



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



ΠΑΤΡΑΣΚΑΚΗ ΑΝΔΡΟΝΙΚΗ
ΑΕΜ 6194

Η ΠΟΤΑΣΣΙΚΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ, Ν. ΡΟΔΟΠΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ
2024





ΠΑΤΡΑΣΚΑΚΗ ΑΝΔΡΟΝΙΚΗ

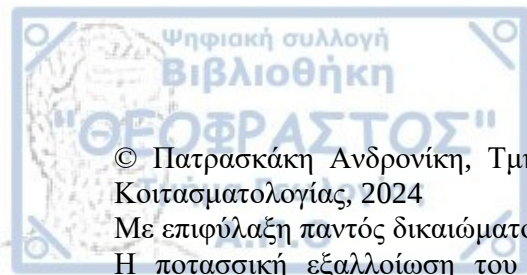
Η ΠΟΤΑΣΣΙΚΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΤΗΣ
ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ, Ν. ΡΟΔΟΠΗΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας - Πετρολογίας - Κοιτασματολογίας

Επιβλέπων Καθηγητής

Βασίλειος Μέλφος, Καθηγητής

© Πατρασκάκη Ανδρονίκη, 2024
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All Rights Reserved.



© Πατρασκάκη Ανδρονίκη, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, 2024

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Η ποτασσική εξαλλοίωση του πορφυριτικού κοιτάσματος της Μαρόνειας, Ν. Ροδόπης – *Διπλωματική Εργασία*

© Androniki Patraskaki, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, 2024

All rights reserved.

Potassic alteration in the Maronia porphyry deposit, Rodopi District – *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: Ανδρονίκη Πατρασκάκη, Άσκηση Υπαίθρου, Μάζα Ροδόπης.





ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ.....	5
2.1 Περιοδοπική ζώνη	5
2.1.1 Ενότητα Μάκρης.....	6
2.1.2 Ενότητα Δρυμού-Μελίας.....	6
2.2 Ηλικία και Τεκτονική	7
2.3 Η γεωγραφική θέση της Μαρώνειας	9
3. ΤΟ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟ ΚΟΙΤΑΣΜΑ Cu-Mo ΣΤΗΝ ΜΑΡΩΝΕΙΑ	10
4. ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ	12
4.1 Μεταλλοφορία σε φλέβες.....	12
4.2 Μαγματικός και υδροθερμικός Βιοτίτης στο κοίτασμα της Μαρώνειας	15
5. ΖΩΝΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗΣ.....	19
5.1 Ποταστική εξαλλοίωση στο πορφυριτικό κοίτασμα της Μαρώνειας.....	21
5.2 Ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας στην ποταστική εξαλλοίωση	23
5.2.1 Σουλφίδια.....	23
5.2.1.1 Σιδηροπυρίτης.....	23
5.2.1.2 Χαλκοπυρίτης	23
5.2.1.3 Μαγνητοπυρίτης	23
5.2.1.4 Μολυβδαινίτης.....	23
5.2.2 Οξείδια 25	
5.2.2.1 Μαγνητίτης	25
6. ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΡΗΝΙΟΥ ΚΑΙ ΡΗΝΙΗΤΗ ΣΤΗΝ ΜΑΡΩΝΕΙΑ	26
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	29



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ποτασσική εξαλλοίωση του πορφυριτικού κοιτάσματος της Μαρώνειας, Ν. Ροδόπης

Πατρασκάκη Ανδρονίκη

Τα πορφυριτικά κοιτάσματα σχηματίζονται, τυπικά, σε περιβάλλοντα υποβύθισης ωκεάνιου φλοιού κάτω από ηπειρωτικό (subduction zone). Ός αποτέλεσμα μαγματισμού, το μάγμα που ανέρχεται προς την επιφάνεια της Γης, δημιουργεί όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης πετρώματα. Πιο συγκεκριμένα, καθώς μειώνεται η πίεση και η θερμοκρασία του μικρογρανίτη της Μαρώνειας, τα υδροθερμικά ρευστά του συστήματος σχηματίζουν εξαλλοιώσεις, μια εκ των οποίων είναι η ποτασσική ή καλιούχος εξαλλοίωση. Άμεσα συνυφασμένο με την ποτασσική εξαλλοίωση είναι το πλέγμα (stockwork) χαλαζιακών φλεβών που εμφανίζεται στο πορφυριτικό σύστημα της Μαρώνειας που περιέχει υδροθερμικό καλιούχο άστριο και βιοτίτη. Συναντώνται κυρίως Α- και Β-τύπου φλέβες. Η μεταλλοφορία συνίσταται από σιδηροπυρίτη, μαγνητίτη, χαλκοπυρίτη, και μολυβδαινίτη, μέσα στον οποίο βρέθηκαν σημαντικές σε παγκόσμιο επίπεδο περιεκτικότητες ρηνίου (Re).

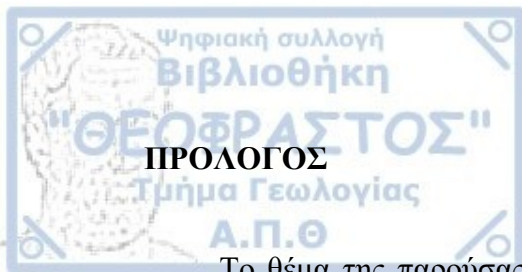


ABSTRACT

Potassic alteration in the Maronia porphyry deposit, Rodopi District

Androniki Patraskaki

Porphyry type deposits are typically formed in subduction environments of oceanic under continental crust (subduction zone). As a result of magmatism, the magma that rises to the Earth's surface creates acidic to intermediate rocks. As the pressure and temperature of the microgranite in Maronia decreases, the hydrothermal fluids of the system form alterations, including potassic alteration. Associated with this alteration are the stockwork A- and B-type veins, which contain quartz, hydrothermal K-feldspar and biotite. The ore mineralogy consists of pyrite, magnetite, chalcopyrite, and molybdenite, with globally significant rhenium (Re) content.



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 Οκτώβριο 2023.

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ποταστικής εξαλλοίωσης του πορφυριτικού κοιτάσματος στην περιοχή της Μαρώνειας και πώς αυτή γίνεται αντιληπτή μέσω της εμφάνισης ορυκτών, φλεβιδίων και μεταλλοφοριών με συγκεκριμένη μορφή.

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 και γνώσεις του κατά την συγγραφή αυτής της εργασίας.



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

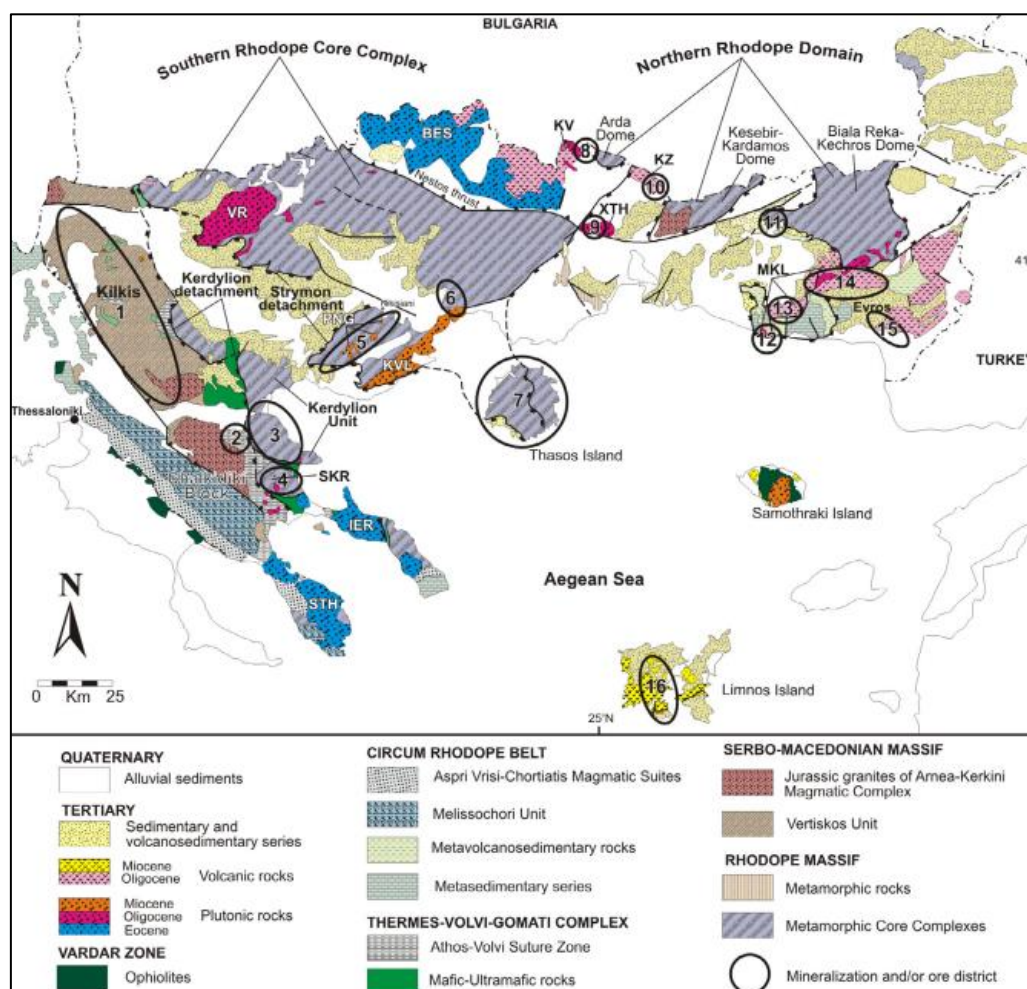
Το πορφυριτικό σύστημα Cu-Mo-Au της περιοχής της Μαρώνειας χαρακτηρίζεται από πυριτωμένες ζώνες, οποίες σχετίζονται άμεσα με την καλιούχο εξαλλοίωση που αποτελεί το θέμα της παρούσας διατριβής. Ο μικρογρανίτης βρίσκεται, ουσιαστικά, τοποθετημένος μέσα στον πλουτωνίτη της Μαρώνειας, τον μονζονίτη. Η ποτασσική εξαλλοίωση του πορφυριτικού συστήματος γίνεται εξαιρετικά αντιληπτή από τις εμφανίσεις φλεβών διάφορων τύπων που θα αναλυθούν παρακάτω. Ακόμη, ο μολυβδαινίτης του κοιτάσματος περιέχει σημαντικές περιεκτικότητες ρηνίου (Re), το οποίο είναι εξαιρετικά σπάνιο σε παγκόσμιο επίπεδο. Τέλος, στο πορφυριτικό κοίτασμα της Μαρώνειας εντοπίζονται δύο είδη βιοτιτών, ο υδροθερμικός, δηλαδή ο δευτερογενής αλλά και ο πρωτογενής, ο μαγματικός.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΕΥΡΥΤΕΡΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

2.1 Περιοδοπική ζώνη

Οι Ελληνικές οροσειρές, οι οποίες ανήκουν στον Διναρικό κλάδο του Αλπικού συστήματος, διαιρούνται σε γεωτεκτονικές ζώνες ονόματι «Ελληνίδες ζώνες», καθώς και αυτές χωρίζονται με την σειρά τους σε Εξωτερικές και Εσωτερικές. Η Περιοδοπική είναι η πιο εσωτερική ζώνη των Ελληνίδων και διαχωρίστηκε ως ξεχωριστή ζώνη με όνομα Circum Rhodope belt (Kauffmann et al. 1976), κατά μήκος του δυτικού περιθωρίου της Σερβομακεδονικής.

Η επαφή τους είναι τεκτονική βάση και εκτείνεται ως ζώνη πλάτους 10-20 Km από τα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα προς την χερσόνησο της Σιθωνίας (Mountrakis et al. 1983), όπου κάμπτεται προς τα ΒΑ, περνώντας από την χερσόνησο του Άθω, κάτω από την Σαμοθράκη και προεκτείνεται προς Αλεξανδρούπολη-Έβρο (Σχ. 1).



Σχ.1 Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης του ορεινού όγκου της Ροδόπης και της Σερβομακεδονικής (Melfos, V., & Voudouris, P 2017)

Η Περιροδοπική ζώνη εμφανίζεται και προς Βορρά, στη νοτιοανατολικά της Βουλγαρία, με το σχηματισμό μεταδολεριτών και μεταφυλλιτών και την ενότητα Strandza (Melfos et al. 1995) και το μπλοκ Sakarya στη δυτική Τουρκία. Στην περιοχή της Θράκης η Περιροδοπική χωρίζεται σε δύο ενότητες: Ενότητα Μάκρης και Ενότητα Δρυμού-Μελίας.

2.1.1 Ενότητα Μάκρης

Η ενότητα Μάκρης βρίσκεται στην Ανατολική Μακεδονία και Θράκη και αποτελείται από ηφαιστειακά και ιζηματογενή πετρώματα. Αρχικά, ο ορίζοντας φυλλιτών της Μάζας Ροδόπης ανήκει πετρολογικά στην ενότητα Μάκρης. Η ενότητα βρίσκεται σε ασυμφωνία με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Ροδόπης και αποτελείται από δύο σειρές: την Μεταϊζηματογενή σειρά που υπόκειται της Μετα-ηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς (Μέλφος 2020). Η πρώτη χαρακτηρίζεται από μεταμορφωμένους γραουβάκες, χαλαζίτες και κροκαλοπαγή, ενώ στα ανώτερα στρώματα της σειράς συναντώνται κυρίως ανθρακικά πετρώματα. Τα κατώτερα στρώματα υποδηλώνουν την επίκλυση της θάλασσας στην ξηρά, ενώ τα ανώτερα χαρακτηρίζουν απόθεση σε ρηχή θάλασσα και εμφανίζουν πλευρική και κατακόρυφη μεταβολή προς τα Μεταηφαιστειοϊζηματογενή πετρώματα. Τα τελευταία αποτελούν ξεχωριστή ενότητα, ονόματι ενότητα Πρασινοσχιστολίθων, στην οποία αντιστοιχεί λιθολογικά η ανώτερη Μεταηφαιστειοϊζηματογενής σειρά της ενότητας Μάκρης (Boyanov et al., 1963, Boyanov and Trifonova, 1978).

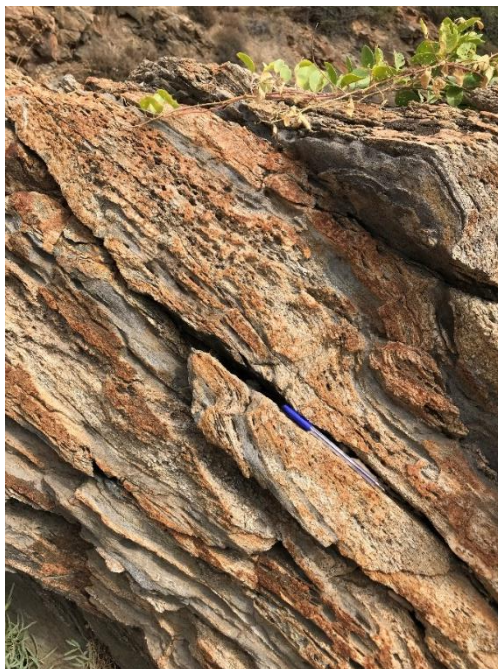
2.1.2 Ενότητα Δρυμού-Μελίας

Η ενότητα αυτή βρίσκεται σε ασυμφωνία με την υποκείμενη ενότητα Μάκρης. Σύμφωνα με τους Κουρή (1980) και Παπαδόπουλο (1982) η ενότητα αποτελείται κυρίως από γραουβάκες, χαλαζιακούς ψαμμίτες, χαλαζίτες, αργιλικούς σχιστόλιθους και στη βάση από ένα τεκτονικό λατυποπαγές. Τα πετρώματα της ενότητας ως μεταβατικούς σχηματισμούς και είναι ασύμφωνοι με το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Ροδόπης και τα ιζήματα του Τριτογενούς που υπέρκεινται (Μέλφος 1995). Τα ανώτερα τμήματα της ενότητας αποτελούνται από μία ιζηματογενή ακολουθία που περιλαμβάνει μαύρους έως σκοτεινότεφρους φυλλίτες. Παρατηρούνται επίσης από κερατολιθικούς φακούς, οργανική ύλη ενώ συχνά παρεμβάλλονται κροκαλοπαγή

2.2 Ηλικία και Τεκτονική

Κατά το κρητιδικό, με το κλείσιμο του ωκεανού του Βαρδάρη η Απούλια πλατφόρμα και η ανατολική Μεσόγειος καταβυθίστηκε κάτω από την Ευρασιατική πλάκα (Voudouris et al. 2013). Στην μάζα Ροδόπης, κατά την περίοδο του Τριτογενούς, παρατηρήθηκε η εκταφή πολλών μεταμορφωμένων πετρωμάτων κατά μήκος των ρηγμάτων αποκόλλησης. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπλέγματος πυρήνων (core complex), ιζηματογενών λεκανών και ευρύτερης μαγματικής δραστηριότητας στην περιοχή (Ηώκαινο-Μειόκαινο). Εκείνο το διάστημα, η πλάκα έκανε rollback συνεπώς η εκτόνωση μάγματος πίσω από το τόξο ήταν γρηγορότερη. Οι μεταμορφωμένοι πυρήνες προκλήθηκαν από την ανύψωση της λιθόσφαιρας και του μανδύα, γεγονός που πιθανών ήταν η αιτία μαγματισμού στην Ροδόπη (Voudouris et al. 2013).

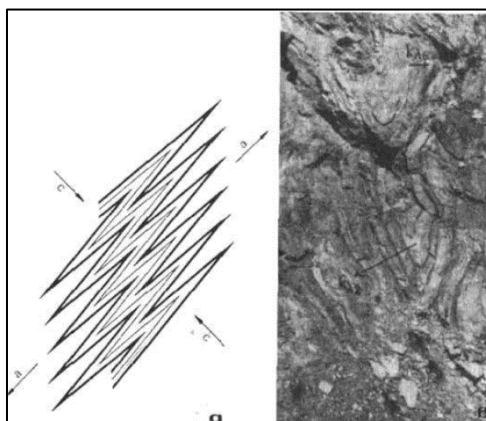
Αν και τα πετρώματα της Μαρώνειας φαίνεται να είναι γενικά μη παραμορφωμένα, μια όλκιμη ζώνη διάτμησης και πολυάριθμα εύθραυστα ρήγματα εμφανίζονται μέσα στο πλουτωνικό πέτρωμα της Μαρώνειας. Ο μικρογρανίτης (Σχ. 2) και οι απλιτικές και γρανιτικές φλέβες που ακολουθούν την σχιστότητα της ζώνης διάτμησης δείχνουν ότι η τοποθέτηση γρανίτη και η κυκλοφορία υδροθερμικού ρευστού ήταν συνυφασμένη με διάτμηση και κανονικό ρήγμα (Melfos et al. 2020)



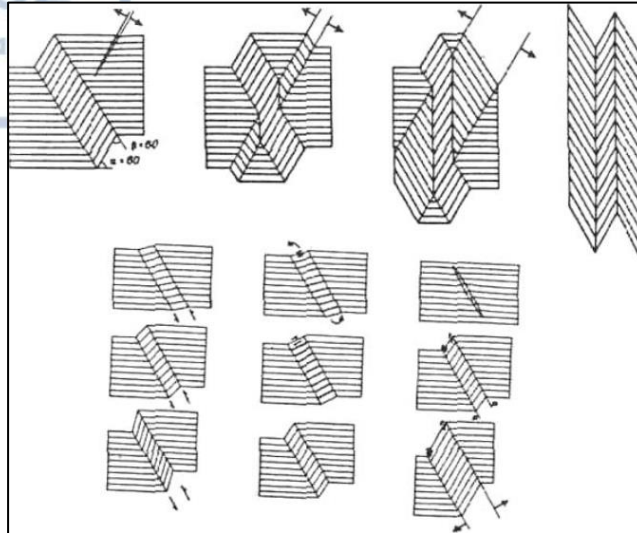
Σχ. 2. Ο πτυχωμένος μικρογρανίτης του πορφυριτικού συστήματος της Μαρώνειας.

Η ηλικία των γεωλογικών σχηματισμών της Περιοδοπικής, έχει απασχολήσει ιδιαίτερα διάφορους ερευνητές καθώς παρουσιάζει αποκλίσεις. Αυτό πηγάζει από το γεγονός πως δεν έχουν βρεθεί στρώματα οδηγοί ή και μικρότεροι ορίζοντες με απολιθώματα για χρονολόγηση. Κατά την διάρκεια του Ιουρασικού η Περιοδοπική αποτελούσε την ηπειρωτική κατώφρεια της ηπειρωτικής Ελληνικής Ενδοχώρας και κυρίως της Σερβομακεδονικής μάζας, η οποία τότε κατέληγε σε αύλακα μεγάλου βάθους. Τα πετρώματα της Περιοδοπικής εμφανίζονται μεταμορφωμένα χαμηλού βαθμού πρασινοσχιστολιθικής φάσης, την οποία υπέστησαν κατά το Άνω Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό. Βέβαια μέσα σε αυτά τα πετρώματα βρέθηκαν στην Περμοτριάδικη ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά υπολειμματικές παραγενέσεις γλαυκοφανιτικής φάσης HP/LT (υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας). Η πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση προηγήθηκε της γλαυκοφανιτικής, η οποία χρονολογείται στο Άνω Ιουρασικό πριν το Τιθώνιο. Λόγω του τεκτονισμού κατά το Τριτογενές οι σχηματισμοί της Περιοδοπικής και το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Σερβομακεδονικής παρατηρούνται ανεστραμμένοι στο όριο των δύο ζωνών. Όσον αφορά την τεκτονική παραμόρφωση η ζώνη έχει υποστεί τρεις φάσεις (Μουντράκης 2010).

Η πρώτη είναι σύγχρονη με την πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση και χαρακτηρίζεται από ισοκλινείς πτυχές (Σχ. 2.1), η δεύτερη τοποθετείται χρονικά στο Ηώκαινο- Ολιγόκαινο και περιλαμβάνει ανοιχτές πτυχές τύπου knick (Σχ. 2.2) ενώ, τέλος, η ζώνη δέχτηκε παραμόρφωση που χαρακτηρίστηκε ως τεκτονική μεταφορά μιας συμπίεσης με διεύθυνση B-N (Μουντράκης 2010) που είχε ως αποτέλεσμα πληθώρα ανάστροφων ρηγμάτων φοράς προς τα ΝΔ, ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης δεξιόστροφα (BBA-NNΔ) και αριστερόστροφα (ΔΝΔ-ΑΒΑ).



Σχ.2.1. α) Ισοκλινείς πτυχές β) Επαναπτύχωση ισοκλινούς πτυχής από ανοιχτές ασύμμετρες πτυχές (Μουντράκης, 1983).



Σχ.2.2 Ρηξιγενείς πτυχές ή Knick-ζώνες (Ramsay, 1967)

2.3 Η γεωγραφική θέση της Μαρώνειας

Η Μαρώνεια ανήκει στον νομό Ροδόπης και βρίσκεται περίπου 30 km νοτιότερα της Κομοτηνής. Είναι χτισμένη στο όρος Ίσμαρος σε υψόμετρο που δεν ξεπερνά τα 250 m. Η περιοχή ενδιαφέροντος βρίσκεται στην τοποθεσία Κτίσματα, περίπου 10 km νοτιοανατολικά της Μαρώνειας (Melfos et al.1995). Η περιοχή έχει έντονο ανάγλυφο με τα υψόμετρα της να φτάνουν τα 170m. Η Μαρώνεια είναι γνωστή από την αρχαιότητα και αναφέρεται στα έργα του Ομήρου. Σύμφωνα με την ελληνική μυθολογία, πήρε το όνομά της από τον Μάρωνα, έναν ιερέα του Απόλλωνα. Στην περιοχή της Μαρώνειας υπάρχουν αρκετά αρχαιολογικά μνημεία, όπως το αρχαίο θέατρο, το οποίο χρονολογείται από τον 3ο αιώνα π.Χ., τα ερείπια του αρχαίου οικισμού και η μεγαλιθική πύλη.

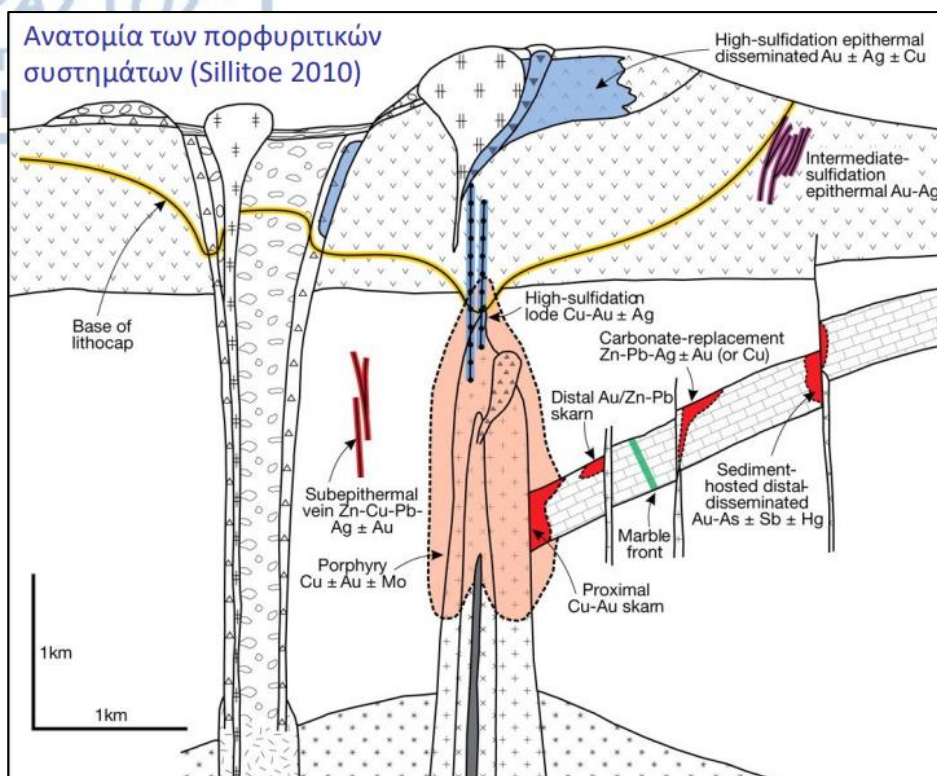
3. ΤΟ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟ ΚΟΙΤΑΣΜΑ Cu-Mo ΣΤΗΝ ΜΑΡΩΝΕΙΑ

Τα κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου συνδέονται με ενδιάμεσες έως όξινες διεισδύσεις, οι οποίες σχηματίστηκαν σε σχετικά μικρά βάθη (περίπου 2 χιλιόμετρα). Χαρακτηρίζονται από διάσπαρτη και stockwork μεταλλοφορία και ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης μέσα στα μαγματικά πετρώματα και στους γύρω σχηματισμούς (Lowell and Guilbert 1970; Gustafson 1978; Sillitoe 1999). Αυτή η μελέτη αναγνώρισε τη μεταλλοφορία Cu-Mo στη Μαρώνεια ως ένα τυπικό κοιτάσμα πορφυριτικού τύπου Cu-Mo-Au (Σχ. 3.1) που σχηματίστηκε σε υποηφαιστειακό περιβάλλον με την τοποθέτηση πορφυριτικού μικρογρανίτη κατά τη διάρκεια του Τριτογενούς.

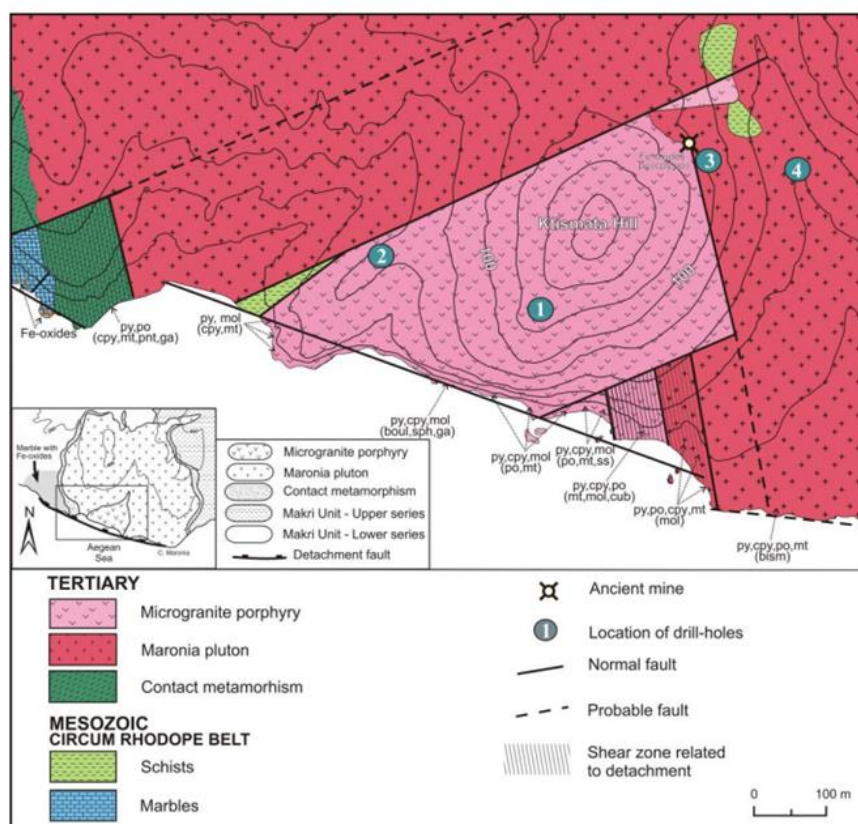
Βάσει γεωλογικών ενδείξεων, η διείσδυση του μονζονίτη της Μαρώνειας (29 ± 2 Ma) προηγήθηκε της μεταλλοφορίας θειούχων Cu-Mo, αλλά ήταν υπεύθυνη για την πρώιμη μεταλλοφορία skarn και την μεταλλοφορία οξειδίων σιδήρου στην επαφή του πλουτωνίτη με τα μάρμαρα της Ενότητας Μάκρης. Ο πλουτωνίτης και τα περιβάλλοντα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ενότητας Μάκρης ήρθαν σε επαφή με ένα δεύτερο γρανιτικό σώμα, που πλέον εκτίθεται ως μικρό πορφυριτικό stock στο νότιο τμήμα του πλουτωνίτη της Μαρώνειας.

Η άνοδος του γρανιτικού μάγματος φαίνεται να ελέγχεται από τα περιφερειακά ρήγματα με κατεύθυνση ΔΒΔ-ΑΝΑ, ΒΑ-ΝΔ και ΒΒΔ-ΝΝΑ. Βάσει της γενικής παύσης της μαγματικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή του βόρειου Αιγαίου μετά το Μέσο Μειόκαινο (Fytikas et al. 1984), πιθανώς ότι ο πορφυριτικός μικρογρανίτης διείσδυσε μεταξύ Ανώτερου Ολιγόκαινου (30 Ma) και Μέσου Μειόκαινου (15 Ma). Ο πορφυριτικός μικρογρανίτης τοποθετήθηκε υπό υποηφαιστειακές συνθήκες σε καθεστώς εφελκυσμού, που σχετίζεται με τη τεκτονική κατάρρευση της μάζας της Ροδόπης. Το χαμηλό επίπεδο διείσδυσης του μάγματος υποδεικνύεται από τα δεδομένα εγκλεισμάτων ρευστών, που προτείνουν ελάχιστες πιέσεις παγίδευσης των υδροθερμικών ρευστών από 150 έως 510 bar (Melfos et al., 2002).

Ο De Boorder et al. (1998) πρότείνει ότι τα υδροθερμικά κοιτάσματα του ύστερου Καινοζωικού της Ευρωπαϊκής Αλπικής ζώνης, λαμβάνοντας υπόψη το Β. Αιγαίο, σχετίζονται με τη διείσδυση θερμής ασθενόσφαιρας σε ρηχά επίπεδα φλοιού πάνω από μια αποκολλημένη πλάκα λιθόσφαιρας. Μια τέτοια διαδικασία είναι συνεπής με τη γεωδυναμική εξέλιξη της Μάζας της Ροδόπης κατά τη διάρκεια του Ολιγόκαινου και μπορεί να οδήγησε στο σχηματισμό του πορφυριτικού συστήματος Cu-Mo στη Μαρώνεια (Σχ. 3.2).



Σχ.3.1. Η ανατομία ενός πορφυριτικού κοιτάσματος (Sillitoe 2010)



Σχ.3.2. Το πορφυριτικό κοιτάσμα στην Μαρόνεια και η μεταλλοφορία που προκύπτει. (Melfos et al. 2020).

4. ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ

Η μεταλλοφορία του κοιτάσματος Cu-Mo-Re-Au στη Μαρώνεια, η οποία εμφανίζεται στον λόφο Κτίσματα, σχετίζεται με έναν πορφυριτικό μικρογρανίτη που διείσδυσε μέσα στον πλουτωνίτη της Μαρώνειας, ο οποίος αποτελείται κυρίως από Μονζονίτη ηλικίας $29,8 \pm 1,3$ έως $28,4 \pm 0,9$ Ma. Η ηλικία του προσδιορίστηκε από την γεωχρονολόγηση Rb-Sr σε όλο το πέτρωμα (Melfos et al. 2020). Η μεταλλοφορία σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες από 260 έως 460° C, με μέγιστο στους 370° C, και πιέσεις μεταξύ 150 και 510 bars σε βάθος που δεν ξεπέρασε το 1,5 km (Melfos et al, 2002, Falkenberg et al., 2024). Καθώς αυτός ανέρχεται λόγω βρασμού αποτίθεται η μεταλλοφορία και δημιουργείται η ποτασσική εξαλλοίωση. Εφόσον συνεχίζεται η άνοδος του μάγματος, τα μαγματικά ρευστά αναμειγνύονται με το μετεωρικό νερό και κατά αυτόν τον τρόπο δημιουργείται η σερικιτική ζώνη εξαλλοίωσης.

Το ρηχότερο βάθος κρυστάλλωσης του μικρογρανίτη υποδηλώνει ότι ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας ανυψώθηκε πριν την είσοδο του μικρογρανίτη και τη σχετική υδροθερμική δραστηριότητα (Schaarschmidt et al. 2021). Το γεγονός ότι τα γρανιτικά dikes έχουν σαφή και ευδιάκριτα όρια με τον μονζονίτη δείχνει ότι τα βασικά έως ενδιάμεσα μάγματα πρέπει να ήταν σχετικά ψυχρά και άκαμπτα κατά την είσοδο του γρανίτη. Συμπεραίνουμε ότι ο πορφυριτικός μικρογρανίτης εισήχθη κατά τη διάρκεια της επέκτασης και ανύψωσης του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, λιγότερο από 1 εκατομμύριο χρόνια μετά το σχηματισμό του πλουτωνίτη (Σχ. 4.1).



Σχ.4.1. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας (δείγμα MARPOT2).

4.1 Μεταλλοφορία σε φλέβες

Τα πορφυριτικά κοιτάσματα σχετίζονται συχνά με μεταλλικές φλέβες που είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τις ζώνες εξαλλοίωσης που αναλύονται παρακάτω. Πιο συγκεκριμένα, στην περιοχή της Μαρώνειας τα μαγματικά πετρώματα και η μεταλλοφορία παρουσιάζουν κατά θέσεις μυλωνιτώση και σε όλο το σύστημα κατακλαστικά χαρακτηριστικά, γεγονός που υποδηλώνει μια μετάβαση από πλαστική σε θραυστιγενή παραμόρφωση, σε ζώνη διάτμησης, στο υποκείμενο τέμαχος του ρήγματος αποκόλλησης (footwall of the detachment fault). Λόγω της μετάβασης προκλήθηκε αποσυμπίεση και ταχεία άνοδος των υδροθερμικών ρευστών με αποτέλεσμα την δημιουργία ζωνών ποτασσικής και νατριοασβεστιούχας εξαλλοίωσης.

Η παραμόρφωση προκάλεσε, έτσι, αλληλεπιδράσεις με τα γειτονικά πετρώματα κατά μήκος των ζωνών υψηλής θερμοκρασίας και οδήγησε στον σχηματισμό φλεβών M-, EB-, A-, B-, D- και E-τύπου (Σχ. 4.1.1 και 4.1.2.) (Melfos et al. 2020). Οι διαφορετικού τύπου φλέβες οφείλονται στις διαφορές των επεισοδίων εξαλλοίωσης (Πίνακας 1).

Πίν.1 Οι τύποι φλεβών και η ορυκτολογική τους σύσταση στο πορφυριτικό σύστημα της Μαρώνειας..

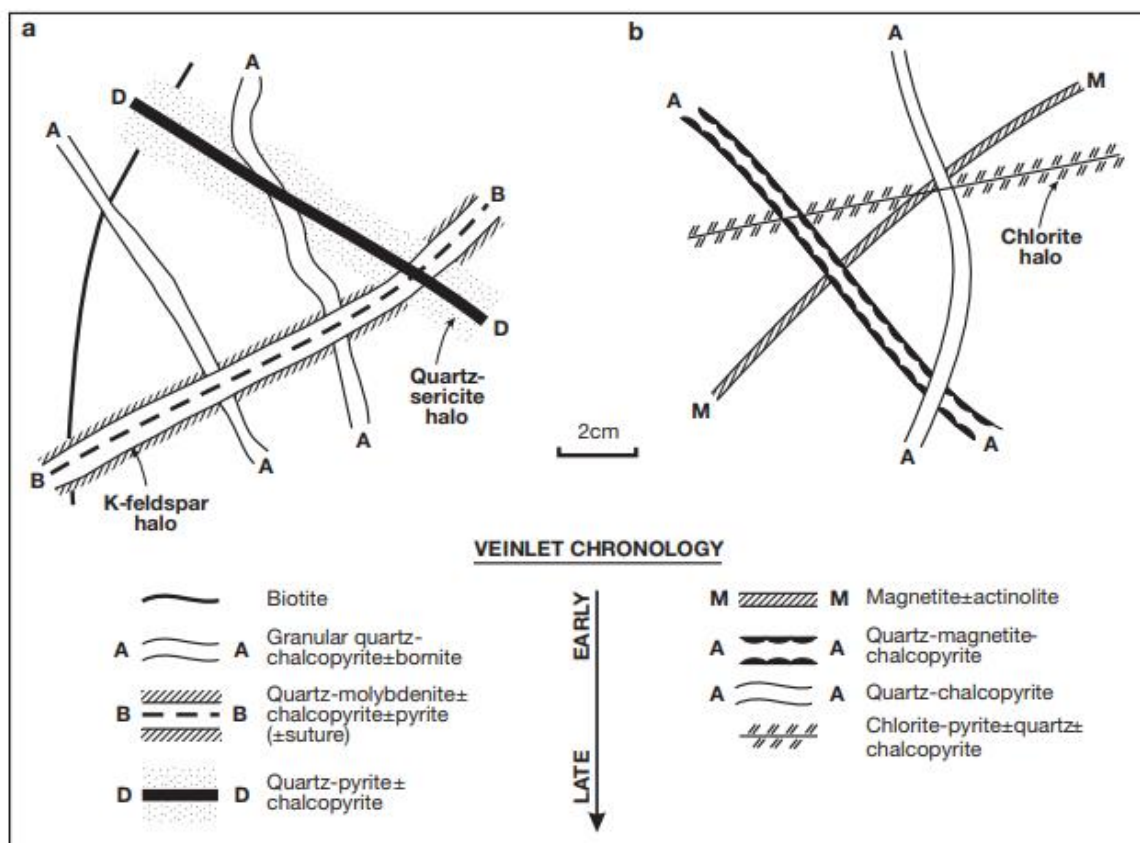
Τύπος Φλέβας	Πέτρωμα	Εξαλλοίωση	Ορυκτολογία φλεβών
A-τύπου	Μικρογρανίτης	Ποτασσική	Ακτινόλιθος, Πλανιόκλαστο, Μαγνητίτης, Τιτανίτης
B-τύπου	Μικρογρανίτης	Ποτασσική	Βιοτίτης, Μαγνητίτης, Χαλαζίας, Κ-άστριος
M-τύπου	Μονζονίτης	Νατριοασβεστιούχα	Πλανιόκλαστο, Μαγνητίτης, Τιτανίτης, Ακτινόλιθος
D-τύπου	Μικρογρανίτης	Σερικιτική	Σερικίτης, Χαλαζίας
EB-τύπου	Μικρογρανίτης και Μονζονίτης	Ποτασσική	Μαγνητίτης, Βιοτίτης
Επιθερμικές	Μικρογρανίτης	Προχωρημένη Αργίλική	Πυρόξενος, Χαλαζίας

Οι φλέβες M-τύπου που έχουν πλάτος έως και 5 εκατοστά τέμνουν τον μονζονίτη κατά μήκος της ζώνης διάτμησης και χαρακτηρίζονται από μαγνητίτη. Οι EB- τύπου (Early Biotite Veins) έχουν πλάτος από 1 έως 5 χιλιοστά και απαρτίζονται από βιοτίτη και μαγνητίτη. Οι A- και B- τύπου είναι χαλαζιακές φλέβες πλάτους 1 έως 3 εκατοστών και

παρατηρούνται να διασταυρώνονται από D- τύπου που είναι νεότερες. Οι A- τύπου φλέβες σχηματίζονται με την ποτασική εξαλλοίωση και είναι σιγμοειδείς, γιατί διεισδύουν κατά την αρχή της δημιουργίας του συστήματος. Η θερμοκρασία είναι υψηλή και το πέτρωμα δεν έχει κρυσταλλωθεί πλήρως, οπότε οι φλέβες παίρνουν την μορφή του γράμματος 'S'. Σχετίζονται επίσης με ρουτίλιο.

Οι B- τύπου φλέβες συναντώνται πιο ευθείες από τις A, διεισδύουν όταν έχει αρχίσει να ψύχεται το πέτρωμα, και τα όριά τους αποκτούν μία σιγμοειδή μορφή. Συνήθως, κόβουν τις A- φλέβες. Στην Μαρώνεια περιέχεται μολυβδαινίτης και χαλκοπυρίτης, και αυτός ο τύπος φλεβών χαρακτηρίζει την ποτασική εξαλλοίωση. Οι D-τύπου φλέβες είναι ευθείες, εκατέρωθεν έχουν χαλαζία και στην μέση βρίσκεται συμπαγής σιδηροπυρίτης. Είναι χαρακτηριστικές της σερικιτικής εξαλλοίωσης, όταν πλέον το πέτρωμα έχει ψυχθεί. Αυτό, καθιστά τα όρια τους σαφή και ίσια.

Η ποτασική εξαλλοίωση στα πετρώματα της Μαρώνειας χαρακτηρίζεται από δευτερογενή βιοτίτη, καλιούχο άστριο, μαγνητίτη, και χαλαζία.



Σχ.4.1.1 Χρονική σειρά σχηματισμού των φλεβών στα πορφυριτικά κοιτάσματα (Sillitoe 2010).

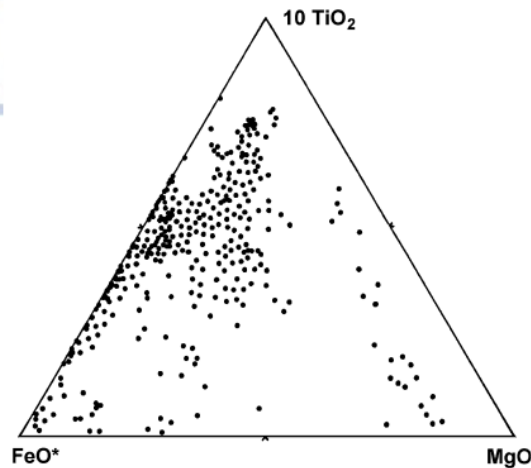


Σχ. 4.1.2. Early Bi type veins μακροσκοπικά.

4.2 Μαγματικός και υδροθερμικός Βιοτίτης στο κοίτασμα της Μαρώνειας

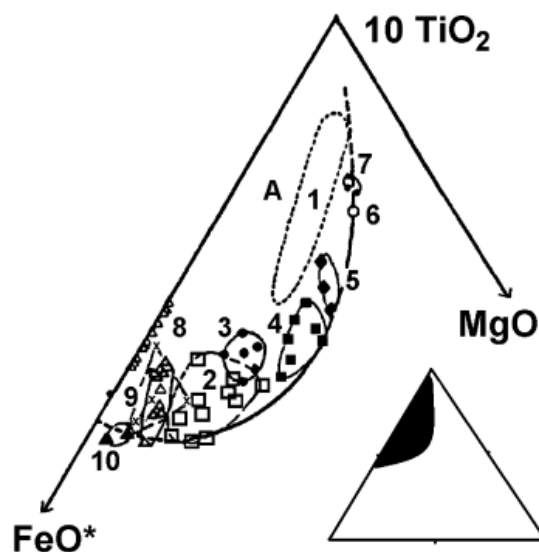
Στην Μαρώνεια συναντώνται δύο τύποι βιοτίτη: Ο πρωτογενής μαγματικός βιοτίτης στον μονζονίτη και ο δευτερογενής υδροθερμικός βιοτίτης που βρίσκεται τόσο στον μονζονίτη, αντικαθιστώντας τον πυρόξενο και τον μαγματικό βιοτίτη, όσο και στον μικρογρανίτη με την μορφή φλεβών μεταξύ των φαινοκρυστάλλων του. Το χρώμα του βιοτίτη αποτυπώνει τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες της περιοχής. Ο μαγματικός βιοτίτης έχει χρώμα πράσινο έως καφέ, γεγονός που υποδηλώνει πιο οξειδωτικές συνθήκες. Είναι φτωχός σε αργίλιο (Al) και τιτάνιο (Ti), ενώ είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένος σε μαγνήσιο (Mg) και τρισθενή σίδηρο (Fe^{3+}) (Mohammandi et al. 2021). Ο υδροθερμικός βιοτίτης συναντάται με δευτερογενή μαγνητίτη, χαλαζία και καλιούχο άστριο.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2.1 δεν υπάρχει μεγάλο κενό στην περιεκτικότητα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) που διαχωρίζει σαφώς την περιοχή των μαγματικών βιοτιτών.

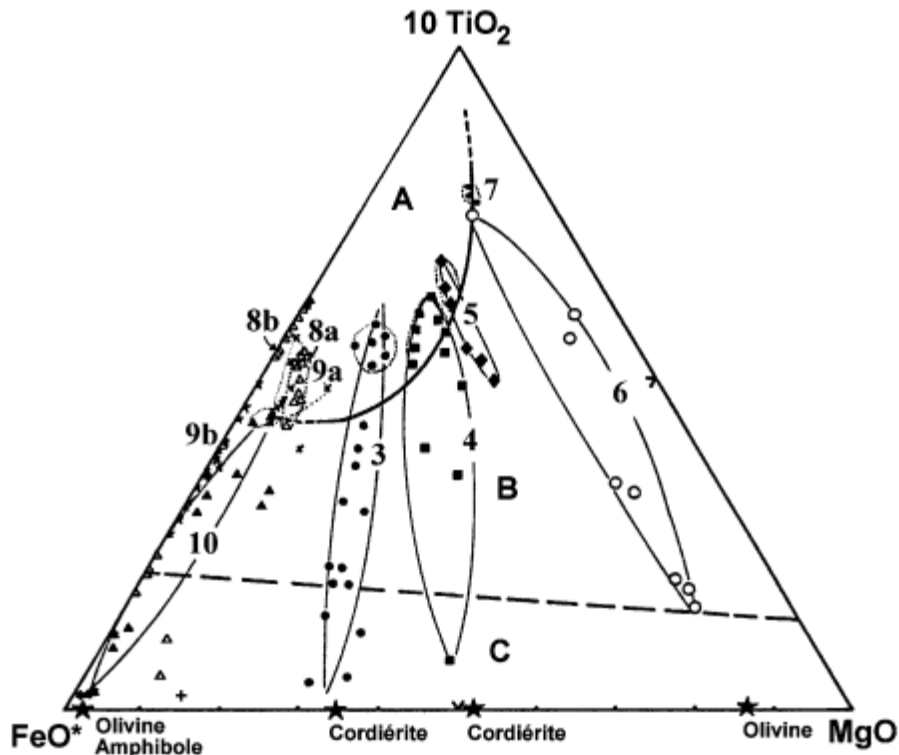


Σχ.4.2.1. Χημική σύσταση βιοτιτών στο τριμερές διάγραμμα 10 TiO₂–FeO*–MgO (Nachit et al. 2005)

Οι βιοτίτες που θεωρούνται μαγματικοί ανήκουν στον τομέα Α των σχημάτων 4.2.2. και 4.2.3. Συνεπώς, η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε TiO₂ καθορίζει το κατώτερο όριο ύπαρξης μαγματικού βιοτίτη για το X_{FeO*}, το οποίο κυμαίνεται από 0,70-0,85 (Nachit et al. 2005).

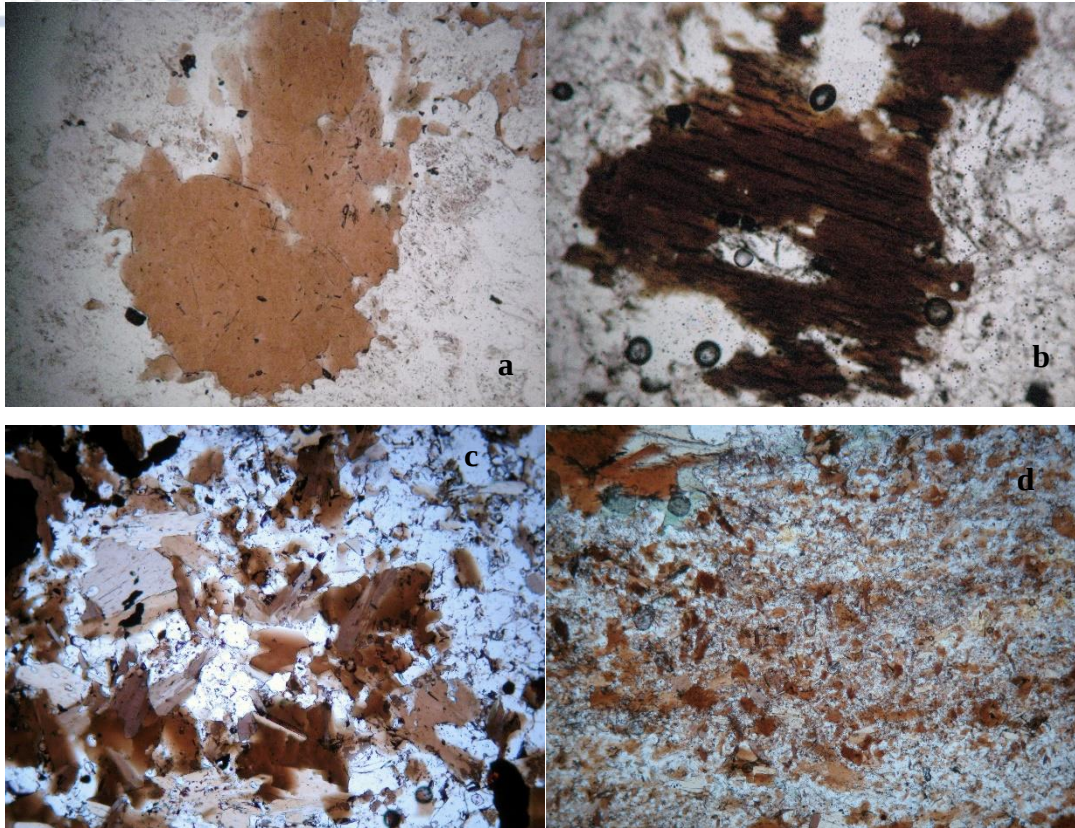


Σχ. 4.2.2. Όρια για μαγματικούς βιοτίτες. (1) Πρώιμος μοσχοβίτης υψηλής θερμοκρασίας (>650 °C) σε ισορροπία με μαγματικούς βιοτίτες (2) από γρανίτες του Limousin (Massif Central, Γαλλία). (3) Βιοτίτες από γρανίτη Communa cordierite. (4) βιοτίτες από γρανίτη Rostronen cordierite. (5) βιοτίτες από διορίτη Plouaret (Armorican Massif, Γαλλία). (6) Βιοτίτες μετασωμάτωσης υψηλής θερμοκρασίας (>1000 °C) περιδοτίτη φορστερίτη (νήσος Batan, Φιλιππίνες). (7) Βιοτίτες από βασικά πετρώματα (γάββροι από τις νήσους Kerguelen). (8) Βιοτίτες από αλκαλικούς γρανίτες της Κορσικής. (9) Βιοτίτες από αλκαλικούς γρανίτες της κεντρικής Νιγηρίας (10) Βιοτίτες από πολύ διαφοροποιημένους γρανίτες (απλίτες, αλκαλικοί γρανίτες) (Νιγηρία).



Σχ. 4.2.3 Περιοχές των νεοσχηματισμένων βιοτιτών. (Α) Περιοχή των πρωτογενών μαγματικών βιοτιτών, (Β) περιοχή των βιοτιτών και (Γ) περιοχή των νεοσχηματισμένων βιοτιτών. Οι αριθμοί των περιοχών είναι οι ίδιοι όπως και για το σχήμα 4.2.2. Τα αστέρια αντιστοιχούν σε ορυκτά Fe-Mg που συνυπάρχουν με τους βιοτίτες. Οι βιοτίτες των περιοχών Β και C έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε Al (Nachit et al. 2005).

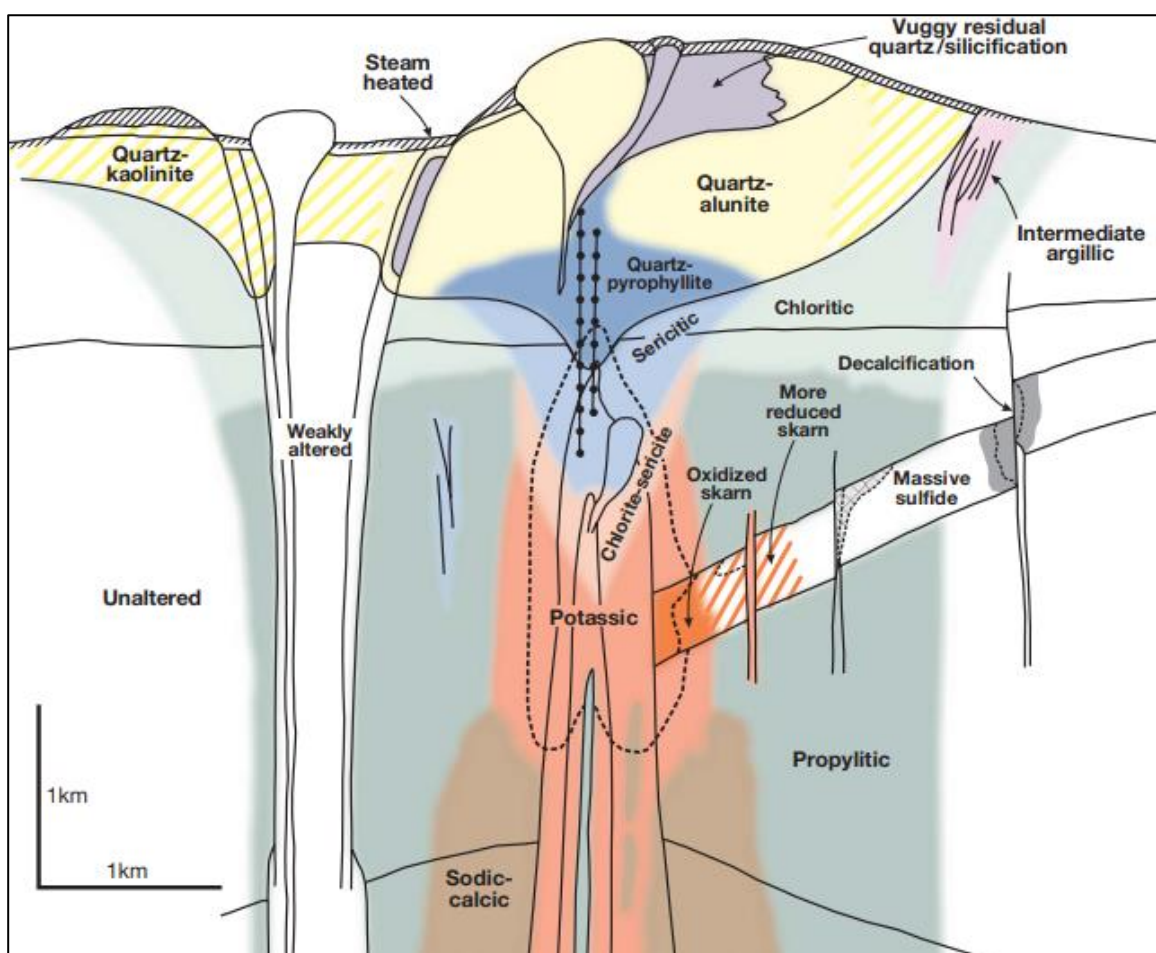
Με βάση λεπτομερών πετρογραφικών μελετών σε δείγματα που ελήφθησαν από την περιοχή της Μαρώνειας, παρατηρείται μια εκτεταμένη ζώνη καλιούχας εξαλλοίωσης που χαρακτηρίζεται από υδροθερμικός βιοτίτη και καλιούχο άστριο. Μικροσκοπικά παρατηρήθηκαν οι παρακάτω βιοτίτες στην περιοχή της Μαρώνειας στο σχήμα 4.2.4. Στα δείγματα που μελετήθηκαν στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο ο υδροθερμικός βιοτίτης είναι κατά μέσο όρο από 20 έως 400 μm . και ο μαγματικός αντίστοιχα, έχει εύρος από 20 έως 200 μm . Το χρώμα του δευτερογενή βιοτίτη στο πολωμένο φως ποικίλλει από καφέ έως πράσινο ενώ ο μαγματικός παρατηρείται πιο σκουρόχρωμος έως και μαύρος.



Σχ.4.2.4. Τα δύο είδη βιοτιτών στο πορφυριτικό σύστημα της Μαρόνειας **a,b)** Μαγματικός βιοτίτης, **c,d)** Υδροθερμικός βιοτίτης.

5. ΖΩΝΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗΣ

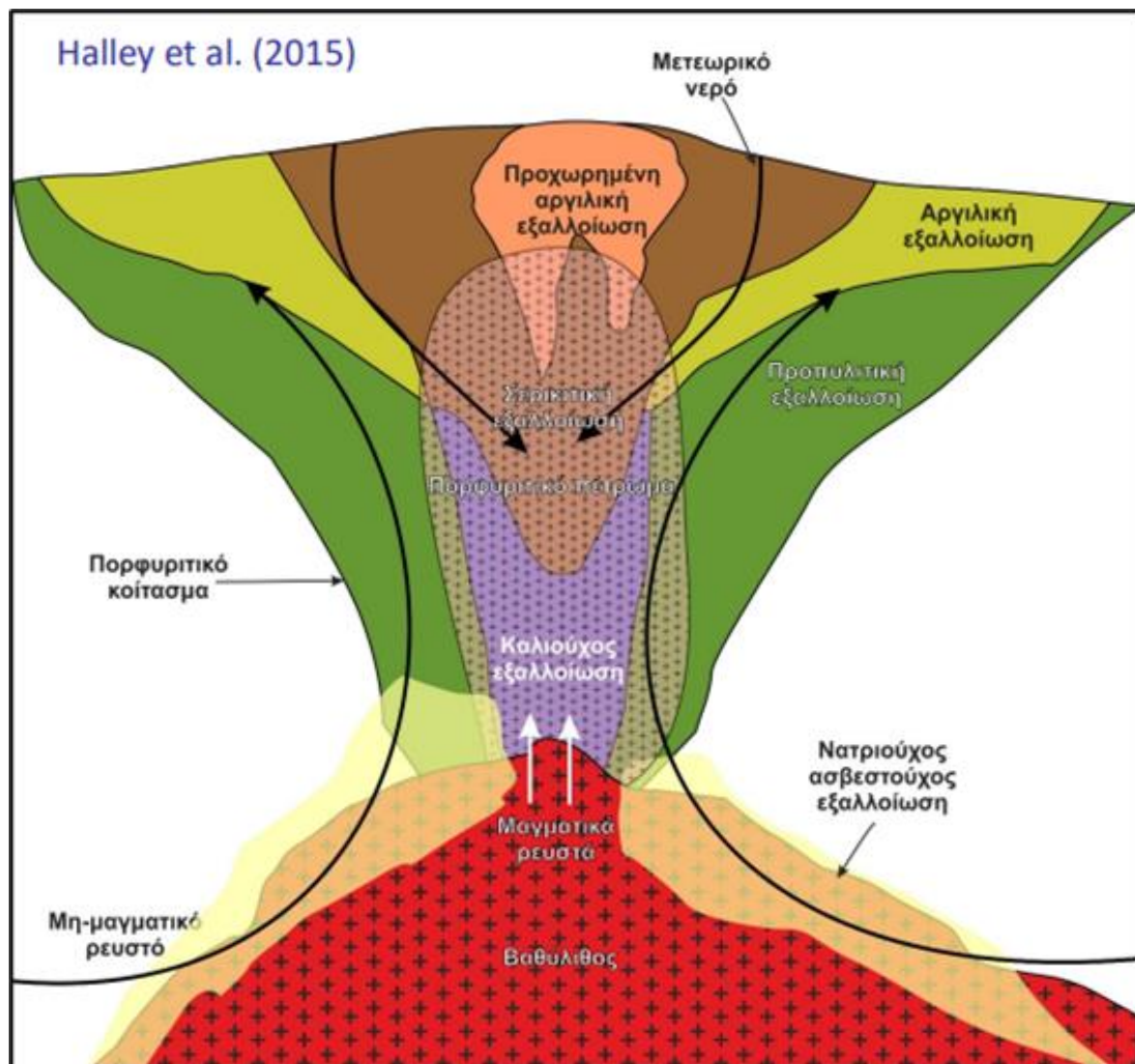
Μέσω των διακλάσεων και ρηγμάτων του μαγματικού πετρώματος, τα υδροθερμικά ρευστά κυκλοφορούν στο σύστημα και μετά την κρυστάλλωσή του, αντιδρώντας με τα περιβάλλοντα πετρώματα. Στην περιοχή της Μαρόνειας οι τύποι εξαλλοίωσης που κυριαρχούν είναι η Νατριοασβεστιούχα, η Προπυλιτική, Σερικιτική,, Ποτασσική ή Καλιούχος, και η Αργίλική (Melfos et al. 2002, 2020). Στην Μαρόνεια δεν συναντάται η προχωρημένη αργίλική εξαλλοίωση. Στα μεγαλύτερα βάθη αναπτύσσεται η ποτασσική εξαλλοίωση, ενώ όσο το βάθος μειώνεται συναντώνται με την σειρά οι υπόλοιπες όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.



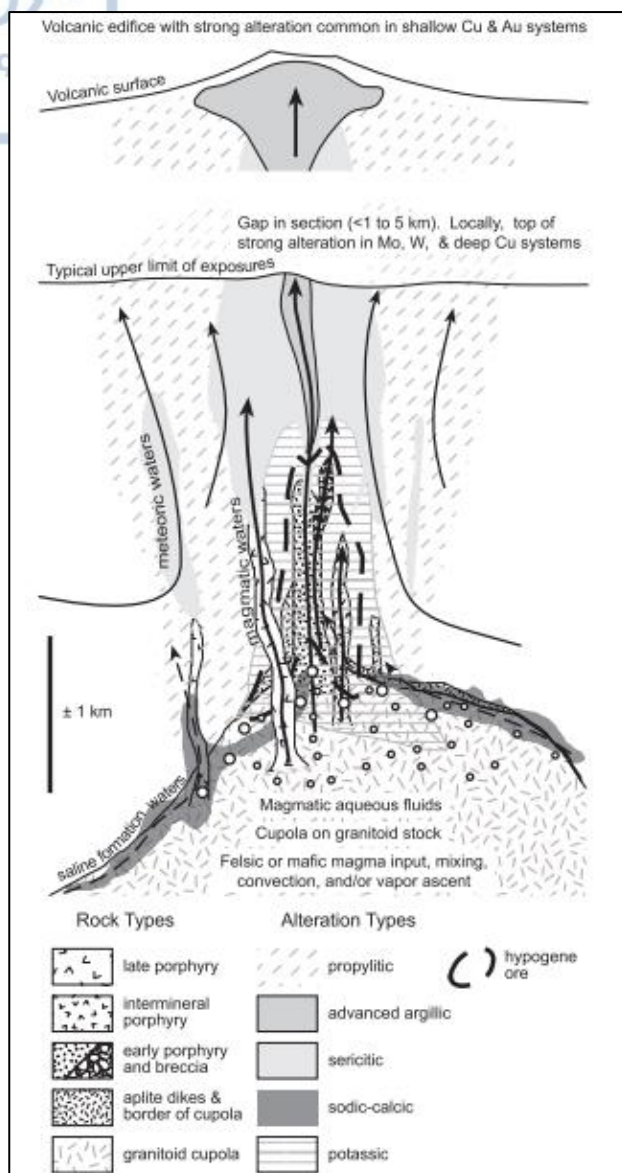
Σχ. 5.1. Γενικευμένο μοντέλο εξαλλοιώσεων (Sillitoe 2010).

Η περιεκτικότητα σε σουλφίδια είναι γενικά υψηλότερη στην πλούσια σε σιδηροπυρίτη σερικιτική ζώνη, χαμηλότερη στις ζώνες καλίου και μεταλλεύματος και χαμηλότερη στις προπυλιτικές και νατριοασβεστιούχες ζώνες (Σχήμα 5.2). Η επιφάνεια διάβρωσης σηματοδοτεί το τυπικό ανώτατο όριο έκθεσης, πάνω από το οποίο η αλλοίωση

μπορεί να είναι ασθενής στα περισσότερα πορφυριτικά κοιτάσματα Mo και W καθώς και σε πορφυριτικά κοιτάσματα Cu που τοποθετούνται σε μεγάλα βάθη. Στο σχήμα 5.3 απεικονίζεται σχηματικά για ρηχά τοποθετημένα πορφυρίτη συστήματα Cu και Au και αντιστοιχεί στο επιθερμικό περιβάλλον υψηλής θείωσης (Seedorff et al. 2005).



Σχ.5.2. Οι ζώνες εξαλλοίωσης που δημιουργούν τα υδροθερμικά ρευστά καθώς ανέρχονται (Halley et al. 2015).



Σχ. 5.3. Σχηματική διατομή πορφυριτικού κοιτάσματος τοποθετημένου σε παλαιότερα γρανιτικά πετρώματα, η οποία απεικονίζει τη γεωμετρία και το χρονοδιάγραμμα των κύριων διεσόδσεων, τις ζώνες εξαλλοίωσης, την πηγή των υδροθερμικών ρευστών και της ροής τους. Η γεωμετρία του μεταλλεύματος και οι ζώνες εξαλλοίωσης είναι χαρακτηριστικές των ρηχών συστημάτων, ενώ τα βαθύτερα συστήματα έχουν πιο ομοιόμορφες αναλογίες διαστάσεων (Seedorff et al. 2005).

5.1 Ποτασική εξαλλοίωση στο πορφυριτικό κοιτάσμα της Μαρώνας

Η ποτασική εξαλλοίωση σχηματίστηκε στον μικρογρανίτη και στον μονζονίτη στην Μαρώνα με την προσθήκη K, Fe και Mg, την απώλεια Ca και Na καθώς και με μεταβολές στην περιεκτικότητα σε Ti (Melfos et al. 2020). Αυτές οι χημικές μεταβολές αντικατοπτρίζονται από την ύπαρξη υδροθερμικού βιοτίτη, ορθόκλαστου, μαγνητίτη, ρουτίλιου, χαλαζία και απατίτη. Πιο συγκεκριμένα στον μονζονίτη παρατηρήθηκε η αντίδραση της μαγματικής αμφιβόλου, του βιοτίτη και του πυροξένου με δευτερογενή βιοτίτη, και του πλαγιοκλάστου με ορθόκλαστο. Στον πορφυριτικό μικρογρανίτη ο

δευτερογενής βιοτίτης αναπτύχθηκε λόγω της κυκλοφορίας των υδροθερμικών ρευστών υψηλής θερμοκρασίας ανάμεσα στους κόκκους (Melfos et al. 2002, 2020). Επίσης, η καλιούχος εξαλλοίωση πραγματοποιείται βαθύτερα από τις υπόλοιπες εξαλλοιώσεις, για τον λόγο αυτό τα ρευστά εγκλείσματα δείχνουν υψηλότερες πιέσεις (Falkenberg et al., 2024).

Η κύρια παραγένεση θειούχων ορυκτών στην ποτασσική εξαλλοίωση της Μαρώνας περιλαμβάνει σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, τα οποία είναι άμεσα συνδεδεμένα με τον υδροθερμικό βιοτίτη και τον μαγνητίτη και θα αναλυθούν διεξοδικότερα στο Κεφάλαιο 6. Τα δύο είδη βιοτιτών, μαγματικός και υδροθερμικός, προκύπτουν στον μικρογρανίτη λόγω της αύξησης του Si και της ταυτόχρονης μείωσης του Ti. Εν αντιθέσει, στον μονζονίτη ο υδροθερμικός βιοτίτης έχει παρόμοια περιεκτικότητα με MgO με τον μαγματικό βιοτίτη (Melfos et al. 2020). Στην ποτασσική εξαλλοίωση, η αναλογία $Fe/(Fe+Mg)$ του υδροθερμικού βιοτίτη είναι χαμηλή. Οι ισχυρά οξειδωτικές συνθήκες των πρώιμων υδροθερμικών ρευστών υποστηρίζονται επίσης από την παρουσία υδροθερμικού μαγνητίτη, ο οποίος είναι διαδεδομένος στις ποτασσικές και στις νατριο-ασβεστιούχες ζώνες εξαλλοίωσης στο σύστημα της Μαρώνας (Melfos et al. 2020), όπως και σε άλλα πορφυριτικά συστήματα στη βορειοανατολική Ελλάδα, όπως για παράδειγμα στην Παγώνη Ράχη (Voudouris et al. 2013a).

Η καλιούχος εξαλλοίωση και η απόθεση μετάλλων ξεκινούν υπό συνθήκες σχεδόν λιθοστατικές και περιλαμβάνουν εκτεταμένη υδραυλική διάρρηξη του πλαστικού βράχου με υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Αυτή η διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό φλεβών stockwork, κυρίως A- και B- τύπου χαλαζία, λόγω των μεταλλοφόρων ρευστών στο πορφυριτικό σύστημα (Melfos et al. 2020).

Οι φλέβες του stockwork ελέγχουν και εστιάζουν την άνοδο των ρευστών, με τη μερική διάλυση του χαλαζία κατά τη διάρκεια της ψύξης να αυξάνει τη διαπερατότητα των φλεβών τύπου A, διευκολύνοντας την καθίζηση σουλφιδίων Cu-Fe. Ταυτόχρονα, οι φθίνουσες πιέσεις μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στις ρευστές φάσεις και να κινητοποιήσουν ξανά ή να καθιζάνουν μέταλλα όπως Zn, Pb, Ag, και Mn (Sillitoe 2010). Τέλος, στην ποτασσική εξαλλοίωση συναντώνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις Cu και Mo, οι οποίες ξεπερνούν τα 1000 ppm (Perkins et al. 2018).

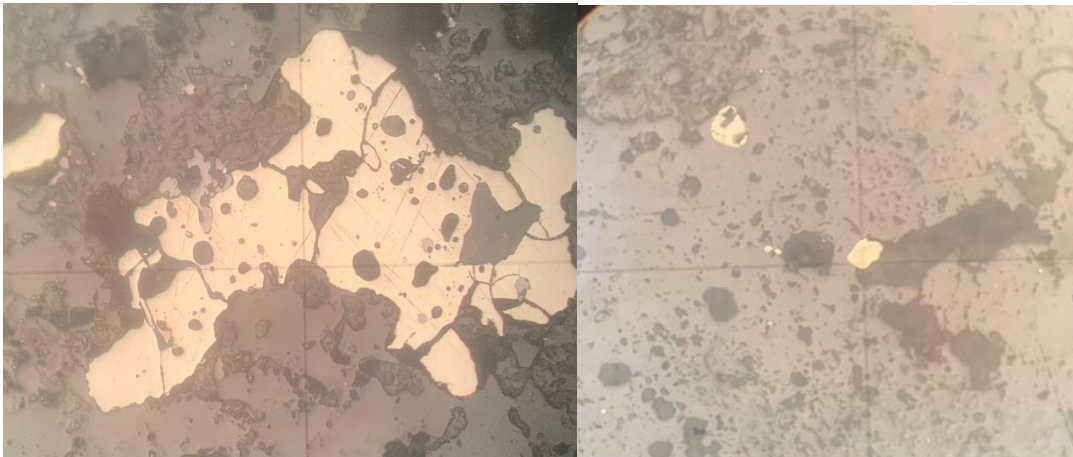
Συμπερασματικά, η ποτασσική εξαλλοίωση χαρακτηρίζεται από δευτερογενή καλιούχο άστριο, υδροθερμικό βιοτίτη, χαλαζία, μαγνητίτη και μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες με σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη και μολυβδαινίτη, σε A- και B-τύπου φλέβες.

5.2 Ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας στην ποτασική εξαλλοίωση

5.2.1 Σουλφίδια

5.2.1.1 Σιδηροπυρίτης

Ο σιδηροπυρίτης είναι το συνηθέστερο ορυκτό της μεταλλοφορίας και παρατηρείται σε όλους τους τύπους της (Σχ. 5.4). Βρίσκεται κυρίως μέσα στον χαλαζία με αλλοτριόμορφο σχήμα κόκκων. Σπανιότερα, μικροσκοπικά βρέθηκαν ιδιόμορφοι κρύσταλλοι. Το μέγεθος των κόκκων του σιδηροπυρίτη εκτιμάται μεταξύ 100 μm και 4 mm. Έχει κατακλαστική υφή, με τους πόρους να πληρώνονται με χαλαζία ή άλλα σουλφίδια.



Σχ. 5.4. Αλλοτριόμορφος Σιδηροπυρίτης από το δείγμα MARPOT1.

5.2.1.2 Χαλκοπυρίτης

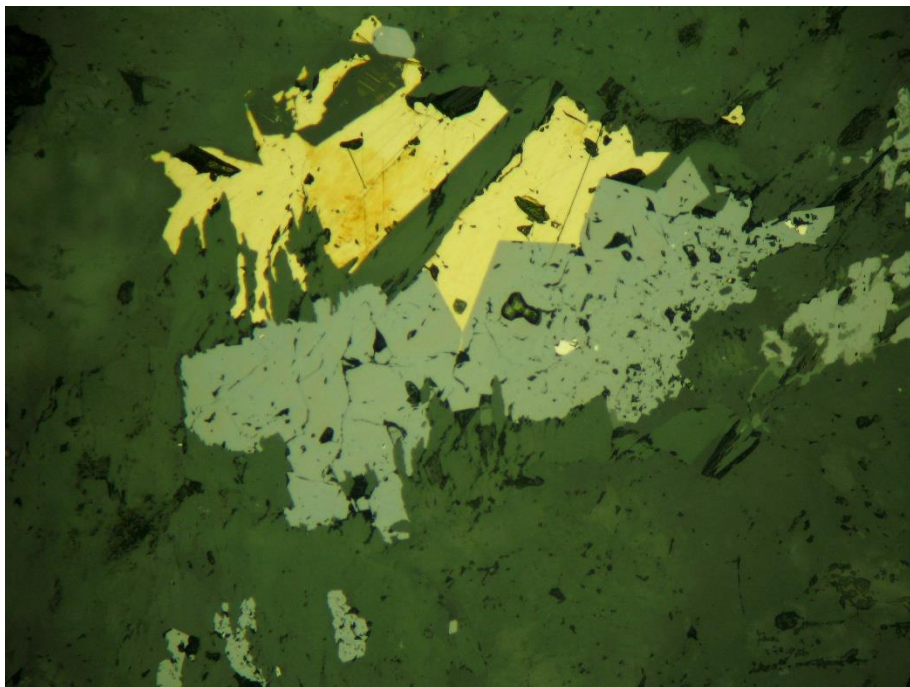
Ο χαλκοπυρίτης συναντάται ως σουλφίδιο σχεδόν πάντα στην μεταλλοφορία του συστήματος (Σχ. 5.5, 5.6). Έχει παρατηρηθεί σε σύμφυση με μαγνητίτη, σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, ενώ κάποιες φορές στα υδροθερμικά κοιτάσματα μπορεί να αντικατασταθεί από κοβελλίνη, χαλκοσίνη, λειμωνίτη ή και μαλαχίτη, αζουρίτη. Συνήθως έχει την μορφή εγκλείσματος στον σιδηροπυρίτη, με σχήμα ακανόνιστο ή στρογγυλεμένο.

5.2.1.3 Μαγνητοπυρίτης

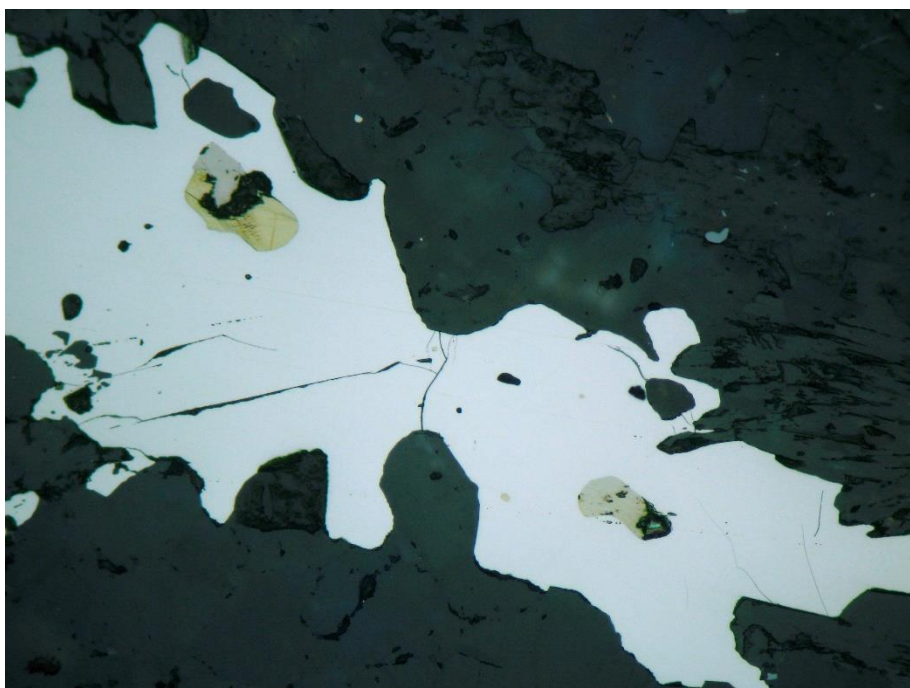
Σχεδόν σε κάθε περίπτωση ο μαγνητοπυρίτης εγκλείεται στον σιδηροπυρίτη (Σχ. 5.6). Επίσης μπορεί είναι διάσπαρτος στον χαλαζία σε σύμφυση με μαγνητίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη.

5.2.1.4 Μολυβδαινίτης

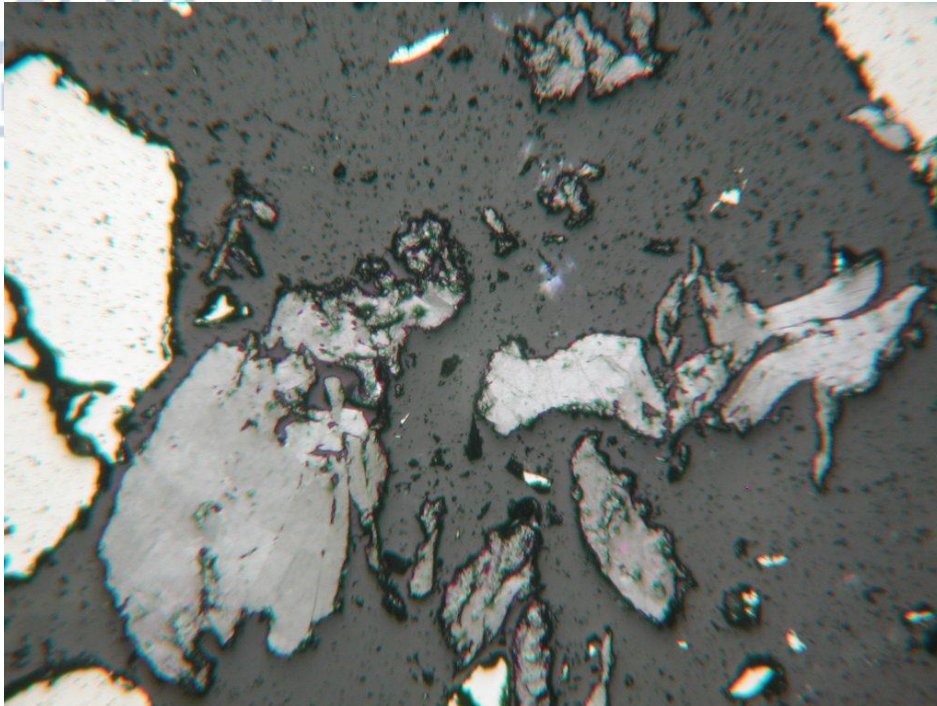
Ο μολυβδαινίτης συναντάται κυρίως σε φλέβες Β-τύπου και σπανιότερα σε D-τύπου φλέβες στην ποτασσική και στην σερικιτική ζώνη εξαλλοίωσης, αντίστοιχα, στο πορφυριτικό σύστημα της Μαρώνειας. Ο μολυβδαινίτης είναι διάσπαρτος στον χαλαζία, σε σύμφυση ή ως έγκλεισμα στον με σιδηροπυρίτη (Σχ. 5.7).



Σχ. 5.5. Χαλκοπυρίτης σε σύμφυση με μαγνητίτη σε Α-τύπου φλέβα στην ποτασσική εξαλλοίωση του πορφυριτικού συστήματος της Μαρώνειας.



Σχ. 5.6. Εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη με χαλκοπυρίτη μέσα σε σιδηροπυρίτη σε Α-τύπου φλέβα στην ποτασσική εξαλλοίωση του πορφυριτικού συστήματος της Μαρώνειας.

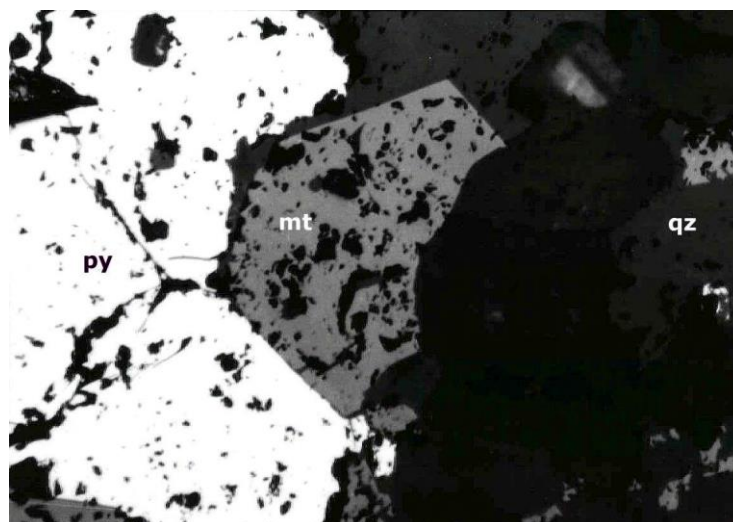


Σχ. 5.7. Μολυβδαινίτης και σιδηροπυρίτης σε χαλαζία σε Β-τύπου φλέβα στην ποτασσική εξαλλοίωση του πορφυριτικού συστήματος της Μαρώνειας.

5.2.2 Οξείδια

5.2.2.1 Μαγνητίτης

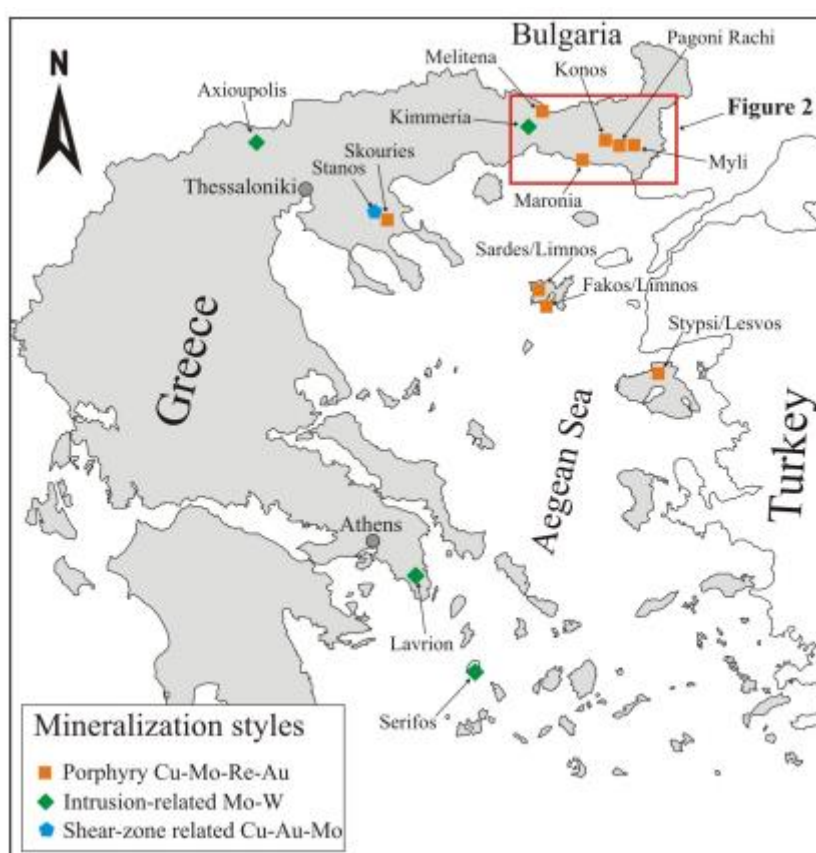
Ο μαγνητίτης συμφύεται κυρίως με χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη και αποτελεί σημαντικό ορυκτό της μεταλλοφορίας (Σχ. 5.5, 5.8) στις Α-τύπου φλέβες που συνδέονται με την ποτασσική εξαλλοίωση στην Μαρώνεια.



Σχ. 5.8. Μαγνητίτης (Mt) σε σύμφυση με σιδηροπυρίτη (py) σε χαλαζία (qz) σε Α-τύπου φλέβα στην ποτασσική εξαλλοίωση του πορφυριτικού συστήματος της Μαρώνειας.

6. ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΡΗΝΙΟΥ ΚΑΙ ΡΗΝΙΗΤΗ ΣΤΗΝ ΜΑΡΩΝΕΙΑ

Τα κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου $\text{Cu-Mo} \pm \text{Au} \pm \text{Re}$ στην Ελλάδα (Σχ. 6.1) περιέχουν σημαντικές περιεκτικότητες σε βασικά (Cu, Mo), πολύτιμα, κρίσιμα και σπάνια (Se, Ag, Te, Re, Au, PGE) μέταλλα, τα οποία είναι απαραίτητα για διάφορες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, όπως ημιαγωγοί, καταλύτες για διύλιση πετρελαίου, υπερκράματα υψηλής θερμοκρασίας και παραγωγή φωτοβολταϊκών. Ωστόσο, η σπανιότητά τους και οι ελάχιστα κατανοητές διαδικασίες εμπλουτισμού τους πιθανώς θα οδηγήσουν σε κίνδυνο εφοδιασμού στο άμεσο μέλλον (Falkenberg et al. 2024).



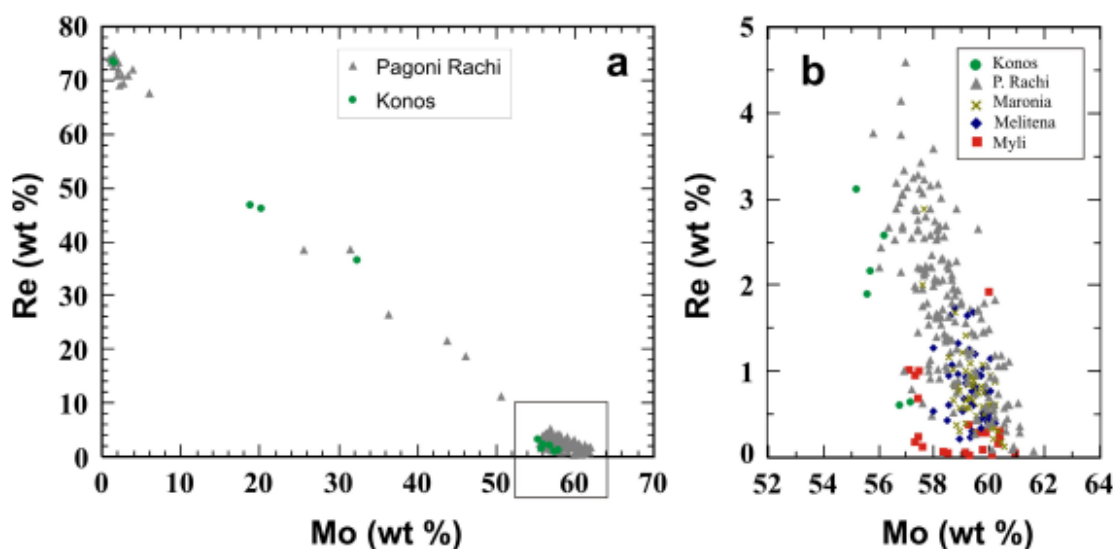
Σχ.6.1. Περιοχές μεταλλοφορίας μολυβδαινίτη στον Ελλαδικό χώρο (Voudouris et al. 2013b).

Στην Μαρώνεια η συγκέντρωση του ρηνίου στον μολυβδαινίτη σε ρήνιο (Re) φθάνει στα 7,600 (g/t) κατά μέσο όρο (Voudouris et al. 2013). Πιο συγκεκριμένα, επιφανειακά δείγματα δείχνουν συγκεντρώσεις έως 7600 ppm Mo, 5460 ppm Cu, και 1 ppm Au. Οι γεωτρήσεις απέδωσαν μια διατομή 10 μέτρων με περιεκτικότητα 12 ppm Au, 17 ppm Ag, και 2% κατά βάρος Cu, κάτι που πιθανότατα σχετίζεται με μια μεταγενέστερη επικάλυψη υψηλής θεώσης επιθερμικής μεταλλοφορίας καθώς το πορφυριτικό σύστημα ανυψώνεται,

όπως υποδηλώνεται από την παρουσία φαματινίτη, τενναντίτη και πυροφυλλίτη, καθώς και από την τοπικά απροσδόκητα υψηλή συγκέντρωση χρυσού (Au). Η υψηλής θεώσεως επιθερμική μεταλλοφορία στην Μαρώνεια χαρακτηρίζεται από γαληνίτη, σφαλερίτη, βουλανζερίτη, φαματινίτη, χαλκοστιμπίτη, μολυβδούχο τενναντίτη, και τετραεδρίτη (Melfos et al. 2002).

Το πορφυριτικό κοίτασμα της Μαρώνειας φιλοξενεί το σπάνιο ορυκτό ρηνίτη (ReS_2) και ένα εξαιρετικά εμπλουτισμένο σε ρήνιο μολυβδαινίτη (πάνω από 13800 ppm). Το σύστημα είναι άμεσα συνδεδεμένο με την υψηλού καλίου ασβεσταλκαλική έως σοσσονιτική διείδυση του μονζονίτη της Μαρώνειας στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο στην βορειοανατολική Ελλάδα (Schaarschmidt et al. 2021).

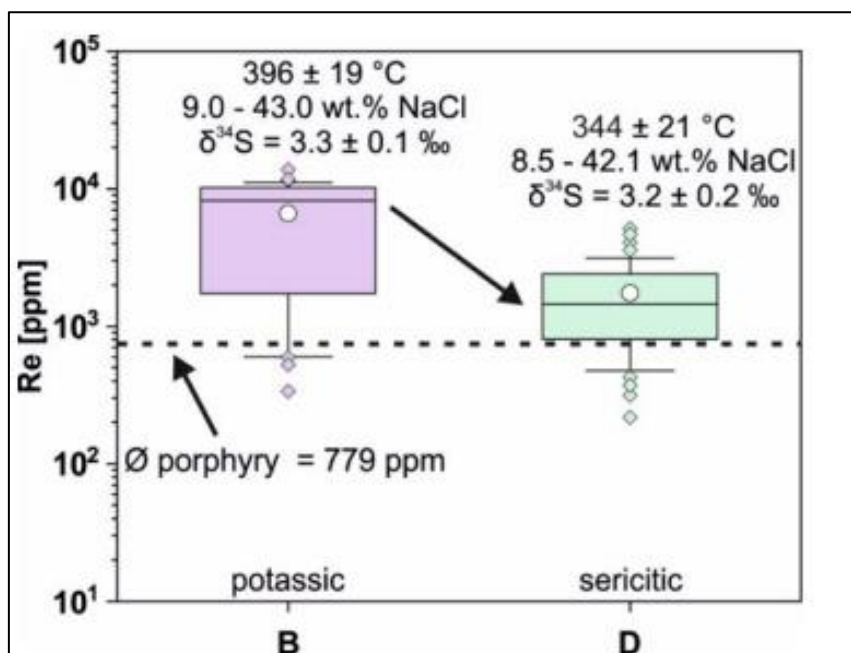
Η απροσδόκητα υψηλή περιεκτικότητα σε ρήνιο (Σχήμα 6.2.) υποδηλώνει πως συνδέεται με την καταβύθιση των ήδη εμπλουτισμένων ιζημάτων (π.χ σχιστόλιθοι, φωσφορίτες) κατά την Ολιγοκαινική περίοδο στην ΒΑ Ελλάδα. Άρα, στο τεκτονικό καθεστώς μετά την καταβύθιση της βόρειας Ελλάδας, οι ακραίοι εμπλουτισμοί Re και Te στα υδροθερμικά συστήματα σε μεγάλη επιφανειακή έκταση αποδίδονται σε μια ανώμαλη πηγή (π.χ χημικές ανομοιογένειες στη σφήνα του μανδύα που προκάλεσαν μαγματισμό), αν και οι διεργασίες τοπικής κλίμακας δεν μπορούν να υποτιμηθούν (Voudouris et al. 2013b).



Σχ.6.2. **a, b)** Η περιεκτικότητα σε ρήνιο του μολυβδαινίτη, ρηνίτη και ενδιάμεσου μολυβδαινίτη-ρηνίτη από τη βορειοανατολική Ελλάδα (Voudouris et al. 2013).

Το ρήνιο είναι ουσιαστικά αδιάλυτο και η συστηματική μείωση του οξυγόνου αποτελεί μια διαδικασία που προκαλεί την καθίζηση και κορεσμό του ρηνίου από τα υγρά σχηματισμού κοιτασμάτων. Η μείωση του οξυγόνου στην περιοχή της Μαρώνειας είναι

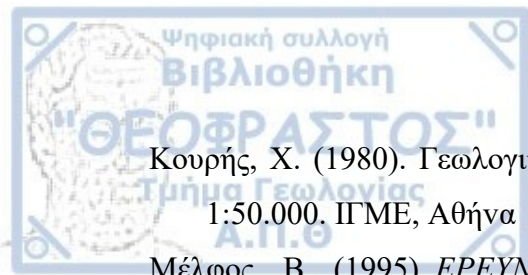
εμφανής από την ορυκτολογική αλλαγή, με χαρακτηριστικό την εμφάνιση μαγνητίτη, καθώς προχωράμε από τη ζώνη ποτασσικής εξαλλοίωσης στη ζώνη σερικιτικής εξαλλοίωσης, τη μείωση της περιεκτικότητας σε βολφράμιο (W) στον μολυβδαινίτη, και τις χαμηλότερες τιμές $\delta^{34}\text{S}$ στις φλέβες τύπου B, που οφείλονται στις υψηλές αναλογίες $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{S}$ στα υγρά. Οι παρατηρούμενες θερμοκρασίες των ρευστών υποδηλώνουν ένα πιθανό όριο διαλυτότητας του Re μεταξύ 350 και 400°C, με τη δημιουργία μολυβδαινίτη πλούσιου σε Re να ευνοείται σε θερμοκρασία περίπου 400°C στις φλέβες τύπου B (Σχήμα 6.3) της καλιούχου εξαλλοίωσης (Falkenberg et al. 2024). Τέλος, ο μολυβδαινίτης συνδέεται με σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, σουλφίδια βασικών μετάλλων και θειοάλατα.



Σχ 6.3. Η περιεκτικότητα σε ρήνιο του μολυβδαινίτη στις φλέβες τύπου B και D στην ποτασσική και σερικιτική εξαλλοίωση (Falkenberg et al. 2024).

- Bonev, N., & Klain, L. (2010). Regional geology and correlation of the eastern Circum-Rhodope belt, Bulgaria-Greece. *Επιστημονική Επετηρίδα του Τμήματος Γεωλογίας (ΑΠΘ)*, 100, 157-164.
- De Boorder, H., Spakman, W., White, S. H., & Wortel, M. J. R. (1998). Late Cenozoic mineralization, orogenic collapse and slab detachment in the European Alpine Belt. *Earth and Planetary Science Letters*, 164(3-4), 569-575.
- Falkenberg, J. J., Keith, M., Melfos, V., Hohl, M., Haase, K. M., Voudouris, P.,... & Strauss, H. (2024). Insights into fluid evolution and Re enrichment by mineral micro-analysis and fluid inclusion constraints: Evidence from the Maronia Cu-Mo±Re±Au porphyry system in NE Greece. *Mineralium Deposita*, 1-25.
- Fytikas, M., Innocenti, F., Manetti, P., Peccerillo, A., Mazzuoli, R., & Villari, L. (1984). Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. *Geological Society, London, Special Publications*, 17(1), 687-699.
- Halley, S., Dilles, J. H., & Tosdal, R. M. (2015). Footprints: Hydrothermal alteration and geochemical dispersion around porphyry copper deposits. *SEG newsletter*, (100), 1-17.
- Kauffmann, E., Lehn, J. M., & Sauvage, J. P. (1976). Enthalpy and Entropy of Formation of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Cryptate Complexes [1]. *Helvetica Chimica Acta*, 59(4), 1099-1111.
- Melfos, V., & Voudouris, P. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews*, 89, 1030-1057.
- Melfos, V., Vavelidis, M., Christofides, G., & Seidel, E. (2002). Origin and evolution of the Tertiary Maronia porphyry copper-molybdenum deposit, Thrace, Greece. *Mineralium Deposita*, 37, 648-668.
- Melfos, V., Voudouris, P., Melfou, M., Sánchez, M. G., Papadopoulou, L., Filippidis, A.,... & Mavrogonatos, C. (2020). Mineralogical constraints on the potassic and sodic-calcic hydrothermal alteration and vein-type mineralization of the Maronia porphyry Cu-Mo±Re±Au deposit in NE Greece. *Minerals*, 10(2), 182.
- Mohammadi, N., Lentz, D. R., McFarlane, C. R., & Yang, X. M. (2021). Biotite composition as a tool for exploration: an example from Sn-W-Mo-bearing Mount Douglas Granite, New Brunswick, Canada. *Lithos*, 382, 105926.

- Mountrakis, D., Sapountzis, E., Kiliyas, A., Eleftheriadis, G., & Christofides, G. (1983). Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 20(11), 1673-1681.
- Nachit, H., Ibhi, A., & Ohoud, M. B. (2005). Discrimination between primary magmatic biotites, reequilibrated biotites and neoformed biotites. *Comptes Rendus. Géoscience*, 337(16), 1415-1420.
- Papadopoulos, G. A., Kondopoulou, D. P., Leventakis, G. A., & Pavlides, S. B. (1986). Seismotectonics of the Aegean region. *Tectonophysics*, 124(1-2), 67-84.
- Perkins, R. J., Cooper, F. J., Condon, D. J., Tattitch, B., & Naden, J. (2018). Post-collisional Cenozoic extension in the northern Aegean: The high-K to shoshonitic intrusive rocks of the Maronia Magmatic Corridor, northeastern Greece. *Lithosphere*, 10(5), 582-601.
- Ramsay, J. G. (1967). Folding and fracturing of rocks. *Mc Graw Hill Book Company*, 568.
- Schaarschmidt, A., Klemm, R., Regelous, M., Voudouris, P. C., Melfos, V., & Haase, K. M. (2021). The formation of shoshonitic magma and its relationship to porphyry-type mineralisation: the Maronia pluton in NE Greece. *Lithos*, 380, 105911.
- Seedorff, E., Dilles, J. H., Proffett, J. M., Einaudi, M. T., Zurcher, L., Stavast, W. J.,... & Barton, M. D. (2005). Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features.
- Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry copper systems. *Economic geology*, 105(1), 3-41.
- Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry copper systems. *Economic geology*, 105(1), 3-41.
- Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Kartal T., Schleicher H., Moritz R., Ortelli M. (2013a). The Pagoni Rachi/Kirki Cu-Mo±Re±Au deposit, Northern Greece: Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of a telescoped porphyry-epithermal system. *Canadian Mineralogist*, 51, 411-442. <https://doi.org/10.3749/canmin.51.2.253>
- Voudouris, P., Melfos, V., Spry, P. G., Bindi, L., Moritz, R., Ortelli, M., & Kartal, T. (2013b). Extremely Re-rich molybdenite from porphyry Cu-Mo-Au prospects in northeastern Greece: Mode of occurrence, causes of enrichment, and implications for gold exploration. *Minerals*, 3(2), 165-191.
- Voudouris, P., Melfos, V., Spry, P. G., Bindi, L., Moritz, R., Ortelli, M., & Kartal, T. (2013). Extremely Re-rich molybdenite from porphyry Cu-Mo-Au prospects in northeastern Greece: Mode of occurrence, causes of enrichment, and implications for gold exploration. *Minerals*, 3(2), 165-191.



Κουρής, Χ. (1980). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μέση-Ξυλαγανή, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα

Μέλφος, Β. (1995). *ΕΡΕΥΝΑ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΥΓΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΔΟΠΙΚΗ ΖΩΝΗ ΤΗΣ ΘΡΑΚΗΣ* (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας).

Μέλφος, Β., & Βουδούρης, Π. (2022). Κοιτάσματα της Ελλάδας.

Μουντράκης, Δ. (2010). Γεωλογία και γεωτεκτονική εξέλιξη της Ελλάδας. *University Studio*.

Παπαδόπουλος, Π. (1982). Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μαρώνεια, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα