



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



ΖΩΗ ΚΑΤΣΙΚΗ
ΑΕΜ 5799

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ Pb-Zn-Ag-Au ΣΤΗΝ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2023





ΖΩΗ ΚΑΤΣΙΚΗ

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ
Pb-Zn-Ag-Au ΣΤΗΝ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας -Πετρολογίας -Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλης Μέλφος, Καθηγητής

© Ζωή Κατσίκη, 2023
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right reserved.



© Ζωή Κατσίκη, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2023
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.
Γεωλογικά και Κοιτασματολογικά Χαρακτηριστικά του Κοιτάσματος Pb-Zn-Ag-Au στην Ολυμπιάδα Χαλκιδικής – *Διπλωματική Εργασία*

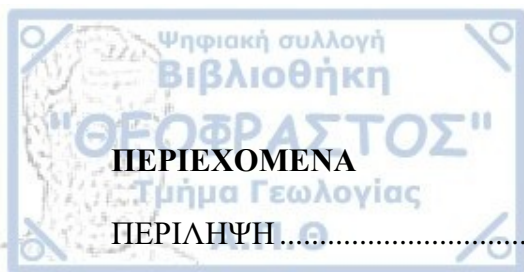
© Zoi Katsiki, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2023
All rights reserved.
Geological and Depositional Characteristics of the Pb-Zn-Ag-Au Deposit in Olympias Chalkidiki – *Bachelor Thesis*

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: <https://www.mining.com>





ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2.ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ.....	6
3.ΓΕΩΛΟΓΙΑ.....	7
3.1Σχηματισμός Κερδυλλίων.....	8
3.2Ενότητα Βερτίσκου.....	11
4.ΚΟΙΤΑΣΜΑ Pb-Zn-Ag-Au ΣΤΗΝ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑ.....	12
5.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΣΦΑΛΕΡΙΤΗ.....	15
6.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ.....	16
7.ΓΕΩΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ.....	17
8.ΖΩΝΩΣΗ.....	21
9.ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ.....	22
10.ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΟΞΥΓΟΝΟΥ.....	31
11.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	32
12.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	34

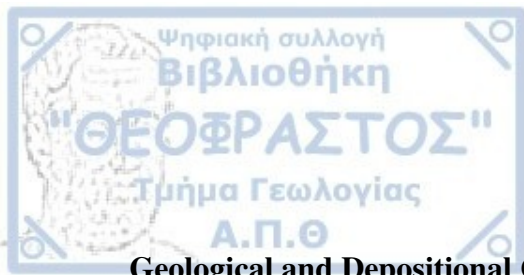


ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ Pb-Zn-Ag-Au ΣΤΗΝ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Κατσίκη Ζωή

Τα πολυμεταλλικά κοιτάσματα στην περιοχή της ΒΑ Χαλκιδικής ανήκουν στα μετασωματικά κοιτάσματα ή κοιτάσματα αντικατάστασης. Αυτά τα κοιτάσματα εμφανίζουν γεωλογικές ομοιότητες με άλλα κοιτάσματα παρόμοιου τύπου εντός της Σερβομακεδονικής μεταλλογενετικής ζώνης και της περιοχής του Αιγαίου αλλά διακρίνονται από το ότι είναι πλούσια σε Au. Η μεταλλοφορία της Ολυμπιάδας φιλοξενείται από μάρμαρα που έρχονται σε επαφή, και σε γειτνίαση, με το ρήγμα της Κασσάνδρας, όπου οι ομοιότητες στην υφή και ορυκτολογία με τα κοιτάσματα συμπαγών σουλφιδίων κατά μήκος του ρήγματος του Στρατωνίου υποδηλώνουν μία γενετική σχέση με τις τεκτονικές δομές της περιοχής. Τα περιβάλλοντα πετρώματα αποτελούνται κυρίως από μάρμαρα, βιοτιτικούς-κεροστιλβικούς γνευσίους και αμφιβολίτες. Τα πετρώματα έχουν παραμορφωθεί και μεταμορφωθεί στην αμφιβολιτική φάση. Οι διεργασίες αυτές στο σχηματισμό των Κερδυλλίων φαίνεται να διήρκησαν μέχρι τις αρχές του Τριτογενούς και κορυφώθηκαν με ανάτηξη και ασβεσταλκαλικό μαγματισμό. Αυτά τα φαινόμενα αντιπροσωπεύονται από παραμορφωμένες και μη-παραμορφωμένες φλέβες πηγματιτών-απλιτών, φλέβες λαμπρόφυρων και τον γρανодиόριτη του Στρατωνίου ηλικίας 28 Ma. Το στάδιο αυτό χαρακτηρίζεται επίσης από φαινόμενα μεταμόρφωσης επαφής στην πρασινοσχιστολιθική φάση. Οι εκτιμώμενες θερμοκρασίες και πιέσεις βασισμένες σε δεδομένα ρευστών εγκλεισμάτων υποδεικνύουν ότι η μεταλλογένεση πραγματοποιήθηκε σε βάθη μικρότερα από περίπου 5,9 Km, σε υδροστατικές συνθήκες. Η ζωνώδης κατανομή της μεταλλοφορίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη δράσης υδροθερμικών ρευστών, τα οποία ήταν πλούσια σε H₂O-NaCl και H₂O-CO₂ με φαινόμενα μη αναμειξιμότητας μεταξύ τους. Τα σύνδρομα ανθρακικά ορυκτά που σχετίζονται με την μεταλλοφορία, εμφανίζουν τιμές ισοτοπικών συστάσεων ενδιάμεσες μεταξύ του αναλλοίωτου μαρμάρου και του μαγματικού πετρώματος, υποδηλώνοντας την αντίδραση μεταξύ μαγματικών υδροθερμικών ρευστών και μαρμάρου. Τα θειούχα μεταλλοφόρα σώματα κατά πάσα πιθανότητα κληρονόμησαν την ομοιόμορφη σύσταση ισοτόπων Pb από μία μαγματική πηγή του Ολιγοκαίνου και τις ισοτοπικά ετερογενείς μεταμορφικές ενότητες του υποβάθρου.



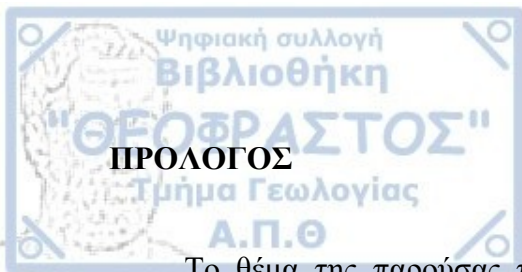
ABSTRACT

Geological and Depositional Characteristics of the Pb-Zn-Ag-Au Deposit in Olympias

Chalkidiki

Zoi Katsiki

The polymetallic deposits in the mining area of Kassandra belong to the massive sulfide replacement type deposits. These deposits show geological similarities to the similar deposits within the Serbo-Macedonian metallogenic zone and the Aegean, but they are distinguished from their high Au content. The Olympias orebodies are hosted by marbles in contact with, and adjacent to, the Kassandra fault, where textural and mineralogical similarities to the Stratoni fault sulfides suggest a genetic relationship with these structures. The surrounding rocks consist mainly of marbles, biotite-feldspar gneisses and amphibolites. The rocks have been deformed and metamorphosed in the amphibolite phase. These processes in the Kerdylion unit seem to have lasted until the beginning of the Tertiary and culminated with anatexis and calc-alkaline magmatism. These occurrences are represented by deformed and undeformed pegmatite-aplite dikes, labrophyre dikes and the 28 Ma Stratoni granodiorite. This stage is also characterized by contact metamorphic phenomena in the greenschist phase. Estimated trapping temperatures and pressures based on fluid inclusion data indicate that mineralization occurred at depths less than about 5.9 km, under hydrostatic conditions. The zoning of the orebody can be used as an indication of the action of the hydrothermal fluid, which were enriched in H₂O-NaCl and H₂O-CO₂ demonstrating immiscibility processes. The carbonate gangue minerals associated with the mineralization show values of isotopic compositions intermediate between unaltered marble and igneous rock, suggesting the reaction between magmatic hydrothermal fluids and marble. The massive sulfide ore bodies likely inherited the uniform Pb isotope composition from an Oligocene igneous source and the isotopically heterogeneous metamorphic units of the background.



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το θέμα της παρούσας πτυχιακής διπλωματικής εργασίας μου ανατέθηκε από τον Καθηγητή του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, κ. Βασίλειο Μέλφο τον Ιούνιο του 2023.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Β. Μέλφο που ήταν ο επιβλέπων της πτυχιακής αυτής εργασίας, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, όπως και για την συνεχή στήριξη του με τις συμβουλές του κατά την συγγραφή αυτής της εργασίας.

Η πολυμεταλλική μεταλλοφορία της Ολυμπιάδας σχετίζεται χρονικά με την τοποθέτηση γρανοδιοριτικών και χαλαζιτικών-διοριτικών πορφυριτικών διεισδύσεων ηλικίας 24-25 Ma που είναι μεταγενέστερη της μεγαλύτερης διείσδυσης της περιοχής, του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου ($27,9 \pm 1,2$ Ma). Οι ανδεσιτικές πορφυριτικές διεισδύσεις που διασταυρώνουν τα μεταλλοφόρα σώματα Pb-Zn-Ag-Au, αντιπροσωπεύουν την τελευταία μαγματική φάση στη περιοχή ($19,1 \pm 0,6$ Ma) και δεν συνέβαλαν στην μεταλλογενετική διαδικασία (Gilg and Frei 1994).

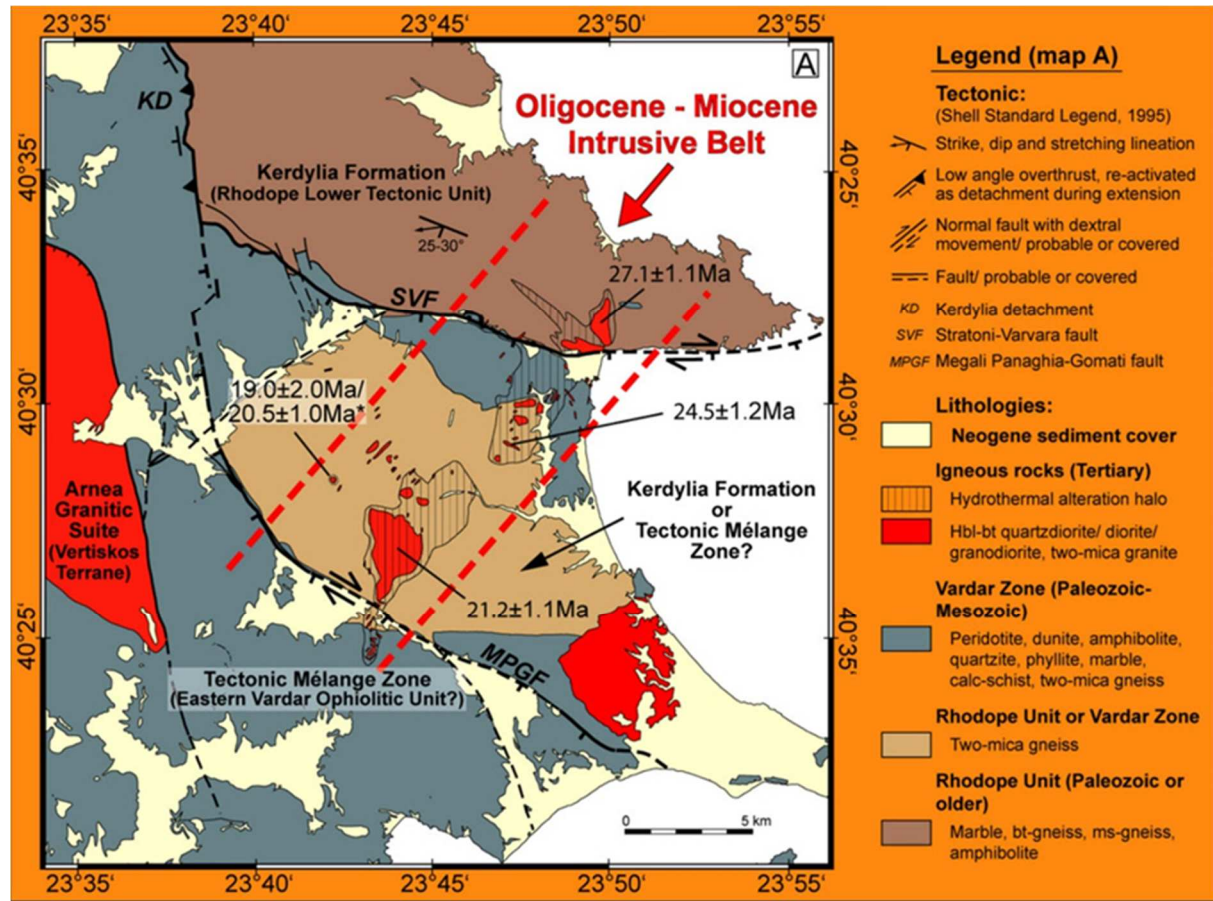
Η Σερβομακεδονική μεταλλογενετική επαρχία (Janković 1997, Serafimovski 2000, Melfos and Voudouris 2017) που είναι τμήμα της Τηθύος, σχηματίζει μία ζώνη κοιτασμάτων, με διεύθυνση προς τα ΒΔ που εκτείνεται από την Σερβία και το Κόσοβο μέχρι την μεταλλευτική περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας, στην ανατολική Χαλκιδική της Βόρειας Ελλάδας (Siron et al. 2019).

Τα μεταλλεία Κασσάνδρας βρίσκονται στο ανατολικό τμήμα της Χαλκιδικής, περίπου 100 χλμ. ανατολικά της Θεσσαλονίκης. Φιλοξενούν διαφορετικά είδη, χωρικά σχετιζόμενων, μαγματικών-υδροθερμικών κοιτασμάτων βασικών και πολύτιμων μετάλλων (Hahn et al. 2012). Τα κοιτάσματα αντικατάστασης των Μεταλλείων Κασσάνδρας βρίσκονται στην μεταμορφική επαρχία της Ροδόπης, ένα σύνθετο σύμπλεγμα μεταμορφωμένων πετρωμάτων αμφιβολιτικής φάσης στην ενδοχώρα του Ελληνικού ορογενούς (Burg 2012). Τα κρυσταλλικά μεταμορφωμένα πετρώματα του υποβάθρου ανήκουν σε μεγάλο βαθμό στην ενότητα Κερδυλλίων της Ροδόπης, ηλικίας Περμο-Λιθανθρακοφόρο, και στην ενότητα Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής, ηλικίας Ορδοβίσιο-Σιλούριο (Kockel et al. 1977).

Μία ζώνη μαγματικών διεισδύσεων του Καινοζωικού, με διεύθυνση προς τα ΒΑ, εμφανίζεται στην περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας. Η ζώνη ορίζεται από δύο μεγάλα μαγματικά επεισόδια στο Άνω Ολιγόκαινο-Κάτω Μειόκαινο, τα οποία συνδέονται με δύο σαφή μεταλλογενετικά γεγονότα (Frei 1992, 1995, Gilg 1993, Gilg and Frei 1994, Hahn et al. 2012, Hahn 2014, Siron et al. 2016, 2018). Τα ασβεσταλκαλικά μάγματα υψηλού Κ του Άνω Ολιγοκαίνου σχετίζονται στενά με τα μεγάλα κοιτάσματα αντικατάστασης, ενώ τα πορφυριτικά κοιτάσματα Au-Cu προήλθαν από τον σωσονιτικό μαγματισμό του Κάτω Μειοκαίνου (Siron et al. 2016).

Η συσσωρευμένη ποσότητα χρυσού, ~ 12 εκατομμύρια ουγκιές (Moz) Au (Eldorado Gold Corp. 2016) σε πορφυριτικά κοιτάσματα και κοιτάσματα σουλφιδίων από αντικατάσταση ανθρακικών πετρωμάτων, καθιστά την περιοχή από τις πιο σημαντικές, από οικονομικής

άποψης, στη Σερβομακεδονική μεταλλογενετική επαρχία (Σχ.1) (Hahn et al. 2012). Πολυμεταλλικά σώματα εμφανίζονται σε Ολυμπιάδα, Μαντέμ Λάκκο, Μαύρες Πέτρες και Πιάβιτσα, ενώ στις Σκουριές φιλοξενείται μεταλλοφορία πορφυριτικού Au-Cu (Siron et al. 2016, Voudouris et al. 2019).



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης των Μεταλλείων Κασσάνδρας με τις λιθολογίες και τις ηλικίες τους (Hahn et al. 2012).

Ο σχηματισμός κοιτασμάτων στη ζώνη της Σερβομακεδονικής-Ροδόπης συνδέεται με τον Τριτογενή μαγματισμό, μετά τη σύγκρουση ωκεάνιας με ηπειρωτικό φλοιό, σε ένα εκτεταμένο περιβάλλον οπισθοτόξιας λεκάνης με προσανατολισμό τη σημερινή Ελληνική ζώνη υποβύθισης. Η αναδίπλωση της υποβυθιζόμενης πλάκας και το επακόλουθο σχίσμο ή/και αποκόλληση της πλάκας ήταν το έναυσμα για τον μαγματισμό που σχετίζεται με τη μεταλλοφορία στη ζώνη, με μείωση της μαγματικής ηλικίας από τα ΝΑ προς τα ΒΔ (Hahn et al. 2012).

Στη περιοχή της Ολυμπιάδας το πολυμεταλλικό (Pb-Zn-Au-Ag) κοίτασμα αντικατάστασης μεικτών θειούχων βρίσκεται στο ανώτερο τέμαχος (hanging wall) του Τριτογενούς ρήγματος

Στρατωνίου-Βαρβάρας που αποτελεί τη νότια προέκταση του κύριου ρήγματος αποκόλλησης του παρακείμενου συμπλέγματος μεταμορφικού πυρήνα της Ροδόπης (Hahn et al. 2012). Από το κοίτασμα παράγονται συμπυκνώματα χρυσοφόρου σιδηροπυρίτη-αρσενοπυρίτη, σφαλερίτη και αργυρούχου γαληνίτη, τα μοναδικά στη χώρα (Kalogeropoulos et al. 1989c). Οι εκτιμώμενες θερμοκρασίες και πιέσεις παγίδευσης βασισμένες σε δεδομένα ρευστών εγκλεισμάτων υποδεικνύουν ότι η μεταλλοφορία σχηματίστηκε σε βάθη μικρότερα από περίπου 5,9 Km. Τα μοντέλα ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου στα ανθρακικά πετρώματα υποστηρίζουν ότι η απανθρακοποίηση (decarbonization) και οι αντιδράσεις μεταξύ ρευστού και πετρώματος ήταν σημαντικές συνθήκες για τον σχηματισμό του κοιτάσματος στην Ολυμπιάδα. Οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ομογενοποίησης και οι αλατότητες στο νεότερο σύμπλεγμα σουλφιδίων με χαλαζία και στις χαλαζιακές-ροδοχρωσιτικές φλέβες, μαζί με τις χαμηλές τιμές $\delta^{18}\text{O}$ των ανθρακικών συνδρόμων ορυκτών, υποδηλώνουν την αραίωση ενός πρωτογενούς μαγματικού υγρού με μετεωρικό νερό, αργότερα στην εξέλιξη του υδροθερμικού συστήματος τόσο στη περιοχή της Ολυμπιάδας όσο και στη ζώνη ρήγματος Στρατωνίου (Siron et al. 2019).

Η μεταλλοφορία της Ολυμπιάδας αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη, ενώ περιέχει βεβαιωμένα και πιθανά αποθέματα που ανέρχονται σε 15,1 Mt με μέση περιεκτικότητα 8,97 g/t Au, 146 g/t Ag, 4,9% Pb και 6,5% Zn (Eldorado Gold Corp. 2017). Τα πετρώματα ξενιστές αποτελούνται κυρίως από μάρμαρα, βιοτιτικούς-κεροστιλβικούς γνευσίους είτε ιζηματογενούς είτε μαγματικής προέλευσης, και αμφιβολίτες κυρίως μαγματικής προέλευσης. Αυτά τα πετρώματα, κατά τόπους έχουν παραμορφωθεί και μεταμορφωθεί στην αμφιβολιτική φάση, υπό συνθήκες πίεσης 5 έως 9 kbar και σε θερμοκρασίες από 550° C έως 650° C (Kilias et al. 1999). Αυτό το γεγονός ερμηνεύεται να έχει διαρκέσει μέχρι το Τριτογενές, με την διείσδυση των πηγματιτικών-απλιτικών φλεβών, των λαμπροφύρων, του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου και των γρανοδιοριτικών προς χαλαζιακών διοριτικών και συνηθιτικών πορφύρων. Το στάδιο αυτό ανάπτυξης και ασβεσταλκαλικού μαγματισμού χαρακτηρίζεται επίσης από μεταμόρφωση επαφής στην πρασινοσχιστολιθική φάση (Kilias et al. 1999).

2. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ

Η εξόρυξη χρυσού και αργύρου στη περιοχή της Χαλκιδικής χρονολογείται πιθανώς από την αρχαιότητα, περίπου το 350 π.Χ., κατά τη διάρκεια της βασιλείας του Φιλίππου Β΄

της Μακεδονίας και του διαδόχου του, Μεγάλου Αλεξάνδρου (Siron et al. 2016). Ιστορικά αρχεία υποδεικνύουν ότι η εξόρυξη των ορυχείων της Ποτίδαιας και του Όρους Παγγαίου χρηματοδότησε την επέκταση της αυτοκρατορίας των Μακεδόνων. Η περιοχή βίωσε περιορισμένη δραστηριότητα κατά τη διάρκεια της Ρωμαϊκής κυριαρχίας και διαλείπουσα ανάπτυξη κατά τον 9^ο και 15^ο αιώνα μ.Χ. υπό Βυζαντινή και Οθωμανική κατοχή, αντίστοιχα (Haines 1998, Βαβελίδης και Μέλφος 2012). Η εξόρυξη μετάλλων έλαβε χώρα σε ολόκληρο τον 20^ο αιώνα με τις σύγχρονες εξερευνητικές και εξορυκτικές πρακτικές που καθιερώθηκαν κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 και 1970, όταν η Ελληνική Εταιρία Χημικών Προϊόντων και Λιπασμάτων (ΑΕΕΧΠ) λειτουργούσε τα μεταλλεία Μαντέμ Λάκκος και Ολυμπιάδα ενώ η εξερεύνηση πραγματοποιήθηκε στις Σκουριές από την Nirpro Mining, Placer International και Penaroya (Tobey et al. 1998). Η TVX Gold ανέλαβε την εξόρυξη στον Μαντέμ Λάκκο και στην Ολυμπιάδα το 1995, και η εξερεύνηση και αξιολόγηση των αποθεμάτων συνεχίστηκε σε Ολυμπιάδα και Σκουριές μέχρι το 2002. Η European Goldfields κατείχε τα δικαιώματα μέχρι και την εξαγορά της το 2012 από την Eldorado Gold Corporation (Siron et al. 2016).

3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Οι Ελληνίδες Ζώνες της Βόρειας Ελλάδας αποτελούν τμήμα της οροσειράς Άλπεων-Ιμαλαΐων που συνδέει τη Βαλκανική χερσόνησο με τις Ανατολίδες Ζώνες της Τουρκίας. Αυτό το τμήμα της ορογενετικής ζώνης προήλθε από τη σύγκλιση της Απουλίας μικροπλάκας και της Πελαγονικής ζώνης με ηπειρωτικά τεμάχη της Σερβομακεδονικής και της Ροδόπης που είχαν προηγουμένως συσσωρευτεί στο Ευρασιατικό περιθώριο κατά το τέλος του Κρητιδικού έως τις αρχές του Ηωκαίνου (Pe-Piper and Piper 2006). Η σύγκλιση των πλακών και η υποβύθιση της ωκεάνιας λιθόσφαιρας οδήγησαν σε μαγματισμό (de Boorder et al. 1998, Wortel and Spakman 2000, Lips 2002, Neubauer 2002, Brun and Sokoutis 2010, Ring et al. 2010, Jolivet et al. 2013, Papanikolaou 2013).

Έχει αναγνωριστεί μία πολύπλοκη τεκτονική ιστορία της Σερβομακεδονικής μάζας που περιλαμβάνει την τοποθέτηση γρανιτοειδών, την παραμόρφωση και μεταμόρφωση τόσο Μεσοζωικής όσο Τριαδικής ηλικίας (Dixon and Dimitriadis 1984, Papadopoulos and Kiliadis 1985, Echtler et al. 1987, de Wet et al. 1989). Το τελευταίο μεταμορφικό γεγονός κατώτερης πρασινοσχιστολιθικής φάσης συνέβη κατά τη διάρκεια του Ηωκαίνου/ Ολιγοκαίνου (Harre et al. 1968, Echtler et al. 1987). Πριν και εν μέρει κατά τη διάρκεια αυτής της τελευταίας μεταμορφικής φάσης, πολυάριθμες απλιτικές και πηγματιτικές φλέβες διείσδυσαν κυρίως στον σχηματισμό των Κερδυλλίων (Dimitriadis 1974, Sakellariou 1989).

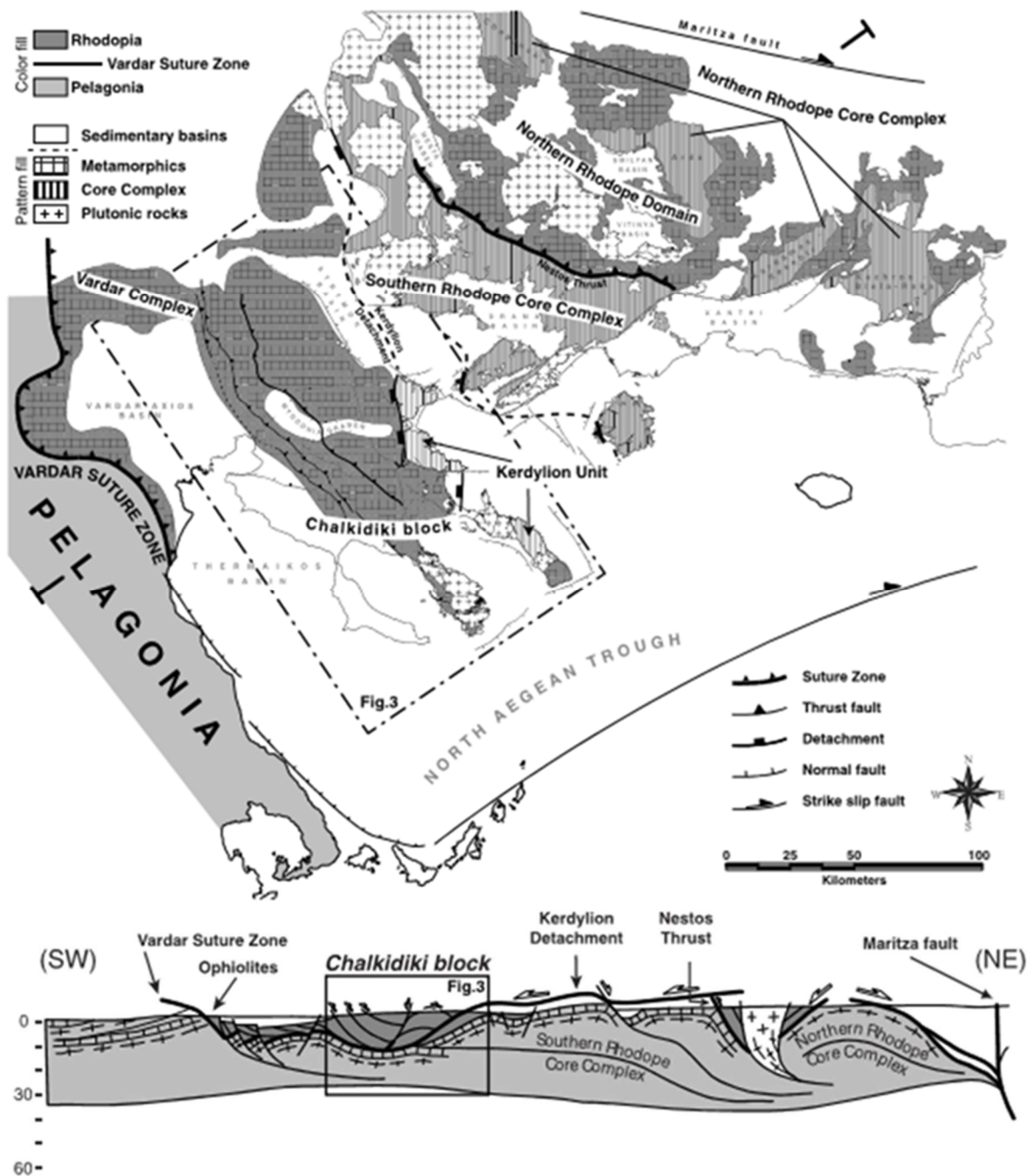
Κατά την ανύψωση της Σερβομακεδονικής, σχηματίστηκαν ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης με διεύθυνση προς τα Α, ΒΑ και ΒΔ, ως αποτέλεσμα της επέκτασης του φλοιού προς Βορρά-Νότο (Pavlidis et al. 1990). Η δημιουργία αυτών των ρηγμάτων είναι ταυτόχρονη και πιθανώς σχετίζεται με το άνοιγμα του Βορείου Αιγαίου. Τα ρήγματα ήταν ενεργά τουλάχιστον από το Ολιγόκαινο, όπου λειτουργούσαν ως κανάλια για τα μετα-τεκτονικά μάγματα και τα υδροθερμικά ρευστά, καθώς η Σερβομακεδονική μάζα σχηματίζει μία σεισμικά ενεργή ζώνη με ρηχούς σεισμούς επιφανειακών κυμάτων με μέγεθος μέχρι περίπου 7 Richter (Voidomatis et al. 1990).

Η μεταμορφική επαρχία της Ροδόπης περιγράφεται ως ένα πρίσμα προσαύξησης. Το Ελληνικό τμήμα της εκτείνεται ΝΔ μέχρι τη ζώνη συρραφής του Βαρδάρη (Ricou et al. 1998) και συνδέεται προς τα ΒΑ με το οριζόντιας μετατόπισης ρήγμα Μαρίτσα και τη λεκάνη της Θράκης. Η ανάπτυξη του συμπλέγματος μεταμορφικού πυρήνα χώρισε το μπλοκ της Χαλκιδικής από τη Βόρεια Ροδόπη προς τα ΒΑ και τα ΝΔ, αντίστοιχα (Brun and Sokoutis 2004, 2007, Kydonakis et al. 2015a). Πριν από τον διαχωρισμό, αυτοί οι δύο τομείς μοιράζονταν μία παρόμοια τεκτονο-μεταμορφική ιστορία και αναμφισβήτητα συμμετείχαν στο ίδιο συμβάν νοτιοδυτικής συσσώρευσης του Μεσοζωικού (Kydonakis et al. 2015b). Στην περιοχή της Χαλκιδικής, η ενότητα Βερτίσκου χωρίζεται από το νότιο τμήμα του μεταμορφικού πυρήνα της Ροδόπης από το ρήγμα αποκόλλησης των Κερδυλλίων (Σχ. 2) (Brun and Sokoutis 2007, Wüthrich 2009, Kydonakis et al. 2014).

3.1 Σχηματισμός Κερδυλλίων

Ο σχηματισμός των Κερδυλλίων αποτελεί το ανατολικότερο τμήμα της Σερβομακεδονικής μάζας (Kockel et al. 1977). Το δυτικότερο τμήμα είναι το τεκτονικό κάλυμμα (ρήγμα Στρατωνίου-Βαρβάρας) του Βερτίσκου. Πρόκειται για μία ετερογενή συνάθροιση αποτελούμενη από μιγματιτικούς βιοτιτικούς, κεροστιλβικούς-βιοτιτικούς, κεροστιλβικούς γνευσίους καθώς και αμφιβολίτες και μάρμαρα.

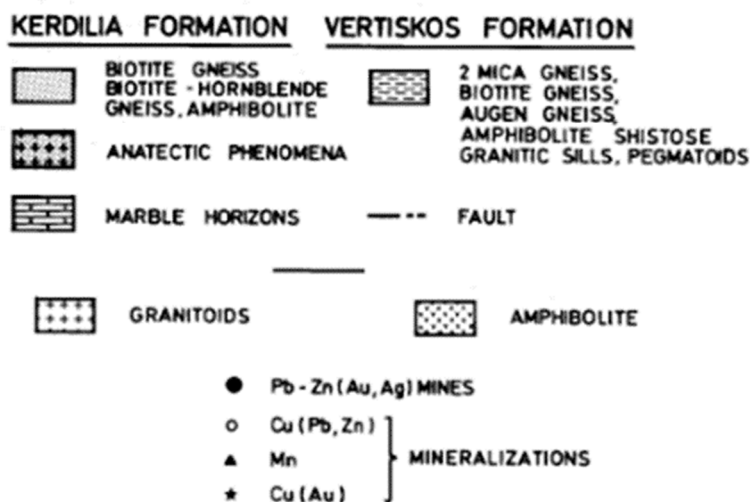
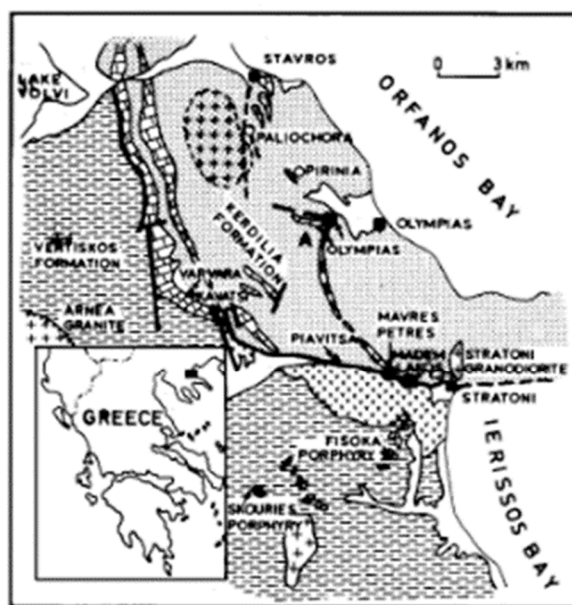
Η λιθοστρωματογραφία της ενότητας Κερδυλλίων μπορεί να θεωρηθεί προσεγγιστική καθώς τα πετρώματα έχουν επηρεαστεί από πολυφασική παραμόρφωση και μεταμόρφωση, μαγματική δραστηριότητα και μεταμόρφωση επαφής. Οι κυρίαρχες λιθολογίες από ανατολικά (κατώτερο) προς τα δυτικά (ανώτερο) και το κατά προσέγγιση πάχος τους είναι: βιοτιτικός γνευσίος (700 m), κατώτερο μάρμαρο (έως 150 m), βιοτιτικός γνευσίος (100 m), ενδιάμεσο μάρμαρο (10 έως 200 m), βιοτιτικός γνευσίος (70 έως 1,000 m) και ανώτερο μάρμαρο (30 έως 300 m) (Kalogeropoulos et al. 1989c). Αυτά τα πετρώματα παρεμβάλλονται από κεροστιλβικούς-βιοτιτικούς γνευσίους, αμφιβολίτες και πλαγιοκλαστικούς-μικροκλινικούς γνευσίους.



Σχήμα 2. Απλοποιημένος χάρτης και τομή του Βορείου Αιγαίου (Kydonakis et al. 2015). Η περιοχή της Χαλκιδικής αποτελεί το άνω τέμαχος του ρήγματος αποκόλλησης των Κερδυλλίων.

Μάρμαρα: Τρεις κύριοι, γκριζωποί έως λευκοί, ορίζοντες μαρμάρου που παρεμβάλλονται από τους γενεσίους εντοπίζονται στο σχηματισμό Κερδυλλίων: (1) ένας ανώτερος ορίζοντας προς το δυτικά που σηματοδοτεί και την τεκτονική επαφή με την ενότητα Βερτίσκου, (2) ένας ενδιάμεσος ορίζοντας και (3) ένας κατώτερος ορίζοντας προς τα ανατολικά που φιλοξενεί την κύρια συμπαγή μεταλλοφορία Pb-Zn(Au,Ag) (Σχ. 3)

(Kalogeropoulos et al. 1989c). Η ορυκτολογική σύσταση των δύο πρώτων μαρμάρων αποτελείται από ασβεστίτη, χαλαζία, μοσχοβίτη, χλωρίτη, φλογοπίτη και μικρο-γραφίτη, ενώ ο κατώτερος ορίζοντας αποτελείται από ασβεστίτη, δολομίτη, ροδοχρωσίτη, χαλαζία, χλωρίτη, τρεμολίτη, φλογοπίτη, διοψίδιο, ακτινόλιθο, κλινοχλωρίτη, σκαπόλιθο και γραφίτη. Ο διοψίδιος, ο τρεμολίτης και ο φλογοπίτης είναι υδροθερμικά αλλοιωμένα (Kalogeropoulos et al. 1989a). Επιπλέον, ο κατώτερος ορίζοντας μαρμάρου, σε σύγκριση με τους άλλους δύο, εμφανίζει έντονη παραμόρφωση και μεγαλύτερη συχνότητα γρανοβλαστικού ιστού. Ο γραφίτης στο μάρμαρο θεωρείται πως είναι το μεταμορφικό προϊόν ανθρακικής ύλης (Kalogeropoulos et al. 1989c).



Σχήμα 3. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της ανατολικής Χαλκιδικής (Kockel et al. 1977).

Βιοιτιτικός γνεύσιος: Είναι το αφθονότερο πέτρωμα στον σχηματισμό Κερδυλλίων. Ποικίλλει από μέτριο έως αδρόκοκκο, σε στρώσεις ή με φολίδωση έως εξαιρετικά σχιστοποιημένους. Η μεταμορφική ορυκτολογία του αποτελείται από πλαγιόκλαστο (44%), χαλαζία (27%), βιοτίτη (20%), γρανάτη (4%), μικροκλινή, επίδοτο, τιτανίτη, απατίτη και ζιρκόνιο. Οι συνθήκες μεταμόρφωσης, όπως προκύπτουν από τα σχετικά γεωθερμόμετρα και βαρόμετρα, είναι 4 έως 9 kbars πίεση και θερμοκρασία 540° έως 670°C. (Kalogeropoulos et al. 1989b).

Κεροστιλβικοί-βιοιτιτικοί γνεύσιοι, αμφιβολίτες, πλαγιοκλαστικοί-μικροκλινικοί γνεύσιοι: Αυτοί οι τύποι πετρωμάτων παρεμβάλλονται με τους βιοιτιτικούς γνευσίους και τα μάρμαρα. Φέρουν υφές και δομές παρόμοιες με αυτές που υπάρχουν στους βιοιτιτικούς γνευσίους και αποτελούνται από τις εξής μεταμορφικές ορυκτολογίες, αντίστοιχα (Nicolau 1960, Dimitriadis 1974, Kockel et al. 1977): (1) πλαγιόκλαστο (44%), κεροσίλβη (19%), βιοτίτη (16%), χαλαζία (13%), επίδοτο, γρανάτη, τιτανίτη, (2) κεροσίλβη (54%), πλαγιόκλαστο (39%), βιοτίτη (2%), κλινοπυρόξενο, επίδοτο, τιτανίτη, (3) πλαγιόκλαστο (36%), χαλαζία (29%), μικροκλινή (25%), βιοτίτη (8%) και μοσχοβίτη (2%).

3.2 Ενότητα Βερτίσκου

Η Ενότητα Βερτίσκου είναι μία σύνθετη ενότητα με πολυμεταμορφικό ιστορικό. Η προ-Ιουρασική ιστορία της μπορεί να περιγραφεί με όρους ενός συνεκτικού μεταμορφικού θραύσματος που αποσπάστηκε από το βόρειο περιθώριο της Γκοντβάνα και ενσωματώθηκε στο Ερκύνιο τόξο της νοτίου Ευρώπης κατά το Λιθανθρακοφόρο (Kydonakis et al. 2014). Στην Ελλάδα αποτελείται κυρίως από γρανιτοειδή του Σιλουρίου που αργότερα μετατράπηκαν σε ορθογνευσίους, παρεμβαλλόμενους γρανιτικούς-μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, λεπτούς οριζόντες μαρμάρου και σπάνια εκλογίτες με μορφή boudinage (Himmerkus et al. 2006, 2009a, Kockel et al. 1971, 1977). Ένα γεγονός εκτεταμένης ρήξης διασκόρπισε τα συστήματα τόξων της νοτίου Ευρώπης κατά τη διάρκεια του Τριαδικού και προκάλεσε το άνοιγμα των ωκεάνιων λεκανών. Στη Βόρεια Ελλάδα, η ενότητα Βερτίσκου αντιπροσωπεύει ένα τέτοιο τμήμα των συστημάτων του Ευρωπαϊκού τόξου, νότια του οποίου άνοιξε ο ωκεανός του Βαρδάρη. Η ρήξη τεκμηριώνεται από εκτεταμένες Τριαδικές γρανιτικές διεισδύσεις γνωστές ως συμπλέγματα Αρναίας-Κερκίνης (de Wet et al. 1989, Himmerkus et al. 2009b, Poli et al. 2009) και το σχετικό μετα-μαφικό σώμα της Βόλβης (Himmerkus et al. 2005, Bonev and Dilek 2010, Liati et al. 2011).

Κατά την Αλπική Ορογένεση και το κλείσιμο του ωκεανού του Βαρδάρη, η ενότητα Βερτίσκου ενσωματώθηκε στο νοτιοευρωπαϊκό ενεργό περιθώριο φθάνοντας σε συνθήκες

χαμηλότερης αμφιβολιτικής φάσης (βαθμός γρανάτη-σταυρόλιθου). Με βάση τα διαθέσιμα γεωχρονολογικά δεδομένα μέσης θερμοκρασίας για τα πετρώματα βάσης της ενότητας Βερτίσκου, η θερμοκρασία παρέμεινε αρκετά υψηλή για να επαναφέρει το σύστημα K/Ar (και εν μέρει το Rb/Sr) κατά τη διάρκεια του Κατώτερου Κρητιδικού (Harre et al. 1968, Zervas 1979, Papadopoulos and Kiliyas 1985, de Wet et al. 1989). Στη νότια άκρη της Χαλκιδικής καταγράφεται μία πρώτη εμφάνιση μαγματικών διεισδύσεων. Κεροστιλβικοί - βιοτιτικοί γρανοδιορίτες (Σιθωνία, Ιερισσός, Ουρανούπολη και Γρηγορίου) που χρονολογούνται περίπου στα 50 Ma (de Wet et al. 1989, Christofides et al. 1990, Frei 1996), εισέβαλλαν στο υπόβαθρο. Η συνέχισή τους προς τα νότια καλύπτεται από την θάλασσα, ενώ βόρεια κατά μήκος την ενότητας Βερτίσκου, δεν καταγράφεται μαγματισμός της ίδιας ηλικίας.

Στην ενότητα Βερτίσκου, μία δεύτερη μαγματική δραστηριότητα, ηλικίας Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου, τεκμηριώνεται από πλουτωνικά πετρώματα (Στρατώνι, Σκουριές, και Ολυμπιάδα) που συχνά συνοδεύονται από υποηφαιστειακές διεισδύσεις (Μονολίθι και Γερακαριό). Φλέβες τροφοδοσίας του τελευταίου διεισδύουν στο υπόβαθρο σημειώνοντας τον χρόνο της τελικής επιφανειακής του έκθεσης. Προς τα νότια, σχετίζονται με την κυκλοφορία ρευστών, κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού και κοιτάσματα αντικατάστασης Pb-Zn-Ag-Au (Frei 1992, Gilg and Frei 1994, Kydonakis et al. 2014, Tompouloglou 1981, Stergiou 2021, 2022, 2023).

Η ψύξη της ενότητας Βερτίσκου, μετά το Κάτω Κρητιδικό, υπερβαίνει το όριο υψηλής θερμοκρασίας της ζώνης μερικής ανόπτησης της τροχιάς σχάσης του απατίτη (~120° C) στο ανώτερο Κρητιδικό (μεταξύ 62 και 70 Ma) και παραμένει σε θερμοκρασία < 50° C από το Κατώτερο Ηώκαινο.

4. ΚΟΙΤΑΣΜΑ Pb-Zn-Ag-Au ΣΤΗΝ ΟΛΥΜΠΙΑΔΑ

Το κοιτάσμα της Ολυμπιάδας βρίσκεται 6 km βόρεια του ρήγματος του Στρατωνίου και εμφανίζεται κυρίως στρωματόμορφο. Περιέχει βεβαιωμένα και πιθανά αποθέματα που ανέρχονται σε 15,1 Mt με μέση περιεκτικότητα 8,97 g/t Au, 146 g/t Ag, 4,9% Pb και 6,5% Zn (Eldorado Gold Corp. 2017).

Η μεταλλοφορία αναπτύσσεται κατά μήκος της ανώτερης επαφής του υποκείμενου μαρμάρου με τον υπερκείμενο βιοτιτικό γνεύσιο και εντός του μαρμάρου. Έχει διεύθυνση κλίσης B-BA για 1,500 m, γωνία κλίσης 30ο με 35ο προς τα ΝΑ, με βάθος τουλάχιστον 300 m και με μέσο πάχος 12 m (Nicolaou and Kokonis 1980).

Σύμφωνα με τον Kalogeropoulos et al. (1987), το πέτρωμα ξενιστής είναι λευκό ασβετιτικό και ροδοχρωσιτικό και/ή Μn-ασβεστιτικό ροδοχρωσιτικό μάρμαρο. Η μετάβαση από λευκό σε ροζ μάρμαρο γίνεται σταδιακά και χαρακτηρίζεται από αύξηση της περιεκτικότητας σε μαγγάνιο. Η επαφή του μαρμάρου με την μεταλλοφορία είναι απότομη και σύμφωνη ή ασύμφωνη. Το μάρμαρο χαρακτηρίζεται από μία ζώνη εξαλλοίωσης αρκετών δεκάδων εκατοστών, κατά μήκος της επαφής με την μεταλλοφορία, παραγόμενη από τοπικής κλίμακας αντίδραση ρευστού-πετρώματος.

Ωστόσο, έχει πραγματοποιηθεί επανεκτίμηση του γεωλογικού πλαισίου των κοιτασμάτων από την Eldorado Gold Corporation μέσω γεωτρήσεων και καταγραφών. Έτσι, το κοίτασμα αντικατάστασης μεικτών θειούχων της Ολυμπιάδας φιλοξενείται από μία ακολουθία από βιοτιτικούς-χαλαζιακούς-αστριούχους γνευσίους που διασταυρώνονται με γραφιτικό μάρμαρο και αμφιβολίτη, οριοθετημένο προς τα ανατολικά από ένα συμπαγές σώμα φαινοκρυσταλλικού πλαγιοκλαστικού-μικροκλινικού ορθογνεύσιου (Siron et al. 2016). Οι επαφές ανάμεσα στο μάρμαρο και τον γνεύσιο είναι σαφείς και σύμφωνες. Η μεταλλοφορία εντοπίζεται σε τεκτονικά πολύπλοκη ζώνη όπου το μάρμαρο παραμορφώνεται από όλκιμες και ελαστικές δομές (Kalogeropoulos et al. 1989c). Εντοπίζεται μία σειρά από μωλωνατικές ζώνες διάτμησης, μικρής κλίσης που καθορίζουν το αρχικό στάδιο αμέσως μετά τη μεταμορφική τεκτονική της περιοχής (Kalogeropoulos et al. 1989c).

Το κοίτασμα εμφανίζεται τόσο σε απαραμόρφωτη όσο και σε παραμορφωμένη μορφή, με την πρώτη να αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της μεταλλοφορίας (Kalogeropoulos et al. 1989c). Η απαραμόρφωτη μεταλλοφορία εμφανίζεται με τη μορφή υλικού πλήρωσης σε κοιλότητες, στρώματα, φλέβες-φλεβίδια και διάσπαρτη, ενώ η παραμορφωμένη μεταλλοφορία που η παρουσία της είναι περιορισμένη, εμφανίζεται κλαστικοποιημένη-μωλωνιτωμένη και πτυχωμένη. Οι μορφές περιγράφονται παρακάτω (Kalogeropoulos et al. 1989c):

Υλικό πλήρωσης σε κοιλότητες: Αυτή είναι μία ομόκεντρη εναπόθεση ροδοχρωσίτη, σουλφιδίων και μικροχαλαζία εντός των κοιλοτήτων του μαρμάρου. Αυτές οι κοιλότητες έχουν μεταβλητά μεγέθη που κυμαίνονται από δεκάδες εκατοστά μέχρι δεκάδες μέτρα. Η ακολουθία της εναπόθεσης από το μάρμαρο προς το κέντρο της κοιλότητας είναι είτε ροδοχρωσίτης προς σουλφίδια είτε αντιστρόφως.

Στρώματα: Περιλαμβάνουν εναλλασσόμενες ταινίες πλούσιες σε σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη, μικροκοκκώδη γαληνίτη και χαλαζία.

Φλέβες-φλεβίδια: Σιδηροπυρίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης και άλλα σουλφίδια, μαζί με χαλαζία συμπληρώνουν ρήγματα και σχισμές του περιβάλλοντος μαρμάρου.

Κατάκλαση: Κάποια τμήματα φλεβών ή στρωμάτων υπόκεινται σε κατακλαστική παραμόρφωση και εμφανίζονται με τη μορφή μονόμικτου ή πολύμικτου λατυποπαγούς.

Πτυχώσεις-μυλωνιτώση: Σε ορισμένες περιπτώσεις οι στρώσεις εμφανίζουν χαρακτηριστικά πλαστικής παραμόρφωσης που υποδεικνύεται από κλειστές, ισοκλινείς πτυχώσεις λωρίδων χαλαζία.

Η μεταλλοφορία αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη και αρσενοπυρίτη και δευτερευόντως από χαλκοπυρίτη, τετραεδρίτη, βουλανζερίτη, βουρνονίτη, μαγνητοπυρίτη, μαρκασίτη, γεωχρονίτη, εναργίτη, και γραφίτη. Τα σύνδρομα ορυκτά περιλαμβάνουν χαλαζία, ροδοχρωσίτη και ασβεστίτη (Nicolaou 1964, Nicolaou and Kokonis 1980, Kalogeropoulos and Economou 1987). Ο γραφίτης εμφανίζεται ως εγκλείσματα στον σιδηροπυρίτη και/ή αρσενοπυρίτη και σε σουλφίδια και/ή σε σύνδρομα, αντίστοιχα (Nicolaou 1964). Οι υφές του μεταλλεύματος περιλαμβάνουν την ανακρυστάλλωση, την αντικατάσταση και πιθανώς τον ιστό απόμειξης (Nicolaou 1964, Kalogeropoulos and Economou 1987). Ο χρυσός εντοπίζεται στην κρυσταλλική δομή του σιδηροπυρίτη, του αρσενικούχου σιδηροπυρίτη και του αρσενοπυρίτη, και είναι «αόρατος» (invisible gold) (Chryssoulis and Cabri 1990). Σπανίως εντοπίστηκαν μικροί κόκκοι χρυσού μέσα στον αρσενοπυρίτη.

Χαλαζίας: Είναι ένα από τα σημαντικότερα σύνδρομα ορυκτά που σχετίζεται με τα κοιτάσματα σουλφιδίων. Ο χαλαζίας που βρίσκεται σε απαραμόρφωτες φλέβες σουλφιδίων και ως συστατικό στο υλικό πλήρωσης κοιλοτήτων, δεν παρουσιάζει κανένα ίχνος παραμόρφωσης και οι παρατηρούμενες τριπλές διασταυρώσεις θεωρούνται ως το αποτέλεσμα υδροθερμικής ανακρυστάλλωσης. Αντιθέτως, ο χαλαζίας που βρίσκεται σε παραμορφωμένο μέταλλευμα φέρει εμφανώς στοιχεία παραμόρφωσης και διαφορετικά στάδια ανακρυστάλλωσης (Kalogeropoulos et al. 1989c).

Σιδηροπυρίτης-αρσενοπυρίτης: Εμφανίζονται κυρίως υπό μορφή ιδιόμορφων, αδρόκοκκων κρυστάλλων. Όσοι προκύπτουν από απαραμόρφωτο μέταλλευμα φέρουν ενδείξεις ζώνωσης που φαίνεται επίσης και στους παραμορφωμένους αρσενοπυρίτες. Η ανακρυστάλλωση στους σιδηροπυρίτες και η πλαστική παραμόρφωση στους αρσενοπυρίτες, καθώς και στον σιδηροπυρίτη, παρατηρούνται σε παραμορφωμένο μέταλλευμα (Kalogeropoulos et al. 1989c). Επιπλέον, η σύσταση του αρσενοπυρίτη που σχετίζεται με τον σιδηροπυρίτη σε μη-παραμορφωμένα και παραμορφωμένα μεταλλεύματα είναι η ίδια, υποδεικνύοντας παρόμοιες συνθήκες σχηματισμού (Kilias and Kalogeropoulos 1988).

Σφαλερίτης: Ο σφαλερίτης παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα υφών και χημικών συστάσεων και γι' αυτό μπορεί να προσφέρει πληθώρα πληροφοριών αναφορικά με τις συνθήκες

απόθεσης και τον επακόλουθο μεταμορφισμό των πετρωμάτων και κοιτασμάτων σουλφιδίων (Barton and Toulmin 1966, Scott and Barnes 1971, Scott 1976, Barton 1978).

Γαληνίτης: Ο γαληνίτης είναι γενικά αδρόκοκκος, ανακρυσταλλωμένος και βρίσκεται ανάμεσα σε σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη. Στο παραμορφωμένο μέταλλευμα ο γαληνίτης φέρει ενδείξεις παραμόρφωσης όπως κάμψη σχισμών και γραμμές λείανσης. Ωστόσο, αυτές οι ενδείξεις δεν επαρκούν για τον προσδιορισμό της έντασης της παραμόρφωσης (Salmon et al. 1974).

Τοπικά, τα σουλφίδια πλούσια σε Zn-Pb μετατρέπονται σε σουλφίδια με αρσενοπυρίτη, πλούσια σε Au και ταξινομούνται ως πυριτικά λατυποπαγή με αρσενοπυρίτη και βουλανζερίτη. Προκύπτουν χαλαζιακές-ροδοχρωστικές φλέβες που περιέχουν μεταβλητές ποσότητες αρσενοπυρίτη και βουλανζερίτη, κυρίως στο ανατολικό τμήμα του κοιτάσματος (Siron et al. 2016). Οι θέσεις των φακών σουλφιδίων, ωστόσο, ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από τμήματα του ρήγματος της Κασσάνδρας και από τις υπο-οριζόντιες ζώνες διάτμησης που προκύπτουν στην περιοχή. Η διασταυρούμενη τεκτονική και η γεωχρονολόγηση με $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ($22,6 \pm 0,3$ Ma) υποδεικνύουν ότι η μεταλλοφορία συνέβη κατά το Άνω Ολιγόκαινο που συμπίπτει με το πρώιμο στάδιο του μετα-παραμορφωτικού μαγματισμού στη περιοχή (Siron et al. 2018).

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΣΦΑΛΕΡΙΤΗ

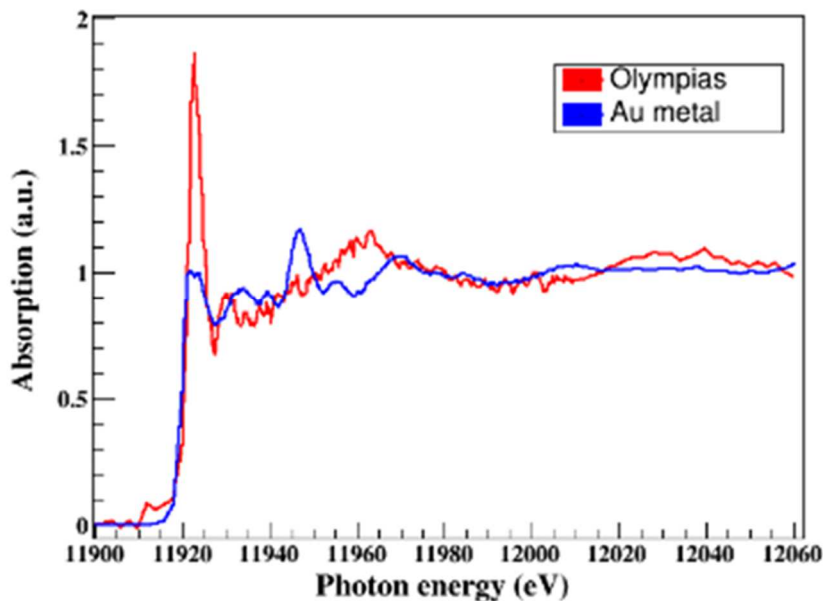
Ο σφαλερίτης παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα οπτικών και χημικών συστάσεων, ικανό να παρέχει πληθώρα πληροφοριών σχετικά με τις συνθήκες απόθεσης και την επακόλουθη μεταμόρφωση των πετρωμάτων και κοιτασμάτων σουλφιδίων (Barton and Toulmin 1966, Scott and Barnes 1971, Scott 1976). Μία μελέτη της σχέσης υφής μεταξύ του σφαλερίτη και του χαλκοπυρίτη αποκαλύπτει ότι ο τελευταίος εμφανίζεται κατά μήκος των ρωγμών και των ορίων των κόκκων («ασθένεια του χαλκοπυρίτη»). Οι κόκκοι του σφαλερίτη παρουσιάζουν μείωση της περιεκτικότητάς τους σε σίδηρο σε ορισμένες θέσεις. Αυτή η μείωση μπορεί να οφείλεται: (i) στη μείωση της θερμοκρασίας και ταυτόχρονη αύξηση της πτητικότητας του θείου και (ii) στην αντίδραση χαλκούχων διαλυμάτων με σίδηρο από τον σφαλερίτη (Kalogeropoulos and Economou 1987). Δεδομένου ότι ο χαλκοπυρίτης εμφανίζεται κυρίως κατά μήκος των ρωγμών και των ορίων των κόκκων του σφαλερίτη, η δεύτερη διαδικασία είναι η πιο πιθανή εξήγηση της παρατηρούμενης υφής.

6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΧΡΥΣΟΥ

Ο συμπακνωτής στο μεταλλείο της Ολυμπιάδας (Nicolaou and Kokonis 1980) επεξεργάζεται ένα μέταλλευμα βασικών μετάλλων και συσσωρευμένου σιδηροπυρίτη. Τα κύρια θειούχα ορυκτά είναι ο σιδηροπυρίτης και ο αρσενοπυρίτης. Εργαστηριακές εξετάσεις έδειξαν ότι μόνο το 9% του χρυσού ανακτάται με μέση κυανίωση $K_{90} = 10 \mu\text{m}$. Δεδομένου ότι η χαμηλή ανάκτηση δεν μπορεί να αποδοθεί σε αποβολή (preg-robbing) ή σε τελλουρίδια του χρυσού, ο χρυσός είναι «αόρατος». Ο στόχος της μελέτης των Chryssoulis and Cabri (1990) ήταν να προσδιοριστεί η κατανομή του «αόρατου» χρυσού μεταξύ του σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη για την αξιολόγηση της πιθανότητας συγκέντρωσης πριν την οξείδωση ή της επιλεκτικής οξείδωσης/ διάλυσης του αρσενοπυρίτη. Η «αόρατη» συγκέντρωση χρυσού μέσα στις δομές σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη προσδιορίστηκε με ανάλυση μεμονωμένων σωματιδίων με τον μικροαναλυτή ιόντων. Ο μέσος όρος συγκέντρωσης χρυσού στον αρσενοπυρίτη είναι 49 ppm, στον σιδηροπυρίτη πλούσιο σε αρσενικό είναι 49,6 ppm, ενώ ο σιδηροπυρίτης φτωχός σε αρσενικό περιέχει μόνο 3,4 ppm Au (Chryssoulis and Cabri 1990). Στους κόκκους σιδηροπυρίτη παρατηρήθηκε θετική συσχέτιση μεταξύ του χρυσού και του αρσενικού, για συγκεντρώσεις αρσενικού μεγαλύτερες από 0,5 wt%. Με την απεικόνιση του χρυσού με τον ανιχνευτή ιόντων ήταν δυνατό να επιβεβαιωθεί ότι ο «αόρατος» χρυσός συγκεντρώνεται σε ορισμένες από τις πλούσιες σε αρσενικό περιοχές του σιδηροπυρίτη (Chryssoulis and Cabri 1990).

Συμπακνώματα Au-σιδηροπυρίτη/As-σιδηροπυρίτη/αρσενοπυρίτη που προέρχεται από το εργοστάσιο επίπλευσης (flotation plant) του πολυμεταλλικού κοιτάσματος της Ολυμπιάδας, διερευνήθηκε από τον Godelitsas et al. (2015) χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό μικροσκοπικών, αναλυτικών και φασματοσκοπικών τεχνικών. Το αντιπροσωπευτικό δείγμα της μελέτης βρέθηκε να περιέχει 17 ppm Au και 23 ppm Ag, καθώς και Pb (0,524 wt.%), Sb (713 ppm) και Cu (711 ppm). Βρέθηκε, επίσης, ότι περιέχει σημαντικές ποσότητες σε Cd (55 ppm), Sn (43 ppm) και Ni (9 ppm). Το περιεχόμενο REE του υλικού είναι πολύ χαμηλό ($\Sigma\text{REE}+\text{Y}$: 5 $\mu\text{g/g}$) (Godelitsas et al. 2015). Αυτό ισχύει και για τις ακτινίδες (U: 1,4 ppm, Th: 0,5 ppm) που έχουν πολύ χαμηλή φυσική ραδιενέργεια, όπως υποδεικνύεται από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας ακτίνων γάμμα (HPGe). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην αποσαφήνιση της κατάστασης οξείδωσης του Au, μέσω του Au LIII-φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X υψηλής ενέργειας (HERFD-XAS), στο Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (Godelitsas et al. 2015). Σύμφωνα με προκαταρκτικά αποτελέσματα (Σχ. 4), ο Au υπάρχει σε υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση (π.χ. Au^{3+}) με μάλλον περιορισμένο το Au^0 . Σε αυτή την περίπτωση, ένας συζευγμένος μηχανισμός

αντικατάστασης του τύπου $\text{Au}^{3+} + \text{Cu}^+ + 2\text{Fe}^{2+}$, έχει προταθεί στη βιβλιογραφία για να εξηγήσει την ενσωμάτωση του Au στον σιδηροπυρίτη.



Σχήμα 4. Ιστόγραμμα που δείχνει την οξειδωτική κατάσταση του Au μέσω φασματοσκοπίας φθορισμού ακτινών X (Godelitsas et al. 2015).

7. ΓΕΩΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ

Διάφορες γεωχρονολογικές μέθοδοι (U/Pb, Rb/Sr και K/Ar) έχουν εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό του χρόνου του μαγματισμού και της πολυμεταλλικής μεταλλοφορίας στην περιοχή των Μεταλλείων Κασσάνδρας, στη Βόρεια Ελλάδα. Αυτά τα δεδομένα παρέχουν τις πρώτες γεωχρονολογικές ενδείξεις ότι η μεταλλοφορία πορφυριτικού χαλκού, οι μεταλλοφορίες Cu-skarn, και των κοιτασμάτων αντικατάστασης Pb-Zn-Ag-Au υψηλής θερμοκρασίας που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα σχηματίστηκαν ταυτόχρονα και πιθανώς σε λιγότερο από 2 εκατομμύρια χρόνια (Gilg and Frei 1994).

Έχει διεξαχθεί μελέτη φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος με δέσμη λέιζερ (LA-ICP-MS) (U-Th-Pb σε μοναζίτες και U-Pb σε ζιρκόνια) σε συνδυασμό με $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ χρονολόγηση σε δείγματα από διάφορα τεκτονικά γεγονότα στο σύστημα επώθησης της Χαλκιδικής, από τον Kydonakis et al. (2016). Το ανατολικό και τεκτονικά χαμηλότερο τμήμα του συστήματος αποκάλυψε μία πλήρη ισοτοπική επαναφορά του μοναζίτη του Λιθανθρακοφόρου-Άνω Τριαδικού, ταυτόχρονα με μία μερική καταστροφή του μοναζίτη, κινητοποίηση των REE και τον σχηματισμό κορώνας απατίτη-αλλανίτη-επιδότου ηλικίας περίπου 132 Ma, μία αντίδραση που παρατηρείται συνήθως σε πετρώματα αμφιβολιτικής φάσης. Αυτές οι κορώνες σχηματίστηκαν μετά από τη κρυστάλλωση του

γρανάτη ($T > 580^{\circ} \text{C}$) και, κατά πάσα πιθανότητα, είτε κοντά στις συνθήκες μέγιστης θερμοκρασίας ($\sim 620^{\circ} \text{C}$), είτε κατά την παλινδρόμηση μεταξύ του ορίου μέγιστης και χαμηλής θερμοκρασίας της αμφιβολιτικής φάσης. Η ψύξη αυτών των πετρωμάτων συνέβη στα 90-100 Ma (Kydonakis et al. 2016). Αντίθετα, το δυτικό και τεκτονικά ανώτερο τμήμα του συστήματος πέρασε από την ίδια διαδικασία κατά το διάστημα 120-125 Ma.

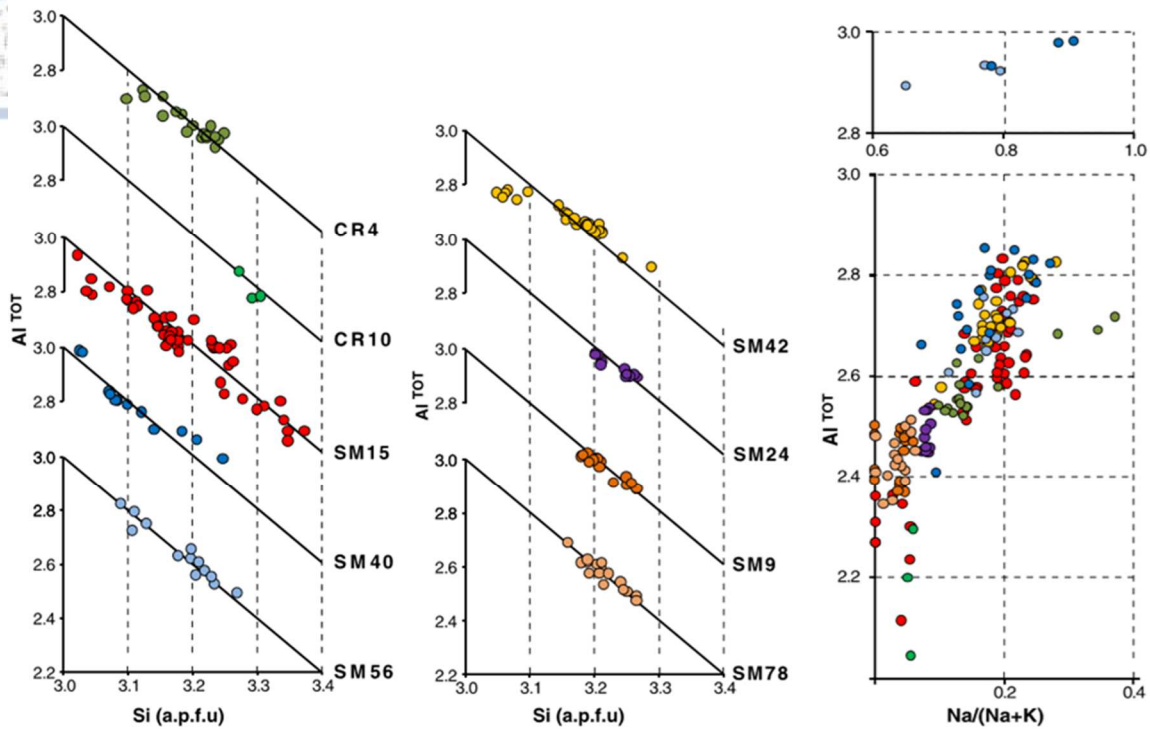
Περαιτέρω τεκτονικές εκτιμήσεις σε σχέση με τα δεδομένα γεωχρονολόγησης μέσης θερμοκρασίας υποδηλώνουν ότι η συν-μεταμορφική επώθηση πρέπει να είχε σταματήσει μέχρι τις αρχές του Κάτω Κρητιδικού (Kydonakis et al. 2016). Τονίζεται πως, με εξαίρεση την περιοχή της Χαλκιδικής, δεν διατηρούνται σε άλλες περιοχές του Βόρειου Αιγαίου γεωχρονολογικά δεδομένα μέσης θερμοκρασίας πριν από τα 45 Ma, χαρακτηριστικό που σχετίζεται σαφώς με τις θερμικές διαταραχές που προκαλούνται από την εκτατική τεκτονική κατά την διάρκεια του Τριτογενούς.

Εννιά δείγματα επιλέχθηκαν για χρονολόγηση με τις μεθόδους $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, U-Th-Pb και U-Pb σε μαρμαρυγίες, μοναζίτες και ζirkόνια, αντίστοιχα (Πίν. 1). Οι τοποθεσίες δειγματοληψίας παρουσιάζονται στο σχήμα 7. Πέντε δείγματα ανήκουν στο κατώτερο τμήμα του υποβάθρου: δύο δείγματα από το δυτικό τμήμα (CR4 και CR10) και τρία από το ανατολικό (SM15, SM40, SM56). Με εξαίρεση το δείγμα SM15, για το οποίο η ηλικία του πρωτόλιθου δεν μπορεί να τεκμηριωθεί με βάση τα στρωματογραφικά κριτήρια, τα υπόλοιπα δείγματα ανήκουν στις Μεσοζωικές ιζηματογενείς ακολουθίες της περιοχής (Kydonakis et al. 2016). Τέσσερα πρόσθετα δείγματα ανήκουν στο ανώτερο τμήμα του υποβάθρου: δύο δείγματα προέρχονται από παραγενέσιους άγνωστης ηλικίας (SM24 και SM42) και άλλα δύο δείγματα από το Τριαδικό Μαγματικό Σύμπλεγμα της Αρναίας (SM9 και SM78) (Kydonakis et al. 2016). Μία επισκόπηση της χημείας του μοσχοβίτη και μοναζίτη δίνεται στα σχήματα 5 και 6, αντίστοιχα.

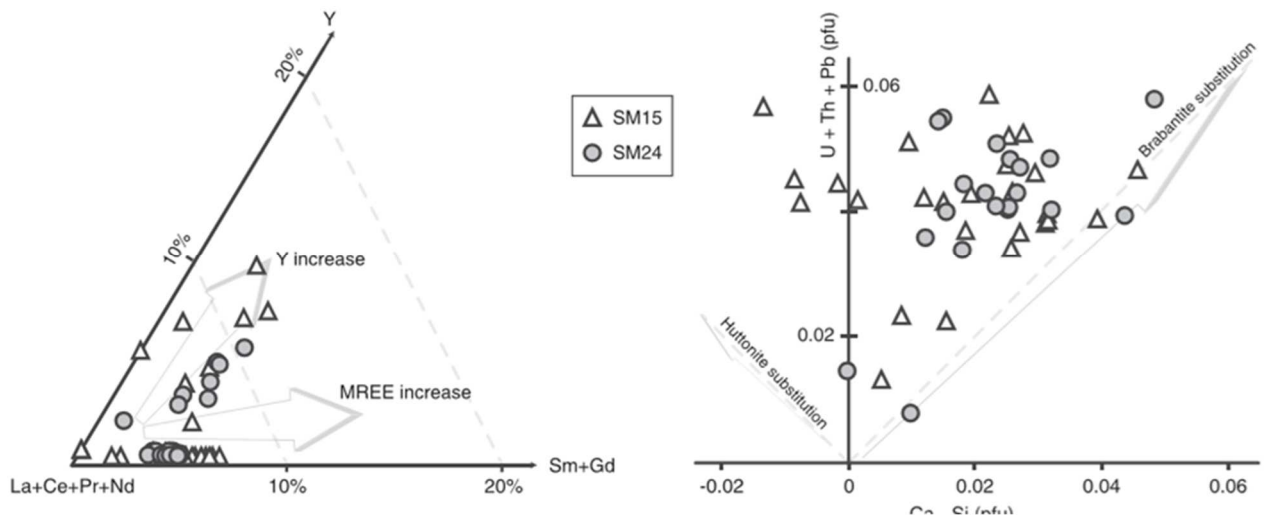
Αποτελέσματα

i) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Οκτώ δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ χρονολόγηση των μαρμαρυγιών. Για τον λευκό μαρμαρυγία η θερμοκρασία κλεισίματος είναι $420^{\circ} \text{C} \pm 30^{\circ} \text{C}$ (Harrison et al. 2009). Αυτό πρέπει να θεωρηθεί ως ελάχιστη τιμή, καθώς η θερμοκρασία κλεισίματος αυξάνεται με την αναλογία Mg/Fe στον φεγγίτη, καθώς και με το μέγεθος των κόκκων και τον ρυθμό ψύξης (Agard et al. 2002, Augier et al. 2005). Η θερμοκρασία κλεισίματος το βιοτίτη είναι $320^{\circ} \text{C} \pm 30^{\circ} \text{C}$ (Harrison et al. 1985).



Σχήμα 5. Χημεία των λευκών μαρμαρυγιών από τα εννιά δείγματα (Kydonakis et al. 2016).



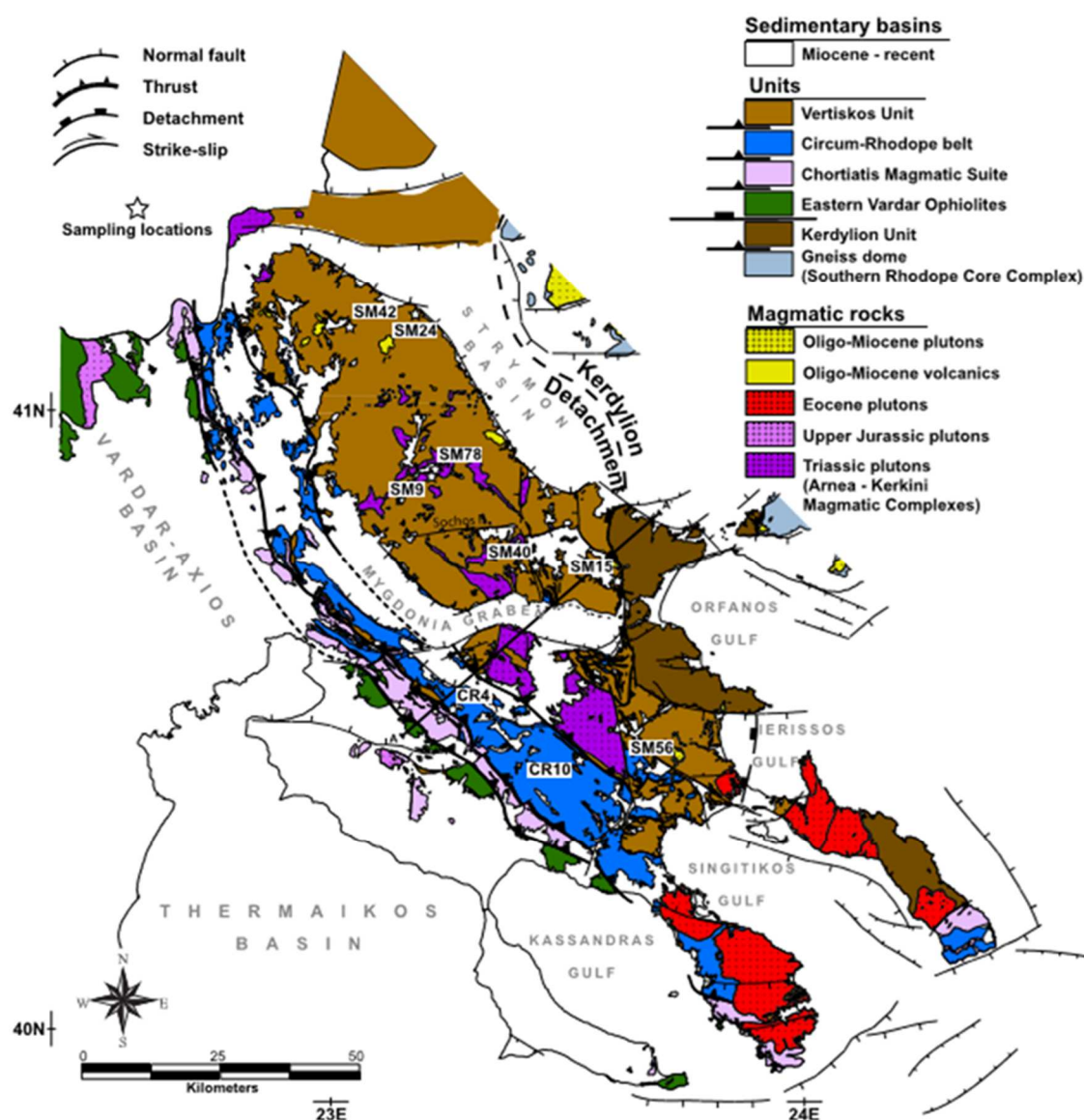
Σχήμα 6. Χημεία των μοναζιτών που χρονολογήθηκαν (Kydonakis et al. 2016).

ι) *LA-ICP-MS* χρονολόγηση *U-Th-Pb* μοναζίτη και *U-Pb* ζirkονίου

Δύο δείγματα από τα ανατολικά και βόρεια τμήματα της περιοχής μελέτης επιλέχθηκαν για *LA-ICP-MS* επιτόπου χρονολόγηση *U-Th-Pb* μοναζίτη και χρονολόγηση *U-Pb* ζirkονίου: το ένα δείγμα (SM24) προέρχεται από το ανώτερο τμήμα του υποβάθρου και το άλλο δείγμα (SM15) από το χαμηλότερο τμήμα του υποβάθρου (Σχ. 7).

Πίνακας 1. Λίστα δειγμάτων για γεωχρονολόγηση $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ και U-Th-Pb (Siivola and Schmid 2007).

Sample	Latitude	Longitude	Rocktype	Mineral assemblage (major/accessory)
Lower basement-cover complex				
Western part				
CR4	40.53	23.22	Phyllite	qtz,phg,pg,chl,grt/zrn
CR10	40.45	23.52	Phyllite	qtz,phg,chl/cal,rt,bt
Eastern part				
SM15	40.73	23.61	Schist	qtz,grt,ky,phg,rt,st,chl,bt,ilm,ep,zrn,mon,ap,aln
SM40	40.76	23.41	Schist	phg,qtz,par,grt,bt,st,chl,ky/mon,zrn,ilm,aln
SM56	40.44	23.65	Schist	phg,qtz,par,grt,bt,chl/zrn
Upper basement slice				
Paragneisses of unknown protolith age				
SM24	41.13	23.21	Schist	qtz,phg,grt,ky,bt/chl,mon,zrn,ap,rt,ilm
SM42	41.13	23.02	Schist	qtz,phg,grt,bt,ilm,fsp/zrn,rt,chl,mon
Triassic orthogneisses				
SM9	40.91	23.21	Orthogneiss	qtz,phg,fsp,bt/rt,zrn,ap
SM78	40.90	23.21	Orthogneiss	qtz,phg,fsp,bt/rt,zrn,ap



Σχήμα 7. Γεωλογικός χάρτης της Χαλκιδικής που δείχνει την τοποθεσία της Ενότητας Βερτίσκου και την Περιοδοπική ζώνη. Με λευκό αστέρι επισημαίνονται οι τοποθεσίες των δειγμάτων (Kockel and Mollat 1977).

Οι κόκκοι μοναζίτη και στα δύο δείγματα παρουσιάζουν παρόμοια διακύμανση στη σύσταση και ανήκουν στο είδος μοναζίτη-Ce. Η περιεκτικότητά τους σε P_2O_5 κυμαίνεται μεταξύ 27,32 και 31,49 wt% και η περιεκτικότητα σε UO_2 είναι χαμηλή για τους περισσότερους κόκκους (<0,1 wt%). Τα επίπεδα REE, Th, Y και Ca ποικίλλουν: για το Ce_2O_3 από 27,81 έως 34,81 wt%, για το La_2O_3 από 10,53 έως 14,30 wt%, για το Pr_2O_3 από 1,75 έως 4,74 wt%, για το Nd_2O_3 από 8,36 έως 14,86 wt%, για το ThO_2 από 0,6 έως 16,77 wt%, για Y_2O_3 από μηδέν έως 4,98 wt% και για CaO από 0,35 έως 2,44 wt%. Οι μοναζίτες από το δείγμα SM15 συνήθως αποσυντίθενται στα εξωτερικά τους μέρη και σχηματίζεται κορώνα που αποτελείται από απατίτη-αλλανίτη-επίδοτο (Kydonakis et al. 2016).

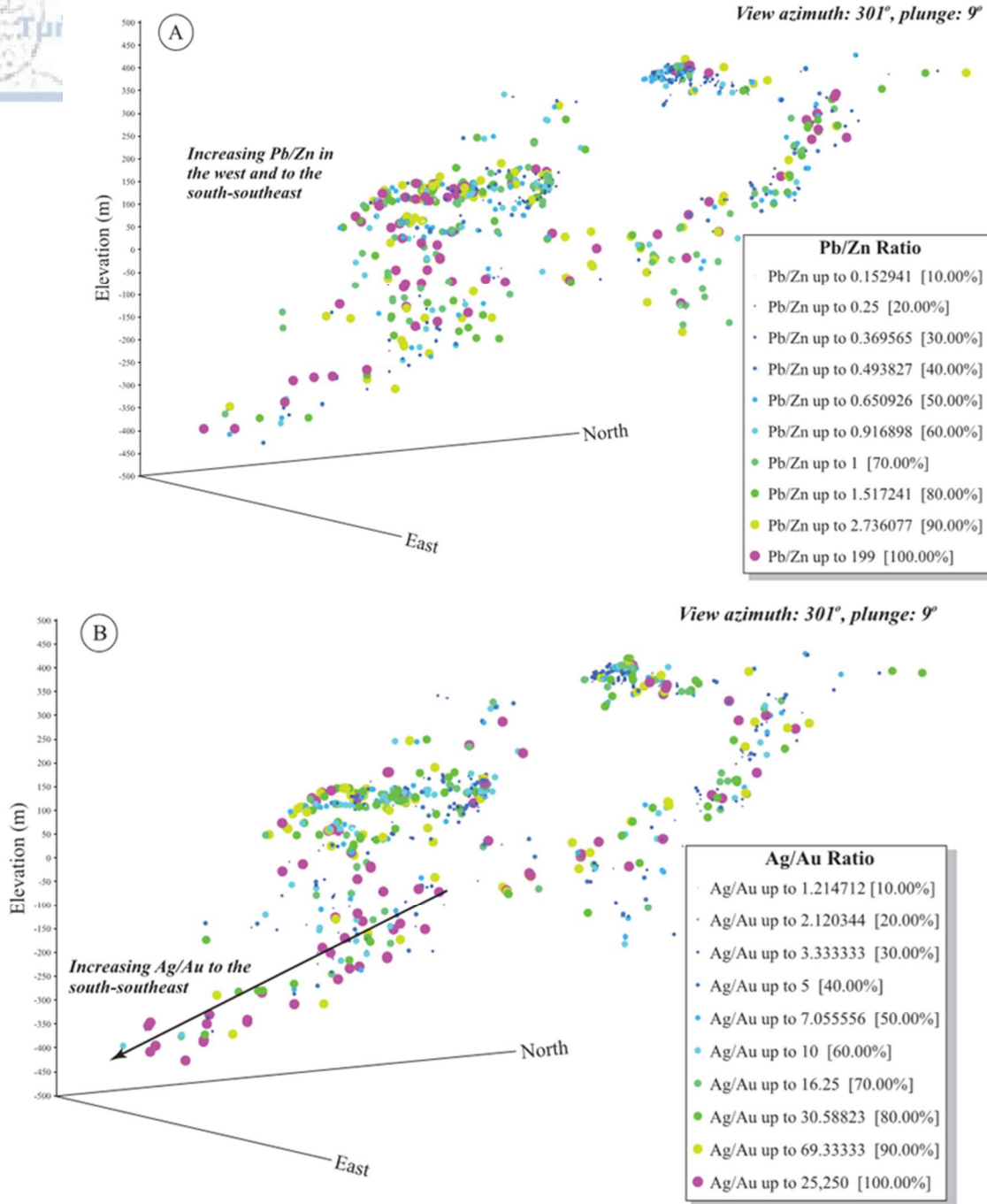
Διαφορετικές ηλικίες βρέθηκαν στους πυρήνες και στα περιφερειακά τμήματα των εξαλλοιωμένων κόκκων. Στη περιφέρεια, η κυρίαρχη ηλικία είναι Κάτω Κρητιδικό και συγκεκριμένα $132,5 \pm 0,3$ Ma. Η ηλικία των μη εξαλλοιωμένων μοναζιτών βρίσκεται μεταξύ περίπου 310 και 230 Ma και κυρίως στο Άνω Πέρμιο ($257,4 \pm 1,1$ Ma). Περισσότεροι από τους μισούς κόκκους ζirkονίου χρονολογούνται από περίπου 300 μέχρι 216 Ma, με την πλειοψηφία να χρονολογείται στα $248,2 \pm 1,3$ Ma. Για το δείγμα SM24, οι ηλικίες που προκύπτουν κυμαίνονται από $362,2 \pm 3,7$ Ma μέχρι $208,6 \pm 2,3$ Ma ($^{232}Th-^{208}Pb$ ηλικίες). Η πλειονότητά τους χρονολογείται γύρω στα 300-280 Ma (Kydonakis et al. 2016).

Η διασπορά της ηλικίας αποδεικνύεται, επίσης, και από τις αναλύσεις ζirkονίων. Οι ηλικίες που έχουν ληφθεί κυμαίνονται από 670 έως 570 Ma και από 400 έως 300 Ma (Kydonakis et al. 2016).

8. ΖΩΝΩΣΗ

Τα κοιτάσματα αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων συχνά παρουσιάζουν ζώνωση των μετάλλων όπου το Cu-(Au-W-Mo) είναι αυξημένο στη περιοχή γειτνίασης με την μαγματική διείσδυση, με αυξημένες συγκεντρώσεις Ag-Mn στα απομακρυσμένα μέρη του υδροθερμικού συστήματος (Megaw 1998).

Στο κοιτάσμα της Ολυμπιάδας, οι συγκεντρώσεις μολύβδου αυξάνονται σε βάθος προς τα N-NA (Σχ. 8A). Οι αυξημένες τιμές Ag αυξάνονται επίσης σε βάθος και μιμούνται τις συγκεντρώσεις Pb ($r = 0,95$). Ο λόγος Ag/Au αυξάνεται με το βάθος, ενώ ο Au είναι αυξημένος στα ανώτερα τμήματα του κοιτάσματος (Σχ. 8B). Οι αυξημένες τιμές Cu χαρακτηρίζουν το άνω ΒΑ τμήμα του κοιτάσματος όπου οι φακοί σουλφιδίων περιέχουν 0,04% Cu, κατά μέσο όρο. Το άνω ΒΔ τμήμα φαίνεται επίσης να είναι εμπλουτισμένο με αντιμόνιο. Ωστόσο, το Sb δεν αναφέρθηκε σε πολλές αναλύσεις. Κατά συνέπεια, η κατανομή του Sb στη μεταλλοφορία είναι αβέβαιη (Siron et al. 2019).



Σχήμα 8. Πλάγια όψη εγκάρσιας τομής του κοιτάσματος της Ολυμπιάδας που εμφανίζει δεδομένα γεωχημικής ανάλυσης πυρήνων γεωτρήσεων. (Α) αναλογία Pb/Zn και (Β) αναλογία Ag/Au (Siron et al. 2019).

9. ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

Δείγματα μεταλλεύματος συλλέχθηκαν από τα -92 m, -102 m, -112 m, -122 m και -132 m στο μεταλλείο της Ολυμπιάδας για μικροθερμομέτρηση ρευστών εγκλεισμάτων. Οι μικροθερμομετρικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε προσεκτικά επιλεγμένα υγρά εγκλείσματα σε

διπλά στιλβωμένες τομές πάχους 100 έως 200 μm , χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο Leitz εξοπλισμένο με στάδιο θέρμανσης και ψύξης Chaixmeca (Poty et al. 1976) στο Ινστιτούτο Πετρολογίας του Πανεπιστημίου της Κοπεγχάγης, Δανία. Το εύρος θερμοκρασίας των σταδίων ήταν από -100° έως 600° C χρησιμοποιώντας διάφορα πρότυπα σημείου τήξης. Η αβεβαιότητα στις μετρήσεις θερμοκρασίας των αλλαγών φάσης που περιγράφονται είναι $\pm 0,5^{\circ}$ C (Kilias et al. 1999). Θέρμανση και ψύξη πραγματοποιήθηκε σε χαλαζία που ανήκει τόσο στην απαραμόρφωτη (20 δείγματα) όσο και στη παραμορφωμένη μορφή (8 δείγματα) μεταλλοφορίας. Ο υπολογισμός των ιδιοτήτων των ρευστών από παρατηρούμενα μικροθερμομετρικά δεδομένα σε μεμονωμένα εγκλείσματα έγινε με τη χρήση του προγράμματος FLINCOR (Brown 1989).

Χαλαζίας

Ο χαλαζίας εμφανίζεται ως σύνδρομο ορυκτό στις ακόλουθες συσχετίσεις: (i) υλικό πλήρωσης κοιλοτήτων, σε ομόκεντρες ζώνες ροδοχρωσίτη και σουλφιδίων, (ii) σε ζωνώδη κατανομή, σε ζώνες με σουλφίδια, (iii) υλικό πλήρωσης τύπου φλέβας σε ρήγματα και ρωγμές του πετρώματος ξενιστή, (iv) ως δευτερέων συστατικό πολύμικτων ορυκτών λατυποπαγών και έχει επίσης παρατηρηθεί με τη μορφή κλειστών ισοκλινικών πτυχών (Kalogeropoulos et al. 1989c).

Ο χαλαζίας που φιλοξενεί τα μελετημένα ρευστά εγκλείσματα είναι πάντα στενά αλληλένδετος με θειούχα μεταλλεύματα και φαίνεται να είναι, από πλευράς υφής και φυσικοχημείας, σε ισορροπία μαζί τους. Οι κρύσταλλοι χαλαζία πάνω στους οποίους διεξήχθη η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων ήταν: (1) ιδιόμορφοι προς υπιδιόμορφοι, καθαροί ή σε ζώνες και τυπικά σύμφωνοι με το σχήμα των συνυπαρχόντων σουλφιδίων (απαραμόρφωτο μετάλλευμα), (2) αλλοτριόμορφοι ή επιμήκεις που δείχνει έντονη εξαφάνιση, επουλωμένες ελαστικές μικρορωγμές, ακανόνιστα ή καμπύλα όρια με τα συνυπάρχοντα σουλφίδια ή συρραφή περιθωρίου (παραμορφωμένο μετάλλευμα). Διαυγείς κόκκοι χαλαζία με ομοιόμορφη οπτική πόλωση και απαλλαγμένοι από σχισμό χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων (Kilias et al. 1999).

Τύποι Ρευστών Εγκλεισμάτων

Με βάση τον αριθμό των συστατικών φάσεων που παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, σε συνδυασμό με τη μικροθερμομετρική συμπεριφορά, αναγνωρίστηκαν τρεις κύριοι τύποι ρευστών εγκλεισμάτων (Kilias et al. 1999):

Ο τύπος 1 αντιπροσωπεύει ελλειπτικά έως καλά στρογγυλεμένα, έως ακανόνιστα υδατικά διφασικά (υγρό και αέριο) εγκλείσματα. Τα μεγέθη ποικίλλουν μεταξύ 10 και 30 μm στη μεγαλύτερη διάσταση. Η φάση ατμού εκτιμήθηκε ότι καταλαμβάνει 20 έως 60 vol. % των εγκλεισμάτων. Παρατηρήθηκε clathrate κατά την ψύξη σε περίπου 20% των εγκλεισμάτων τύπου 1 που τήκονται σε θερμοκρασίες πάνω από 0°C . Αυτά τα εγκλείσματα ταξινομούνται ως τύπου 1a. Τα υδατικά εγκλείσματα μπορεί να σχηματίσουν clathrate κατά την ψύξη σε συγκεντρώσεις CO_2 περίπου 0,85 έως 2,2 molal (Collins 1979). Η ελάχιστη συγκέντρωση που απαιτείται για να σχηματίζουν μία οπτικά ανιχνεύσιμη υγρή φάση CO_2 στους 10°C είναι περίπου 2,2 molal για καθαρό νερό και λιγότερο για ένα αλατούχο διάλυμα (Hedenquist and Henley 1985). Αναλόγως, προτείνεται περιεκτικότητα CO_2 μεταξύ <0,85 και 2,2 molal για εγκλείσματα τύπου 1 (1a), αφού δεν υπήρχε υγρή φάση CO_2 .

Ο τύπος 2 αναφέρεται σε $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, τριφασικά εγκλείσματα που περιέχουν ένα υδατικό υγρό, και υγρό και αέριο CO_2 . Το υγρό CO_2 σχηματίζει πάντα μία λεπτή μεμβράνη γύρω το αέριο CO_2 και ομογενοποιείται στην αέρια φάση. Το συνδυασμένο υγρό και αέριο CO_2 εκτιμήθηκαν οπτικά να καταλαμβάνουν το 50 έως 90% του όγκου εγκλεισμάτων. Τα εγκλείσματα τύπου 2 έχουν στρογγυλεμένα σχήματα και μεγέθη κατά μέσο όρο 10 έως 40 μm . Η ολική ομογενοποίηση των εγκλεισμάτων τύπου 2 ήταν είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση. Ως εκ τούτου, τα εγκλείσματα τύπου 2 υποδιαιρούνται σε τύπου 2a που ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και περιέχουν από 50 έως 60 vol.% CO_2 και σε τύπου 2b που ομογενοποιούνται στην αέρια φάση και χαρακτηρίζονται από υψηλότερες από 60% ογκομετρικές αναλογίες της ανθρακικής φάσης.

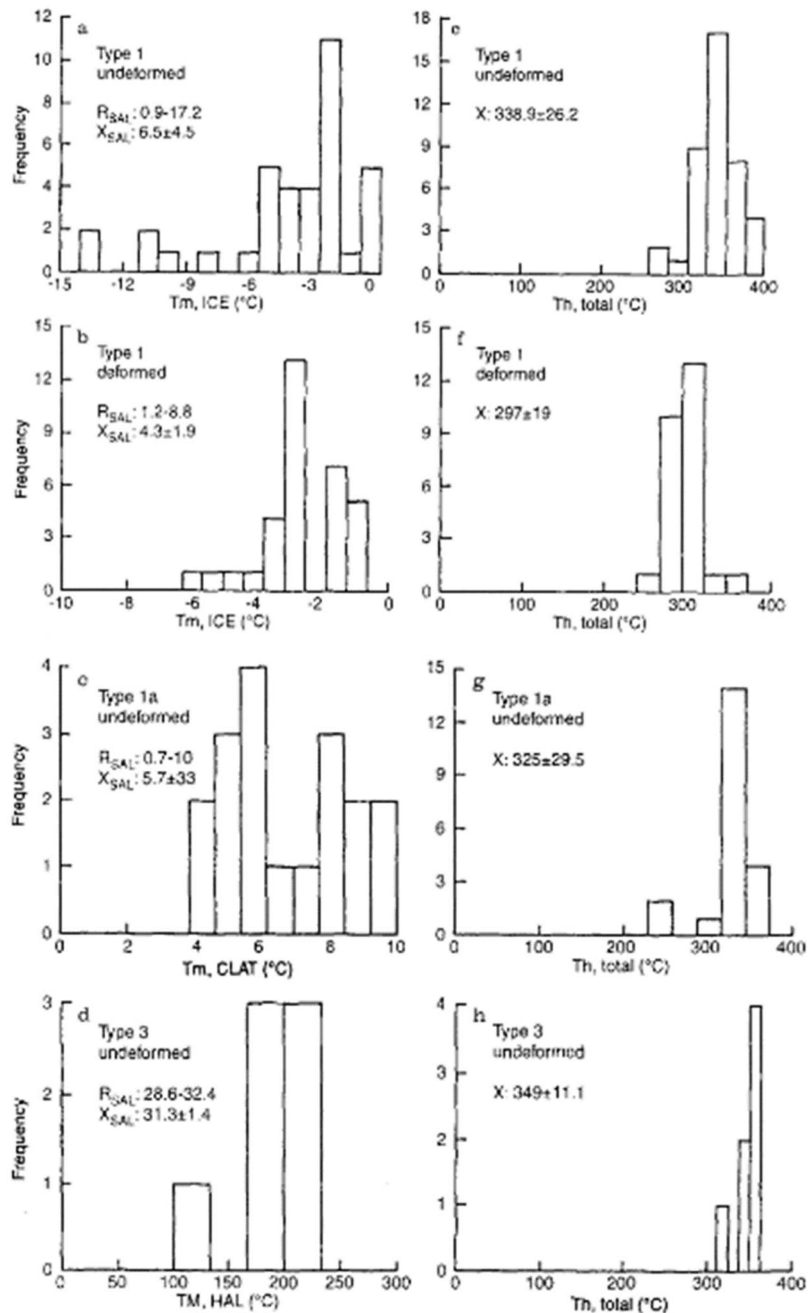
Ο τύπος 3 αναφέρεται σε υδατικά τριφασικά εγκλείσματα υψηλής αλατότητας, σπάνιας εμφάνισης και μεγέθη μεταξύ 10 και 50 μm στη μεγαλύτερη διάσταση. Αποτελούνται από υγρές, αέριες και στερεές φάσεις. Η αέρια φάση υπολογίστηκε ότι καταλαμβάνει το 20 έως 30 vol.% των εγκλεισμάτων. Οι στερεές φάσεις είναι κυρίως κυβικοί κρύσταλλοι αλίτη που καταλαμβάνουν το 20 έως 40% του όγκου των εγκλεισμάτων, και σπάνια ένας μικρός αδιαφανής κόκκος, πιθανώς σφαλερίτης.

Αποτελέσματα μικροθερμομετρίας

Ρευστά εγκλείσματα τύπου 1, 1a και 3 πλούσια σε H_2O

Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου, του αλίτη και του clathrate, καθώς και οι θερμοκρασίες ολικής ομογενοποίησης (Th) των εγκλεισμάτων τύπου 1, 1a και 3 παρουσιάζονται στο σχήμα 9. Οι αντίστοιχες αλατότητες εκφράζονται ως ποσοστό ισοδύναμου βάρους NaCl και υπολογίζονται στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ από τη θερμοκρασία

τήξης του πάγου (Tm, ICE) (Potter et al. 1978) για εγκλείσματα τύπου 1, τη θερμοκρασία τήξης του αλίτη (Tm, HAL) (Haas 1976) για εγκλείσματα τύπου 3 και στο σύστημα H₂O-CO₂-NaCl από τη θερμοκρασία τήξης του clathrate (Tm, CLAT) (Collins 1979, Diamond 1992) για εγκλείσματα τύπου 1a.



Σχήμα 9. Ιστογράμματα: (a, b) τήξης του πάγου (Tm, ICE), (c) τήξης του clathrate (Tm, CLAT), (d) τήξης του αλίτη (Tm, HAL), (e,f, g, h) θερμοκρασίες ολικής ομογενοποίησης (Th, total) των εγκλεισμάτων τύπου 1, 1a και 3 από παραμορφωμένο και απαραμόρφωτο μετάλλευμα (Rs,4c: εύρος εκτιμώμενης αλατότητας, Xsal: μέση αλατότητα, X: μέσος όρος, + : απόκλιση) (Kiliyas et al. 1999).

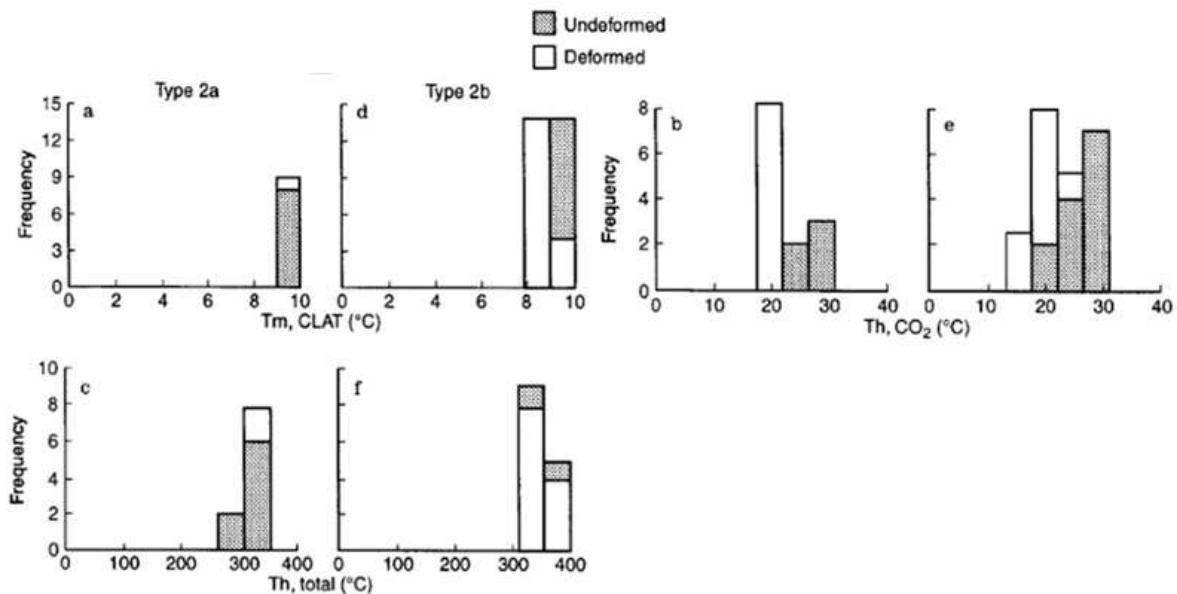
Οι εκτιμήσεις αλατότητας από Tm, CLAT στην περίπτωση των εγκλεισμάτων τύπου 1a είναι κατά προσέγγιση διότι δεν υπήρχε υγρό CO₂ στο σημείο τήξης του clathrate. Το πιθανό σφάλμα της εκτίμησης της αλατότητας δεν είναι ποσοτικά γνωστό, επομένως δεν έχουν γίνει διορθώσεις στα δεδομένα παρουσιάζονται εδώ. Ωστόσο, οι εκτιμήσεις αλατότητας που βασίζονται στα σημεία τήξης του clathrate, απουσία υγρού CO₂, έχουν παρουσιαστεί ως αποδεκτή προσέγγιση της αληθούς αλατότητας ρευστών εγκλεισμάτων με μικρές ποσότητες CO₂ να εντοπίζονται ως clathrates κατά την ψύξη (So et al. 1993). Η παρουσία των KCl, MgCl₂ και CaCl₂, εκτός από το NaCl, υποδεικνύεται σε ορισμένα εγκλείσματα τύπου 1 από παρατηρούμενες θερμοκρασίες της πρώτης τήξης του πάγου μεταξύ -45° και -25° C (Borisenko 1977, Shepherd et al. 1985, Crawford 1981).

Οι αλατότητες των ρευστών εγκλεισμάτων από όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν δείχνουν μεγάλη διακύμανση που κυμαίνεται μεταξύ 0,9 και 32,4 wt.% NaCl. Ωστόσο, εξαιρουμένων των ασυνήθιστων εγκλεισμάτων τύπου 3 που φέρουν αλίτη, οι περισσότερες αλατότητες βρίσκονται εντός της περιοχής από 1 έως 18 wt.% NaCl (Kilias et al. 1999). Το διαλυμένο CO₂ στην υδατική υγρή φάση θα μπορούσε να συμβάλλει ως και 1,5° C στην ολική υποβάθμιση του σημείου τήξης του πάγου, μειώνοντας τις εκτιμήσεις αλατότητας των εγκλεισμάτων τύπου 1 έως 1 wt.% NaCl (Hedenquist and Henley 1985). Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά την ευρεία διασπορά, οι αλατότητες των πλούσιων σε H₂O υγρών που σχετίζονται με το μη παραμορφωμένο μετάλλευμα (3,37 wt.% NaCl για εγκλείσματα τύπου 1 και 5,77 wt.% NaCl για εγκλείσματα τύπου 1a) είναι παρόμοια με εκείνα από το παραμορφωμένο μετάλλευμα (4,94 wt.% NaCl) (Kilias et al. 1999).

Η πλειονότητα των πλούσιων σε H₂O εγκλεισμάτων ομογενοποιούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ 270° και 350° C, εκτός από εκείνα που φέρουν αλίτη που έχουν ένα στενότερο εύρος υψηλότερων τιμών T_m μεταξύ 325° και 356° C (Σχ. 9 e,f,g,h). Όλα τα υγρά και αέρια εγκλείσματα τύπου 1 και 1a, πλούσια σε H₂O, ομογενοποιούνται στη ρευστή φάση και τα περισσότερα έχουν πυκνότητα από 0,61 έως 0,84 g/cc στο καθαρό σύστημα H₂O-NaCl (Kilias et al. 1999). Οι πυκνότητες των εγκλεισμάτων τύπου 1a είναι κατά προσέγγιση επειδή έχουν υπολογιστεί σαν το περιεχόμενο CO₂ να ήταν μηδενικό. Οι κρύσταλλοι αλίτη παρουσιάζουν σταθερότητα στη θερμοκρασία διάλυσής τους και διαλύονται πάντα πριν εξαφανιστεί η αέρια φυσαλίδα, υποδεικνύοντας την παγίδευση ενός ακόρεστου διαλύματος. Οι αδιαφανείς κόκκοι δεν παρουσιάζουν ενδείξεις τήξης, ακόμη και σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τις θερμοκρασίες ολικής ομογενοποίησης (Kilias et al. 1999). Τα εγκλείσματα τύπου 3 που φέρουν αλίτη ομογενοποιούνται με την εξαφάνιση της αέριας φάσης και έχουν πυκνότητες μεταξύ 0,95 και 1,01 g/cc (Potter and Brown 1977).

Εγκλείσματα τύπου 2

Οι τελικές θερμοκρασίες τήξης του στερεού CO₂ (Tm, CO₂) σε εγκλείσματα τύπου 2 φαίνονται στο σχήμα 10. Εγκλείσματα τύπου 2 περιέχουν CO₂ ως το μόνο μη συμπυκνώσιμο αέριο καθώς οι αντίστοιχες θερμοκρασίες τήξης του στερεού CO₂ είναι πολύ κοντά σε αυτό του τριπλού σημείου του CO₂ (Weast 1977). Όλα τα εγκλείσματα τύπου 2 έδειξαν ομογενοποίηση της φάσης CO₂ στην αέρια φάση, υποδεικνύοντας πυκνότητες φάσης CO₂ χαμηλότερες από την κρίσιμη πυκνότητα.



Σχήμα 10. Ιστογράμματα: (a, d) τήξης του clathrate (Tm, CLAT), (b, e) CO₂-φάση ομογενοποίησης (Th, CO₂) και (c, f) θερμοκρασίες ολικής ομογενοποίησης (Th, total) των εγκλεισμάτων τύπου 2a και 2b για απαραμόρφωτο και παραμορφωμένο μετάλλευμα (Kilias et al. 1999).

Τα εγκλείσματα τύπου 2a δείχνουν ένα στενό εύρος θερμοκρασιών ομογενοποίησης φάσης CO₂ από 21° έως 22° C για το απαραμόρφωτο μετάλλευμα και ένα ευρύτερο φάσμα μεταξύ 22,4° και 30,8° C για το παραμορφωμένο μετάλλευμα (Σχ. 10b) (Kilias et al. 1999). Αυτές οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης υποδεικνύουν πυκνότητες φάσης CO₂ 0,20 ± 0,02 g/cc και 0,26 g/cc για απαραμόρφωτα και παραμορφωμένα μεταλλεύματα αντίστοιχα (Angus et al. 1976). Οι εκτιμήσεις αλατότητας, με βάση τις παρατηρούμενες θερμοκρασίες τήξης του clathrate (Σχ. 10a), κυμαίνονται μεταξύ 0,41 και 2,4 wt.% NaCl. Οι πυκνότητες των εγκλεισμάτων τύπου 2a κυμαίνονται από 0,52 έως 0,60 g/cc και 0,52 έως 0,66 g/cc για τα μη-παραμορφωμένα και παραμορφωμένα μεταλλεύματα, αντίστοιχα. Περιέχουν περίπου την ίδια ποσότητα CO₂ στα απαραμόρφωτα (7,8-11,5 mol %) και στα παραμορφωμένα (8,1-14,6

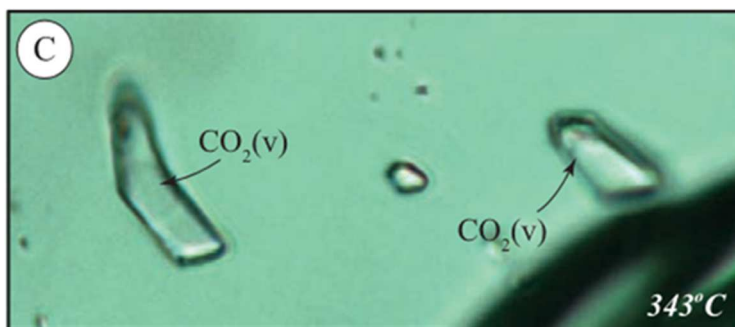
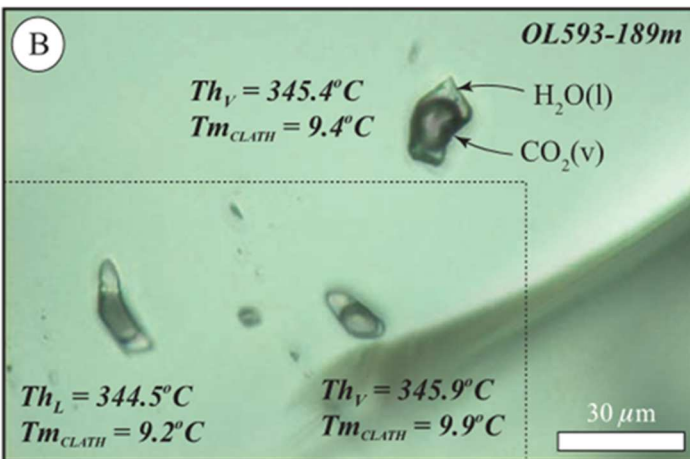
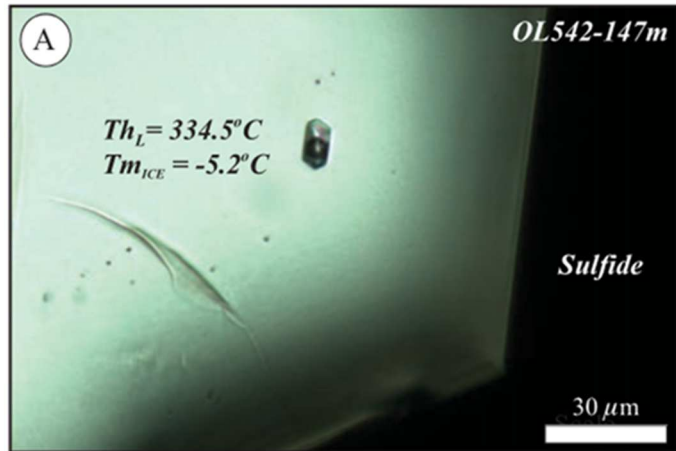
mol%) μεταλλεύματα. Εγκλείσματα τύπου 2a από απαραμόρφωτο μέταλλευμα ομογενοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες μεταξύ 331° και 350° C, ενώ η ολική ομογενοποίηση στο παραμορφωμένο μέταλλευμα συνέβη μεταξύ 306° και 350° C (Σχ. 10c) (Kilias et al. 1999).

Οι φάσεις CO₂ στα εγκλείσματα τύπου 2b ομογενοποιήθηκαν μεταξύ 17,6° και 25° C στο απαραμόρφωτο μέταλλευμα και μεταξύ 19,2° και 30,4° C στο παραμορφωμένο μέταλλευμα (Σχ. 10e) που υποδεικνύει πυκνότητες φάσης CO₂ 0,26 ± 0,04 g/cc και 0,25 ± 0,05 g/cc, αντίστοιχα. Οι αλατότητες εγκλεισμάτων τύπου 2b, εκτιμώμενες με βάση τις θερμοκρασίες τήξης του clathrate (Σχ. 10d), κυμαίνονται από 1,4 έως 4,1 wt.% NaCl στο απαραμόρφωτο μέταλλευμα και από 1 έως 2,2 wt.% NaCl στο παραμορφωμένο μέταλλευμα. Οι πυκνότητες όγκου κυμαίνονται από 0,35 έως 0,43 g/cc και 0,3 έως 0,46 g/cc για το απαραμόρφωτο και το παραμορφωμένο μέταλλευμα αντίστοιχως. Το υπολογιζόμενο μοριακό περιεχόμενο CO₂ κυμαίνεται από 17,9 έως 28,5 (απαρμόρφωτο μέταλλευμα) και από 30,5 έως 49,8 (παραμορφωμένο μέταλλευμα). Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των εγκλεισμάτων τύπου 2b κυμαίνονται μεταξύ 320° και 382° C για το μη-παραμορφωμένο μέταλλευμα και μεταξύ 312° και 368° C για το παραμορφωμένο (Kilias et al. 1999). Τα εγκλείσματα τύπου 2b συνυπάρχουν με τα εγκλείσματα τύπου 1 και 1a.

Επιπλέον μελέτη έχει διεξαχθεί από τους Siron et al. (2019), όπου αξιολογήθηκαν ρευστά εγκλείσματα από χαλαζιακούς φακούς που εντοπίστηκαν μέσα σε πυρήνες γεωτρήσεων. Ερευνήθηκαν δύο δείγματα που περιέχουν μεταβλητές ποσότητες σιδηροπυρίτη-γαληνίτη-σφαλερίτη και αρσενοπυρίτη με βουλανζερίτη, μαζί με αλλοτριόμορφους έως ιδιόμορφους κόκκους χαλαζία. Ο ιδιόμορφος και πρισματικός χαλαζίας είναι γενικά διαυγής αλλά συχνά παρουσιάζει θολές ζώνες ανάπτυξης που ορίζονται από τις συγκεντρώσεις ρευστών εγκλεισμάτων, τα περισσότερα από τα οποία είναι ακατάλληλα για μικροθερμομετρική ανάλυση.

Δύο κύριοι τύποι ρευστών εγκλεισμάτων εντοπίστηκαν στον χαλαζία που σχετίζεται με τα σουλφίδια. Τα ρευστά εγκλείσματα τύπου 1 εμφανίζονται συχνά με ελλειπτικό έως ακανόνιστο σχήμα και είναι συνήθως μικρότεροι από 20 μm σε μήκος. Αυτά τα εγκλείσματα περιέχουν δύο φάσεις, την υγρή και την αέρια, με την αέρια να περιλαμβάνει το 30-40% του εγκλεισματος στους 25° C (Σχ. 11A) (Siron et al. 2019). Μικρά διαφανή στερεά παρατηρήθηκαν σε μερικά εγκλείσματα. Ένας δεύτερος τύπος (τύπος 2) εγκλεισμάτων εμφανίζεται ως σμήνος σε γεινίαση με τον τύπο 1 και παρουσιάζει επίπεδα έως επιμήκη σχήματα που κυμαίνονται από λιγότερο από 5 μm έως περίπου 30 μm στη μεγάλη τους διάσταση. Σε θερμοκρασία 25° C, υπάρχουν δύο φάσεις εγκλεισμάτων, οι οποίες

αποτελούνται από υδάτινη υγρή φάση και την αέρια φάση CO₂ που καταλαμβάνει περίπου το 60% του εγκλείσματος (Siron et al. 2019).

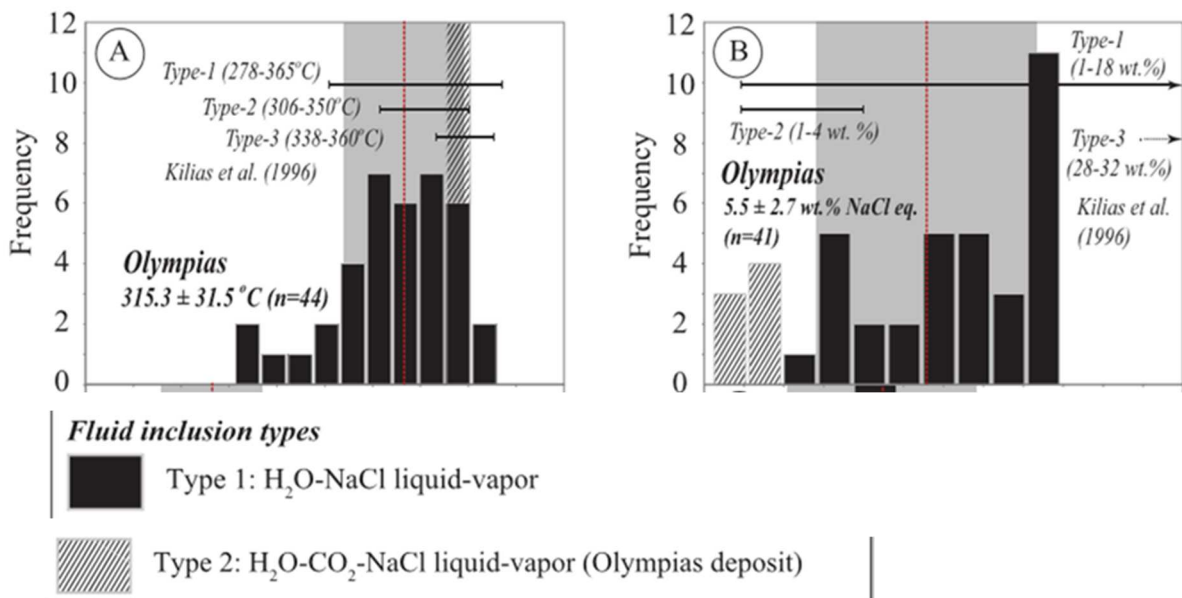


Σχήμα 11 A,B,C. (A) ρευστό εγκλείσμα τύπου 1 σε χαλαζία στους 25° C. (B) ρευστά εγκλείσματα τύπου 2 στους 25° C, περιέχουν τρεις φάσεις στο σύστημα H₂O-CO₂-NaCl. (C) Τα ρευστά εγκλείσματα της εικόνας B στους 343° C, κοντά στη θερμοκρασία ομογενοποίησης (Siron et al. 2019).

Η μικροθερμομετρία στον τύπο 1 έδωσε συνολικές θερμοκρασίες ομογενοποίησης που κυμαίνονται από 227,8° έως 365,6° C, με μέσο όρο 309,6° ± 31,2° C (Σχ. 12A). Οι τελικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου κυμαίνονται από -5,8° έως -1,4°C, με μέση υπολογιζόμενη

αλατότητα $6,4 \pm 2,0$ wt % NaCl (Σχ. 12B). Όλα εκτός από ένα εγκλείσμα τύπου 2, ομογενοποιούνται στην αέρια φάση μέσα σε ένα στενό εύρος θερμοκρασιών, από $345,2^\circ$ έως $347,1^\circ$ (Σχ. 12A) (Siron et al. 2019). Μία σειρά αποτελούμενη από τρία εγκλείσματα τύπου 2 (Σχ. 11B) αποτελεί άμεση απόδειξη της μη αναμιξιμότητας ρευστού μέσα στο σύστημα H_2O - CO_2 -NaCl, όπου τα δύο εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην αέρια φάση ενώ το ένα στην υγρή (Σχ. 11C). Αυτή η μη αναμιξιμότητα ρευστών μπορεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία και τη πίεση της παγίδευσης, δεδομένης της γνωστής θέσης του διαλύματος H_2O - CO_2 -NaCl στο χώρο πίεσης-θερμοκρασίας (Siron et al. 2019).

Κατά τη ψύξη από τους 25° C, το πλούσιο σε CO_2 τμήμα των εγκλεισμάτων τύπου 2 υποβάλλεται σε φάση διαχωρισμού, έτσι ώστε το υγρό CO_2 να σχηματίζει μία λεπτή μεμβράνη που καλύπτει την φούσκα ατμού CO_2 μεταξύ $-7,5^\circ$ και $17,2^\circ$ C (Siron et al. 2019). Η υψηλότερη θερμοκρασία είναι περίπου εκεί όπου το υγρό CO_2 ομογενοποιείται στην αέρια φάση CO_2 . Η τελική θερμοκρασία τήξης της στερεάς φάσης CO_2 εμφανίζεται από $-57,7^\circ$ έως $-56,9^\circ$ C, κάτω από το τριπλό σημείο καθαρού CO_2 ($-56,6^\circ$ C) που υποδεικνύει την παρουσία παγιδευμένου αερίου, διαφορετικό από το CO_2 (Roedder 1984). Οι τελικές θερμοκρασίες τήξης του clathrate υπολογίστηκα από $9,2^\circ$ έως $9,9^\circ$ C, με υπολογισμένες αλατότητες που κυμαίνονται από 0,2 έως 1,6 wt% NaCl (Σχ. 12B) (Siron et al. 2019).



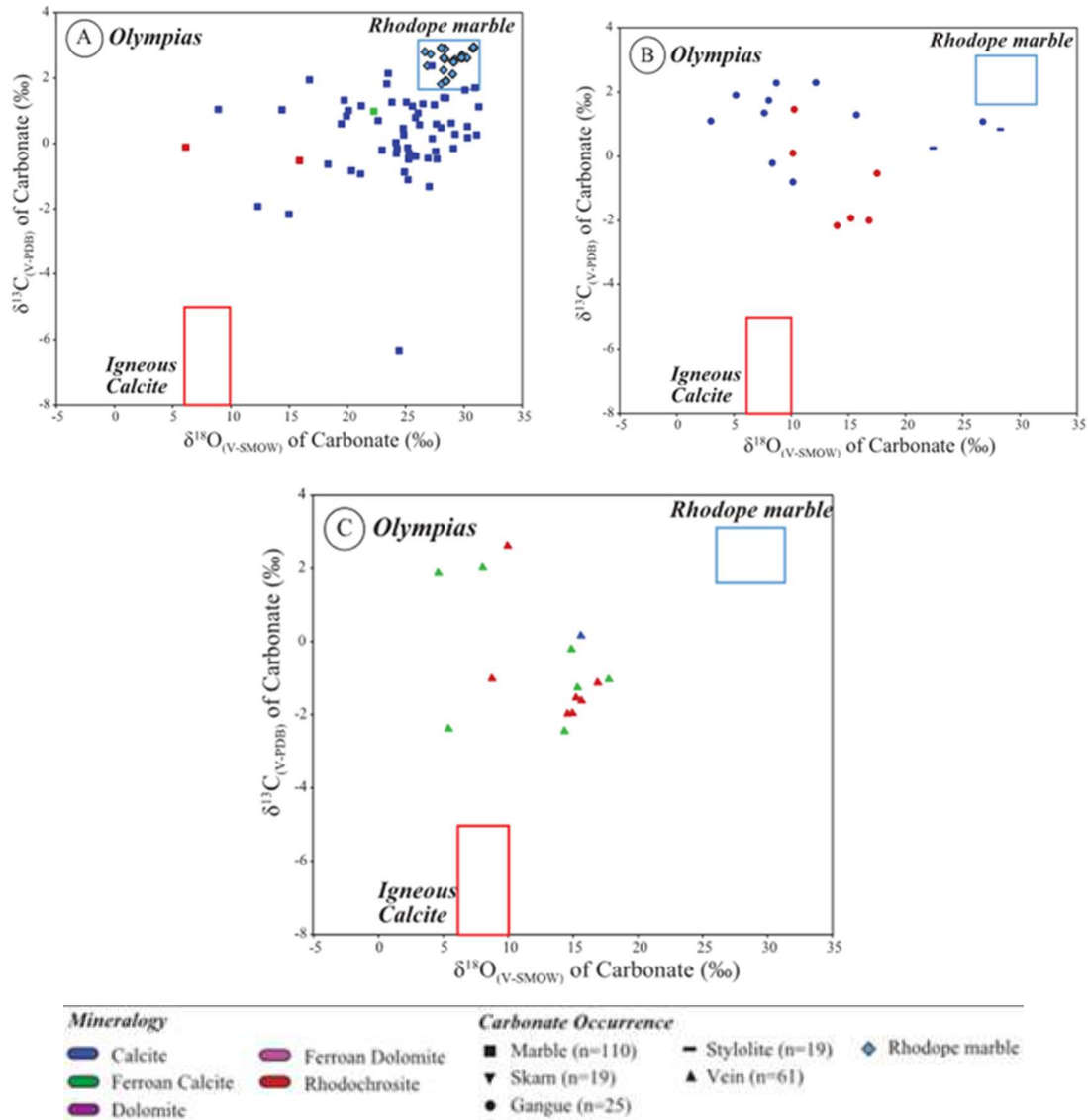
Σχήμα 12 Α,Β. Ιστογράμματα μικροθερμομετρικών δεδομένων ρευστών εγκλεισμάτων που δείχνουν τη θερμοκρασία ολικής ομογενοποίησης (Th) (αριστερά) και υπολογισμένη αλατότητα (δεξιά) για πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα που περιέχονται στον χαλαζία που σχετίζεται με τη μεταλλοφορία (Siron et al. 2019).

10. ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου είναι γεωχημικοί ιχνηλάτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη κατανόηση της φύσης, της εξέλιξης και της ροής υδροθερμικών ρευστών σε ανθρακικά περιβάλλοντα (Engel et al. 1958). Οι αναλογίες σταθερών ισωτόπων άνθρακα και οξυγόνου προσδιορίστηκαν από μάρμαρο, ανθρακικά ορυκτά στην επαφή με στυλολίθους μέσα στο μάρμαρο-ξενιστή, αδρόκοκκο ανθρακικό σπαρίτη που σχετίζεται με τα σουλφίδια και τις χαλαζιακές-ροδοχρωσιτικές φλέβες (Σχ. 13A,C) (Siron et al. 2019). Το κοίτασμα της Ολυμπιάδας αποτελείται κυρίως από ασβεστίτη, ο οποίος παρουσιάζει ευρεία διασπορά τιμών $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ που κυμαίνονται από 2,4 έως $-6,3\%$ και 31,3 έως $6,1\%$, αντίστοιχα (Σχ. 12A).

Τα ανθρακικά ορυκτά που είναι σε επαφή με τους στυλολίθους και βρίσκονται σε απόσταση περίπου 10 m από γνωστή μεταλλοφορία σουλφιδίων εμφανίζουν περιορισμένο εύρος τιμών $\delta^{13}\text{C}$ ($0,8-0,3\%$) και $\delta^{18}\text{O}$ ($28,3-22,4\%$) (Σχ. 13B) (Siron et al. 2019). Τα ιδιόμορφα, αδρόκοκκα, σύνδρομα ανθρακικά ορυκτά που σχετίζονται με κοίτασμα θειούχων από αντικατάσταση αποτελούνται κυρίως από ασβεστίτη και ροδοχρωσίτη (Σχ. 13B). Οι τιμές $\delta^{13}\text{C}$ του ασβεστίτη κυμαίνονται από 2,3 έως $-0,8\%$ με τιμές $\delta^{18}\text{O}$ που εκτείνονται από 26,7 έως $3,0\%$. Οι τιμές $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ του ροδοχρωσίτη κυμαίνονται μεταξύ 1,5 και $-2,2\%$ και 17,5 και $10,1\%$, αντίστοιχα (Σχ. 13B) (Siron et al. 2019).

Ο ροδοχρωσίτης, ο σιδηρίτης (ferroan calcite) και ο ασβεστίτης χαρακτηρίζουν τα ανθρακικά ορυκτά που σχετίζονται με την παραγενετικά νεότερη φλέβα στο κοίτασμα της Ολυμπιάδας. Ο ροδοχρωσίτης που σχετίζεται με τη φλέβα παρουσιάζει ένα ευρύ φάσμα τιμών $\delta^{13}\text{C}$ από 2,6 έως $-1,9\%$ και τιμές $\delta^{18}\text{O}$ μεταξύ 16,9 και $8,7\%$ (Σχ. 13C). Η μέση τιμή $\delta^{18}\text{O}$ για τον ροδοχρωσίτη των φλεβών είναι σε γενικές γραμμές παρόμοια με αυτή του αδρόκοκκου ροδοχρωσίτη που σχετίζεται με την μεταλλοφορία. Οι φλέβες σιδηρίτη, ωστόσο, έχουν μεγάλο εύρος με τις τιμές $\delta^{13}\text{C}$ να κυμαίνονται από 2,0 έως $-2,4\%$ και τις τιμές $\delta^{18}\text{O}$ να εκτείνονται από 17,7 έως $4,6\%$. Ένα δείγμα φλέβας που αποτελείται από ασβεστίτη έδωσε παρόμοια σύσταση $\delta^{13}\text{C}$ ($0,2\%$) και $\delta^{18}\text{O}$ ($15,6\%$) (Siron et al. 2019).



Σχήμα 13 A,B,C. Τα δεδομένα ισotόπων άνθρακα και οξυγόνου απεικονίζονται σε γραφική παράσταση σε σχέση με το μάρμαρο-ξεειστή (A), τα σύνδρομα ανθρακικά ορυκτά που συνδέονται με τη μεταλλοφορία και τις στυλολιθικές δομές διαφυγής ρευστών (B) και τις χαλαζιακές-ροδοχρωστικές φλέβες (C) (Siron et al. 2019).

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το κοίτασμα της Ολυμπιάδας είναι ένα κοίτασμα αντικατάστασης Pb-Zn-Ag-Au και φιλοξενείται από τον κατώτερο ορίζοντα μαρμάρου κατά μήκος της επαφής με τον υπερκείμενο βιοτιτικό γνεύσιο και μέσα στο μάρμαρο. Η απαραμόρφωτη μεταλλοφορία αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του κοιτάσματος και οι μορφές του είναι υλικό πλήρωσης σε κοιλότητες, στρώσεις, φλέβες-φλεβίδια και διάσπαρτη μορφή. Η παραμορφωμένη μεταλλοφορία περιλαμβάνει τμήματα ταινιωτού μεταλλεύματος και φλεβών που χαρακτηρίζονται από κατάκλαση, μυλωνιτίωση, πτύχωση και διάτμηση. Τα κύρια μεταλλικά

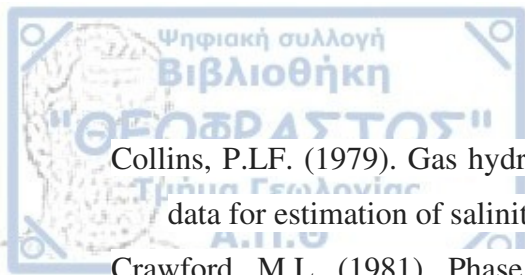
ορυκτά είναι ο σιδηροπυρίτης, ο σφαλερίτης, ο γαληνίτης, ο αρσενοπυρίτης και ο χαλκοπυρίτης, ενώ τα σύνδρομα ορυκτά είναι ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης και ο ροδοχρωσίτης.

Η ζωνώδης κατανομή της μεταλλοφορίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένδειξη δράσης υδροθερμικών ρευστών. Οι φακοί σουλφιδίων στο ανατολικό τμήμα της μεταλλοφορίας που συνδέονται με την ημιπλαστική τεκτονική, εμφανίζουν τις υψηλότερες περιεκτικότητες Cu, και μαζί με τα ασυνήθιστα υψηλά ποσοστά σε W και Mo, πιθανώς δηλώνουν ένα ρευστό υψηλής θερμοκρασίας κοντά σε μια μαγματική διείσδυση. Γενικά, η μεταλλοφορία είναι εμπλουτισμένη σε Au, με τις υψηλότερες τιμές να επικεντρώνονται κατά μήκος της ζώνης ρήγματος της Κασσάνδρας, στα ανώτερα τμήματα του κοιτάσματος. Ο Ag και η αναλογία Ag/Au αυξάνονται με το βάθος προς τα N-NA. Η ζώνωση με αυξημένο Cu-W-Mo στα ανατολικά, οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης που υπερβαίνουν τους 350°C, και η παρουσία γρανιτικών φλεβών δηλώνουν ότι η μεταλλοφορία της Ολυμπιάδας μπορεί να έχει σχηματιστεί σχετικά κοντά σε μια μαγματική διείσδυση, που ενδεχομένως βρίσκεται στο βάθος και στα ανατολικά της μεταλλοφορίας (Siron et al. 2019).

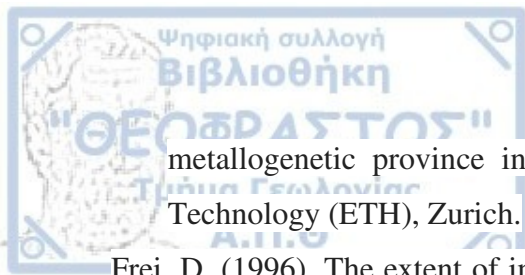
Τα υδροθερμικά ρευστά που οδήγησαν στον σχηματισμό της μεταλλοφορίας πιθανώς προήλθαν από την Άνω Ολιγοκαινική μαγματική δραστηριότητα. Οι συστάσεις ισοτόπων Pb συμπίπτουν με το μεταμορφωμένο υπόβαθρο και τις διεισδύσεις του Άνω Ολιγοκαίνου, που δείχνει πως το Pb της μεταλλοφορίας πιθανότατα προέρχεται από πολλαπλές πηγές. Η σχέση της μεταλλοφορίας με την τεκτονική και την μαγματική δραστηριότητα, τα σταθερά ισότοπα άνθρακα και οξυγόνου, τα ρευστά εγκλείσματα και η κατανομή των μετάλλων υποστηρίζουν ένα δευτερεύον υδροθερμικό σύστημα με κέντρο το ανατολικό τμήμα του κοιτάσματος της Ολυμπιάδας (Siron et al. 2019).

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Agard, P., Monié, P., Jolivet, L., Goffé, B. (2002). Exhumation of the Schistes lustrés complex: in situ laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ constraints and implications for the Western Alps. *J. Mesomorph. Geol.* 20 (6), 599–618.
- Angus, S., Armstrong, B., De Reuc, K.M. (1976). International thermodynamic tables of fluid state 3: carbon dioxide. Pergamon Press, Oxford, 386 pp
- Augier, R., Agard, P., Monié, P., Jolivet, L., Robin, C., Booth-Rea, G. (2005). Exhumation, doming and slab retreat in the Betic Cordillera (SE Spain): in situ $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages and P-T-d-t paths for the Nevado-Filabride complex. *J. Metamorph. Geol.* 23 (5), 357–381.
- Barton, P. B., Jr. (1978). Some ore textures involving sphalerite from the Furutobemine, Akita Prefecture, Japan: *Mining Geology*, v. 28, p. 293-300.
- Barton, P. B., Jr., and Toulmin, P., 111 (1966). Phaserelements involving sphalerite in the Fe-Zn-S system: *ECON. GEOL.*, v. 61, p. 815-849.
- Bonev, N., and Y. Dilek (2010). Geochemistry and tectonic significance of proto-ophiolitic metamafic units from the Serbo-Macedonian and western Rhodope massifs (Bulgaria-Greece), *Int. Geol. Rev.*, 52(2–3), 298–335, doi:10.1080/00206810902757214.
- Borisenko, A.S. (1977). Study of the salt composition of solutions in gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. *Soviet. Geol. Geophys* 18:11 19
- Brown, P.E. (1989). FLINCOR: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Am. Mineral.* 74:1390 1393
- Brun, J.-P., Sokoutis, D. (2007). Kinematics of the Southern Rhodope Core Complex (North Greece). *Int. J. Earth Sci. (Geogr. Rundsch.)* 96 (6), 1079–1099.
- Brun, J.-P., Sokoutis, D. (2010). 45 m.y. of Aegean crust and mantle flow driven by trench retreat: *Geology*, v. 38, p. 815–818.
- Brun, J.-P., Sokoutis, D. (2004). North aegean extension: from the Rhodope core complex to Neogene basins. *Proceedings of the 5th International Symposium of Eastern Mediterranean Geology, Thessaloniki, Greece* vol. 1, pp. 49–52 (14–20 April 2004).
- Burg, J.-P. (2012). Rhodope: from Mesozoic convergence to Cenozoic extension. Review of petro-structural data in the geochronological frame. *J. Virtual Explor.* 42 (1).
- Christofides, G., C. D'Amico, A. D. Moro, G. Eleftheriadis, and C. Kyriakopoulos (1990). Rb/Sr geochronology and geochemical characters of the Sithonia plutonic complex (Greece), *Eur. J. Mineral.*, 2, 79–87.
- Chryssoulis, S. L., Cabri, L. J. (1990). Significance of gold mineralogical balances in mineral processing. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 99, C1-C10.

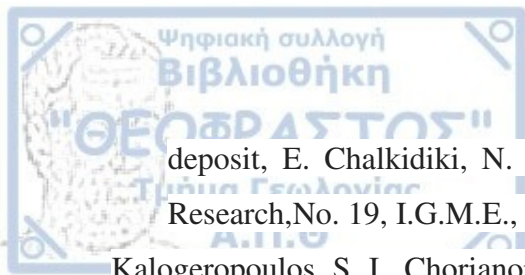


- Collins, P.L.F. (1979). Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Econ. Geol.* 74:1435-1444
- Crawford, M.L. (1981). Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. *Mineralog. Assoc. Canada Short Course Handbook* 6:75-100
- de Boorder, H., Spakman, W., White, S.H., and Wortel, M.J.R. (1998). Late Cenozoic mineralization, orogenic collapse and slab detachment in the European Alpine belt: *Earth and Planetary Letters*, v. 164, p. 569–575.
- de Wet, A. P., Miller, J. A., Bicklem, J., and Chapman, J. (1989). Geology and geochronology of the Arnea, Sithonia and Ouranopolis intrusions, Chalkidiki Peninsula, northern Greece. *Tectonophysics* 161, 65-79.
- Diamond, L.W. (1992). Stability of CO₂ clathrate hydrate + CO, liquid + CO x vapor + aqueous KCl-NaCl solutions: experimental determination and application to salinity estimates of fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 : 273-280
- Dimitriadis, S. (1974). Petrological study of the migmatitic gneisses and amphibolites of Rentina-Asprovalta-Stavros-Olympias. Ph.D. dissertation, Aristotle University, Thessaloniki.
- Dixon, J. E. and Dimitriadis, S. (1984). Metamorphosed ophiolitic rocks from the Serbo-Macedonian massif, near lake Volvi, north-east Greece. In *The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean*; *Geol. Sot. Publ. No. 17* (ed. J. E. DIXON and A. H. F. ROBERTSON), pp. 603-618. Blackwell.
- Echtler, H., Matte, P., and Malusk, H. (1987). Large southwest-ward ductile thrusting in the alpine Serbo-Macedonian belt. *Terra Cognita* 7, 106 (abstr.).
- Eldorado Gold Corporation (2016). Resources and reserves: Accessed February 22, 2016, (<http://www.eldoradogold.com/assets/resources-and-reserves/>).
- Eldorado Gold Corporation (2017). Resources and reserves, www.eldoradogold.com/assets/resources-and-reserves, accessed October 29, 2017.
- Engel, A.E.J., Clayton, R.N., and Epstein, S. (1958). Variations in isotopic compositions of oxygen and carbon in Leadville limestone (Mississippian, Colorado) and in its hydrothermal and metamorphic phases: *Journal of Geology*, v. 66, p. 374–393.
- Frei, R. (1995). Evolution of mineralizing fluid in the porphyry copper system of the Skouries deposit, northeast Chalkidiki (Greece): Evidence from combined Pb-Sr and stable isotope data: *Economic Geology*, v. 90, p. 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, Sb+Cu-Mo

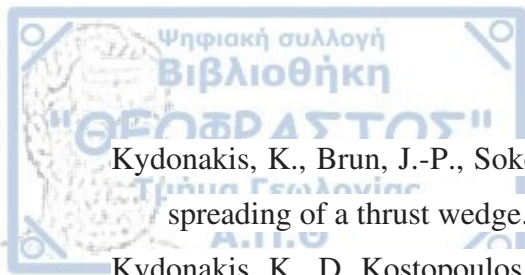


- metallogenetic province in Northern Greece, PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zurich.
- Frei, D. (1996). The extent of inter-mineral isotope equilibrium: a systematic bulk U-Pb and Pb step leaching (PbSL) isotope study of individual minerals from the Tertiary granite of Jerissos (northern Greece), *Eur. J. Mineral.*, 8, 1175–1189.
- Gilg, H. A., and R. Frei (1994). Chronology of magmatism and mineralization in the Kassandra mining area, Greece: The potentials and limitations of dating hydrothermal illites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(9), 2107–2122.
- Gilg, H.A. (1993). Geochronology (K-Ar), fluid inclusion, and stable isotope (C, H, O) studies of skarn, porphyry copper, and carbonate-hosted Pb-Zn (Ag, Au) replacement deposits in the Kassandra mining district (eastern Chalkidiki, Greece): Ph.D. thesis, Zürich, Switzerland, ETH Zürich, 153 p.
- Godelitsas, A., Tzamos, E., Filippidis, A., Sokaras, D., Weng, T.-C., Griego, G., Papadopoulou, A., Stoulos, S., Gamaletsos, P., Mertzimekis, T.J., Daftsis, E., Dimitriadis, D. (2015). New insights into the mineral chemistry of Au-bearing pyrite/As-pyrite/arsenopyrite concentrate from Olympias deposit, Kassandra mines (Chalkidiki, Greece).
- Haas, J.L., Jr. (1976). Physical properties of the coexisting phases and thermochemical properties of the H₂O component in boiling NaCl solutions. *US Geol. Survey Bull.*, 1421-A, 73 pp
- Hahn, A., Naden, J., Treloar, P.J., Kiliass, S.P., Rankin, A.H., and Forward, P. (2012). A new timeframe for the mineralization in the Kassandra mine district, N Greece: Deposit formation during metamorphic core complex exhumation: European Mineralogical Conference, Frankfurt/Main, Germany, September 2–6, 2012, Proceedings, v. 1, 1EMC2012-742.
- Hahn, A.(2014). Nature, timing and geodynamic context of polymetallic mineralisation in the Kassandra mining district, north Greece: Ph.D. thesis, London, United Kingdom, Kingston University, 351 p.
- Haines, H.S. (1998). A structural synthesis for sector Vb of the Madem Lakkos polymetallic sulfide deposit—northeast Greece: M.Sc. thesis, London, United Kingdom, University of London, 81 p.
- Harre, W., Kockel, F., Kreuzer, H., Lenz, H., Müller, P. and Walther, H. W. (1968). Über Rejuvenationen im Serbo-Mazedonischen Massiv (Deutung radiometrischer Altersbes-

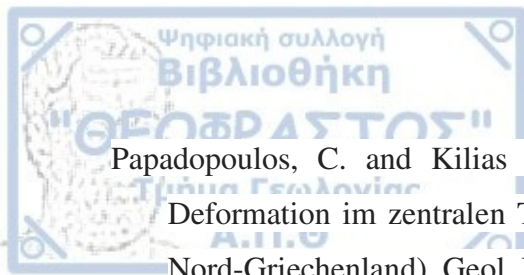
- timungen), in XXIII International Geological Congress, vol. 6, pp. 223–236, Prague, Czechoslovakia.
- Harrison, T.M., Célérier, J., Aikman, A.B., Hermann, J., Heizler, M.T. (2009). Diffusion of ^{40}Ar in muscovite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (4), 1039–1051.
- Harrison, T.M., Duncan, I., McDougall, I. (1985). Diffusion of ^{40}Ar in biotite: Temperature, pressure and compositional effects. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (11), 2461–2468.
- Hedenquist, J.W., Henley, R.W. (1985). The importance of CO_2 freezing point measurements of fluid inclusions: evidence for geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Econ. Geol.* 80:1379–1406
- Himmerkus, F., Zachariadis, R., Reischmann, T. and Kostopoulos, D. (2005). The mafic complexes of the Athos-Volvi-Zone—A suture zone between the Serbo-Macedonian Massif and the Rhodope Massif?, *Geophys. Res. Abstr.*, 7, 10,240.
- Himmerkus, F., Reischmann, T. and Kostopoulos, D. (2006). Late Proterozoic and Silurian basement units within the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece: The significance of terrane accretion in the Hellenides, *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 260,35–50.
- Himmerkus, F., Reischmann, T. and D. Kostopoulos, D. (2009a). Serbo-Macedonian revisited: A Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece, *Tectonophysics*, 473(1–2), 20–35, doi:10.1016/j.tecto.2008.10.016.
- Himmerkus, F., Reischmann, T., and Kostopoulos, D. (2009b). Triassic rift-related metagranites in the Internal Hellenides, Greece, *Geol. Mag.*, 146(2), 252–265, doi:10.1017/S001675680800592X.
- Janković, S. (1997). The Carpatho-Balkanides and adjacent area: A sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt: *Mineralium Deposita*, v. 32, p. 426–433.
- Jolivet, L., Faccenna, C., Huet, B., Labrousse, L., Le Pourhiet, L., Lacombe, O., Lecomte, E., Burov, E., Denele, Y., Brun, J.P., Philippon, M., Paul, A., Salaun, G., Karabulut, H., Piromallo, C., Monie, P., Gueydan, F., Okay, A.I., Oberhänsli, R., Pourteau, A., Augier, R., Gadenne, L., and Driussi, O. (2013). Aegean tectonics: Strain localization, slab tearing and trench retreat: *Tectonophysics*, v. 597–598, p. 1–33.
- Kalogeropoulos, S. I., and Economou, G. (1987). A study of carbonate sphalerites from the carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits of the eastern Chalkidiki Peninsula, Northern Greece: *Canadian Mineralogist*, v. 25, p. 639-646.
- Kalogeropoulos, S. I., Bitzios, D., Eliopoulos, D., and Veranis, N. (1987). Geological, mineralogical and geochemical study of the Olympias type Pb-Zn(Au,Ag) sulfide ore



- deposit, E. Chalkidiki, N. Greece. Contribution to its Metallogeny: Mineral Deposits Research, No. 19, I.G.M.E., Athens, 36 p.
- Kalogeropoulos, S. I., Choriantopoulos, E., Bitzios, D., and Hellingwerf, R. (1989a). A study of the mineralogical and geochemical changes of the Kerdilia marbles in relation to the Pb-Zn(Au,Ag) sulfide ore deposits: Unpub. report, I.G.M.E., Athens, Greece, 21 p.
- Kalogeropoulos, S.I., Gerouki, F., Papadopoulos, C., and Foliadis, D. (1989b). Geological mineralogical and geochemical study of pegmatites from the Kerdilia Formation, E. Chalkidiki—Origin and metallogenetic significance: Unpub. report, I.G.M.E., Athens, Greece, 20 p.
- Kalogeropoulos, S.I., Kiliass, S.P., Bitzios, D.C., Nicolaou, M., Both, R.A. (1989c). Genesis of the Olympias carbonate-hosted Pb-Zn (Au, Ag) sulfide ore deposit, Eastern Chalkidiki Peninsula, N. Greece. *Econ. Geol.* 84:1210-1234
- Kiliass, A., Falalakis, G., and Mountrakis, D. (1999). Cretaceous-Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece): *International Journal of Earth Sciences*, v. 88, p. 513–531.
- Kiliass, S. P., and Kalogeropoulos, S. I. (1988). Physicochemical conditions during ore formation of the Olympias Pb-Zn(Au,Ag) massive sulfide ore deposit, Chalkidiki Peninsula, N. Greece [abs.]: *Geol.Soc.Greece Cong. 4th*, May 1988, Athens, Greece, Abstracts, p. 64.
- Kiliass, S.P., Kalogeropoulos, S.I., Konnerup-Madsen, J. (1996). Fluid inclusion evidence for the physicochemical conditions of sulfide deposition in the Olympias carbonate-hosted Pb-Zn(Au, Ag) sulfide ore deposit, E. Chalkidiki peninsula, N. Greece, *Mineral. Deposita* 31, p 394-406
- Kockel, F. and Mollat, H. (1977). Geological map of the Chalkidiki peninsula and adjacent areas (Greece), scale 1: 100000, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- Kockel, F., Mollat, H., and Walther, H. W. (1971). Geologie des Serbe-Mazedonischen Massivs und seines mesozoischen Rahmens (Nordgriechenland), *Geol. Jb.*, 89(1), 529–551.
- Kydonakis, K., Brun, J.-P., Poujol, M., Monie, P., Chatzitheodoridis, E. (2016). Inferences on the Mesozoic evolution of the North Aegean from the isotopic record of the Chalkidiki block. *Tectonophysics* 682 (2016) 65–84.



- Kydonakis, K., Brun, J.-P., Sokoutis, D. (2015a). North Aegean core complexes, the gravity spreading of a thrust wedge. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 120 (1), 595–616.
- Kydonakis, K., D. Kostopoulos, M. Poujol, J.-P. Brun, D. Papanikolaou, and J.-L. Paquette (2014b). The dispersal of the Gondwana Super-fan System in the eastern Mediterranean: New insights from detrital zircon geochronology, *Gondwana Res.*, 25(25), 1230–1241, doi:10.1016/j.gr.2013.05.009.
- Kydonakis, K., Gallagher, K., Brun, J.-P., Jolivet, M., Gueydan, F., and Kostopoulos, D. (2014a). Upper Cretaceous exhumation of the western Rhodope metamorphic province (Chalkidiki peninsula, northern Greece): *Tectonics*, v. 33, p. 1113–1132.
- Kydonakis, K., Moulas, E., Chatzitheodoridis, E., Brun, J.-P., Kostopoulos, D. (2015b). First-report on Mesozoic eclogite-facies metamorphism preceding Barrovian overprint from the western Rhodope (Chalkidiki, northern Greece). *Lithos* 220–223, 147–163.
- Liati, A., Gebauer, D., and Fanning, C. M. (2011). Ultrahigh-pressure metamorphism: 25 years after the discovery of coesite and diamond, chap. in *Geochronology of the Alpine UHP Rhodope Zone: A Review of Isotopic Ages and Constraints on the Geodynamic Evolution*, pp. 295–324, Elsevier Inc., Amsterdam, doi:10.1016/B978-0-12-385144-4.00009-6.
- Lips, A.L. (2002). Correlating magmatic-hydrothermal ore deposit formation over time with geodynamic processes in SE Europe: *Geological Society of London Special Publication* 204, p. 69–79.
- Melfos, V., and Voudouris, P. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews* 89, p. 1030-1057.
- Megaw, P.K.M. (1998). Carbonate-hosted Pb-Zn-Ag-Cu-Au replacement deposits: An exploration perspective: *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, v. 26, p. 258–337.
- Neubauer, F. (2002). Contrasting Late Cretaceous with Neogene ore provinces in the Alpine-Balkan-Carpathian-Dinaride collision belt: *Geological Society of London Special Publication* 204, p. 81–102.
- Nicolaou, M., and Kokonis, I. (1980). Geology and development of the Olympias mine, eastern Chalkidiki, Macedonia, Greece, in Jones, M. J., ed., *Complex sulfides ores*: London, Inst. Mining Metallurgy, p. 260-270.
- Nicolaou, M. (1960). L'intrusion granitique dans la region de Stratoni-Olympiade et sa relation avec la metallogenese: *Annales Geol. Pays Helleniques*, v. 11, p. 214-265.



Papadopoulos, C. and Kiliias A. (1985). Altersbeziehung zwischen Metamorphose und Deformation im zentralen Teil des Serbo-Ma-zedonischen Massivs (Vertiskos-Gebirge. Nord-Griechenland). Geol. Rundschau 74, 77-85.

Papanikolaou, D. (2013). Tectonostratigraphic models of the Alpine terranes and subduction history of the Hellenides: Tectonophysics, v. 595–596, p. 1–24.

Pavlidis, S., Mountrakis, D., Kiliias A., and Tranos M. (1990). The role of strike-slip movements in the extensional area of Northern Aegean (Greece). A case of transtensional tectonics. Annales Tectonicae 4, 196-211.

Pe-Piper, G., and Piper, D.J.W. (2006). Unique features of the Cenozoic igneous rocks of Greece: Geological Society of America Special Paper 409, p. 259–282.

Poli, G., Christofides, G., Koroneos, A., Soldatos, T., Perugini, D., and Langone, A. (2009). Early Triassic granitic magmatism—Arnea and Kerkini granitic complexes—In Vertiskos Unit (Serbo-Macedonian Massif, north-eastern Greece) and its significance in the geodynamic evolution of the area, Acta Volcanologica, 20–21(1–2), 47–70.

Potter, R.W., II., Brown, D.L. (1977). The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 ~ to 500 ~ at pressures up to 2000 bar based on a regression of available data in the literature. US Geol. Survey Bull. 1421-C, 36 pp

Potter, R.W., II., Clyne, M.A., Brown, D.L. (1978). Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. Econ. Geol. 73 : 284-285

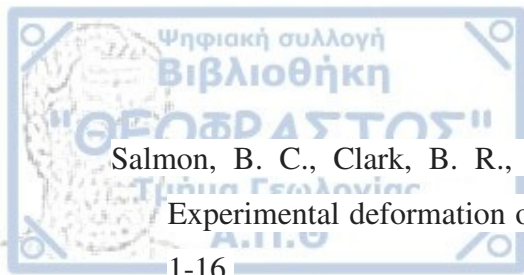
Poty, B., Leroy, J., Jachimowicz, L. (1976). Un nouvel appareil pour la mesure de temperatures sous le microscope: I: installation de microthermometrie Chaixmeca. Bull. Mineral. 99:182-186

Ricou, L.-E., Burg, J.-P., Godfriaux, I., Ivanov, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. Geodin. Acta 11 (6), 285–309.

Ring, U., Glodny, J., Will, T., and Thomson, S. (2010). The Hellenic subduction system: High-pressure metamorphism, exhumation, normal faulting, and large-scale extension: Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences, v. 38, p. 45–76.

Roedder, E. (1984). Fluid inclusions: Reviews in Mineralogy, v. 12, 644 p.

Sakellariou, D. (1989). Geologie des Serbomazedonischen Massivs in der norddtlichen Chalkidiki, N.-Griechenland-Deformation und Metamorphose. Geological Monographs. National and Kapodistrian University of Athens, Dept. of Geology, Dynamic, Tectonic, Applied Geology 2, 1-177.



- Salmon, B. C., Clark, B. R., and Kelly, W. C. (1974). Sulfide deformation studies II: Experimental deformation of galena to 2,000 bars and 400o C: *ECON. GEOL.*, v. 69, p. 1-16.
- Scott, S. D., and Barnes, H. L. (1971). Sphalerite geothermometry and geobarometry: *ECON. GEOL.*, v. 66, p. 653-669.
- Scott, S. D. (1976). Application of the sphalerite geobarometer to regionally metamorphosed terranes: *Amer. Mineralogist*, v. 61, p. 661-670.
- Serafimovski, T. (2000). The Lece-Chalkidiki metallogenic zone: Geotectonic setting and metallogenic features: *Geologija*, v. 42, p. 159–164.
- Shepherd, T.J., Rankin, A.H., Alderton, D.H.M. (1985). A practical guide to fluid inclusion studies. In: Shepherd, T.J., Rankin, A.H., Alderton, D.H.M. (eds.). Blackie, New York
- Siivola, J., Schmid, R. (2007). Systematic Nomenclature for Metamorphic Rocks. 12. List of Mineral Abbreviations. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks. www.bgs.ac.uk/scmr/docs/papers/paper_12.pdf.
- Siron, C.R., Rhys, D., Thompson, J.F.H., Baker, T., Veligrakis, T., Camacho, A., and Dalampiras, L. (2018). Structural controls on porphyry Au-Cu and Au-rich polymetallic carbonate-hosted replacement deposits of the Kassandra mining district, northern Greece: *Economic Geology*, v. 13, p. 309–345.
- Siron, C.R., Thompson, J.F.H., Baker, T., Darling, R., Dipple, G. (2019). Origin of Au-Rich Carbonate-Hosted Replacement Deposits of the Kassandra Mining District, Northern Greece: Evidence for Late Oligocene, Structurally Controlled, and Zoned Hydrothermal Systems
- Siron, C.R., Thompson, J.F.H., Baker, T., Friedman, R., Tsitsanis, P., Russell, S., Randall, S., and Mortensen, J. (2016). Magmatic and metallogenic framework of Au-Cu porphyry and polymetallic carbonate-hosted replacement deposits of the Kassandra mining district, northern Greece: *Society of Economic Geologists, Special Publication 19*, p. 29–55.
- So, C., Yun, S., Koh, Y. (1993). Mineralogical, fluid inclusion, and stable isotope evidence for the genesis of carbonate-hosted Pb-Zn(-Ag) orebodies of the Taebaek deposit, Republic of Korea. *Econ. Geol.* 88 : 855-872.
- Stergiou Ch.L., Melfos V., Voudouris P., Spry P.G., Papadopoulou L., Chatzipetros A., Giouri K., Mavrogonatos C., Filippidis A. (2021). The geology, geochemistry and origin of the porphyry Cu-Au-(Mo) system at Vathi, Serbo-Macedonian massif, Greece. *Applied Sciences*, 11, 479, 39 p.

- Stergiou Ch.L., Melfos V., Voudouris P., Papadopoulou L., Spry P.G., Peytcheva I., Dimitrova D., Stefanova E. (2022). A Fluid Inclusion and Critical/Rare Metal Study of Epithermal Quartz-Stibnite Veins Associated with the Gerakario Porphyry Deposit, Northern Greece. *Applied Sciences*, 12, 909, 20 p.
- Stergiou C. L., Sakellaris G. A., Melfos V., Voudouris P., Papadopoulou L., Kantiranis N., Skoupras E. (2023). Mineralogy, Geochemistry and Fluid Inclusion Study of the Stibnite Vein-Type Mineralization at Rizana, Northern Greece. *Geosciences*, 13(2), 61, 23 p.
- Tobey, E., Schneider, A., Algeria, A., Olcay, L., Perantonis, G., and Quiroga, J. (1998). Skouries porphyry copper-gold deposit, Chalkidiki, Greece: Setting, mineralization and resources, in Porter, T.M., ed., *Porphyry and hydrothermal copper and gold deposits: A global perspective*: Adelaide, PGC Publishing, p. 175–184.
- Tompouloglou, C. (1981). Les minéralisations Tertiaires, type cuivre porphyrique, du Massif Serbo-Macédonien (Macédoine Grèce) dans leur contexte magmatique (avec un traitement géostatistique pour les données du prospect d'Alexia), PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Voidomatis, P.S., Pavlides, S.B., and Papadopoulos, G.A. (1990). Active deformation and seismic potential in the Serbomacedonian zone, N. Greece. *Tectonophysics* 179, 1-9.
- 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.
- Weast, R.C. (1977). *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Cleveland, Ohio
- Wortel, M.J.R., and Spakman, W. (2000). Subduction and slab detachment in the Mediterranean-Carpathian region: *Science*, v. 290, p. 1910–1917.
- Wüthrich, E. (2009). Low temperature thermochronology of the northern Aegean Rhodope massif: Ph.D. thesis, Zürich, Switzerland, ETH, 210 p.
- Zervas, S. (1979), Age determination by the $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ method of some pegmatites in the area of Lagada (Macedonia, Greece) [in Greek], *Ann. Geol. des Pays Helleniques*, XXX(1), 143–152.
- Βαβελίδης Μ., Μέλφος Β. (2012). Αρχαιομεταλλουργική έρευνα στην περιοχή Κηπουρίστρα Ολυμπιάδας (Αρχαία Στάγειρα), ΒΑ Χαλκιδική. *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ., Ειδικός Τόμος* 101, 9-16.