



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΙΟΓΕΝΗΣ Π. ΧΙΟΝΙΔΗΣ

ΑΕΜ 5774

ΤΑ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2023





ΔΙΟΓΕΝΗΣ Π. ΧΙΟΝΙΔΗΣ

ΤΑ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλειος Μέλφος, Καθηγητής

© Διογένης Π. Χιονίδης, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved



© Διογένης Π. Χιονίδης, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2023

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Τα πορφυριτικά κοιτάσματα χαλκού της Ελλάδας – *Διπλωματική Εργασία*

©Diogenis P. Chionidis, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2023

All rights reserved.

The porphyry copper deposits of Greece – *Bachelor Thesis*

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: Χαλκοπυρίτης, Μεταλλεύματα Χαλκού, Περισσότερες Πληροφορίες Διαθέσιμες

Online στο: <https://www.orykta.gr/oryktes-prototypes-tis-ellados/metalleytika-orykta/130-halkopyritis>





Περιεχόμενα

Περίληψη	2
Summary.....	3
Εισαγωγή	4
Συστήματα πορφυριτικού χαλκού στην Ελλάδα.....	6
Περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα και συναφή στοιχεία	8
Σύγκριση των κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu της Ελλάδας με αυτά σε άλλες διεισδύσεις πορφυριτικού χαλκού.....	12
Βαλκανική χερσόνησος.....	12
Tomas II, Philex (Φιλιππίνες).....	14
Κοιτάσματα χαλκού-μολυβδαινίου.....	14
Πράγοντες που ελέγχουν τη συγκέντρωση πολύτιμων μετάλλων στις μεταλλοφορίες πορφυριτικού χαλκού.	15
Συμπεράσματα.....	18
Βιβλιογραφία	19



Περίληψη

ΤΑ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΧΑΛΚΟΥ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Η Ελλάδα φιλοξενεί μια ποικιλία μαγματικών-υδροθερμικών κοιτασμάτων πορφυριτικούς τύπου που παίζουν σημαντικό ρόλο στη συνολική κληρονομιά της σε μεταλλεύματα. Η μεταλλογένεση του χαλκού σχετίζεται με την υποηφαιστειακή δραστηριότητα. Η παρουσία των μεταλλευμάτων αυτών συναντάται σε περιοχές με μαγματική δραστηριότητα όπως η περιοχή της Ροδόπης, της Αττικής αλλά και η περιοχή των Κυκλάδων. Στην παρούσα εργασία κάνουμε λόγο για τα πορφυριτικά κοιτάσματα χαλκού που συναντώνται στην Ελλάδα. Γίνεται περιγραφή της γεωλογίας τους, της γεωχημείας τους αλλά και η παροχή συναφών πληροφοριών. Σκοπός της εργασίας είναι η εξοικείωση του αναγνώστη με τα κοιτάσματα αυτά.

Λέξεις κλειδιά: κοιτάσματα, πορφυριτικός χαλκός, μεταλλογενετική επαρχία



Summary

THE PORPHYRY COPPER DEPOSITS OF GREECE

Greece hosts a variety of magmatic-hydrothermal deposits/ ore prospects with porphyry types playing an important role in its overall mineral heritage. Copper mineralization is associated with subvolcanic activity. The presence of these minerals is found in areas with magmatic activity such as the Rhodope and Attico-Cycladic massifs. In this work we are presenting the porphyry copper deposits found of Greece, and focus on the description of their geology, their geochemistry and the provision of related information. The purpose of the work is to familiarize the reader with these deposits.

Key words: porphyry deposits, copper, metallogenic province

Εισαγωγή

Η Ελλάδα φιλοξενεί μια ποικιλία μαγματικών-υδροθερμικών κοιτασμάτων και μεταλλευμάτων πορφυριτικού και επιθερμικού τύπου που παίζουν σημαντικό ρόλο στη συνολική κληρονομιά της σε χρυσό. Αυτοί οι τύποι κοιτασμάτων συγκεντρώνονται κυρίως σε δύο περιοχές, τους ορεινούς όγκους της Ροδόπης και της Αττικοκυκλαδικής μάζας και σχηματίστηκαν από το Ολιγόκαινο (περίπου 33 Ma) έως το Πλειστόκαινο, ως αποτέλεσμα της επέκτασης του οπίσθιου τόξου στο Αιγαίο Πέλαγος, του σχηματισμού μεταμορφωτικού συμπλέγματος πυρήνα. Αρκετές διεισδύσεις με χαλκό περιλαμβάνουν τα κοιτάσματα πορφυριτικού Cu-Au στις Σκουριές, στη Φυσώκα, στην Τσικάρα, στη Βάθη και στο Γερακαριό. Στον ορεινό όγκο της Ροδόπης και στα νησιά του ΒΑ Αιγαίου, εμφανίσεις πορφυριτικού εμφανίζονται στην Παγώνη Ράχη, στον λόφο Κώνος, στους Μύλους, στη Μελίταινα (δυτική Θράκη), στον Φακό, στις Σάρδες και στον Κάσπακα (Λήμνος) και στη Στύψη (Νήσος Λέσβος). Η μεταλλογένεση σχετίζεται με υποηφαιστειακές διεισδύσεις και ηλικία Ολιγόκαινο έως Μειόκαινο με ασβεσταλκαλικό έως σωσσονιτικό χαρακτήρα (Voudouris et al. 2021).

Χαρακτηριστικό αυτών των εμφανίσεων, το οποίο μοιράζονται με πολλά παρόμοια συστήματα, είναι το ρηχό βάθος τοποθέτησής τους, η παρουσία των εξαλλοιώσεων καλίου/νάτριου-ασβεστίου και φυλλιτικής, μια ισχυρή επιθερμική αποτύπωση, η χαμηλή περιεκτικότητά τους σε Cu, η εισαγωγή του Au σε πολλαπλά στάδια, η παρουσία φλεβών χαλαζία και η τοπική παρουσία τουρμαλίνη (Voudouris et al. 2021). Νέες μεταλλοφορίες πορφυριτικού τύπου στο King Arthur, τον Άγιο Φίλιππο και την Αισύμη, αυξάνουν το χρυσό στη δυτική Θράκη. Υψηλής και ενδιάμεσης θείωσης επιθερμικές πολυμεταλλικές φλέβες Au-Ag εμφανίζονται πλευρικά από μεταλλοφορίες τύπου πορφυριτικού χαλκού, όπου συνδέονται χωρικά με lithocaps προχωρημένης αργιλικής εξαλλοίωσης.

Η επιθερμική μεταλλοφορία Au-Ag υψηλής έως ενδιάμεσης θείωσης στο λόφο Περάματος, το Μαυροκορυφή και τα Πεύκα στη δυτική Θράκη και στην Πτερούδα, το Μεσότοπο και τα Μεγάλα Θέρμα στη Λέσβο ελέγχεται από κανονικά ρήγματα που βυθίζονται απότομα μέσα σε ηφαιστειακά πετρώματα, χωρίς προφανή γενετική σχέση με τη σχετική μεταλλοφορία πορφυριτικού τύπου (Voudouris et al. 2021). Τα πολυμεταλλικά επιθερμικά κοιτάσματα και οι εμφανίσεις περιέχουν ενεργειακά κρίσιμα μέταλλα (π.χ. Te, Se, Bi, Sb, In, Ge και Ga), τα οποία μπορούν να θεωρηθούν ως παραπροϊόντα.

Στην Αττικό-Κυκλαδική μάζα, η πορφυριτικού Mo-W της Πλάκας εμφανίζεται ως φλέβες χαλαζία με μεταλλοφορία αποθέματα που κόβουν έναν γρανοδιορίτη Μειοκαινικής ηλικίας στην περιοχή Λαυρίου. Φλέβες πλούσιες σε Au και Ag βαθμού Bonanza με επιθερμικές συγγένειες

διασχίζουν μεταμορφωμένα πετρώματα στο Λαύριο και στα νησιά Σύρο, Τήνο, Αντίπαρο και Ανάφη (Voudouris et al. 2021).

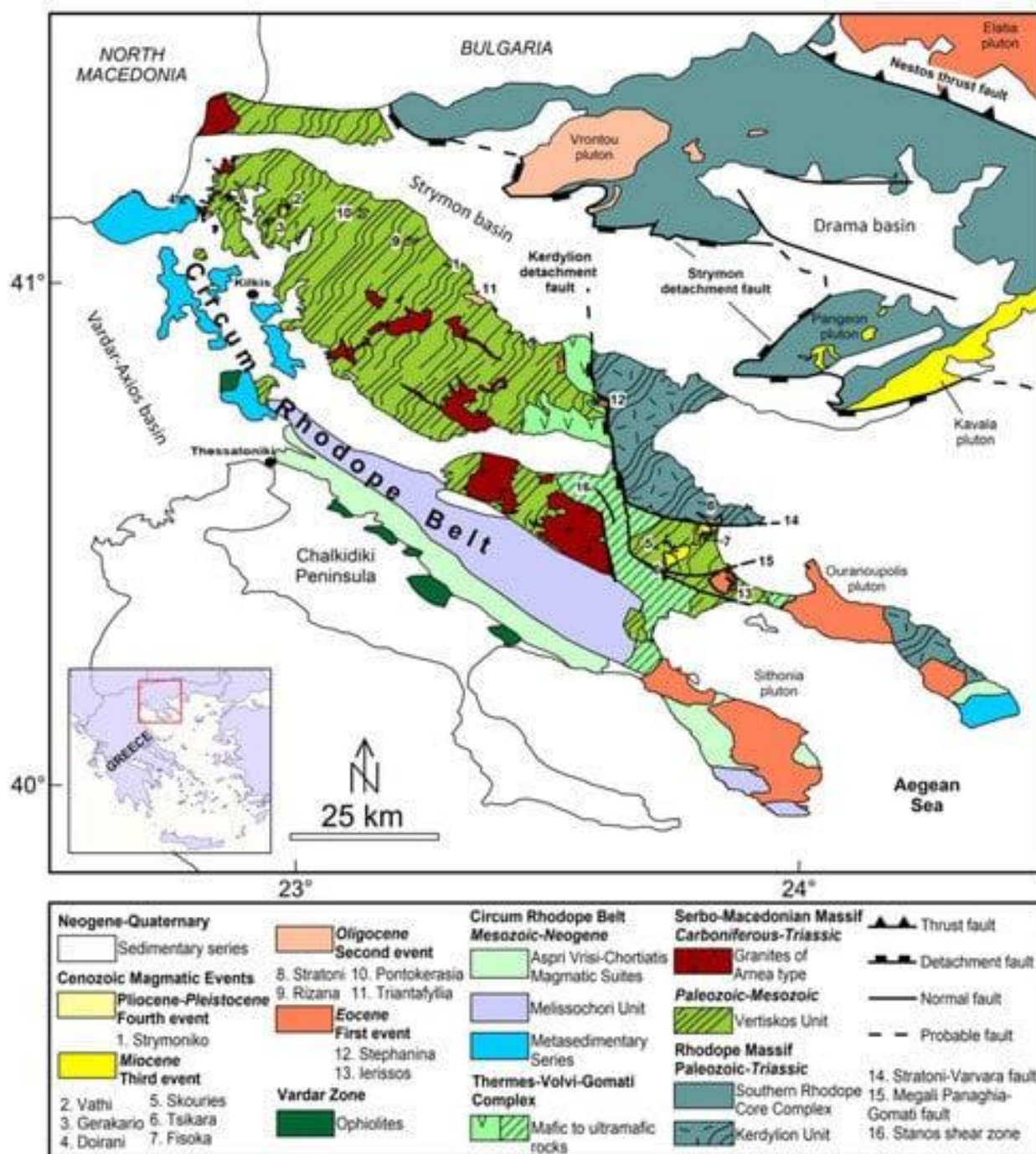
Διάφοροι παράγοντες έπαιξαν ρόλο στον σχηματισμό των πορφυρικών-επιθερμικών συστημάτων του Αιγαίου: τύπος μάγματος, βάθος διείσδυσης, σχετική συνεισφορά του μανδύα σε σχέση με το υλικό του φλοιού, οξειδοαναγωγική κατάσταση των μαγμάτων που σχετίζονται με την υποβύθιση και τις συνθήκες των ρευστών στη θέση εναπόθεσης της μεταλλοφορίας (Voudouris et al. 2021).

Η Σερβομακεδονική στην βόρεια Ελλάδα, είναι μία μεταλλογενετική επαρχία (Εικ. 1), όπως συνηθίζεται να αποκαλούμε τις περιοχές αυτές με τα μεταλλεύματα, αλλά και η γειτονική μεταλλογενετική επαρχία της Ροδόπης, αποτελούν μέρος της μεταλλογενετικής ζώνης της Δυτικής Τηθύος. Οι περιοχές αυτές ανήκουν στην ενότητα του Βερτίσκου και περιλαμβάνουν σχιστόλιθο, γνεύσιο, μάρμαρα και τριτογενείς αποθέσεις. Και οι δύο μεταλλογενετικές επαρχίες είναι δύο από τις πιο υποσχόμενες περιοχές για έργα εξερεύνησης μεταλλευμάτων στη νοτιοανατολική Ευρώπη (Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al. 2021). Στο ελληνικό τμήμα εντοπίζονται τα κοιτάσματα αυτά, τα οποία είναι πλούσια σε Cu και Au καθώς και σε αρκετά κρίσιμα μέταλλα και μεταλλοειδή, όπως Sb, W, Te, Bi, Ga, Co, Ag, στοιχεία σπάνιων γαιών (π.χ., La, Ce, Gd) και μέταλλα της ομάδας πλατίνας (π.χ. Pd, Pt, Ru).

Πρόσφατα, το επιστημονικό ενδιαφέρον ορισμένων ερευνητών έχει επικεντρωθεί στην περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένων των στοιχείων της ομάδας πλατίνας PGE, σε κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού, επειδή έχει διαπιστωθεί εμπλουτισμός σε Pd, Pt και Au ως αποτέλεσμα της υδροθερμικής δραστηριότητας που σχετίζεται με αυτά τα συστήματα (Finch et al., 1983, Mountain and Wood, 1988). Επιπλέον, ένας σημαντικός εμπλουτισμός Pd προσδιορίστηκε στις μεταλλοφορίες από πορφυριτικό χαλκό της Ελλάδας και της Βουλγαρίας από τους Eliopoulos and EconomouEliopoulos (1991), Eliopoulos et al. (1995) και στις Φιλιππίνες από τους Tarkian και Koopmann (1995).

Το παλλάδιο μπορεί:

- (α) να σχετίζεται με μια πρόιμη φλεβική μεταλλοφορία Cu ή
- (β) να αναδιανέμεται με έκπλυση από μια μεταλλοφορία πρόιμου σταδίου.



Εικόνα 1: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης όπου συναντώνται τα πορφυριτικά κοιτάσματα.

Συστήματα πορφυριτικού χαλκού στην Ελλάδα

Αρκετές διεσδύσεις με πορφυριτικό χαλκό εντοπίζονται εντός της μεταλλογενετικής ζώνης που εκτείνεται από την Τσεχία στα βορειοδυτικά μέσω της Ουγγαρίας, της Ρουμανίας, της Σερβίας, της Βουλγαρίας και της βόρειας Ελλάδας στα νοτιοανατολικά. Το νότιο τμήμα της ζώνης, που

εκτείνεται από το Majdanpek και το Bor της Σερβίας έως τη χερσόνησο της Χαλκιδικής στη βόρεια Ελλάδα, ανήκει στην ενότητα του Βερτίσκου και περιλαμβάνει μία σειρά από γνεύσιο, σχιστόλιθο και μάρμαρο, τριτογενείς διεισδύσεις, υποηφαιστειακά πορφυριτικά κοιτάσματα και μαγματικά συμπλέγματα που σχετίζονται με κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού (Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al. 2021). Οι σχηματισμός τους ελέγχεται κυρίως από βαθιά συστήματα ρηγμάτων που διευκόλυναν τις υποηφαιστειακές διεισδύσεις να φτάσουν σε υψηλότερα επίπεδα του φλοιού (Zachos, 1963, Kockel et al., 1977, Perantonis, 1982, Frei, 1992, Jankovic, 1996). Επιπλέον, τα δεδομένα ισοτόπων υποδεικνύουν ότι τα υποηφαιστειακά-πορφυριτικά κοιτάσματα όπως οι Σκουριές, η Φυσώκα και η Αλατίνα (Εικ. 2), είναι σχετικά νεότερα, ηλικίας Μειόκαινου 18 Ma, από τις αντίστοιχες μεταλλοφορίες χαλκού στην ενότητα του Βερτίσκου, που χαρακτηρίζονται από σημαντική συνεισφορά στο φλοιό, πιθανώς από την αφομοίωση των πετρωμάτων του Σχηματισμού Βερτίσκου σε βάθος, πριν από την τελική τους τοποθέτηση (Frei, 1992, 1995).



Εικόνα 2: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης που δείχνει την κατανομή των κοιτασμάτων πορφυριτικού χαλκού στην Ελλάδα από Kockel et al. (1977).

Οι τυπικοί τύποι εξαλλοίωσης των διεισδύσεων πορφυριτικού Cu που περιγράφονται από τους Lowell και Guibert (1970) είναι λίγο πολύ παρόντες στην διείσδυση των Σκουριών με την ποτασσική, την προπυλιτική και την πυριτική να είναι οι κυρίαρχοι τύποι εξαλλοίωσης, ενώ η περιβάλλουσα φυλλιτική εξαλλοίωση είναι περιορισμένη (Kockel et al., 1977. Περαντώνης, 1982). Επιπλέον, ο Frei (1992, 1995) με βάση τα ισοτοπικά δεδομένα, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι από το στάδιο της τοποθέτησής του πορφυριτικού γρανοδιορίτη στις Σκουριές έχει επηρεαστεί από διάχυτη καλιούχο αλλοίωση σταδίου που μπορεί να σχετίζεται με την εναπόθεση μαγνητίτη, ενώ η πρώιμη προπυλιτική αλλοίωση σταδίου είναι μέρος ενός πρώιμου σταδίου απόθεσης Cu.

Μικρές εμφανίσεις διοριτικού πορφύρη στην περιοχή Φυσώκα (Εικ. 2) της ίδιας ηλικίας με αυτά των Σκουριών διείσδυσαν στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο όπου κυριαρχούν οι αμφιβολίτες και δημιούργησαν μια μεγάλη ζώνη φυλλιτικής εξαλλοίωσης. Εκτός από τον χρυσό, ο οποίος απαντάται ως εγκλείσματα σε χαλκοπυρίτη που φιλοξενείται σε φλέβες χαλαζία, συχνή είναι η διάσπαρτη μεταλλοφορία που αποτελείται από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, γαληνίτη, σφαλερίτη και αρσενοπυρίτη εντός της ζώνης εξαλλοίωσης (Dimou, 1990).

Στις περιοχές Ποντοκερασιάς, Βάθης και Γερακαριού (Εικόνα 2) έχουν περιγραφεί σχετικά μικρές υποηφαιστειακές-ηφαιστειακές διεισδύσεις ασβεστοαλκαλικής σύστασης (Μελιδώνης, 1972). Αυτές οι διεισδύσεις σχετίζονται με τη μαγματική δραστηριότητα σε περιβάλλον μετά τη σύγκρουση κατά τη διάρκεια του Τριτογενούς, και συνοδεύονται από ασθενή αλλοίωση και διάσπαρτη ή φλεβική μεταλλοφορία σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Αν και διαφορετικές αλλοιώσεις επικαλύπτονται μεταξύ τους, ο κύριος τύπος είναι η καλιούχος αλλοίωση, που σχετίζεται με την απόθεση του Cu στην περιοχή Γερακαριού (Τόμπουλόγλου, 1981).

Η περιοχή της Ποντοκερασιάς χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη ενός σιδηροπυρίτη, γύρω από ένα κεντρικό κύριο μεταλλοφόρο σώμα πορφυριτικού χαλκού, το οποίο χαρακτηρίζεται από καλιούχο εξαλλοίωση (Μελιδώνης, 1972). Επιπλέον, ο Frei (1992) με βάση τα ισοτοπικά δεδομένα των συστημάτων πορφυριτικού χαλκού της Βόρειας Ελλάδας έδειξε μια ισχυρή γενετική σχέση μεταξύ της τοποθέτησης των μαγματικών πετρωμάτων και του σχηματισμού των μεταλλοφοριών, οι οποίες έχουν επηρεαστεί, σε διάφορους βαθμούς, από την αφομοίωση των πετρωμάτων του φλοιού.

Περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα και συναφή στοιχεία

Οι συγκεντρώσεις PGE σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από τις διεισδύσεις πορφυριτικού χαλκού της Ελλάδας στις Σκουριές, τη Φυσώκα, την Ποντοκερασιά και το Γερακαριό έχουν δημοσιευτεί από τους Eliopoulos and Economou-Eliopoulos (1991) και Economou-Eliopoulos et

al. (1993). Μερικά νέα δεδομένα σχετικά με την περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα και συναφή ιχνοστοιχεία σε μεταλλοφορίες πορφυριτικού χαλκού από τις Σκουριές και τη Φυσώκα δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Περιεκτικότητα σε πολύτιμα μέταλλα και συναφή ιχνοστοιχεία σε μεταλλοφορίες πορφυριτικού χαλκού από τις Σκουριές και τη Φυσώκα (Eliopoulos and Economou-Eliopoulos 1991, Economou-Eliopoulos et al. 1993).

Location	Alteration type	Sample	ppb			Pd/Pt	ppm		
			Pd	Pt	Au		Te	Se	As
<i>Greece</i>									
Skouries A. porphyry	potassic-propylitic zone	C.Sk7	200	5	1900	40	1.8	14	1
	main minerals: quartz, orthoclase,	C.Sk8	110	10	3100	11	1.1	25	2
	albite, anorthite, biotite,	Sk.977	60	< 10	2500		1.6	6	2
	pyrite, chalcopyrite, magnetite	*Sk.Po.or	76	< 10	910		0.63	8	4
	oxidized zone (main minerals:	Sk971	75	< 10	960		0.8	9	3
	quartz, malachite, hematite,	Sk972	45	5	3500	9	0.8	7	2
	magnetite)	Sk974	65	< 10	1700		1.1	11	2
		Sk975	490	< 10	2600		2.5	18	2
		C.Sk6	480	10	7200	48	2.7	20	2
		concentrate chalcopyrite	Sk.Po.F	2400	40	22,000	60	18.5	190
B. country rocks	alteration zone (propylitic)	*Sk.B.or	11	< 10	670		0.33	3	3
	concentrate chalcopyrite	Sk.B.F	75	20	8200	3.8	4	45	97
<i>Fizoska (OP-65)</i>									
A. mineralized quartz vein	oxidized zone (main minerals:	F1R	49	40	224,000	1.2	8.8	2	21,000
	goethite and quartz,	F11	17	10	69,000	1.7	28	2.9	14,000
	minor minerals: pyrite,	F12	6	< 10	14,000		3.4	2.4	11,000
	chalcopyrite, galena,	F13	3	< 10	5200		5.4	27.9	5500
	spalerite, arsenopyrite,	F14	6	20	4700	0.3	8.6	2.2	2300
	tetrahedrite, gold)	F18	4	20	1600	0.2	3.2	3.4	1100
		F16	1	< 10	130		0.2	0.8	1400
		F15	3	10	55	0.3	3.8	5.1	1500
		F1B.29	1	< 10	12		< 0.02	3.1	14
B. country rocks	alteration zone (propylitic)	F1B.30	3	10	45	0.3	< 0.02	3	45
Gerakario	oxidized zone	n = 3	3	< 10	540		0.02	2	12
Pontokemsia	oxidized zone	n = 4	2	10	60	0.2	0.03	1.5	14
<i>Bulgaria (Srednogorie zone)</i>									
Medet	potassic-propylitic-silification	M4	50	26	340	1.9		18	
Medet	main minerals: quartz, orthoclase	M28	30	< 10	160			7	
Medet	pyrite, chalcopyrite (galena, sphalerite)	M26	7	< 10	360				
Assarel	oxidized zone	AS1	3	< 10	19,500			5	
Assarel	potassic-propylitic-silification	AS15	10	33	140	0.3		18	
Elatsite	main minerals: quartz, orthoclase	EL6	20	< 10	39			4	
Elatsite	pyrite, chalcopyrite	EL3	1	19	31	0.05		4	
Tsar Asen	oxidized zone	TSA13	49	51	95	1			
<i>Philippines</i>									
Tomas II, Philex	potassic (Ag-poor)	SG1	160	11	4300	14.5			
Tomas II, Philex	potassic-propylitic (Ag-rich)	SG9	22	38	510	0.6			

Η περιεκτικότητα σε Pd στη φλεβική μεταλλοφορία στην καλιούχο εξαλλοίωση των Σκουριών, κυμαίνεται μεταξύ 60 και 200 ppb (μέσος όρος 110 ppb), ενώ στην οξειδωμένη ζώνη με μαρτιτοποιημένο μαγνητίτη, αζουρίτη και μαλαχίτη είναι σχετικά υψηλή, κυμαίνεται μεταξύ 45 και 490 ppb (μέσος όρος 230 ppb). Στις διεισδύσεις πορφυριτικού χαλκού του Γερακαριού και της Ποντοκερασιάς, που χαρακτηρίζονται από ασθενή μεταλλοφορία Μελιδόνης, 1972 οι οξειδωμένες ζώνες παρουσιάζουν πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε Pd (3 και 2 ppb Pd). Αρκετά δείγματα από

την οξειδωμένη ζώνη της Φυσόκας (OP-65) παρουσιάζουν χαμηλή περιεκτικότητα σε Pd και Cu και υψηλότερη περιεκτικότητα σε Au, Te, As, Pb και Zn σε σχέση με τις Σκουριές (Πίνακας 1).

Πίνακας 1 (συνέχεια)

			Fe (wt.%)
Cu	Pb	Zn	
11,000	50	38	5.7
40,000	26	27	7.9
9000	30	40	7.4
5000	25	150	6.7
36,000	20	30	7.2
39,000	22	35	2
9600	18	40	6.2
11,000	24	30	5.1
23,000	26	10	6.9
210,000	110	17,000	
500	30	40	
56,000	32	300	
600	3200	200	
510	2100	430	
350	1800	110	
1600	1700	200	
300	2600	100	
150	760	60	
70	110	150	
60	70	120	
120	30	20	
200	50	150	
19,300	45	40	
14,000	50	150	
21,500	0	10	
3000	0	0	
4500	2800	9600	
12,000	7500	600	
32,000	0	0	
500	20	0	
7600	10	0	
9300	0	10	
8290			
1200			

Αν και δεν υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας σε Pd και Cu, γενικά, υπάρχει μια τάση αύξησης του Pd με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε Cu (Πίνακας 1) και μια συσχέτιση του κύριου ορυκτού μερεσκίτη που περιέχει Pd, με χαλκοπυρίτη ή βορνίτη (Πίνακας 2 Mutschler et al., 1984· Werle et al., 1984· Tarkian and Koopmann, 1995· Tarkian et al., 1991). Έτσι, θεωρώντας ότι το Pd σχετίζεται κυρίως με τον χαλκοπυρίτη στα κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού, οι περιεκτικότητες του Pd στις Σκουριές είναι σχετικά υψηλές και συγκρίσιμες με αυτές στο συμπύκνωμα χαλκοπυρίτη (2400 ppb Pd έως 21 wt.% Cu), (Πίνακας 1) ή 3770 ppb Pd έως 33 wt.% Cu (Πίνακας 2).

Πίνακας 2. Οι περιεκτικότητες του Pd στις Σκουριές στο συμπύκνωμα χαλκοπυρίτη (Elioroulos and Economou-Elioroulos 1991, Economou-Elioroulos et al. 1993)

Location	Type of the associated intrusion	Type of deposit	Depth of deposit	Sample	ppb			Te (ppm)	Cu (wt.%)	Calculated to 100% Cu-sulphides		Pd/Pt
					Pd	Pt	Au			Pd	Pt	
<i>Greece</i>												
Skouries	subalkaline	Cu + Au	shallow	C* Sk.Po.F <i>n</i> = 9	2400	40	22,000	18.5	21	3770	63	60
					180	6	2700	1.5	1.8	3300	110	30
<i>Philippines</i>												
Santo Tomas II	calc-alkaline	Cu + Au ± Mo		<i>n</i> = 4	56	8	2900		0.6	3080	440	14.5
<i>British Columbia, Cordillera</i>												
Copper Mountain	highly alkaline	Cu + Au	~ 1 km	C*, 15	2735	125	5100	8.2	28.4	3180	145	22
				C*, 16	2800	155	4500	6.5	27.9	3310	183	18
				17, **, 18	3250	50	4200	24	40			65
Allard, La Plana	highly alkaline	Cu + Au ± Mo		2	1920	2880	1230	7.6	18	3520	5280	0.7
Copper King Mine	alkaline	Cu + Au ± Mo		C*, 3	2320	3935	1740	0.4	27	2840	4810	0.6
				<i>n</i> = 2	2060	3900	250	3.7	20	3400	6435	0.5
				C*, <i>n</i> = 2	2660	912	440	7	31.5	2790	4090	0.7
Bethlehem	calc-alkaline	Cu + Au ± Mo	~ 3.6 km	6, **, 18	6430	13,600	190	7	22	9645	20,400	0.5
					17	14						1.2
<i>Bulgaria (Srednogorie zone)</i>												
Medet	calc-alkaline	Cu + Au ± Mo		<i>n</i> = 3	29	12	290		0.97	990	408	2.4
Assarel		Cu + Au ± Mo		AS15	10	33	140		3.2	103	340	0.3
<i>Little Caucasus</i>												
Armenia		Cu + Mo		C*	9–160	20						
				C*, Mo	2–220	12–391						

Η περιεκτικότητα σε Pd στο συμπύκνωμα χαλκοπυρίτη είναι χαμηλότερη από αυτή στην μεταλλοφορία πορφυριτικού χαλκού, ακόμη και αυτές οι τιμές υπολογίζονται σε 100% χαλκοπυρίτη, π.χ. 470 ppb Pd. Επίσης, το περιεχόμενο Pd στο Γερακαριό, είναι πολύ χαμηλότερο από το κοιτάσμα Σκουριές. Η περιεκτικότητα σε Pt είναι πολύ χαμηλότερη από το Pd στις διεισδύσεις πορφυριτικού χαλκού που μελετήθηκαν (Πίνακας 1). Η περιεκτικότητα σε μολυβδαίνιο στα δείγματα που αναλύθηκαν είναι χαμηλή 2-3 ppm ενώ στο συμπυκνωμένο δείγμα που έγινε μετά την επεξεργασία, είναι 15 ppm Mo.

Σύγκριση των κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu της Ελλάδας με αυτά σε άλλες διεισδύσεις πορφυριτικού χαλκού

Η πλειοψηφία των κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu, όπως συνοψίζεται από τους Sillitoe 1993 και Lang και Titley 1998 αποκαλύπτουν κοινά χαρακτηριστικά της γεωτεκτονικής τους θέσης. Έχουν σχηματιστεί σε συγκλίνοντα περιθώρια πλακών, πάνω από ζώνες ενεργού υποβύθισης, που κυμαίνονται από πρωτόγονα έως ώριμα νησιωτικά τόξα έως ηπειρωτικά περιθώρια. Επίσης, χαρακτηρίζονται από τις ιδιότητες μιας ακολουθίας ρηχών τοποθετημένων πυριγενών πετρωμάτων και όχι μιας μεμονωμένης διεισδύσης. Επιπλέον, οι Cox και Singer 1992 με βάση την ανάλυση 55 κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μια συνέχεια μεταξύ των κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu+Au που τοποθετούνται σε μέσο βάθος 1 km, με διάμεση περιεκτικότητα 26% μαγνητίτη στην καλιούχο αλλοίωση. ζώνη και πορφυρικά κοιτάσματα Cu+Mo τοποθετημένα σε μέσο βάθος 3,6 km, με λίγο μαγνητίτη.

Βαλκανική χερσόνησος

Ένα εκτεταμένο τεκτονικό περιβάλλον μέσα σε μια περιοχή οπίσθιου τόξου ή ένα περιβάλλον σύγκρουσης είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό των ασβεστοαλκαλικών διεισδύσεων που σχετίζονται με κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού στη Βαλκανική χερσόνησο, συμπεριλαμβανομένης της βόρειας Ελλάδας (Jankovic, 1980, 1996, Frei, 1992, Popov, 1996). Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή της ανατολικής Σερβίας στη Γιουγκοσλαβία χαρακτηρίζεται από την παρουσία μεγάλων κοιτασμάτων χαλκού, όπως ο πορφυριτικός χαλκός Majdanpek και τα σουλφίδια στο ηφαιστειακό συγκρότημα του Bor. Αυτά τα κοιτάσματα σχετίζονται με ένα περιβάλλον μετά τη σύγκρουση και έχουν μολυνθεί από υλικό ηπειρωτικού φλοιού (Jankovic, 1980, 1996, Sillitoe, 1980). Έτσι, η συνεισφορά του φλοιού στα μητρικά μάγματα αυτών των διεισδύσεων πορφυριτικού Cu και εκείνων στη βόρεια Ελλάδα είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό, αν και απαιτείται περαιτέρω μελέτη για να καθοριστεί η έκταση αυτής της αφομοίωσης. Η κύρια διαφορά μεταξύ αυτών των κοιτασμάτων και εκείνων που φιλοξενούνται στη μεταλλογενετική επαρχία στη βόρεια Ελλάδα, είναι η κυριαρχία των διαχυτικών ηφαιστειακών πετρωμάτων έναντι των υποηφαιστειακών πετρωμάτων στη Γιουγκοσλαβία (Jankovic, 1977, 1980, 1996).

Η κατακόρυφη διάσταση της μεταλλοφορίας στο κοιτάσμα πορφυριτικού χαλκού Majdanpek ξεπερνά τα 1000 m και έχει αξιοποιηθεί για περισσότερα από 80 χρόνια. Το κοιτάσμα Bor, ένα από τα πιο σημαντικά κοιτάσματα χαλκού στην Ευρώπη, εμφανίζεται σε μια ζώνη προπυλοποιημένων ανδεσιτικών ηφαιστείων, κατά μήκος ενός μεγάλου ρήγματος που χτυπά ΒΔ-ΝΑ. Τα ογκώδη θειούχα σώματα περιλαμβάνουν λεπτόκοκκο πυρίτη και σουλφίδια Cu. Η μεταλλοφορία τύπου πορφυριτικού χαλκού εντοπίζεται στο κάτω μέρος του κοιτάσματος Bor (κάτω από τα ογκώδη

θειούχα σώματα μεταλλεύματος), που σχετίζεται με διεισδύσεις διορίτη. Ο χαλκοπυρίτης και ο μολυβδαινίτης είναι τα κύρια μεταλλεύματα, ενώ ο μαγνητίτης, ο μαγνητοπυρίτης, ο εναργίτης και ο βορνίτης υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες (Jankovic, 1980). Μεταξύ των συσχετιζόμενων στοιχείων στα κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού τόσο του Majdanpek όσο και του Bor, περιλαμβάνονται η πλατίνα και το παλλάδιο, τα οποία ανακτώνται από το μέταλλευμα Cu ως παραπροϊόντα (Jankovic, 1980).

Στη Βουλγαρία, η μεταλλογενετική ζώνη Srednogorie θεωρείται ότι έχει σχηματιστεί κατά την Ανώτερη Κρητιδική πάνω από το ενεργό ευρωπαϊκό περιθώριο, υπό συνθήκες επέκτασης, σε περιβάλλον οπισθίου τόξου. Η ηφαιστειακή-πλουτωνική σειρά περιλαμβάνει ασβεστοαλκαλικά, θολεϊτικά, υποαλκαλικά και αλκαλικά πετρώματα που αντανakλούν επίσης διαφορετικά βάθη της πηγής μάγματος, ενώ τα αποθέματα πορφυριτικού και τα αναχώματα είναι διοριτικής, διοριτικής χαλαζίας και γρανοδιοριτικής σύνθεσης (Popov, 1996).

Τα κοιτάσματα Assarel-Medet πορφυριτικού Cu+Mo, τα οποία είναι τα μεγαλύτερα στη Βουλγαρία, χαρακτηρίζονται από τα πολυφασικά υγρά εγκλείσματα που υποδεικνύουν διαφορετικές συνθήκες κατά τον σχηματισμό τους (Strasimirov and Kovachev, 1982). Πιο συγκεκριμένα, στο συγκρότημα χαλαζία μαγνητίτη-αιματίτη από το κοιτάσμα Medet, τα ρευστά εγκλείσματα υποδεικνύουν σχετικά υψηλή θερμοκρασία (370–400°C) και αλατότητα (>12 wt.% NaCl) έναν δεύτερο τύπο χαμηλότερης θερμοκρασίας (370–320 °C) και Η χαμηλότερη αλατότητα (4–12 wt.% NaCl) σχετίζεται με μια μεταλλοφορία θειούχου τύπου φλέβας (πυρίτης, χαλκοπυρίτης με ή χωρίς μολυβδαινίτη) που συνοδεύεται από αύξηση της περιεκτικότητας σε Pb, Zn, Ag, Bi και Se. Επίσης, ένα υδροθερμικό σύστημα δύο σταδίων και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες έχουν καταγραφεί στο κοιτάσμα Assarel. Μια τέτοια διαφορά μεταξύ αυτών των κοιτασμάτων και των Σκουριών μπορεί να αντανakλά την ανάμειξη μαγματικών ρευστών με μεγάλους όγκους κυκλοφορούντων υπόγειων υδάτων στο πρώτο παρά στο μεταγενέστερο κοιτάσμα (Tomprouoglou, 1981, Frei 1992, 1995).

Υποηφαιστειακά κοιτάσματα Cu και επιθερμικού τύπου χρυσού βρίσκονται συχνά σε χωρική συσχέτιση και γενετική σύνδεση, όπως η διείσδυση πορφυριτικού χαλκού Elatsite με το επιθερμικό κοιτάσμα Chelopech και ο πορφυριτικός χαλκός Tsar Asen με το επιθερμικό κοιτάσμα Radka (Ignatovski, 1996, Popov και Kovachev, 1996). Οι συγκεντρώσεις παλλάδιου, Pt και Au σε αντιπροσωπευτικά δείγματα από τη μεταλλογενετική ζώνη Srednogorie της Βουλγαρίας (Medet, Elatsite, Tsar Asen, Prochorovo και Bratushkovo) έχουν δημοσιευτεί από τους Eliopoulos et al. 1995. Η υπολογιζόμενη περιεκτικότητα σε Pd σε 100% χαλκοπυρίτη είναι υψηλότερη στην περίπτωση του κοιτάσματος Medet (990 ppb Pd) και του Tsar Asen (840 ppb) από ό,τι στο κοιτάσμα Assarel 103 ppb Pd, και είναι όλες χαμηλότερες από ό,τι στο κοιτάσμα Σκουριές.

Το κοιτάσμα Santo Tomas II (Philex) τύπου πορφυριτικού Cu–Au στο νησί Luzon στις Φιλιππίνες, φέρει υψηλή περιεκτικότητα σε Au κατά μέσο όρο 1,8 ppm Au, καθώς και 160 ppb Pd και 38 ppb Pt. Υπάρχει σημαντική θετική συσχέτιση μεταξύ Au και Cu. Οι υψηλότερες τιμές Pd ανιχνεύθηκαν στα πιο πλούσια σε Au και Cu μεταλλεύματα, ενώ ο μερενσκυίτης εμφανίζεται αποκλειστικά ως εγκλείσματα σε χαλκοπυρίτη και βορνίτη. Τα πολυφασικά υγρά εγκλείσματα σε φλέβες χαλαζία που σχετίζονται με βορνίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητίτη που φέρει PGM, χαρακτηρίζονται από υψηλή αλατότητα (35–60 wt.%) NaCl και υψηλή θερμοκρασία παγίδευσης (380–520 °C). (Tarkian and Koopmann, 1995). Η υψηλή Au, η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Pd (εκτιμώμενη σε 100 wt.% χαλκοπυρίτης είναι 6360 ppm), η προτίμηση Pd έναντι του Pt και η συσχέτισή του με Cu-σουλφίδια, καθώς και η χαμηλή περιεκτικότητα σε Mo (<10 ppm Mo) και τέλος τα δεδομένα των ρευστών εγκλεισμάτων είναι κοινά χαρακτηριστικά μεταξύ των κοιτασμάτων πορφυριτικού Cu των Φιλιππίνων και των Σκουριών.

Κοιτάσματα χαλκού-μολυβδαινίου

Ο μολυβδαινίτης στα κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου Cu–Au εμφανίζεται συνήθως σε χαμηλής ποιότητας περιφερειακές ζώνες έξω από το σώμα του μεταλλεύματος χαλκού, ενώ σε κοιτάσματα πορφυριτικού Cu+Mo που είναι σημαντικά στη Βρετανική Κολομβία, μπορεί να εναποτεθεί τόσο σε σώματα μεταλλεύματος χαλκού όσο και στον περιφερειακό σιδηροπυρίτη ζώνες. Το μολυβδαίνιο θεωρείται ότι διασπείρεται υπό συνθήκες υψηλού f_{O_2}/f_{S_2} στα πορφυριτικά συστήματα Cu–Au+Mo (Cox and Singer, 1992).

Τα κοιτάσματα Cu–Mo στη Σιβηρία και στη Μογγολία, που είναι Καληδονιακής έως Μεσοζωικής ηλικίας, χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρά αποθέματα (Berzina et al., 1997). Τα κοιτάσματα Co–Mo στην Αρμενία θεωρούνται παρόμοια σε ηλικία και γένεση με εκείνα στις Άνδεις και στη δυτική Κορδιλιέρα της Βόρειας Αμερικής (Pokalon, 1977). Δείγματα υψηλής μεταλλοφορίας περιέχουν 10–80 ppb Pd και έως 18 ppb Pt. Τα συμπυκνώματα μολυβδαινίου περιέχουν 5–220 ppb Pd και 12–390 ppb Pt, και τα συμπυκνώματα χαλκού περιέχουν από 9 έως 160 ppb Pd και έως 20 ppb Pt (Faramazyan et al., 1970). Αν και οι πληροφορίες για την περιεκτικότητα σε PGE και την ανάκτηση από μεταλλεύματα Cu–Mo είναι περιορισμένες, φαίνεται πιθανό ότι τόσο τα συμπυκνώματα χαλκοπυρίτη όσο και μολυβδαινίτη παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε Pd και Pt.

Παράγοντες που ελέγχουν τη συγκέντρωση πολύτιμων μετάλλων στις μεταλλοφορίες πορφυριτικού χαλκού.

Η μελέτη της συμβολής των πετρωμάτων του μανδύα, του ωκεανού και του φλοιού στα μητρικά μάγματα των μεταλλοφοριών πορφυριτικού Cu σε σύγκριση με τις επόμενες πετρογενετικές διεργασίες συνεχίζεται ακόμη (Griffiths and Godwin, 1983, Lang and Tittley, 1998· Bouse et al., 1999). Απαιτούνται περαιτέρω λεπτομερείς μελέτες για να συμβάλουν στην οριοθέτηση των διεργασιών που είναι κρίσιμες για την μεταλλοφορία του πορφυριτικού Cu και να εδραιώσουν σχέσεις μεταξύ της περιεκτικότητας σε πολύτιμα μέταλλα και των φάσεων αλλοίωσης. Η συνεισφορά του φλοιού στα μητρικά μάγματα των μεταλλοφοριών του πορφυριτικού Cu στη Βαλκανική χερσόνησο, συμπεριλαμβανομένης της βόρειας Ελλάδας, είναι ένα κοινό χαρακτηριστικό, αν και απαιτείται περαιτέρω μελέτη για να καθοριστεί η έκταση μιας τέτοιας αφομοίωσης. Επιπλέον, δεδομένων των αμφιβολιών, οι μεταβασάλτες και τα υπερβασικά πετρώματα πιθανώς μεσοζωικής ηλικίας, είναι κοινά στον σχηματισμό του Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής ζώνης, μια ενσωμάτωση παλαιότερων βασαλτών κατά τη μερική τήξη στην περιοχή πηγής androg κατά την τοποθέτηση του πορφυριτικού Cu+Au των Σκουριών φαίνεται να είναι πιθανή.

Επιπλέον, η συλλογή δημοσιευμένων δεδομένων για τα πολύτιμα μέταλλα και τη σχετική περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία σε μεταλλοφορίες πορφυριτικού Cu και ζώνες αλλοίωσης πετρωμάτων, οξειδωμένων μεταλλευμάτων και συμπυκνωμάτων μεταλλεύματος μπορεί να παρέχουν στοιχεία γενετικής σημασίας. Δεδομένης της οξειδωμένης (υψηλού fO/fS₂), της αλατότητας (30 έως > 75% κ.β. χλωριούχα αλκαλίων) και της υψηλής θερμοκρασίας (400 oC έως >700oC) της φύσης των μαγματικών υδροθερμικών ρευστών στις πορφυριτικές αποθέσεις Cu–Au, έχει παρατηρηθεί ότι ο χρυσός, όπως και ο χαλκός, πρέπει να έχουν διεισδύσει ως σύμπλοκα χλωριδίου και να έχουν υποστεί καθίζηση (Seward, 1984, Cameron and Hattori, 1987, Cox and Singer, 1992, Sillitoe, 1993). Ο οξειδωμένος χαρακτήρας των μετεωρικών ρευστών που κυριαρχούν και το νερό μπορούν να επιτρέψουν την προς τα έξω μεταφορά του Au. Τα σύμπλοκα χλωριδίου του χρυσού AuCl έχουν θεωρηθεί ότι ευνοούνται σε μεταλλοφορίες του κοιτάσματος πορφυριτικού Cu στις Σκουριές που χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία, αλατότητα και οξείδωση (Tomproulou, 1981, Eliopoulos and Economou-Eliopoulos, 1991, Frei, 1992, 1995).

Σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε παλλάδιο στις πορφυριτικές μεταλλοφορίες Cu+Mo (α) μπορεί να σχετίζεται με μια φλέβα τύπου C ή (β) ανακατανέμεται και συμπυκνώνεται με έκπλυση από την μεταλλοφορία.

Δεδομένου ότι η κινητικότητα του Pt και του Pd ελέγχεται κυρίως από χημικές διεργασίες που έχουν ως αποτέλεσμα την έκπλυση υπεργονιδίου τους υπό οξειδωτικές συνθήκες (Cox and

Singer, 1992, Wood, 1996), ένας εμπλουτισμός χαλκού και πολύτιμων μετάλλων μπορεί να είναι αποτέλεσμα ανακατανομής. Ωστόσο, ο σχετικά υψηλός εμπλουτισμός Pd έως και 490 ppb Pd μόνο σε ορισμένα οξειδωμένα δείγματα από το κοίτασμα των Σκουριών και η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Pd στην κύρια φλεβική μεταλλοφορία των Σκουριών που κυμαίνεται μεταξύ 60 και 200 ppb κατά μέσο όρο 110 ppb Pd μπορεί να υποδεικνύει ότι μια διαδικασία οξείδωσης, με έκπλυση από μια μεταλλοφορία αποθέματος πρώιμου σταδίου (Eliopoulos and Economou-Eliopoulos, 1991, Frei, 1995) δεν έπαιξε ουσιαστικό ρόλο στη συγκέντρωση πολύτιμων μετάλλων στο μεγαλύτερο μέρος των συστημάτων πορφυριτικού χαλκού.

Επίσης, η χαμηλή περιεκτικότητα σε Pd στο συμπύκνωμα χαλκοπυρίτη από τα πετρώματα της χώρας (75 ppb Pd, ακόμη και η υπολογιζόμενη σε 100% χαλκοπυρίτη, π.χ. 470 ppb Pd) σε σύγκριση με αυτή που προέρχεται από τον κύριο τύπο μεταλλοφορίας των Σκουριών (2400 ppb Pd) (Πίνακας 1) σε συνδυασμό με την παρουσία μόνο ενός στενού (50m πλάτους) φωτοστέφανου ζώνης αλλοίωσης (Frei, 1995), θα ήταν ασύμφωνο με την πιθανότητα τα πετρώματα της χώρας (αμφιβολίτες) να αποτελούν σημαντική πηγή Pd. Τα ορυκτολογικά δεδομένα για το σύστημα πορφυριτικού χαλκού όπως οι Σκουριές δείχνουν ότι ο χαλκοπυρίτης σε φλέβες που περιέχουν σουλφίδια χαλαζία και Fe-Cu στο κέντρο μπορεί να διακριθεί σε δύο γενιές: η πρώτη γενιά, ο χαλκοπυρίτης (I), που περιέχει εκχυλίσματα μακιναβίτη, βρίσκεται σε αλληλεπίδραση με μαγνητοπυρίτη ως εγκλείσματα στον σιδηροπυρίτη, και η δεύτερη γενιά, ο χαλκοπυρίτης (II), βρίσκεται να σχηματίζει χείλη γύρω από κόκκους σιδηροπυρίτη και να αντικαθιστά εν μέρει τον βορνίτη.

Ο κύριος ορυκτός μερενσκυίτης που περιέχει Pd έχει περιγραφεί στα όρια κόκκων του χαλκοπυρίτη II και του βορνίτη του κοιτάσματος των Σκουριών (Tarkian et al., 1991) ή αποκλειστικά ως εγκλείσματα σε χαλκοπυρίτη και βορνίτη στις μεταλλοφορίες πορφυριτικού χαλκού του Santo Tomas II στις Φιλιππίνες (Tarkian and Koopmann, 1995). Αυτές οι σχέσεις μεταξύ θειούχων βασικών μετάλλων και συστημάτων Pd και Au τελλουριδίου, σε συνδυασμό με γεωχημικά και πειραματικά δεδομένα (Cabri, 1965, Nyman et al., 1990, Eliopoulos and Economou-Eliopoulos, 1991), υποδηλώνουν θερμοκρασία απόθεσης μεταξύ 350°C και 490°C. Επίσης, ο Frei (1992, 1995) συμπέρανε, με βάση ισοτοπικά δεδομένα, ότι η απόθεση του μεγαλύτερου μέρους του Cu σχετίζεται με ένα στάδιο μείζονος φλέβας (~480°C έως ~380°C), το οποίο είναι σύμφωνο με τις σχέσεις μεταξύ Pd-τελλουριδίων και βάσης θειούχων μετάλλων (Tarkian et al., 1991, Tarkian and Koopmann, 1995). Λαμβάνοντας υπόψη τις καταγεγραμμένες διαφορές στο επίπεδο Pd και Pt και την κατανομή μεταξύ των μελετημένων μεταλλοποιήσεων πορφυριτικού Cu+Au στην Ελλάδα και άλλων κοιτασμάτων (Πίνακες 1 και 2, Εικόνα 2) μπορεί να σχετίζονται με τη σύνθεση του μητρικού μάγματος και την εξέλιξη του συστήματος. Η οξειδωμένη ζώνη της Φυσώκας, η οποία

μοιράζεται ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά με τα επιθερμικά συστήματα, όπως η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Te, As, Pb και Zn, χαρακτηρίζεται από χαμηλή περιεκτικότητα σε Pd και αναλογίες Pd/Pt (Eliopoulos et al., 1995) (Πίνακας 1). Επίσης, η περιεκτικότητα σε Pd και οι αναλογίες Pd/Pt είναι υψηλότερες στα φτωχά σε Ag σε σύγκριση με δείγματα πλούσια σε Ag από την διείσδυση πορφυριτικού χαλκού στις Φιλιππίνες Santo Tomas (Tarkian and Koopmann, 1995). Έτσι, η φθίνουσα περιεκτικότητα σε Pd και η αναλογία Pd/Pt με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε Pb, Zn, As, Te, Ag σε ορισμένα κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού (Πίνακας 1), μπορεί να σχετίζεται με την εξέλιξη του υδροθερμικού συστήματος.

Επιπλέον, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των συστημάτων που μελετήθηκαν στην Ελλάδα και του πορφυριτικού Cu+Au με ή χωρίς κοιτάσματα Mo αλλού είναι η παρουσία μόνο Pd ή και των δύο Pd και Pt, με προτίμηση Pt έναντι Pd ή αντίστροφα, και περιορισμένη διακύμανση της αναλογίας Pd/Pt τόσο σε μεταλλοποιημένα δείγματα όσο και σε συμπυκνώματα θείουχου Cu (Πίνακες 1 και 2, Σχήμα 2). Το γεγονός της περιορισμένης διακύμανσης της σύνθεσης σε ορισμένες επιμέρους αποθέσεις επιβεβαιώνει τον ουσιαστικό ρόλο της σύνθεσης του μητρικού μάγματος (Griffiths and Godwin, 1983). Επίσης, φαίνεται να είναι σύμφωνο με τα δεδομένα ισοτόπων από το κοιτάσμα των Σκουριών, υποδεικνύοντας μια σημαντική συμβολή των πετρωμάτων της χώρας από τον σχηματισμό Βερτίσκου στο βάθος πριν από την τελική τοποθέτηση, πιθανώς με αφομοίωση (Frei, 1992, 1995).

Επιπλέον, έχει προταθεί ότι ένα μαγματικό στάδιο υψηλής οξειδωσης στα ασβεστοαλκαλικά μάγματα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την καταστολή του κορεσμού του θείου μέχρι τον πτητικό κορεσμό στο μητρικό μάγμα, ενώ το πτητικό περιεχόμενο και το ιστορικό κλασμάτωσης μπορεί να είναι ένας ισχυρός έλεγχος στη φύση του οποιαδήποτε εξελισσόμενη φάση και τις δυνατότητές της να διαχωρίζει το μέταλλο από το τήγμα (Burnham and Ohmoto, 1980, Richards, 1997). Επίσης, τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των μεταλλοφοριών πορφυριτικού Cu στην Cordillera, ιδιαίτερα η περιεκτικότητα σε αλκάλια και η συχνή εμφάνιση ασυνήθιστα υψηλής συγκέντρωσης REE, F, U και Th μαζί με υψηλή περιεκτικότητα σε Pt και Pd Cu-σουλφιδίων έχουν αποδοθεί στη συγκέντρωση των ρευστών φάσεων (πτητικό συστατικό) σε αποθέματα μεταλλοφοριών ρηχού επιπέδου που είναι υπεύθυνα για την μεταλλοφορία Cu–Au PGE και υποδηλώνουν την παρουσία μεγαλύτερων μεταλλοφοριών σε βαθύτερα μέρη (Mutschler et al., 1984).

Τα μαγματικά υγρά περιορίζουν πολύ τη συμμετοχή του μετεωρικού συστατικού στην υδροθερμική κυκλοφορία στο σύστημα των Σκουριών (Frei, 1992, 1995) σε σύγκριση με την πλειονότητα των συστημάτων πορφυριτικού χαλκού που μελετήθηκαν μπορεί να ευθύνονται για τη σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Pd. Επιπλέον, η μεταλλοφορία πορφυριτικού χαλκού στις Σκουριές, η οποία είναι νεότερη κατά 18 Ma, από τις διεισδύσεις του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου

και της Ιερισσού 30–55 Ma (Frei, 1992) χαρακτηρίζεται από ισχυρή κλασμάτωση του μητρικού μάγματος, όπως φαίνεται από τα στοιχεία σπανίων γαιών. (REE) (Eliopoulos and Economidou-Eliopoulos, 1991). Έτσι, η θετική τάση μεταξύ Pd και φλεβικού τύπου Cu- σουλφιδίων και η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα Pd στο απόθεμα πορφυριτικού χαλκού των Σκουριών που εκτίθεται, μπορεί να συνδέεται με τη συγκέντρωση πτητικού συστατικού σε ρηχό βάθος και μπορεί να υποδηλώνει την παρουσία μεγαλύτερων αποθεμάτων μεταλλοφορίας σε βάθος.

Συμπεράσματα

Η συλλογή ορισμένων νέων δεδομένων για τα πολύτιμα μέταλλα και τη σχετική περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία σε συστήματα πορφυριτικού Cu της Ελλάδας σε συνδυασμό με δημοσιευμένα στοιχεία οδηγούν στα ακόλουθα συμπεράσματα:

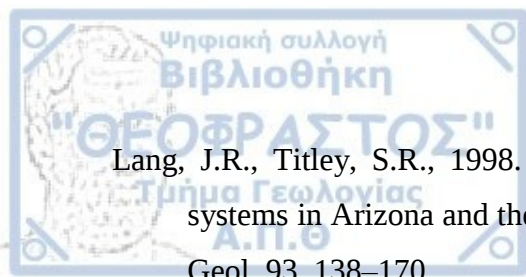
(1) Η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Pd και Pt σε διεισδύσεις πορφυριτικού Cu-Au μπορεί να σχετίζεται με την κύρια μεταλλοφορία Cu τύπου φλεβών που αντανακλά τη σύνθεση του μητρικού μάγματος. Οι περιεκτικότητες Pd, Pt και Au προς τα έξω και προς τα πάνω στις ζώνες αλλοίωσης μπορεί να σχετίζονται με την εξέλιξη του υδροθερμικού συστήματος και την ανακατανομή τους μέσω της έκπλυσης από την μεταλλοφορία.

(2) Ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα, σε συνδυασμό με σχέσεις υφής μεταξύ θειούχων βασικών μετάλλων, PGM και τελλουριδίων Au-Ag, υποδεικνύουν ότι ο κύριος ορυκτός μερενσκυίτης που φέρει Pd σχετίζεται με χαλκοπυρίτη και βορνίτη τύπου φλέβας και δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια της απόθεσης Cu.

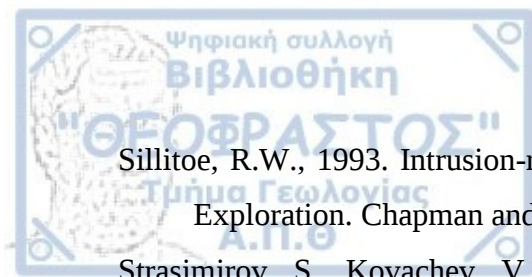
(3) Η υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική κατάσταση οξείδωσης και τα μαγματικά ρευστά του υδροθερμικού συστήματος και η περιορισμένη συμμετοχή του μετεωρικού τμήματος στην διείσδυση στις Σκουριές μπορεί να είναι ένας ισχυρός έλεγχος της συγκέντρωσης Pd στο μέταλλευμα.

(4) Η περιεκτικότητα σε Pd στο συμπύκνωμα του χαλκοπυρίτη είναι 2400 ppb έως 21 wt.% Cu που προέρχεται από την ανάλυση αντιπροσωπευτικού δείγματος της κύριας μεταλλοφορίας των Σκουριών θεωρείται ενθαρρυντικός οικονομικός παράγοντας για το Pd ως υποπροϊόν, πιθανώς μαζί με το Au αν και το κύριο προϊόν είναι το Cu.

- Berzina, A.P., Sotnikov, V.I., Berzina A.N., Gimon, V.O., 1997. Trace elements in Cu–Mo porphyry complexes Siberia, Mongolia. In: Papunen Ed., Mineral Deposits. Balkema, Rotter-dam, pp. 609–612.
- Burnham, C.W., Ohmoto, H., 1980. Late-stage processes of felsicmagmatism. Soc. Min. Geol. Jpn. 8, 1–11.
- Cameron, E.M., Hattori, K., 1987. Archean gold mineralization and oxidized hydrothermal fluids. Econ. Geol. 82, 1177–1191.
- Cox, D.P., Singer, D.A., 1992. Gold — distribution of gold in porphyry copper deposits. Geol. Soc. Am. 1877, C1–C14.
- Dimou, E., 1990. A study of the G-16, G-17 and G-19 drill-hole of the OP-65 prospect, Chalkidiki. I.G.M.E., Internal Report, p. 11.
- Faramazyan, A.S., Kalinin, S.K., Terekhovich, S.C., 1970. Geochemistry of platinum-group elements in the ores of copper–molybdenum deposits of Armenia. Dokl. Akad. Nauk SSSR 190, 220–221.
- Finch, R.J., Ikramuddin, M., Mutscher, F.E., Shannon, S.S. Jr., 1983. Precious metals in alkaline suite porphyry copper systems, western N. America. Geol. Soc. Am. Abst. Programs 15,572.
- Frei, P., 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.
- Frei, R., 1992. Isotope Pb,Rb–Sr, S, O, C, U–Pb geochemical investigations on Tertiary intrusives and related mineralizations in the Serbomacedonian Pb–Zn, SbqCu–Mo metallogenetic province, in northern Greece. PhD Thesis, ETH Zurich, p. 230.
- Ignatovski, P., 1996. The zonal pattern of Tzar Assen intrusioncentered ore system. UNESCO-IGCP Project No. 356, 1, pp. 197–199.
- Jankovic, S., 1977. Metallogeny and plate tectonics in the northeastern Mediterranean. In: Dimitrijvic, M., Grubric, A. Eds., Ž.
- Jankovic, S., 1980. Ore deposit types and major copper metallogenetic units in Europe. European copper deposits. UNESCOIGCP Projects 169 and 60, 1, pp. 9–25.
- Jankovic, S., 1996. Comparison between metallogeny of Serbo–Macedonian metallogenetic province and the Bor–Srednogorie zone. UNESCO-IGCP Project No. 356, 1, pp. 47–53.
- Kockel, F., Mollat, H., Walther, H., 1977. Erlanterungan zur geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender gebiete 1:100,000 Nord Griecheland, Hannover, Germany, p. 199. Ž.



- Lang, J.R., Tittley, S.R., 1998. Isotopic and geochemical characteristics of Laramid magmatic systems in Arizona and their implications for the genesis of porphyry copper deposits. *Econ. Geol.* 93, 138–170.
- Lowell, L.D., Guibert, J.M., 1970. Lateral and vertical alteration mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Econ. Geol.* 65, 408–573.
- Melfos V., Voudouris P. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews*, 89, 1030-1057.
- Melidonis, N., 1972. Geologic structure and mineralization of the Pontokerasia area. *Ann. Geol. Pays Hell.* 24, 323–393.
- Models of Geotectonic Development of the Northeastern Mediterranean. Belgrade, Faculty of Mining and Geology, p. 59–103.
- Mountain, B.W., Wood, S.A., 1988. Chemical controls on the solubility, transport and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions. A thermodynamic approach. *Econ. Geol.* 83, 492–510.
- Nyman, M.W., Sheets, R.W., Bodnar, R.J., 1990. Fluid inclusion evidence for the physical and chemical conditions associated with intermediate temperature PGE mineralization at the New Rambler deposit, southeastern Wyoming. *Can. Mineral.* 28, 628–638.
- of the mineralizations in the Central and southern part of Elatsite–Chelopen ore field. UNESCO-IGCP Project No. 356, 1, pp. 159–170.
- Perantonis, G., 1982. Genesis of porphyry copper deposits in Chalkidiki peninsula and W. Thrace, Greece. PhD Thesis, University of Athens, p. 150.
- Pokalov, V.T., 1977. Deposits of molybdenum. In: Smirnov Ed., *Ore Deposits of the U.S.S.S.R.*, Vol. III. Transl. Pitman Publ., London, pp. 125–179.
- Popov, P., 1996. Characteristic features of the Banat–Srednogorie metallogenic zone. UNESCO-IGCP Project No. 356, 1, pp. 137–154.
- Popov, P., Kovachev, V., 1996. Geology, composition and genesis
- Richards, J.P., 1997. Controls on scale of Porgera-type porphyryrepithermal gold deposits associated with mafic, alkalic magmatism. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. B* 106, 1–8.
- Seward, T.M., 1984. The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. In: Foster, R.P. Ed., *Gold'82: The Geology, Geochemistry and Genesis of Gold Deposits*. Proc Symposium, Harare, Zimbabwe, 1982, Balkema, Rotterdam, pp. 167–181.
- Sillitoe, R.W., 1980. The Carpathian–Balkan porphyry copper belt — a Cordilleran perspective. European Copper deposits. UNESCO-IGCP Projects 169 and 60, 1, pp. 26–35.



- Sillitoe, R.W., 1993. Intrusion-related gold deposits. In: Foster, R.P. Ed., Gold Metallogeny and Exploration. Chapman and Hall, London, pp. 165–209.
- Strasimirov, S., Kovachev, V., 1982. Temperatures and ore formation in Cu-deposits from Srednogorie zone, based on fluid inclusion studies of minerals. Rev. Bulg. Geol. Soc. LIII 2, 1–12.
- Tarkian, M., Eliopoulos, D.G., Economou-Eliopoulos, M., 1991. Mineralogy of precious metals in the Skouries porphyry copper deposit, N. Greece. Neues Jahrb. Mineral. Abh. 12, 529–537.
- Tarkian, M., Koopmann, G., 1995. Platinum-group minerals in the Santo Tomas II Philex porphyry copper–gold deposit, Luzon Ž. Island, Philippines. Miner. Deposita 30, 39–47.
- Tompouloglou, C., 1981. Les mineralisations Tertiaires type cuivre porphyrique du Massif Serbo–Macedonien Macedoine Grece dans leur contexte magmatique avec un traitement geostatis–Žtique pour les donnees due prospect d’ Alexia. Unpublished. PhD dissertation, Paris, France, p. 204.
- Voudouris P., Mavrogonatos C., Spry P.G., Baker T., Melfos V., Klemd R., Haase K., Repstock A., Djiba A., Bismayer U., Tarantola A., Scheffer C., Moritz R., Kouzmanov K., Alfieris D., Papavassiliou K., Schaarschmidt A., Galanopoulos E., Galanos E., Kołodziejczyk J., Stergiou C., Melfou M. (2019). Porphyry and epithermal deposits in Greece: an overview, new discoveries, and mineralogical constraints on their genesis. Ore Geology Reviews, 107, 654–691.
- Zachos, E.K., 1963. Discovery of a copper ore deposit in Chalkidiki peninsula, N. Greece. Geol. Geophys. Res. 8, 1–26.