοντας τα παραπάνω γεωλογικά και κοιτασματολογικά χαρακτηριστικά, συμπεραίνουμε ότι το κοίτασμα στους Μολάους είναι ένα συμπαγές θειούχο ηφαιστειακό στρωματόμορφο κοίτασμα και η προέλευσή του οφείλεται στην κυκλοφορία και στο γεγονός ότι αποβάλλονται μεταλλοφόρα υδροθερμικά διαλύματα σε υποθαλάσσιο περιβάλλον.

Επιπλέον, ο Δ. Παπασπύρου (1981) πρότεινε την ιδέα της ταξινόμησης του κοιτάσματος στους Μολάους ως συμπαγή σουλφιδικού τύπου Kuroko.

Συμπερασματικά λοιπόν, τόσο η περιοχή των Μολάων όσο και οι περιοχές με το ίδιο γεωλογικό τεκτονικό περιβάλλον όπως τα «Στρώματα Τυρού» και πιο συγκεκριμένα η Κρόκαια, ο Τύρος κ.λπ., έχουν μεγάλες προοπτικές, για την πιθανότητα ύπαρξης και επιπρόσθετων μετάλλων.

2.4 Σκρα-Πολύκαστρο

Στη Βόρεια Ελλάδα (Κεντρική Μακεδονία και Θράκη) από τη δεκαετία του '70 γίνονται σημαντικές έρευνες για βασικά και πολύτιμα μέταλλα. Η περιοχή αποτελεί τμήμα της βαλκανικής μεταλλογενούς επαρχίας, η οποία θεωρείται ευνοϊκή για να φιλοξενήσει οικονομικώς

προσοδοφόρα κοιτάσματα κυρίως επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου Cu-Au, καθώς και ανθρακικά μεταλλεύματα αντικατάστασης Pb-Zn-Ag±Au και θειούχα μεταλλεύματα, που χαρακτηρίζονται από όξινα έως ενδιάμεσα φλεβικά.

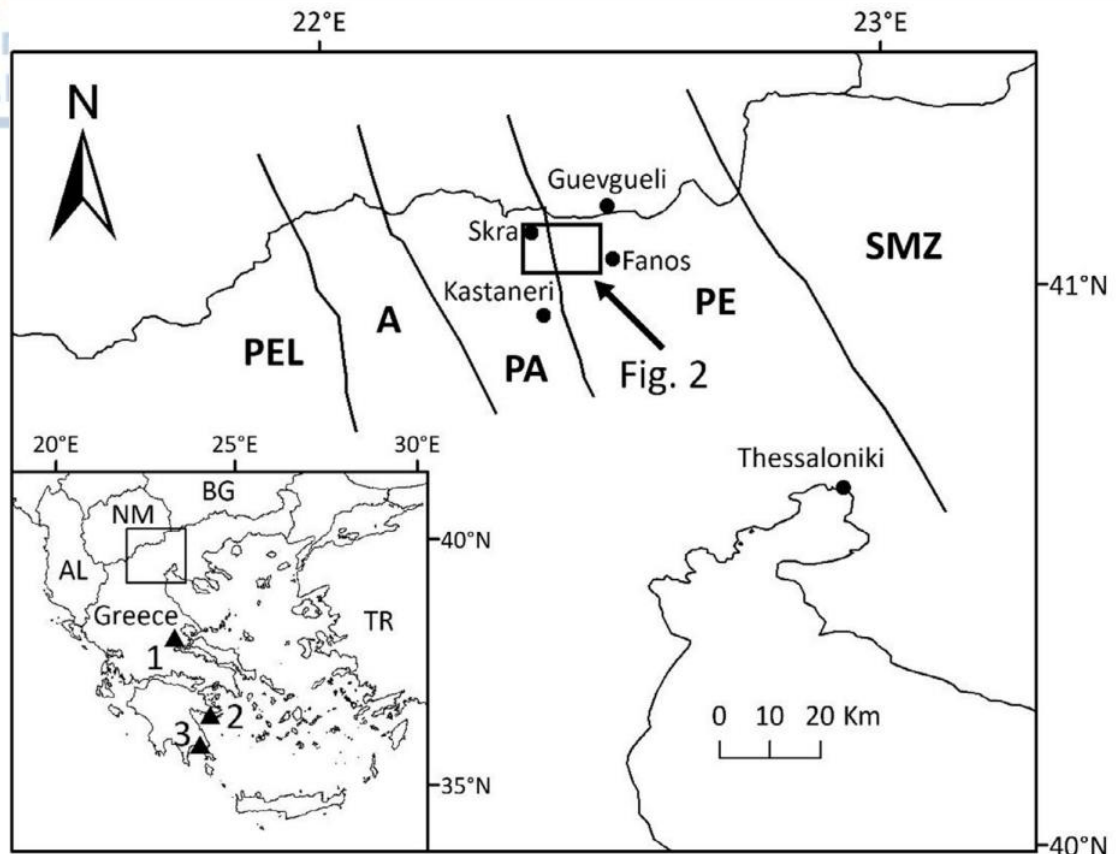
Οι ιδιωτικές επιχειρήσεις εξόρυξης και οι Ελληνικοί Κρατικοί Φορείς ξεκίνησαν τη δεκαετία του '70 την έρευνα ορυκτών σε ηφαιστειακές εκτάσεις στην Ελλάδα, συμπεριλαμβανομένης της περιοχής Σκρα για τον εντοπισμό μεταλλευμάτων θειούχων βασικών μετάλλων, επειδή υπήρχαν σχέδια για ανάπτυξη μεταλλουργίας βασικών μετάλλων στη χώρα. Το 1976, το Ινστιτούτο Γεωλογίας και Μεταλλευτικής Έρευνας της Ελλάδος ξεκίνησε ένα ερευνητικό έργο στο ανατολικό περιθώριο του Πάικου, μια υποζώνη της Ζώνης Βαρδάρη (Αξιός) (BAZ), όπου εμφανίζονται εξαλλοιωμένοι άστριοι και δευτερεύουσα μαφική ηφαιστειότητα.

Τα στρωματογραφικά δεδομένα δηλώνουν μια ηλικία μετά το Ιουρασικό (Mercier, 1968; Ferrière et al., 2001).

Η ζώνη του Αξιού, είναι μια επιμήκης ζώνη με διεύθυνση ΒΒΔ-NNA, που βρίσκεται μεταξύ της Σερβομακεδονικής Ζώνης στα βορειοανατολικά και της Πελαγονικής Ζώνης στα νοτιοδυτικά. Η Πρώιμη Μεσοζωική γεωτεκτονική εξέλιξη αυτής της ζώνης χαρακτηρίζεται από το άνοιγμα ενός ωκεανού που χωρίζει τις ηπείρους της Πελαγονικής και της Σερβομακεδονικής μάζας, που ακολουθείται από την βορειοανατολική βύθιση του Άνω Ιουρασικού κατά μήκος του νοτιοδυτικού περιθωρίου της Σερβομακεδονικής οροσειράς με σχηματισμό μαγματικού τόξου.

Υποδιαιρείται σε τρεις τεκτονικές ενότητες: την Υποζώνη Παιονίας στα ανατολικά, την Αλμωπία στα δυτικά και την Υποζώνη του Πάικου στο κέντρο (Mercier, 1968) (Εικόνα 6).

Ο οφιόλιθος Guevgueli κυριαρχεί στην ανατολική Υποζώνη Παιονίας. Αποτελείται από ένα στρώμα από pillow lavas, ένα στρώμα παράλληλο σύμπλεγμα φλεβών και γάββρους. Οι μανδύες υπερμαφικής σύστασης είναι σπάνιοι στον Ελλαδικό χώρο (Bébien, 1982). Σχηματίστηκε στο Μέσο-Άνω Ιουρασικό, όμως το χρονολογικό όριο περιορίστηκε από τη μέθοδο ραδιοχρονολόγησης (149 ± 3 έως $167 \pm 1,2$ εκατομμύρια χρόνια) (Spray et al., 1984· Zachariadis, 2007) και από την ηλικία των ακτινόζων που



Εικόνα 6: Σκαρίφημα που απεικονίζει διάφορες γεωτεκτονικές δομές στη ζώνη Αζιού, καθώς και λοιπά κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων των εξής περιοχών:

1) Ιουρασικοί Οφιόλιθοι του Όθρυ, τύπου Κύπρου, 2) Ιουρασικό Κυπριακού τύπου κοιτάσμα Ερμιόνης Αργολίδος, 3) Τριαδικά μεταμορφωμένα συμπαγή σουλφίδια Zn-Pb-Ag 'Στρωμάτων Τυριού' των εξωτερικών Ελληνίδων. (Skarpeilis, N. (2020). Setting, sulfur isotope variations, and metamorphism of Jurassic massive Zn-Pb-Ag sulfide mineralization associated with arc-type volcanism (Skra, Vardar zone, Northern Greece).

σχετίζονται με ηφαιστειακές εξαλλοιώσεις (Danelianet al., 1996). Καλύπτεται από νεριτικούς ασβεστόλιθους του Ανώτερου Ιουρασικού (Τιθωνικού).

Ο οφιόλιθος θεωρείται ως το αποτέλεσμα πυριγενούς δραστηριότητας υπερ-βύθισης σε μια οριακή λεκάνη στα ανατολικά της Υποζώνης του Πάικου στα σύνορα της Σερβομακεδονικής μάζας (Brown & Robertson, 2003; Anders et al., 2005; Zachariadis, 2007; Saccani et al.,

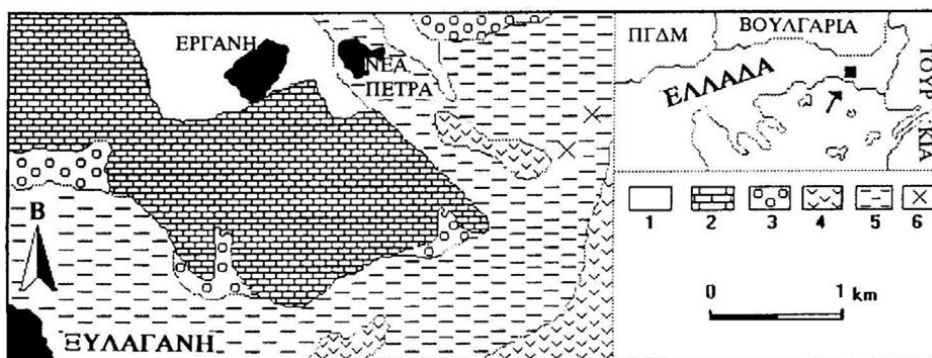
ερμηνεύεται ως παράδειγμα ενός συμπλέγματος μεταμορφωμένων ηφαιστειογενών συμπαγών σουλφιδίων Zn-Pb-Ag που φιλοξενείται σε μεταμορφωμένα ηφαιστειακά πετρώματα σερικήτη-πυριτίου.

Η μεταλλοφορία και τα σχετιζόμενα ηφαιστειακά στοιχεία μεταμορφώθηκαν υπό πρασινοσχιστολιθικές συνθήκες κατά τη διάρκεια πολλαπλών γεγονότων σύγκρουσης και επέκτασης που σχετίζονται με την βύθιση της λεκάνης προς Ανατολάς.

Τα στρωματοειδή θειούχα σώματα του μεταλλεύματος εμφανίζουν εσωτερικές ενδείξεις αναδίπλωσης και διάτμησης. Το σχήμα τους έχει τροποποιηθεί σημαντικά από έντονη όλκιμη και εύθραυστη παραμόρφωση. Τα δείγματα μεταλλεύματος δείχνουν υφή κατά κίνηση, συμπεριλαμβανομένων των θραυσμάτων χαρακτηριστικών ορυκτών όπως ο σιδηροπυρίτης και ο χαλαζίας. Παρά τη μεταμόρφωση και την παραμόρφωσή τους, τα μεταλλεύματα φαίνεται να έχουν διατηρήσει πολλά από τα αρχικά τους χαρακτηριστικά, όπως για παράδειγμα, στρωμάτωση.

Η ανακρυστάλλωση, ο θρυμματισμός και η κατακλαστική ροή ήταν σημαντικά στην εξέλιξη της υφής του σιδηροπυρίτη. Η πλειοψηφία των αναλυθέντων δειγμάτων μεταλλεύματος παρατηρείται στο «πεδίο μαύρου μεταλλεύματος» στο τριμερές διάγραμμα του Ohmoto (1996), συγκρίσιμο με τον μέσο όρο του μεταλλεύματος τύπου Kuroko (Skarpelis et al., 2020). Περιέχουν υψηλές ποσότητες Ag και Cd και μικρές ποσότητες Cu, Au και κρίσιμα μέταλλα. Αν και παρόμοια από πολλές απόψεις με την κλασική μεταλλοφορία ηφαιστειογενών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων τύπου Kuroko, ισοδύναμη εν μέρει με ενεργό σχηματισμό μεταλλοφορίας σουλφιδίων σε τρέχοντα ή αρχαία κοιτάσματα σε παρόμοιο τεκτονικό περιβάλλον, η μεταλλοφορία Σκρα έχει κάποια άτυπα χαρακτηριστικά, όπως η απουσία ζωνών βαρίτη και γύψου. Τα περισσότερα από τα σώματα θειούχου μεταλλεύματος έχουν χαρακτηριστικά εγγύς τύπου. Θεωρείται ότι έχουν εναποτεθεί σε ένα ρηχό θαλάσσιο περιβάλλον στην επαφή θαλασσινού νερού-πετρώματος σε κοντινή απόσταση από υδροθερμικές μεταλλοφόρες οπές.

Η γεωτεκτονική δομή της περιοχής της Ξυλαγανής ανήκει στη Περιοδοπική Ζώνη της Θράκης. Τα πετρώματα εδώ προέρχονται κυρίως από Μεσοζωικά ηφαιστειακά πετρώματα πολύ χαμηλής έως χαμηλής μεταμόρφωσης, ενώ το πάχος τους ξεπερνά τα 1500m. Μετέπειτα υπάρχουν κροκαλοπαγή και ασβεστόλιθοι Ηωκαινικής ηλικίας, πάχους 40 και 70 μ. αντίστοιχα, και αλλουβιακές αποθέσεις (Εικ. 5).



Εικόνα 7: Γεωλογικός χάρτης (βάσει Κουρή 1980) και σχηματισμοί της περιοχή της Ξυλαγανής: 1.Αλλουβιακές αποθέσεις. 2. Ηωκαινικός Νουμουλιτοφόρος Ασβεστόλιθος. 3.Ηωκαινικής ηλικίας Κροκαλοπαγές. 4.Μεταδιαβάσεις Μεσοζωικής ηλικίας. 5.Πρασινοσχιστόλιθοι Ενότητας Μάκρης. 6. Ανενεργό μεταλλείο .

Τα μεταηφαιστειακά πετρώματα στην περιοχή αυτή αποτελούνται από σερικιτικούς ακτινολιθικούς, επιδοτικούς, χλωριτικούς σχιστόλιθους, που ανήκουν στην σειρά της Μάκρης. Τα προαναφερθέντα πετρώματα είναι μετατόφοι και μεταηφαιστίτες και κατατάσσονται στους πρασινοσχιστόλιθους. Βάση της παραγένεσης θεωρείται ότι τα πετρώματα είναι χαμηλού βαθμού μεταμορφωμένα. Οι Maganas et al. (1991) έδειξαν ότι είναι μεταηφαιστίτες (λάβες πλούσιες σε αλβίτη), πυροξενοφυρικές,

πυριτωμένες, καθώς και ολιγοφυρικές και αφυρικές) και πετρώματα μεταηφαιστειακά και μετατόφοι.

Τα πυροκλαστικά πετρώματα και οι λάβες έχουν υποστεί σε πολύ χαμηλό βαθμό ωκεάνια μεταμόρφωση, όπως αποδεικνύεται από την εμφάνιση πουμπελλυίτη και πρενίτη. Με βάση τους συγγραφείς, η θερμοκρασία κυμαίνεται από 220 έως 350°C, ενώ η πίεση από ένα ελάχιστο 1-2 kb έως το μέγιστο 3-4 kb.

Επιπλέον, ο Κουρής (1980) ανέφερε ότι τα μεταδιαβασικά πετρώματα στη σειρά Μάκρης από Κρητιδικό έως Ηώκαινο, έχουν τη μορφή φλεβών και διεισδύσεων και τα θεωρούσε μεταμορφωμένα πετρώματα από την φάση του πουμπελλυίτη-πρενίτη έως την φάση του πρασινοσχιστόλιθου.

Σχετικά με τον σχηματισμό μεταηφαιστειακών πετρωμάτων, ο Cheliotis et al. (1986) πρότεινε, ότι επρόκειτο αρχικά για ηφαιστειακά πετρώματα, ηλικίας Μέσου Ιουρασικού από υποθαλάσσιο μαγματισμό θολειτικής σύστασης. Το περιβάλλον σχηματισμού θεωρείται πως ήταν το ηφαιστειακό τόξο. Ο Maganas (1988) σημείωσε πως αυτά εναποτέθηκαν σε περιβάλλον ηφαιστειακού τόξου όπου εκτοξεύονταν συμπαγείς μαξιλαροειδείς λαβές σε υποθαλάσσιο περιβάλλον, με θολειτικό χαρακτήρα, με βασαλτική, ανδεσιτική ή δακιτική σύσταση.

Η μικροσκοπική εξέταση που έγινε στα μεταηφαιστειακά πετρώματα δείχνει πως πρωτογενή ορυκτά είναι κυρίως η υαλώδης μάζα, ο πυρόξενος, το πλαγιόκλαστο και ο χαλαζίας. Ορυκτά που σχηματίζονται από τη μεταμόρφωση είναι οι ασβεστίτης, ακτινόλιθος, τιτανίτης, κλινοζοϊσίτης, ζοϊσίτης, επίδοτο, πουμπελλυίτης, πρενίτης, σερίκίτης, χλωρίτης και χαλαζίας.

Το υαλώδες υλικό παρουσίασε αφυάλωση και χλωριτίωση, ενώ παρατηρήθηκε η μετατροπή του πυρόξενου σε αμφίβολο. Έχουν επίσης βρεθεί ορυκτοαμύγδαλα γεμάτα σπανίως ασβεστίτη και χλωρίτη ενώ τα κενά καλύπτονται κυρίως από πουμπελλυίτη, πρενίτη και χαλαζία. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στα πετρώματα της περιοχής μελέτης βρέθηκαν φλέβες χαλαζία και οι λιγότερο κοινές φλέβες ασβεστίτη. Το πάχος σε αυτές τις φλέβες κυμαίνεται από 0,5 έως 5 cm.

Οι οφιόλιθοι της Βαλκανικής Χερσονήσου αποτελούν μέρος της ορογενούς ζώνης των Ελληνίδων-Διναρίδων. Από τη βορειότερη προεξοχή στην Κροατία (δηλαδή, το όρος Medvednica) οι οφιόλιθοι διατάσσονται ΝΑ και στη συνέχεια χωρίζονται σε δύο ζώνες στις $\sim 44^\circ$ Β, 20° Α. Η Ανατολική Οφιολιθική Ζώνη συνεχίζει ΝΑ ως μια σειρά προεξοχής οφιόλιθων που διευρύνονται σε έκταση ~ 100 km στα βόρεια σύνορα της Ελλάδας. Η Δυτική Οφιολιθική Ζώνη συνεχίζει ως μια καλά καθορισμένη ζώνη ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης, που χαρακτηρίζεται από διάσπαρτες εμφανίσεις οφιολιθικού υλικού που παγιδεύτηκε μεταξύ των μικροπλακών της Απουλίας και της Πελαγονικής κατά τη διάρκεια μιας σύγκρουσης του Μεσοζωικού. Στην Ελλάδα οι κύριες προεξοχές WOB περιλαμβάνουν τους ορεινούς όγκους της Πίνδου, του Βούρινου και της Όθρυς. Οι υποτιθέμενες συνδέσεις μεταξύ αυτών των οφιόλιθων καλύπτονται από τα κοιτάσματα μελάσας Ηώκαινου-Μειόκαινου της Μεσοελληνικής Λεκάνης (ΜΗΤ).

Οι οφιόλιθοι στην περιοχή της Όθρυς του Μέσου Ιουρασικού καλύπτουν μια έκταση ~ 900 km² και θεωρούνται υπολείμματα ωκεάνιας λιθόσφαιρας της Νεο-Τηθύος (Menzies & Allen, 1974). Εμφανίζονται ως μια σειρά από ενσωματωμένα, υποοριζόντια φύλλα της, στο όρος Όθρυς της Στερεάς Ελλάδας. Το οφιολιθικό σύμπλεγμα στην περιοχή της Όθρυς δεν έχει συνεχή στρώση, αν και περιλαμβάνει όλα τα πετροτεκτονικά στοιχεία που θεωρούνται χαρακτηριστικά ενός οφιόλιθου.

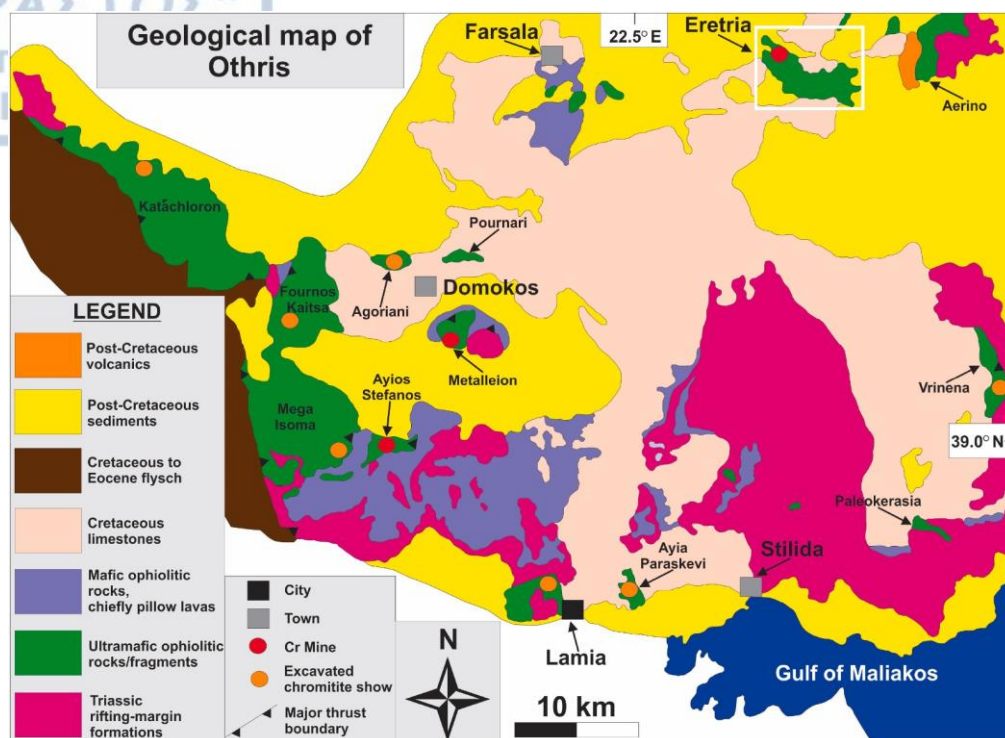
Αναγνωρίζεται μια αντίστροφη σειρά μεταξύ των επωθητικών ζωνών στην Όθρυ (Ράσσιος & Κωνσταντακοπούλου, 1993). Δηλαδή, τα υψηλότερα τεκτονικά φύλλα αποτελούνται από περιδοτίτες του μανδύα, ενώ τα κατώτερα επωθητικά φύλλα αποτελούνται από πετρώματα ωκεάνιου φλοιού. Ειδικότερα, η οφιολιθική σειρά (επίσης γνωστή ως ομάδα Mirna) περιλαμβάνει τις ακόλουθες λιθοσφαιρικές ακολουθίες (από πάνω προς τα κάτω): i) έναν περιδοτίτη, ii) ένα εξαντλημένο φύλλο περιδοτίτη (δηλαδή το σώμα χαρτζβουργίτη της Ερέτριας), iii) υπερμαφικοί και μαφικοί σωρείτες,

iv) φλεβικά συμπλέγματα και v) μια εκτεταμένη μονάδα μαξιλαροειδούς λάβας στην περιοχή Σιπετόρεμμα.

Τα δύο τελευταία τμήματα φιλοξενούν κοιτάσματα θειούχου μεταλλεύματος, (χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη) πλούσια σε Cu-Fe (δηλαδή στις περιοχές Βρύναινα και Λιμογάρδι) τυπικά της ωκεάνιας υδροθερμικής δραστηριότητας. Κάτω από την ακολουθία των οφιόλιθων στην περιοχή της Όθρυς, θραύσματα ωκεάνιων πετρωμάτων περικλείονται μέσα σε ένα τυπικό block-in-matrix μείγμα. Οι αμφιβολίτες στην περιοχή της Λαμίας έχουν ερμηνευτεί ως υπολείμματα τεμαχισμένης οφιολιθικής ζώνης.

Η χρονολόγηση των αμφιβόλων από τους αμφιβολίτες της Λαμίας, έγινε χρησιμοποιώντας την ισοτοπική μέθοδο Ar-Ar, και έδωσε ηλικία τοποθέτησης 169 ± 4 εκατομμυρίων ετών για τον οφιόλιθο της περιοχής Όθρυς (Spray et al., 1984). Ωστόσο η γένεση του οφιόλιθου της Όθρυς και η εξέλιξη του συστήματος του φύλλου επώθησης του, παραμένουν ακόμα άγνωστα. Ο οφιόλιθος της Όθρυς περιέχει μια ποικιλόμορφη σειρά πετρωμάτων από μανδύα και φλοιό, ενδεικτικά τόσο των καθεστώτων τήξης τύπου μεσοωκεάνιας ράχης (MOR) όσο και της ζώνης υπερβύθισης (SSZ).

Συγκεκριμένα, οι οφιολιθικές εμφανίσεις της ανατολικής Όθρυς έχουν ερμηνευτεί ως θραύσματα μιας ωκεάνιας λιθόσφαιρας τύπου τόξου. Ως εκ τούτου, η μεταλλογενετική μας μελέτη των κοιτασμάτων μαγνητίτη που φέρει BMS της Ερέτριας προσφέρει μια ευκαιρία για περαιτέρω κατανόηση των συνθηκών απόθεσης της μεταλλοφορίας Fe-Cu $\pm$ Co $\pm$ Ni στον λιθοσφαιρικό μανδύα κάτω από μια τεμαχισμένη λεκάνη πρόσθιου τόξου.



Εικόνα 8: Γεωλογικός χάρτης του οφιολιθικού όγκου της Όθρυς (Ράσσιος & Κωνσταντοπούλου, 1993).

2.7 Πίνδος

Παραδοσιακά, η δημιουργία των σουλφιδίων που σχετίζεται με τα συμπλέγματα οφιολίθων είναι αυτή των ηφαιστειογενών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων κυπριακού τύπου (VMS). Μπορούν να προέρχονται από την αλληλεπίδραση του θαλασσινού νερού με τα μαφικά πετρώματα της περιοχής, κάτω από μεταμορφωτικές συνθήκες πρασινοσχιστόλιθου κοντά στον πυθμένα της θάλασσας, όταν τα μαγματικά υγρά που περιέχουν μεταλλεύματα αναμιγνύονται με κρύο θαλασσινό νερό (Hannington et al., 1991). Συνδέονται με βασαλτικά ηφαιστειακά πετρώματα και αποτελούν σημαντικές πηγές ιχνοστοιχείων (Co, Sn, Se, Mn, Cd, In, Bi, Te, Ga και Ge) (Hannington et al., 1991). Τεράστια κοιτάσματα θειούχων έχουν περιγραφεί στη Ζώνη του κύριου Ουραλικού Ρήγματος (κοιτάσματα Ivanovka και Ishkinino), στα νότια Ουράλια. Είναι αποθέσεις ηφαιστειογενών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων που προέρχονται από μαφικά-υπερμαφικά μάγματα και παρουσιάζουν ορυκτολογικές αναλογίες με τις σημερινές αντίστοιχες,

τόσο σε υφή όσο και σε σύσταση, σε υποστρώματα πλούσια σε υπερμαφικά (Nimis et al., 2008). Πρόσφατα, ένας ασυνήθιστος σχηματισμός μαγνητίτη με ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων τύπου Κύπρου, περιγράφηκε στο Ortaklar, που φιλοξενείται στο συγκρότημα Kocali της Τουρκίας, το οποίο αποτελεί μέρος της Μεταλλογενετικής Ζώνης Tethyan. Επιπρόσθετα, το μεγαλύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη σε μια σειρά μεταλλευμάτων μαγνητίτη χωρίς απατίτη και σουλφίδια που φιλοξενούνται σε σερπεντινίτες οφιολιθίων Cogne, στις Δυτικές Άλπεις, στην Ιταλία, χαρακτηρίζεται από τυπικές υδροθερμικές συνθέσεις (Toffolo et al., 2017).

Παρόλο που η μεταλλοφορία Fe-Cu-Ni-Co-σουλφιδίων θεωρήθηκε αρχικά ένας ασυνήθιστος τύπος στα συμπλέγματα οφιολιθίων, έχουν εντοπιστεί αρκετά περιπτώσεις, όπως αυτά σε πυροξενίτη του οφιόλιθου του Όρεγκον, σε δουνίτες που σχετίζονται με χρωμίτες του οφιόλιθου Acoje στις Φιλιππίνες, σε στρώσεις γάββρου του οφιόλιθου του Ομάν, σε δουνίτες της ζώνης μετάβασης στον Άνω Μανδύα-Φλοιό της Bulqiza (Ceruja, Krasta), στον οφιόλιθο της Αλβανίας κ.α. Με βάση τα χαρακτηριστικά της μαγματικής υφής, η μεταλλοφορία σουλφιδίων αυτού του τύπου έχει ερμηνευθεί ότι φανερώνει τον διαχωρισμό των τηγμάτων σουλφιδίων που δεν είναι αναμείξιμα. Επιπλέον, η εμφάνιση μεταλλοφορίας Fe-Ni-Cu±Zn-σουλφιδίων (με κυρίαρχα ορυκτά πυρροτίτη, χαλκοπυρίτη και πεντλανδίτη) σε σερπεντινοποιημένους περιδοτίτες από μανδύα και μαφικά έως υπερμαφικά πετρώματα οφιολιθικών συμπλεγμάτων Λεμεσού, Κύπρου, Όθρυς (Ελλάδα), ο οφιόλιθος της Πίνδου (Τσουμές) και αλλού έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για περαιτέρω μελέτες.

Από την άλλη πλευρά, η υφή και τα γεωχημικά χαρακτηριστικά, συμπεριλαμβανομένης της περιεκτικότητας σε PGE, και ένας πολύ χαμηλός συντελεστής κατανομής για Ni και Fe μεταξύ ολιβίνη και σουλφιδίων δεν μοιάζει με τα σουλφίδια που έχουν ισορροπία με πετρώματα ξενιστές πλούσια σε Ni σε μαγματική θερμοκρασία. Αν και η αρχική μαγματική προέλευση δεν αποκλείεται, τα σημερινά χαρακτηριστικά του μεταμορφωμένου μεταλλεύματος στην περιοχή της Ερέτριας (Όθρυς) μπορεί να υποδηλώνουν ότι τα μαγματικά χαρακτηριστικά έχουν χαθεί ή ότι τα μέταλλα απελευθερώθηκαν από τα πετρώματα ξενιστή με μια διαδικασία

υδροθερμικής κυκλοφορίας. Η μεταλλοφορία Fe–Cu–Zn–Co–Ni αναφέρεται επίσης σε ηφαιστειογενή κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων στον πυθμένα της θάλασσας από σύγχρονους ωκεανούς (καθώς και σε πιθανά ανάλογα τους σε αρκετούς οφιόλιθους στην ξηρά, π.χ. Ουράλια) υποδεικνύοντας ότι αυτά τα κοιτάσματα μπορούν να σχηματιστούν με καθαρά υδροθερμικές διεργασίες (Melekestseva et al., 2013).

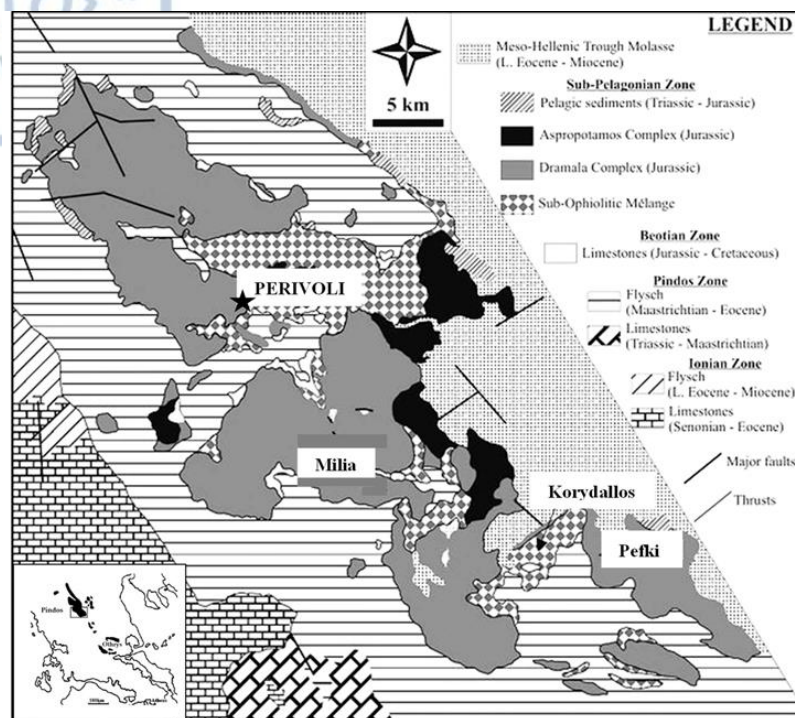
Παρά τα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με μια ποικιλία θειούχων μεταλλευμάτων, τα μεταλλεύματα αυτά που φιλοξενούνται σε μαφικά-υπερμαφικά οφιολιθικά πετρώματα και χαρακτηρίζονται από δομή καθώς και από ορυκτολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά, που υποδηλώνουν είτε μαγματική προέλευση είτε σχέσεις με διαδικασίες σερπεντινοποίησης και επανακινητοποίηση μετάλλων από πρωτογενή ορυκτά σε υδροθερμικά συστήματα.

Τα μαζώδη τύπου Κύπρου θειούχα μεταλλεύματα από τον λόφο Τσουμές χαρακτηρίζονται από αυξημένη περιεκτικότητα σε Zn, Co, Se, Au, As, Ag, Mo και Sb σε σύγκριση με εκείνα της Όθρυς και των περισσότερων θειούχων μεταλλευμάτων του Τροόδους. Εκτός από τα κύρια στοιχεία, δηλαδή Fe, Cu και Zn, που φιλοξενούνται σε σιδηροπυρίτη, ο χαλκοπυρίτης, ο βορνίτης και ο σφαλερίτης, ο Au εμφανίζεται ως μικροσκοπικά σωματίδια (<1 μm) σε κόκκους σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη και βορνίτη που φέρει As. Το Se και το Te βρίσκονται ως μεμονωμένα λεπτά ορυκτά, όπως τα σεληνίδια (κλαουσθαλίτης) και τα τελουρίδια (μελονίτης) στα ορυκτά του Cu. Παρόλο που το Se μπορεί εύκολα να φιλοξενηθεί ως στερεό διάλυμα σε χαλκοπυρίτη υψηλής θερμοκρασίας, η παρουσία κλαουσθαλίτη σε μια τελευταία γενιά λεπτόκοκκων συμφύσεων χαλκοπυρίτη-σφαλερίτη, που διεισδύουν σε μετάλλευμα προγενέστερου σταδίου, μπορεί να υποδηλώνει ανακατανομή του Se. Η όψιμη ανάπτυξη του κλαουσθαλίτη υποστηρίζεται επίσης από την εμφάνιση κλαουσθαλίτη και τελουριδίων που γεμίζουν ρωγμές σε σιδηροπυρίτη και ορυκτά Cu (Belogub et al., 2020). Επιπλέον, με βάση θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία σεληνιδίων στις ζώνες οξείδωσης σουλφιδικών μεταλλευμάτων των ηφαιστειογενών κοιτασμάτων συμπαγών σουλφιδίων στα Ουράλια σχετίζεται με τη σταθερότητά τους υπό οξειδωτικές συνθήκες. Ο μολυβδαινίτης ή άλλα

ορυκτά Mo στα σουλφίδια της Πίνδου και της Όθρυς δεν έχουν ακόμη αναφερθεί. Έχει διαπιστωθεί ότι το Mo εμφανίζει σιδερόφιλη, χαλκόφιλη και λιθόφιλη συμπεριφορά, ανάλογα με τη σύνθεση του συστήματος (συμπεριλαμβανομένων των fO_2 και fS_2), τη θερμοκρασία και την πίεση. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τον προσδιορισμό της πιθανής παρουσίας ορυκτών Mo (λιγότερο από 1μ) στα θειούχα μεταλλεύματα μαγνητίτη της Πίνδου.

Τα συμπαγή θειούχα μεταλλεύματα από το λόφο Τσούμες παρουσιάζουν ασυνήθιστα υψηλά ποσοστά στον Au (μέχρι 3,6 ppm), στον Ag (έως 56 ppm), στο Se (έως 1900 ppm), στο Co (έως 2200 ppm), στο Mo (έως 370 ppm), στον Hg (έως 280 ppm), στο Sb (έως 10 ppm), και έως 150 ppm, τα οποία είναι πολύ υψηλότερα από εκείνα του θειούχου τύπου Fe-Cu-Zn-Co που φιλοξενείται σε υπερβασικά μέρη του συμπλέγματος, κατά μήκος μιας ζώνης διάτμησης, κοντά σε επαφή με γάββρους, καθώς και εντός της διάσπασης που βρίσκεται κάτω από το ογκώδες μετάλλευμα του Τσούμες. Τα κύρια και δευτερεύοντα στοιχεία, όπως ο Fe, ο Cu και ο Zn, φιλοξενούνται σε σουλφίδια (πυρροτίτης και σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, βορνίτης και επιγενετικά ορυκτά υψηλής συγκέντρωσης Cu και σφαλερίτη, αντίστοιχα). Περιστασιακά υπάρχουν μαγνητίτης και σίδηρος, σεληνίδια, τελλουρίδια, χρυσός, γαληνίτης και βαρίτης, αλλά και ορυκτά που φέρουν Mo δεν εντοπίστηκαν.

Τα κύρια στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία σε θειούχα μεταλλεύματα τύπου Κύπρου και Fe-Cu-Co-Zn από το σύμπλεγμα οφιόλιθων της Πίνδου, είναι παρόμοια με αυτά από συγκρίσιμους οφιόλιθους, όπως τα συμπλέγματα οφιόλιθων στην Όθρυ και στον Τρόοδο. Αν και υπάρχουν επικαλυπτόμενα πεδία, φαίνεται πιθανό ότι τα σουλφίδια της Πίνδου μπορούν να διακριθούν από την υψηλότερη περιεκτικότητά τους σε Zn και Co. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε Se καταγράφηκε στα ορυκτά της Πίνδου και του Απλικίου (Κύπρος) συνοδευόμενη από περιεκτικότητα σε Cu και As. Μια θετική τάση είναι επίσης σαφής μεταξύ Au και As.



Εικόνα 9. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης του νότιου τμήματος του οφιόλιθου της Πίνδου, που δείχνει την περιοχή Περιβόλι (Τσουμές–Κόνδρος).

2.8 Βέροια-Νάουσα

2.8.1 Φυτιά

Στη περιοχή μεταξύ των χωριών Φυτιά και Τρίλοφος, ΒΑ από τη Φυτιά βρίσκεται το κοίτασμα Σαϊτόπετρας-Σαρκόπετρα-Ψαλιδάς. Όσον αφορά τη μεταλλοφορία, έχει διέυθυνση ΝΔ-ΒΑ και έχει αναπτυχθεί κατά μήκος του ρέματος. Παρατηρούνται σερπεντινίτες που είναι αρκετά εξαλλοιωμένοι και καταπονημένοι, καθώς και μεταδιαβάσεις. Τα υπόλοιπα πετρώματα είναι κυρίως ιζηματογενή τύπου φλύσχη, ειδικότερα ψαμμίτες, αργιλικόι σχιστόλιθοι, κροκαλοπαγή και λατυποπαγή, καθώς επίσης και ασβεστόλιθοι κατά πάσα πιθανότητα Άνω Κρητιδικού. Έντονα χαρακτηριστική είναι η λεπιοειδής τεκτονική. Στην μεταλλοφορία αυτή έχουν βρεθεί μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης, σιδηροπυρίτης, σφαλερίτης, κοβαλτίνης, μαγνητίτης, χρωμίτης που τοπικά έχει αλλοιωθεί σε σιδηροχρωμίτη, μπεριερίτης και δευτερογενής λειμωνίτης. Ο μαγνητοπυρίτης είναι το αφθονότερο ορυκτό. Σε λίγες περιπτώσεις υπάρχει μέσα σε κοβαλτίνη. Ο κοβαλτίνης παρουσιάζει λόγω της παραμόρφωσής του κατακλαστική υφή.

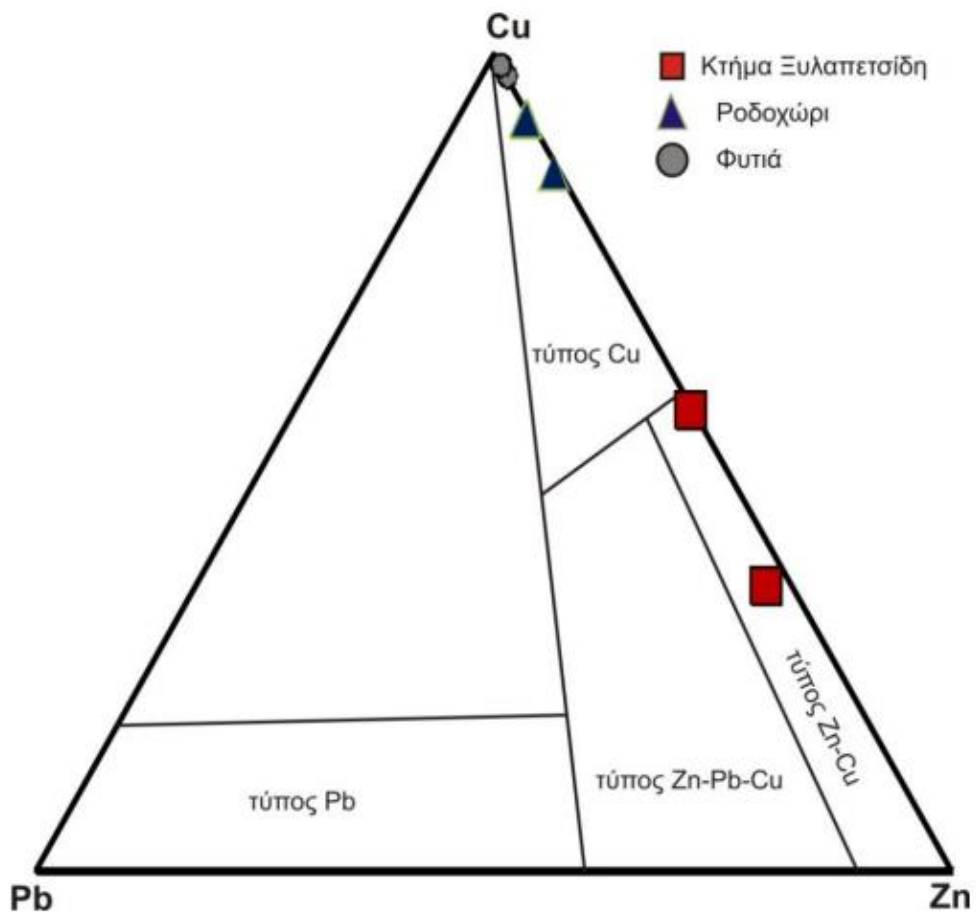
Ο σιδηροπυρίτης παρουσιάζει ενίοτε κατακλαστική υφή. Τα σπασίματα του συμπληρώνονται από χαλκοπυρίτη. Ο χαλκοπυρίτης δεν έχει συγκεκριμένο σχήμα. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων δημιουργεί μικρές μάζες και κάνει σύμφυση με μαγνητοπυρίτη. Παρουσιάζει και πολυδυμία. Αστερίσκοι σφαλερίτη μπορεί να παρατηρούνται μέσα στον χαλκοπυρίτη (ασθένεια του χαλκοπυρίτη), γεγονός που υποδηλώνει υψηλή θερμοκρασία ($>250^{\circ}\text{C}$). Με την ταυτόχρονη ελάττωση της θερμοκρασίας της πίεσης του θείου υπάρχει ένα μείγμα ZnS-FeS υπό μορφή αστερίσκων σφαλερίτη (RAMDOHR 1968). Ο χρωμίτης έχει υδρομαγματική προέλευση και θεωρείται ορυκτό μικρής σημασίας για το κοίτασμα. Έχει διαφορετική σύσταση από τους υπόλοιπους σερπεντινίτες και χρωμίτες της περιοχής. Περικλύεται στον μαγνητοπυρίτη και πολλές φορές αλλοιώνεται σε σιδηροχρωμίτη. Μπορεί επίσης να περικλύεται από μαγνητίτη, ο οποίος αλλοιώνεται σε αιματίτη. Ο σφαλερίτης όπως και ο χρωμίτης, είναι και αυτός επουσιώδες ορυκτό και εμφανίζεται με τη μορφή μικρών και ακανόνιστων σωμάτων μέσα στο μαγνητοπυρίτη, αλλά και στον χαλκοπυρίτη.

2.8.2 Ροδοχώρι

Το κοίτασμα εμφανίζεται περίπου 1km νότια από το Ροδοχώρι. Παρατηρούνται καταπονημένοι σερπεντινίτες και μεταδιαβάσεις. Καλύπτονται από αργιλικούς σχιστόλιθους, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, και ιζήματα του Άνω Κρητιδικού, αλλά και μεταγενέστερα. Στη μεταλλοφορία περιέχεται σφαλερίτης, χαλκοπυρίτης και σιδηροπυρίτη, ενώ παρουσιάζεται και ανακρυστάλλωση των ορυκτών. Ο σιδηροπυρίτης έχει ιδιόμορφη έως στρογγυλή μορφή. Είναι το κυριότερο ορυκτό που κρυσταλλώνεται. Ο χαλκοπυρίτης παρουσιάζει πολυδυμία, Τέλος ο σφαλερίτης κάνει σύμφυση με τον χαλκοπυρίτη. Τα σταγονίδια χαλκοπυρίτη που υπάρχουν μέσα δεν είναι μεγαλύτερα από 1 μm , ενώ σε ελάχιστες περιπτώσεις παρουσιάζουν προσανατολισμό. Η σειρά κρυστάλλωσης είναι η εξής: αρχικά σχηματίζεται ο σιδηροπυρίτης, και ακολουθούν ο χαλκοπυρίτης με τον σφαλερίτη. Αυτό διότι ο σιδηροπυρίτης έχει ήδη σαφές σχήμα και περατωτικά όρια, ενώ ο σφαλερίτης και ο χαλκοπυρίτης στην ουσία συμπληρώνουν τους κενούς χώρους ή τα σπασίματα που αφήνει ο σιδηροπυρίτης.

2.8.4 Ερμηνεία σχηματισμού των συμπαγών σουλφιδίων της περιοχής.

Βάσει των δεδομένων που αναφέρθηκαν, προκύπτει το συμπέρασμα πως τα κοιτάσματα αυτών των περιοχών, δημιουργήθηκαν σε υποθαλάσσιο υδροθερμικό περιβάλλον. Από μελέτες που έγιναν από τους LARGE (1992), HANNINGTON et al (2005), TIVEY (2007), αλλά και των χημικών αναλύσεων στα ιχνοστοιχεία που υπάρχουν στα πετρώματα των περιοχών, δηλαδή Fe, Ni, Cr, Zn, Co, Pb, συνεπάγεται πως πιθανότατα αυτά τα πετρώματα ήταν τα μητρικά ενός τμήματος των μετάλλων. Επιπλέον, με τη χρήση τριγωνικού διαγράμματος Cu-Zn-Pb έγινε εφικτή η κατάταξη των κοιτασμάτων, βάση το τρόπο σχηματισμού τους ή της χημικής τους σύστασης.



Εικόνα 10. Τριγωνικό διάγραμμα Cu-Zn-Pb προβολής χημικών αναλύσεων των κοιτασμάτων της περιοχής. Στο διάγραμμα έχουν χρησιμοποιηθεί οι σχετικές αναλογίες της επί τις % σύστασης των τριών κύριων μετάλλων Cu, Zn, Pb.

(Χρήστος Β. Εμμανουηλίδης, (2019): Μεταλλογένεση της μεταξύ Βέροιας και Ναούσης περιοχής, Διδακτορική Διατριβή.)

Διαχωρίζονται σε 4 τύπους κοιτασμάτων:

Α) Τύπος Cu, Β) Τύπος Zn-Cu, Γ) Τύπος Zn-Pb-Cu, Δ) Τύπος Pb-Zn. (FRANKLIN et al. 1981, LARGE 1992). Οι προαναφερθέντες ερευνητές πιστεύουν πως τα κοιτάσματα Pb-Zn προέρχονται από ιζηματογένεση, ενώ τα υπόλοιπα έχουν ηφαιστειακή προέλευση. Τα κοιτάσματα της Φυτιάς και του Ροδοχωρίου προβάλλονται πιο πολλές τιμές στην περιοχή εύρους για τα κοιτασμάτων Cu, ενώ για το Κτήμα Ξυλαπετσίδα στο εύρος κοιτασμάτων Zn-Cu, ενώ η μία από αυτές στο εύρος του Cu. Αυτό πιθανότατα εξαιτίας της περιεκτικότητας σε σφαλερίτη.

Ωστόσο παραμένει δύσκολο να προσδιοριστεί η σειρά κρυστάλλωσης των ορυκτών, εξαιτίας της παραμόρφωσης και της μεταμόρφωσης, που έχουν αλλοιώσει τα πρωτογενή χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων. Φαίνεται πως το πρώτο ορυκτό που σχηματίστηκε ήταν ο σιδηροπυρίτης (framboidal). Ακολούθησε ο αδροκρυσταλλικός σιδηροπυρίτης, συνήθως ιδιόμορφος. Ο χαλκοπυρίτης γεμίζει τους κενούς χώρους του σιδηροπυρίτη, ή σχηματίζει μικροφλέβες και κατακλαστική υφή, διεισδύοντας στον σιδηροπυρίτη, ένα φαινόμενο που παρατηρείται κυρίως στη Φυτιά με τον μαγνητοπυρίτη. Ο μαγνητοπυρίτης είναι το πιο άφθονο ορυκτό στη Φυτιά, όπου παρατηρείται χρωμίτης και κοβαλτίνης, γεγονός που υποδηλώνει πως υπάρχει σχέση με τα υπερβασικά πετρώματα των οφιολίθων. Όμως δεν εμφανίζεται στο Ροδοχώρι, ούτε στο κτήμα Ξυλαπετσίδα. Ο σφαλερίτης κρυσταλλώνεται τελευταίος. Τα σταγονίδια του χαλκοπυρίτη που περιέχει, σχηματίζονται μετά την απόθεση του σφαλερίτη. Αυτό διότι η αντικατάσταση του σφαλερίτη από τον χαλκοπυρίτη, είναι ο βασικός μηχανισμός δημιουργίας.

Τα ιχνοστοιχεία στα σουλφίδια μπορούν να δώσουν πληροφορίες για το αποθετικό περιβάλλον, τις θερμοκρασίες σχηματισμού, ή και τον τρόπο γένεσης. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η παρουσία των σφαιροειδών μορφών βατόμουρου (framboidal pyrite), που μαρτυράει ιζηματογενές περιβάλλον απόθεσης, ή υδροθερμικά διαλύματα χαμηλής θερμοκρασίας. Τα κοιτάσματα των περιοχών Φυτιά, Ροδοχώρι και κτήμα Ξυλαπετσίδα, χαρακτηρίζονται ως στρωματέγκλειστα κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων. Προκύπτουν από ηφαιστειακά πετρώματα βασικής σύστασης, κυρίως οφιολίθους, που σχηματίζονται σε υποθαλάσσια ηφαιστειότητα και έχουν ηλικία Μεσοζωικού. Το γεωτεκτονικό περιβάλλον τους είναι το ηφαιστειακό τόξο. Ανήκουν στον τύπο Κύπρου, (Cu-Py) σύμφωνα με τον HUTCHINSON (1973), ή στον τύπο Cu βάσει των FRANKLIN et al. (1981) και LARGE (1992). Σημαντικό είναι και το θαλασσινό νερό για τη δημιουργία τους, το οποίο μέσα από ρήγματα και διαρρήξεις αυξάνει τη θερμοκρασία. Τα μεταλλικά στοιχεία Zn, Fe, Cu, Ni, As, Co εξαιτίας της δράσης των υδροθερμικών διαλυμάτων, αποκόπηκαν

από τα αρχικά πετρώματα τους, και μετατοπίστηκαν σε ανώτερες στοιβάδες. Ο Zn και ο Cu μετατοπίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (έως και 300° C). Οι βασικότερες αλλαγές από άποψη φυσικοχημείας, είναι η μείωση της θερμοκρασίας, η αύξηση του pH και της πτητικότητας του οξυγόνου, και της συγκέντρωσης του διαλύματος σε S.

Τα τελικά συμπεράσματα λοιπόν για τη δημιουργία των κοιτασμάτων της περιοχής είναι:

- 1) Τα κοιτάσματα δημιουργήθηκαν σε υποθαλάσσιο ηφαιστειακό περιβάλλον που εμπλουτίστηκαν με μεταλλικά στοιχεία (Zn, Cu, Fe, As, Ni, Co) και υδρόθειο, και έτσι κρυσταλλώθηκαν τα σουλφίδια.
- 2) Οι τιμές του pH είναι ελάχιστα κάτω από 7.
- 3) Η θερμοκρασία είχε ένα μέγιστο 300° C.
- 4) Κατά τη δημιουργία των σιδηροπυριτών (fraboids) και των λοιπών σουλφιδίων υπήρξαν αναγωγικές διεργασίες.

3. Συμπεράσματα

Η συλλογή των ορυκτολογικών, και γεωχημικών δεδομένων από τις εμφανίσεις σουλφιδίων που φιλοξενούνται στα διάφορα μέρη της Ελλάδος έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά όπως τα εξής:

- 1) Η αυξημένη περιεκτικότητα Au ως έγκλεισμα σε σιδηροπυρίτη και ορυκτά Cu στα σουλφίδια της Πίνδου μπορεί να αντικατοπτρίζει τους κύριους ξενιστές του Au κατά τη στιγμή της δημιουργίας της μεταλλοφορίας των σουλφιδίων.
- 2) Η εμφάνιση κλαουσθαλίτη (PbSe) και λεπτόκοκκου χρυσού σε συμφύσεις χαλκοπυρίτη-βορνίτη-σφαλερίτη μιας συνεχόμενα σταδιακής μεταλλοφορίας των σουλφιδίων της Πίνδου υποδηλώνει την επανακινητοποίηση/επαναπόθεσή τους.
- 3) Τα σουλφίδια (πυρροτίτης, χαλκοπυρίτης, βορνίτης και σφαιρίτης) που σχετίζονται με τον μαγνητίτη, σε βαθύτερα μέρη της Πίνδου (στο Τσουμές), παρουσιάζουν αναλογίες Cu/(Cu + Ni), Ni/Co και Pt/(Pt + Pd), το οποίο

δηλώνει προέλευση που δεν οφείλεται σε μαγματισμό, είτε ολοκληρωτική μεταμόρφωση προϋπάρχοντος μαγματικού υλικού.

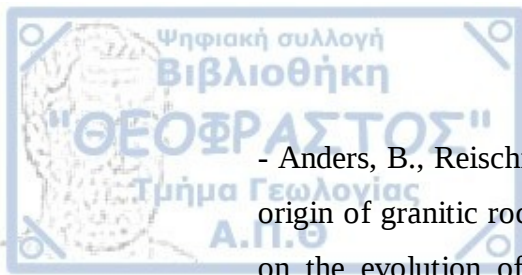
4) Τα χαρακτηριστικά υφής και η παρουσία του (Fe/Mg) που μοιάζει με Mg-ισινγκερίτη, και του ασβεστίτη στον πηρύνα των θειούχων της Πίνδου, μαρτυρούν καθίζηση του μεταλλεύματος σουλφιδίου-μαγνητίτη στα βαθύτερα επίπεδα από ένα πλούσιο σε Fe-αλκαλικό σύστημα.

5) Υποθέτοντας ότι τα ιχνοστοιχεία στα επιγενετικά ορυκτά προέρχονται από την αποσύνθεση των πρωτογενών ορυκτών και σε συνδυασμό με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Se, Ag, Au, Zn, Mo, Hg και Sb και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Ni στην Πίνδο σε σύγκριση με τα σουλφίδια του όρους Όθρυ, αυτό μπορεί να αντικατοπτρίζει την κληρονομικότητα μιας πρωτογενούς μαγματικής υπογραφής.

Όπως προαναφέρθηκε, το κοίτασμα των Μολάων είναι τύπου Kuroko. Ωστόσο, εξαιτίας της γεωλογίας της περιοχής και του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος, δεν είναι εύκολο να γίνει εξόρυξή στα ορυκτά αυτού του μεταλλεύματος. Για το λόγο αυτό δεν προτείνεται και η εκμετάλλευσή τους, σε αντίθεση με άλλα κοιτάσματα του Ελλαδικού χώρου.

Βιβλιογραφία

- Adamides, N. G. (2010). Mafic-dominated volcanogenic sulphide deposits in the Troodos ophiolite, Cyprus Part 2–A review of genetic models and guides for exploration. *Applied Earth Science*, 119(4), 193-204.
- Argyrios Kapsiotis, Maria Economou-Eliopoulos, Hao Zheng, Qiangtai Huang, Davide Lenaz, Aspasia Antonelou, Matteo Velicogna, Bin Xia. Metallogeny of a base metal sulfide-bearing magnetite body from the Eretria mine, East Othris massif, Greece: Insights into an ancient seafloor hydrothermal system.



- Anders, B., Reischmann, T., Poller, U. and Kostopoulos, D. (2005) Age and origin of granitic rocks of the eastern Vardar zone, Greece: new constraints on the evolution of the internal Hellenides. *Journal of the Geological Society of London*, 162, 857–870.
- Aronis, D. G. (1951). *Research on the Iron-pyrite Deposits in the Hermioni Mining District*. Subsurface Research Department.
- Bamba, T. (1976). Ophiolite and related copper deposits of the Ergani mining district, Southeastern Turkey. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 86(86).
- Baroz, F., Bébien, J. and Ikenne, M. (1987) An example of high pressure low temperature metamorphic rocks from an Island arc: the Paikon series (innermost Hellenides, Greece). *Journal of Metamorphic Geology*, 5, 509–527.
- Barrie, C. T., & Hannington, M. D. (1997). Classification of VMS deposits based on host rock composition. *Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings*. Edited by CT Barrie and MD Hannington. *Geological Association of Canada, Short Course Notes*, 1-12.
- Bear, J. (1960). Scales of viscous analogy models for ground water studies. *Journal of the Hydraulics Division*, 86(2), 11-23.
- Bébien, J. (1982) *L' association igné de Guévguéli (Macédoine grèque). Expression d' un magmatisme ophiolitique dans une déchirure continental*. Thèse, L' Université de Nancy I.
- Belogub, E. V., Ayupova, N. R., Krivovichev, V. G., Novoselov, K. A., Blinov, I. A., & Charykova, M. V. (2020). Se minerals in the continental and submarine oxidation zones of the South Urals volcanogenic-hosted massive sulfide deposits: A review. *Ore Geology Reviews*, 122, 103500.
- Bortolotti, V., Carras, N., Chiari, M., Fazzuoli, M., Marcucci, M., Photiades, A., & Principi, G. (2002). New geological observations and biostratigraphic

data on the Argolis Peninsula: palaeogeographic and geodynamic implications. *Ophioliti*, 27(1), 43-46.

- Brown, S.A.M. and Robertson, A.H.F. (2003) Sedimentary geology as a key to understanding the tectonic evolution of the Mesozoic–Early Tertiary Paikon Massif, Vardar suture zone, N Greece. *Sedimentary Geology*, 160, 179–212.
- Calley, A. G., & Koski, R. A. (1999). Setting and characteristics of ophiolite-hosted volcanogenic massive sulfide deposits. *Reviews in economic geology*, 8, 221-246.
- Chapman, H. J., & Spooner, E. T. C. (1977). ⁸⁷Sr enrichment of ophiolitic sulphide deposits in Cyprus confirms ore formation by circulating seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 35(1), 71-78.
- Cheliotis, I. (1986). Geology, mineralization and rock geochemistry of a volcanic-sedimentary formation in the Xylagani-Maronia area, NE Greece. *Unpublished MSc thesis, University of Leicester, UK*.
- Clift, P. D. (1996). Accretion tectonics of the Neotethyan Ermioni Complex, Peloponessos, Greece. *Journal of the Geological Society*, 153(5), 745-757.
- Clift, P. D., & Robertson, A. H. (1989). Evidence of a late Mesozoic ocean basin and subduction-accretion in the southern Greek Neo-Tethys. *Geology*, 17(6), 559-53.
- Coau, W. (1980). Submarine exhalative Cu-Pb-Zn deposits: a discussion of their classification and metallogenesis. *Geol. Jahrb., Sect. D*, 40, 13-58.
- Coleman, R. G. (1977). Emplacement and metamorphism of ophiolites.
- Danelian, T., Robertson, A.H.F. and Dimitriadis, S. (1996) Age and significance of radiolarian sediments within basic extrusives of the marginal basin Guevgueli Ophiolite (northern Greece). *Geological Magazine*, 133, 127–136.
- Demetrios G. Eliopoulos 1, Maria Economou-Eliopoulos 2, George Economou 1 and Vassilis Skounakis 2. Mineralogical and Geochemical



Constraints on the Origin of Mafic–Ultramafic-Hosted Sulphides: The Pindos Ophiolite Complex

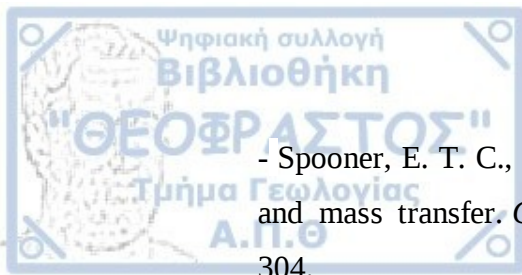
- Dergachev, A. L., Eremin, N. I., & Sergeeva, N. E. (2010). Volcanogenic massive sulfide deposits of ophiolite associations. *Moscow University Geology Bulletin*, 65(5), 265-272.
- Divi, S. R., Thorpe, R. I., & Franklin, J. M. (1979). Application of discriminant analysis to evaluate compositional controls of stratiform massive sulfide deposits in Canada. *Journal of the International Association for Mathematical Geology*, 11(4), 391-406.
- Eckstrand, O. R. (1975). The Dumont serpentinite; a model for control of nickeliferous opaque mineral assemblages by alteration reactions in ultramafic rocks. *Economic Geology*, 70(1), 183-201.
- Ferrario, A., & Garuti, G. (1980). Copper deposits in the basal breccias and volcano-sedimentary sequences of the Eastern Ligurian ophiolites (Italy). *Mineralium Deposita*, 15(3), 291-303.
- Ferrière, J., Bonneau, M., Caridroit, M., Bellier, J.P., Gorican, S. and Kollmann, H. (2001) Les nappes tertiaires du Paikon (zone de Var- dar, Macédoine, Grèce): arguments stratigraphiques pour une nouvelle interprétation structurale. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Earth and Planetary Sciences*, 332, 695–702.
- Galley, A. G., Hannington, M. D., & Jonasson, I. R. (2007). Volcanogenic massive sulphide deposits. *Mineral deposits of Canada: a synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods*, 5, 141-161.
- Gass, I. G., & Smewing, J. D. (1973). Intrusion, extrusion and metamorphism at constructive margins: evidence from the Troodos Massif, Cyprus. *Nature*, 242(5392), 26-29.
- Gilmour, P. (1965). The origin of the massive sulphide mineralization in the Noranda District, northwestern Quebec: Geological Association of Canada Proceedings, v. 16.

- Hannington, M. D., Galley, A. G., Herzig, P., & Petersen, S. (1998). Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus-type massive sulfide deposits. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results* (Vol. 158, pp. 389-415). Texas A & M University.
- Hannington, M. D., De Ronde, C. E., & Petersen, S. (2005). Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems.
- Hannington, M., Herzig, P., Scott, S., Thompson, G., & Rona, P. (1991). Comparative mineralogy and geochemistry of gold-bearing sulfide deposits on the mid-ocean ridges. *Marine geology*, 101(1-4), 217-248.
- Hutchinson, R. W. (1973). Volcanogenic sulfide deposits and their metallogenic significance. *Economic Geology*, 68(8), 1223-1246.
- Jankovic, S., & Ridge, J. D. (1980). Porphyry copper and massive sulphide ore deposits in the northeastern Mediterranean. In *International Association of the Genesis of Ore Deposits (IAGOD) 5th Symposium Proceedings* (pp. 431-444).
- Knight, C. L. (1957). Ore genesis; the source bed concept. *Economic Geology*, 52(7), 808-817.
- Lambert, I. B., & Sato, T. (1974). The Kuroko and associated ore deposits of Japan; a review of their features and metallogenesis. *Economic Geology*, 69(8), 1215-1236.
- Large, R. R. (1992). Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; features, styles, and genetic models. *Economic geology*, 87(3), 471-510.
- Magganas, A., Sideris, C., & Kokkinakis, A. (1991). Marginal basin—volcanic arc origin of metabasic rocks of the Circum-Rhodope Belt, Thrace, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 44(3), 235-252.
- Menzies, M., & Allen, C. (1974). Plagioclase lherzolite-residual mantle relationships within two eastern Mediterranean ophiolites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 45(3), 197-213.

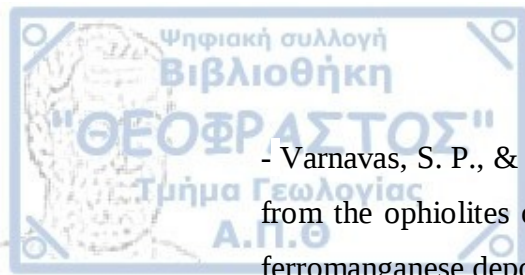


- Mercier, J. (1968) Étude géologique des zones internes des Hel- lénides en Macédoine centrale (Grèce). *Annales Géologiques des Pays Helléniques*, 20, 1–596.
- Mountrakis, D. (2010) *Geology and Geotectonic Evolution of Greece*. Thessaloniki: University Studio Press.
- Mousoulos, L. (1958). Les gisements pyriteux du district minier d’ Hermione, Etude sur leur geologie et mineralogie, Le probleme de leur genese, *Annales Geologiques des Pays Helleniques*, Vol.9, 119-164.
- Nimis, P., Zaykov, V. V., Omenetto, P., Melekestseva, I. Y., Tesalina, S. G., & Orgeval, J. J. (2008). Peculiarities of some mafic–ultramafic-and ultramafic-hosted massive sulfide deposits from the Main Uralian Fault Zone, southern Urals. *Ore Geology Reviews*, 33(1), 49-69.
- Oftedahl, C. (1958). A theory of exhalative-sedimentary ores. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 80(1), 1-19.
- Ohmoto, H. (1996) Formation of volcanogenic massive sulfide deposits: the Kuroko perspective. *Ore Geology Reviews*, 10, 135–177.
- Oudin, E., & Constantinou, G. (1984). Black smoker chimney fragments in Cyprus sulphide deposits. *Nature*, 308(5957), 349-353.
- Pe-Piper, G. and Piper, D. (2002) The igneous rocks of Greece: anat- omy of an orogen. Berlin – Stuttgart: Beitrage zur Regionalen Geologie der Erde, Gebrüder Borntrager.
- Robertson, A. H. F., Varnavas, S. P., & Panagos, A. G. (1987). Ocean ridge origin and tectonic setting of Mesozoic sulphide and oxide deposits of the Argolis Peninsula of the Peloponnesus, Greece. *Sedimentary Geology*, 53(1-2), 1-32.
- Saccani, E., Bortolotti, V., Marroni, M., Pandolfi, L., Photiades, A. and Principi, G. (2008a) The Jurassic association of back-arc basin ophiolites and calc-alkaline volcanics in the Guevgueli complex (Northern Greece): implication for the evolution of the Vardar zone. *Ofioliti*, 33, 209–227.

- Saccani, E., Photiades, A., Santato, A. and Zeda, O. (2008b) New evidence for supra-subduction zone ophiolites in the Vardar zone from the Vermion Massif (northern Greece): implication for the tectono-magmatic evolution of the Vardar oceanic basin. *Ophioliti*, 33, 17–37.
- Sangster, D. F., Scott, S. D., & Wolf, K. H. (1976). Precambrian stratabound, massive Cu-Zn-Pb sulfide ores of North America. *Cu, Zn, Pb and Ag Deposits*, 6, 129-222.
- Sawkins, F. J. (1976). Massive sulphide deposits in relation to geotectonics.
- Sharp, I.R. and Robertson, A.H.F. (1998) Late Jurassic - lower cretaceous oceanic crust and sediments of the eastern Almopias zone, NW Macedonia (Greece): implications for the evolution of the eastern “internal” Hellenides. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 30, 47–61.
- Sideris, C., & Skounakis, S. (1987). Metallogeny in the basic rocks of a paleosubduction area-The case of Ermioni Cu-bearing pyrite mines (East Peloponnesos, Greece). *Chemie der Erde*, 47(1-2), 93-96.
- Skarpelis, N. (2020). Setting, sulfur isotope variations, and metamorphism of Jurassic massive Zn-Pb-Ag sulfide mineralization associated with arc-type volcanism (Skra, Vardar zone, Northern Greece). *Resource Geology*, 70(4), 311-335.
- Skounakis, S., & Sovatzoglou-Skounaki, E. (1975). The Co and Ni traces distribution within the deposits of Cu-bearing pyrite of Ermioni, Argolida. *Bulletin of Geological Society of Greece*, 13, 54-60.
- Skounakis, S., & Sovatzoglou-Skounakis, E. (1982). The Co-content of pyrite and chalcopyrite as geothermometer for the Cu-bearing pyrite ore deposits of Hermioni's (Argolis) and Perivoli's (Pindos) areas, Greece. In *Annales géologiques des pays helléniques* (Vol. 31, pp. 89-94).
- Solomon, M., & Wolf, K. H. (1976). “Volcanic” massive sulphide deposits and their host rocks—a review and an explanation. *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits*, 6, 21-54.



- Spooner, E. T. C., & Fyfe, W. S. (1973). Sub-sea-floor metamorphism, heat and mass transfer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 42(4), 287-304.
- Spooner, E. T. C., & Bray, C. J. (1977). Hydrothermal fluids of seawater salinity in ophiolitic sulphide ore deposits in Cyprus. *Nature*, 266(5605), 808-812.
- Spray, J.G., Bébien, J., Rex, D.C. and Roddick, J.C. (1984) Age constraints on the igneous and metamorphic evolution of the Hellenic-Dinaric ophiolites. In: Dixon, J.E. and Robertson, A.H.F. (Eds.) *The geological evolution of the Eastern Mediterranean*. London: Geological Society of London Special Publication 17, pp. 619–627.
- Stanton, R. L. (1960). General features of the conformable 'pyritic' orebodies. *Can. Inst. Min. Metall. Trans*, 63, 22-27.
- Toffolo, L., Nimis, P., Martin, S., Tumiatì, S., & Bach, W. (2017). The Cogne magnetite deposit (Western Alps, Italy): A Late Jurassic seafloor ultramafic-hosted hydrothermal system?. *Ore Geology Reviews*, 83, 103-126.
- Tombros, S., & Seymour, K. S. (2007). Hermione, evolution of a Te-bearing epithermal mineralization, Argolis, Hellas. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40(2), 996-1008.
- Tombros, S. F., St Seymour, K., Spry, P., & Williams-Jones, A. E. (2007). Karakasi mines, Hermione, evolution of a Cyprus-type Cu-Zn deposit, Argolis, Greece.
- Triantafyllidis, S., & Diamantakis, N. (2018, November). New Insights on the Ermioni VMS Ore Based on Ore Texture and Host Rock Lithology and Geochemistry (SE Argolis Peninsula, Peloponnese, Greece). In *Conference of the Arabian Journal of Geosciences* (pp. 141-143). Springer, Cham.
- Triantafyllidis, S. (2019). Trace element geochemistry, mineralogy and texture of the Ermioni VMS mineralization host volcanics, and new insights on the geotectonic setting of volcanism, Argolis, Greece. *Greece. Bull. Geol. Soc. Gr.*, 7, 321-322.



- Varnavas, S. P., & Panagos, A. G. (1984). Mesozoic metalliferous sediments from the ophiolites of Ermioni, Greece; analogue to Recent mid-ocean ridge ferromanganese deposits. *Chemical Geology*, 42(1-4), 227-242.
- Zachariadis, P.T. (2007) *Ophiolites of the eastern Vardar Zone, N. Greece*. Thesis, Mainz, Johannes Gutenberg-Universität.
- Zuffardi, P. (1977). Ore/mineral deposits related to the Mesozoic ophiolites in Italy. In *Time-and Strata-Bound Ore Deposits* (pp. 314-323). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Α. Χατζηκύρκου-Π. Χωριανοπούλου, Γεωλογική-κοιτασματολογική μελέτη περιοχής μεταλλικού νομού Κιλκίς.
- Βασίλειος Ι. Μέλφος, Έρευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην περιοδοπική ζώνη της Θράκης.
- Β. Μέλφου, Μ. Βαβελίδη, Α. Φιλιππίδη, Γ. Χριστοφίδη, Ε. Ευαγγέλλου, Framboidal Σιδηροπυρίτης στη μεταλλοφορία Fe-Cu-(Zn-Pb-Au) της περιοχής Ξυλαγανής του νομού Ροδόπης (Θράκη)
- Δελτίο Καταγραφής Στοιχείων και Προκαταρκτικής Αξιολόγησης Δημοσίου Μεταλλευτικού Χώρου
- Κουρής, Χ. (1980). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μέση-Ξυλαγανή, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Κ. Μιχαλίδης, Μ. Βαβελίδης, Π. Τσαμαντουρίδης, Framboidal μορφή σιδηροπυρίτη σε βιτμενούχους πυριτικούς σχιστόλιθους της ηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς στην περιοχή Σκρα του νομού Κιλκίς (Β. Ελλάδα)
- Ράσσιος, Α., & Κωνσταντακοπούλου, Γ. (1993). Emplacement tectonism and the position of chrome ores in the Mega Isoma peridotites, SW Othris, Greece. *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας*, 28(2), 463.
- Χρήστος Β. Εμμανουηλίδης, (2019): Μεταλλογένεση της μεταξύ Βέροιας και Ναούσης περιοχής, Διδακτορική Διατριβή.