

## ΥΨΗΛΕΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΡΗΝΙΟΥ (RE) ΣΕ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΤΕΣ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛ- ΛΟΦΟΡΙΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΜΟ±CU ΣΤΗ ΘΡΑΚΗ (ΒΑ-ΕΛΛΑΔΑ)\*

B. ΜΕΛΦΟΣ<sup>1</sup>, Π. ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ<sup>2</sup>, Κ. ΑΡΙΚΑΣ<sup>3</sup>, Μ. ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ<sup>1</sup>

### ΣΥΝΟΨΗ

Στην παρούσα εργασία γίνεται σύγκριση τριών μεταλλοφόρων εμφανίσεων πορφυριτικού Mo±Cu στη Θράκη (Μελίταινα, Παγώνη Ράχη Κίρκης και Κτίσματα Μαρώνειας) σε ότι αφορά τις ορυκτολογικές παραγε-  
νέσεις των ζωνών υδροθερμικών εξαλλοιώσεων καθώς και τη χημική σύσταση των μολυβδαινιτών. Τα πετρώ-  
ματα Ξενιστές των εμφανίσεων μολυβδαινιού στη Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα είναι αντίστοιχα  
πορφυριτικός δακίτης, δακίτοανδεδίτης και πορφυριτικός μικρογρανίτης. Οι μολυβδαινίτες χαρακτηρίζονται  
από ασυνήθιστα υψηλές και ποικίλες τιμές στο στοιχείο ρήνιο (Re). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες εντοπίστη-  
καν στους μολυβδαινίτες της Παγώνης Ράχης (0,45 έως 4,21 %κβ), ενώ αυτές από τις εμφανίσεις Μελίταινας  
και Κτισμάτων είναι κάπως χαμηλότερες και συγκρίσιμες μεταξύ τους (0,12 και 2,88 %κβ).

### ABSTRACT

The present study correlates both the mineralogy of the hydrothermal alteration and the mineral chemistry of molybdenites from three porphyry Mo±Cu occurrences in Thrace: Melitena, Pagoni Rachi/Kirki and Ktismata/Maronia. The mineralisations are genetically related to calcalkaline, subvolcanic bodies of Tertiary age. According to their mineralogical and chemical composition the host rocks are characterized as dacite (Melitena), dacitic andesite (Pagoni Rachi) and porphyry microgranite (Ktismata/Maronia). The molybdenites occur in disseminated form, as fracture fillings, as well within quartz stockworks crosscutting the central alteration zones of the intrusives. They are accompanied by the following mineral assemblages: quartz, sericite, pyrophyllite, diaspore, Ca-Ba-rich alunite, pyrite (Melitena); quartz, albite/K-feldspar, biotite, actinolite, magnetite (Pagoni Rachi); and sericite, kaolinite, pyrophyllite, chlorite (Ktismata). Preliminary microthermometric results showed homogenisation temperatures from 352° to 390°C for Pagoni Rachi area and from 295° to 363°C for Melitena area. The salinities range between 4.5 and 6.1 wt% eq. NaCl and between 2.7 and 3.4 wt% eq. NaCl, respectively. Detailed study on over 400 fluid inclusions from the porphyry Cu-Mo deposit in Maronia area revealed formation temperatures from 300° to 420°C, whereas salinities are distinguished in two different groups from 6 to 16 wt% eq. NaCl and from 28 to 55 wt% eq. NaCl. The chemical composition of the molybdenites from the three porphyry Mo±Cu deposits in Thrace was studied with 155 microprobe analyses. The results revealed unusual high and variable Re concentrations in the studied molybdenites. Re content in molybdenite from Melitena area vary from 0.21 to 1.74 wt%, 0.79 wt% on average. The highest values were measured in samples from Pagoni Rachi (0.45-4.21 wt%, 1.98 wt% on average). Finally, microprobe analyses from molybdenite in Ktismata/Maronia showed Re content between 0.12 and 2.88 wt% (0.76 wt% on average). Rhenium is a very rare element with many definite uses, and is mainly associated with molybdenite in porphyry type deposits. According to the data published so far the Re content in molybdenite reaches up to 0.42 wt%. It is obvious therefore that such high Re concentrations (0.12 to 4.22 wt%) from the studied molybdenites in Thrace, are very interesting for a possible future exploitation.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** μολυβδαινίτης, ρήνιο, υδροθερμικές εξαλλοιώσεις, Θράκη, Ελλάδα.

**KEY WORDS:** molybdenite; rhenium; hydrothermal alteration; Thrace; Greece.

\* RHENIUM-RICH MOLYBDENITES IN THRACIAN PORPHYRY Mo±Cu OCCURRENCES, NE-GREECE

1. Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, Faculty of Geology, Aristotle University, Thessaloniki, 54006, Thessaloniki, Greece

2. Section of Mineralogy, Petrology, Department of Geology, University Campus, Zografou, 15784, Athens, Greece

3. Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, D-20146, Hamburg, Germany

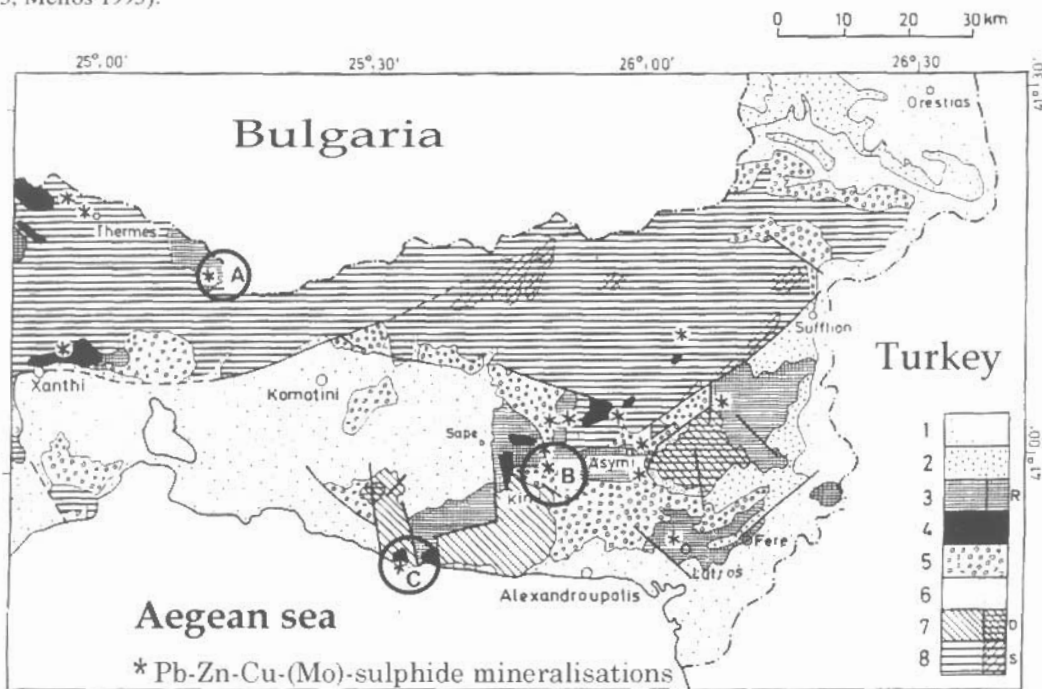
✉: melfosv@geo.auth.gr

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή της ΝΑ Ροδόπης στη Θράκη αποτελεί τμήμα ενός ηπειρωτικού μαγματικού τόξου το οποίο αναπτύχθηκε στη Βαλκανική την περίοδο Ηώκαινο-Ολιγόκαινο και εκτείνεται από τη Σερβία έως τη δυτική Ανατολία, αφού διέρχεται μέσω της Βουλγαρίας και της Βόρειας Ελλάδας (Fytikas et al. 1984, Innocenti et al. 1984).

Ο μαγματισμός ελέγχεται από βαθιές τεκτονικές δομές του υποβάθρου που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια ενός εφελκυστικού τεκτονισμού της περιοχής και περιλαμβάνει ενδιάμεσης έως όξινης σύστασης ηφαιστειακά υποηφαιστειακά και πλουτωνικά πετρώματα. Με το μαγματικό αυτό τόξο συνδέονται γενετικά πολυάριθμες μαγματικές-υδροθερμικές και επιθερμικές μεταλλοφορίες πολυτίμων και βασικών μετάλλων (Arikas and Voudouris 1998), μεταξύ των οποίων στην Ελλάδα και οι τρεις ακόλουθες εμφανίσεις μολυβδαινίτη πορφυριτικού τύπου που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας μελέτης (Εικόνα 1): Α) **Μελίταινα**, 20 χλμ. ΒΔ της Κομοτηνής, κοντά στα σύνορα με τη Βουλγαρία (Filippidis et al. 1986), Β) **Παγώνη Ράχη**, 3 χλμ. ΒΑ της Κίρκης Έβρου (Arikas 1989, 1991) και Γ) **Κτίσματα Μαρώνας**, 5 χλμ. ΝΑ της Μαρώνας (30 χλμ νότια της Κομοτηνής, Μέλφος 1995).

Το ρήνιο (Re) αποτελεί ένα πολύ σημαντικό και ιδιαίτερα σπάνιο στοιχείο που συνδέεται σχεδόν αποκλειστικά με το ορυκτό μολυβδαινίτη σε κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου. Μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευτεί σχετικά περιορισμένα, αλλά ενδιαφέροντα δεδομένα, που αφορούν τις περιεκτικότητες Re σε μολυβδαινίτες από τον Ελλαδικό χώρο και έχει γίνει μία προσπάθεια να συσχετιστούν οι περιεκτικότητες αυτές με το φαινόμενο του πολυτυπισμού στο μολυβδαινίτη (Arikas 1979, Filippidis et al. 1986, Melfos et al. 1991, Michailidis et al. 1993, Melfos 1995).



Εικ. 1. Γεωλογικός χάρτης της Θράκης με τις περιοχές μελέτης. 1. Αλλουβιακές αποθέσεις (Τεταρτογενές) 2. Ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι, μάργες, κροκαλοπαγή (Μειόκαινο έως Πλειόκαινο), 3. Ενδιάμεσα έως όξινα ηφαιστειακά πετρώματα (Ολιγόκαινο), 4. Διορίτες, μονζονίτες, γρανοδιορίτες (Ολιγόκαινο), 5. Ασβεστόλιθοι, πυροκλαστικά πετρώματα (Μέσο Ηώκαινο έως Ολιγόκαινο), 6. Ελαφρά μεταμορφωμένα ιζημάτα (Κρητιδικό), 7. Πρασινοσχιστόλιθοι, μάρμαρα, διαβάσεις (Ιουραϊκό-Κρητιδικό), 8. Κρυσταλλικό υπόβαθρο (Παλαιozoϊκό). Περιοχές έρευνας: Α. Μελίταινα, Β. Παγώνη Ράχη Κίρκης, Γ. Κτίσματα Μαρώνας.

Fig. 1. Geologic map of Thrace with the investigated areas. 1. Alluvial sediments (Quaternary); 2. Sandstones, marls, clays, conglomerates (Miocene to Pliocene); 3. Intermediary to acid volcanics (Oligocene); 4. Diorites, monzonites, granodiorites (Oligocene); 5. Sandstones, pyroclastic series (Middle Eocene to Oligocene); 6. Weak metamorphic sediments (Cretaceous); 7. Greenschists, marbles, diabases (Jurassic-Cretaceous); 8. Crystalline basement (Paleozoic). Investigated areas: A. Melitena, B. Pagoni Rachi/Kirki, C. Ktismata/Maronia.

Στην παρούσα εργασία γίνεται σύγκριση των υδροθερμικών ορυκτολογικών παραγενέσεων από τα τρία πορφυριτικά κοιτάσματα και παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τη χημική σύσταση των μολυβδαινιτών. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις περιεκτικότητες σε Re.

## 2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η εργαστηριακή έρευνα περιλαμβάνει μικροσκοπική, χημική και ακτινογραφική μελέτη των υδροθερμικών ορυκτών εξαλλοίωσης, των μεταλλικών ορυκτών φάσεων και των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Ο χαρακτηρισμός των ορυκτολογικών συστατικών των ζωνών εξαλλοίωσης και ο χημισμός των μολυβδαινιτών έγινε με βάση μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή Camebax "EMX" τύπου Microbeam στα Ινστιτούτα Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας των Πανεπιστημίων Αμβούργου και Κολωνίας, Γερμανίας καθώς και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 840A στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων έγιναν με την μέθοδο φθορισμομετρίας ακτίνων-X (XRF). Οι αναλύσεις έγιναν σε δισκία συντήξεως πετρώματος με φασματόμετρο τύπου Phillips PW 1220 στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου χρησιμοποιώντας διεθνή πρότυπα. Τμήμα των χημικών αναλύσεων έγιναν τέλος στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με την μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) της PERKIN ELMER-5000.

## 3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΜΟ±CU

Το πέτρωμα ξενιστής της μεταλλοφορίας στην περιοχή **Μελίταινα** είναι ένας Τριτογενής υποηφαιστειακός δακίτης που έχει διεισδύσει εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ροδοπικής μάζας. Χαρακτηρίζεται από μεγάλους φαινοκρυστάλλους καλιούχου αστρίου και πλαγιόκλαστων καθώς επίσης βιοτίτη και αμφιβόλου (υπό μορφή ψευδομορφώσεων χλωρίτη-ανθρακικών). Η μικροκρυσταλλική κυρία μάζα του πετρώματος αποτελείται από χαλαζία, καλιούχο άστροιο, πλαγιόκλαστα και βιοτίτη. Στην **Παγώνη Ράχη** ο ξενιστής της μεταλλοφορίας είναι ένας Ολιγοκαινικός δακιτικός ανδεσίτης (Arikas 1979, 1981) που έχει διεισδύσει μέσα στους ηφαιστειοζηματογενείς σχηματισμούς της λεκάνης Κίρκης-Αισύμης. Τέλος στη θέση **Κτίσματα Μαρώνειας** η μεταλλοφορία πορφυριτικού Cu-Mo συνδέεται με έναν πορφυριτικό μικρογρανίτη (Μέλφος 1995) που διεισδύει εντός του Ολιγοκαινικού πλουτωνικού συμπλέγματος της Μαρώνειας. Στον Πίνακα 1 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις από σχετικά «υγιή» («fresh») δείγματα των παραπάνω πετρωμάτων. Στην πραγματικότητα πρόκειται για προπυλιτωμένα έως αργιλικά εξαλλοιωμένα δείγματα, αφού στην μεγαλύτερη τους έκταση οι υποηφαιστειακές χαρακτηρίζονται από πιο έντονες υδροθερμικές εξαλλοιώσεις.

## 4. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ

Οι μεταλλοφορίες μολυβδαινίτη απαντούν και στις τρεις εμφανίσεις σε διάσπαρτη μορφή ή σαν πληρώσεις διακλάσεων και μικρορωγιών του πετρώματος, συνηθέστερα όμως σε πλέγμα χαλαζιακών φλεβιδίων. Οι ζώνες μεταλλοφορίας χαρακτηρίζονται από έντονες υδροθερμικές εξαλλοιώσεις των περιβαλλόντων πετρωμάτων, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω:

**Μελίταινα:** Στην περιοχή της Μελίταινας ο μολυβδαινίτης εντοπίζεται υπο μορφή διάσπαρτων κόκκων μέσα σε χαλαζιακά φλεβίδια πάχους έως 3 cm που αναπτύσσονται στα κατώτερα επίπεδα μίας ζώνης πυριτώσης πλούσιας σε πυροφυλλίτη, διάσπορο και Ca-Ba-ούχο «αλουνίτη» (Arikas et al. 1990). Στη ζώνη αυτή εξαλλοίωσης η πρωτογενής ορυκτολογία έχει αντικατασταθεί από τα υδροθερμικά ορυκτά και το πέτρωμα έχει ανακρυσταλλωθεί. Παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα υδροθερμικά ορυκτά σε διάφορες αναλογίες: χαλαζίας, σερικίτης και πυροφυλλίτης (υπό μορφή λεπτών φυλλαρίων), θειικά/φωσφορικά ορυκτά του αργιλίου πλούσια σε Ca και Ba (στερεά διαλύματα των ορυκτών φάσεων "Woodhouseite" και "Gorceixite"), καολινίτης, διάσπορο, σιδηροπυρίτης (σε διάσπαρτη μορφή στο πέτρωμα) και τέλος βαρίτης σε ίχνη. Στα ανώτερα τμήματα της μεταλλοφορίας αναπτύσσεται μία πορώδης και συμμαγής ζώνη πυριτώσης πλούσια σε καλιούχο αλουνίτη. Τα στοιχεία αυτά δείχνουν την παρουσία μίας επιθερμικού τύπου εξαλλοίωσης, η οποία πιθανώς έχει επικαλύψει και εξαλλοιώσει ένα προγενέστερο σύστημα πορφυριτικού Mo (Arikas et al. 1990).

Στον Πίνακα 1 φαίνονται οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο σερικιτιωμένο και αργιλικά εξαλλοιωμένο δακίτη από τη ζώνη μεταλλοφορίας στη Μελίταινα. Τα στοιχεία Mg, Ca, και Na έχουν αποπλυθεί από το πέτρωμα. Η αύξηση του ποσοστού σε SiO<sub>2</sub> αντιστοιχεί στην υδροθερμική συνεισφορά πυριτίου. Η ισοροπία που υπάρχει στο Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οφείλεται στο σχηματισμό δευτερογενούς σερικίτη, πυροφυλλίτη και διασπόρου. Στις τελευταίες δύο αναλύσεις, οι χαμηλές περιεκτικότητες σε K<sub>2</sub>O ερμηνεύονται με την κυριαρχία του πυροφυλλίτη σε σχέση με το **Ψηφιακή Βιβλιοθήκη Θεόφραστους** Τμήμα Γεωλογίας ΑΠΘ τα μαγματικά πετρώματα

κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής εξαλλοίωσης παραμένει γενικά στο πέτρωμα μέσω του σιδηροπυρίτη.

**Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις από υγιή και εξαλλοιωμένα μαγματικά πετρώματα στις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα Μαρώνας.**

**Table 1. Representative chemical analyses of fresh and altered rocks from Melitena, Pagoni Rachi and Ktismata/ Maronia areas.**

Sample	Melitena						Pagoni Rachi			Ktismata/Maronia			
	«fresh»		qz-seripyrr		qz-pyriser		fresh	albitic-potassic		argillic		Phyllic	
	1649	1650	1645	1648	1646	1651	PAR 1	PAR 2	PA R3	M 97	M Á16	M 149	M 152
Wt%													
SiO <sub>2</sub>	65.09	62.10	72.42	69.20	70.34	71.72	59.96	64.86	65.50	76.00	72.73	74.66	77.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.15	15.16	15.37	15.45	16.67	13.92	17.30	14.77	14.66	11.60	14.17	12.35	10.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	3.94	3.63	3.24	3.41	4.79	6.32	5.73	2.66	3.54	2.00	2.43	1.70	2.45
MnO	0.05	0.18	0.02	0.01	0.00	0.00	-	-	-	0.01	0.03	0.01	0.03
MgO	1.9	1.26	0.17	0.61	0.01	0.03	2.96	3.10	3.10	0.25	0.46	0.23	0.13
CaO	0.64	2.37	0.09	0.24	0.11	0.10	5.34	2.44	2.31	0.14	1.54	0.42	0.28
Na <sub>2</sub> O	3.16	3.36	0.00	0.00	0.00	0.00	2.69	4.07	4.69	1.36	2.83	2.65	2.12
K <sub>2</sub> O	3.01	4.95	2.08	3.63	0.38	0.44	2.36	1.39	1.75	7.10	5.42	6.38	6.02
TiO <sub>2</sub>	0.55	0.40	0.49	0.62	0.53	0.43	0.56	0.44	0.46	0.03	0.17	0.05	0.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.26	0.16	0.17	0.32	0.15	0.15	0.13	0.01	0.10	0.14	0.00	0.11	0.09
LOI	3.50	5.40	4.78	5.64	6.15	6.17	2.63	5.27	3.41	1.00	0.30	1.00	1.00
Total	99.25	98.97	98.83	99.13	99.13	99.28	99.67	99.01	99.61	99.63	100.08	99.66	99.81
ppm													
Ba	1056	1032	916	1120	843	303	468	97	297	300	0	400	300
Rb	126	191	58	118	3	1	54	66	54	-	-	-	-
Sr	353	261	219	180	188	214	419	239	346	-	-	-	-
Zr	214	179	204	208	230	194	116	92	87	-	-	-	-
V	101	72	102	118	95	55	-	-	-	-	-	-	-
Pb	49	80	951	542	915	285	-	-	-	76	26	12	6

**Κύρια στοιχεία:** %αβ· **Ιχνοστοιχεία:** ppm·  $Fe_2O_3^*$  = ολικός σίδηρος ως  $Fe_2O_3$ · (-) = δεν αναλύθηκε· 1645-1651: δακίτης (Μελίταινα)· PA.R1-PA.R3: δακτιτικός ανδεσίτης (Παγώνη Ράχη, Arikas 1981)· M97-M152: πορφυριτικός μικρογρανίτης (Κτίσματα Μαρώνας, Melfos 1995). **qz**=χαλαζιάς, **ser**=σερικίτης, **pyr**=πυροφυλλίτης. **Major elements in wt%;** Trace elements in ppm;  $Fe_2O_3^*$  = total iron as  $Fe_2O_3$ ; (-) = not analyzed; 1645-1651: dacite (Melitena); PA.R1-PA.R3: dacitic andesite (Pagoni Rachi, Arikas 1981); M97-M152: porphyry microgranite (Ktismata/Maronia, Melfos 1995). **Abbreviations:** qz=quartz, ser=sericite, pyr=pyrophyllite.

**Παγώνη Ράχη:** Η πορφυριτική εμφάνιση Cu-Mo της Παγώνης Ράχης περιγράφηκε ήδη από τον Arikas (1979, 1981). Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι ορυκτολογικές παραγενέσεις που προκύπτουν από την υδροθερμική εξαλλοίωση του βιοτιτικού-κεροσιλβικού δακτιτικού ανδεσίτη. Στη μεταλλοφορία εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης: προπυλιτική, σερικιτική στην περιφέρεια και αλβιτική-ποτασική στο κέντρο, που αντιστοιχούν στο μοντέλο μεταλλοφορίας πορφυριτικού τύπου όπως προτάθηκε από τους Lowell and Guilbert (1970) και Henley and McNabb (1978). Το έντονα εξαλλοιωμένο και ανακρυσταλλωμένο πέτρωμα της κεντρικής ζώνης που περιλαμβάνει και την μεταλλοφορία του μολυβδαινίτη αποτελείται από τα ακόλουθα υδροθερμικά ορυκτά: χαλαζία, αλβίτη/καλιούχο άστριο, βιοτίτη, ακτινόλιθο, μαγνητίτη, και τα θειούχα μολυβδαινίτη, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Ο μολυβδαινίτης εντοπίζεται διάσπαρτος υπό μορφή λεπτών φυλλαρίων και συχνά είναι συγκεντρωμένος σε μικρορωγμές του πετρώματος. Χημικές αναλύσεις από την αλβιτική-ποτασική εξαλλοίωση του δακτιτοανδεσίτη δίνονται στον Πίνακα 1.

**Κτίσματα Μαρώνας:** Η μεταλλοφορία πορφυριτικού Cu-Mo στην περιοχή Κτίσματα Μαρώνας φιλοξενείται μέσα σε πορφυριτικό μικρογρανίτη (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2001). Εντοπίστηκαν τρεις ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης: η αργιλική, η φυλλιτική και η προπυλιτική. Επιπλέον εντός της φυλλιτικής ζώνης διαπιστώθηκε η ύπαρξη τριών πυριτωμένων ζωνών με τις οποίες συνδέεται η μεταλλοφορία. Η ορυκτολογική σύσταση αποτελείται από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, κουβανίτη, μαγνητοπυρίτη, πεντανδίτη, μολυβδαινίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη, βισμούθινίτη, κοβελλίτη, μολυβδούχο τετραεδρίτη, μολυβδούχο τενναντίτη, ζινκνίτη, χαλκοσιμπίτη, φαματινίτη, μενεγκινίτη, βουρνονίτη, βουλανζερίτη και μαγνητίτη (Μέλφος 1995, Melfos et al. 1996). Από τις χημικές αναλύσεις σε επιφανειακά δείγματα διαπιστώθηκαν περιεκτικότητες σε Mo έως 7600 ppm (μ.ό. 314 ppm) και σε Cu έως 5460 ppm (μ.ό. 343 ppm). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες σε Au είναι περίπου 1

ppm. Από τα αποτελέσματα γεωχημικής έρευνας στους πυρήνες τεσσάρων γεωτρήσεων που έγιναν από την Εταιρεία ΑΕΕΧΠ & ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ, κατά το 1973, διαπιστώθηκαν μέγιστες περιεκτικότητες σε Au έως 12 ppm, σε Ag έως 17 ppm και σε Cu έως 2,00 %.

Ο μολυβδαινίτης στην περιοχή Μαρώνας είναι διάσπαρτος μέσα στο χαλαζία και έχει φυλλώδη μορφή. Συχνά εντοπίζονται συμπαγή συσσωματώματα από πολύ λεπτά φύλλα μολυβδαινίτη, τα οποία είναι κεκαμένα. Τα συσσωματώματα τις περισσότερες φορές είναι απομονωμένα μέσα στο χαλαζιακό υλικό και το μέγεθος τους κυμαίνεται από 50 μm έως 5 mm. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο μολυβδαινίτης εντοπίζεται με μορφή ροζέτας που είναι συχνή μορφή για το ορυκτό αυτό (Μέλφος 1995).

Προκαταρκτικά μικροθερμομετρικά δεδομένα από τις παραπάνω εμφανίσεις στην Παγώνη Ράχη και στη Μελίταινα έδωσαν θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 352° έως 390°C και από 295° έως 363°C αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες αλατότητες κυμαίνονται μεταξύ 4.5 και 6.1 %κ.β. ισοδ. NaCl και από 2.7 έως 3.4 %κ.β. ισοδ. NaCl. Από τη λεπτομερή μελέτη σε ρευστά εγκλείσματα της περιοχής Κτισμάτων Μαρώνας (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2001) προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο μολυβδαινίτης σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες 280 έως 340°C από διαλύματα των οποίων οι αλατότητες παρουσιάζουν δύο πληθυσμούς που κυμαίνονται μεταξύ 11 και 14 %κ.β. ισοδ. NaCl και από 32 έως 55 %κ.β. ισοδ. NaCl.

## 5. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΤΩΝ

Η χημική σύσταση των μολυβδαινιτών από τις περιοχές μελέτης και ιδιαίτερα η κατανομή της συγκέντρωσης σε ρήνιο σ'αυτούς, εξετάστηκε με 155 συνολικά μικροαναλύσεις. Τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων αυτών φαίνονται στον Πίνακα 2 και σχηματικά στην Εικόνα 2.

Από τις 49 μικροαναλύσεις σε μολυβδαινίτες της περιοχής Μελίταινας προκύπτει ότι το ρήνιο κυμαίνεται μεταξύ 0,21 και 1,74 %κ.β., κατά μέσο όρο 0,79 %κ.β. και το Mo μεταξύ 57,99 και 60,20 %κ.β. Στην Παγώνη Ράχη οι περιεκτικότητες του μολυβδαινίτη σε Re, με βάση 51 μικροαναλύσεις, κυμαίνονται από 0,45 έως 4,21 %κ.β. (κατά μέσο όρο 1,98 %κ.β.) και εύρος τιμών εκτός της τυπικής απόκλισης από 1,2 έως 3,0 %κ.β. Τέλος, από 55 συνολικά μικροαναλύσεις σε μολυβδαινίτες της περιοχής Κτισμάτων Μαρώνας, προέκυψε ότι το Re κυμαίνεται μεταξύ 0,12 και 2,88 %κ.β. (κατά μέσο όρο 0,76 %κ.β.) και το Mo από 57,57 έως 60,54 %κ.β.

*Πίνακας 2. Εύρος περιεκτικότητας (wt%), τυπική απόκλιση (sd) και μέσες περιεκτικότητες (aver) στους μολυβδαινίτες από τις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Μαρώνα. n=αριθμός αναλύσεων.*

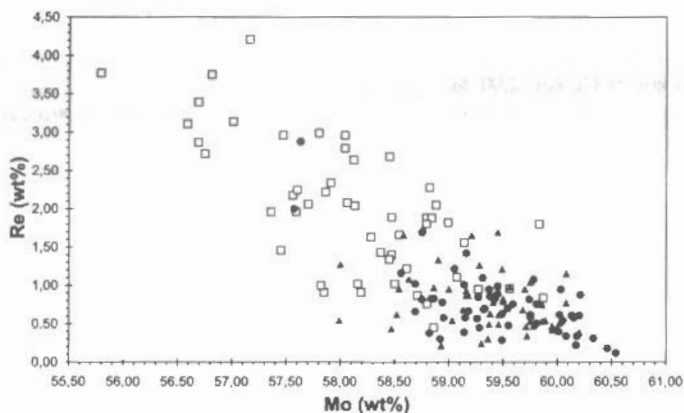
*Table 2. Wt% ranges, standard deviations (sd) and average (aver) contents of the molybdenites from Melitena, Pagoni Rachi and Maronia areas. n: number of analyses.*

Wt%	Melitena			Pagoni Rachi			Ktismata/Maronia		
	n=49	sd	aver	n=51	sd	aver	n=55	sd	aver
Re	0.21-1.74	(0.39)	0.79	0.45-4.21	(0.88)	1.98	0.12-2.88	(0.46)	0.76
Mo	57.99-60.20	(0.54)	59.36	55.79-59.87	(0.87)	58.13	57.57-60.54	(0.62)	59.43
Fe	0.00-0.02	(0.01)	0.01	0.00-0.12	(0.03)	0.05	0.00-0.20	(0.04)	0.02
S	38.42-41.85	(0.70)	39.53	38.02-41.78	(0.86)	39.72	38.63-40.21	(0.32)	39.61
Atomic proportions based on 3 atoms									
Re	0.00-0.02	(0.00)	0.01	0.00-0.04	(0.01)	0.02	0.00-0.02	(0.00)	0.01
Mo	0.95-1.02	(0.01)	1.00	0.92-1.02	(0.02)	0.98	0.97-1.01	(0.01)	1.00
Fe	0.00	(0.00)	0.00	0.00	(0.00)	0.00	0.00	(0.00)	0.00
S	1.98-2.04	(0.01)	1.99	1.97-2.05	(0.02)	2.00	1.98-2.01	(0.01)	1.99

Λεπτομερής μελέτη στο σαρωτικό μικροσκόπιο κόκκων μολυβδαινίτη έδειξε ότι εντός του ίδιου κρυστάλλου είναι δυνατό οι περιεκτικότητες σε Re να παρουσιάζουν διακυμάνσεις (από 0.9 έως 2.0 %κ.β.-Εικόνα 3). Επίσης στα περιθώρια των φυλλαρίων του μολυβδαινίτη μετρήθηκαν γενικά χαμηλότερες τιμές σε ρήνιο, ενώ στο εσωτερικό των κόκκων παρατηρήθηκε μία ανομοιόμορφη εναλλαγή υψηλών και χαμηλών τιμών (Εικόνα 3). Τέλος, σε μία μόνο περίπτωση στην Παγώνη Ράχη μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Re 7.7 %κ.β. Η τιμή αυτή δεν λήφθηκε υπόψη, όχι μόνο επειδή θεωρείται εξαιρετικά υψηλή, αλλά και διότι η ανάλυση έγινε στην επαφή δύο κόκκων και είναι πιθανό να δημιουργήθηκε κάποιο σφάλμα στην ανάλυση. Σχετικά με την κατανομή του Re σε μεμονωμένους κόκκους μολυβδαινίτη απαιτείται εκτενέστερη μελέτη για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων.

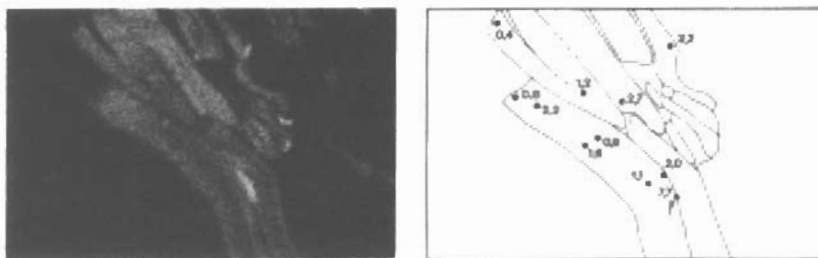
Επιπλέον σε όλους τους μελετηθέντες μολυβδαινίτες από τις περιοχές έρευνας, ανιχνεύθηκαν σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες σε  $^{238}\text{U}$  και  $^{235}\text{U}$  (Πίνακας 2).





Εικ. 2. Διάγραμμα συσχέτισης ρηνίου (Re) και μολυβδαινίου (Mo) στους εξετασθέντες μολυβδαινίτες. Μελίταινα (τρίγωνα), Παγώνη Ράχη (τετράγωνα), Κτίσματα/Μαρώνεια (κύκλοι).

Fig. 2. Correlation diagram of rhenium (Re) and molybdenum (Mo) contents from the investigated molybdenites. Melitena (triangles), Pagoni Rachi (squares), Ktismata/Maronia (circles).



Εικ. 3. Κατανομή ρηνίου σε φύλλα μολυβδαινίτη της περιοχής Παγώνη Ράχη Κίρκης και τα σημεία όπου πραγματοποιήθηκαν μικροαναλύσεις με τις μετρηθείσες τιμές σε ρήνιο (%κ.β.).

Fig. 3. Re-distribution of molybdenites from Pagoni Rachi/Kirki and the microprobe analyses results indicating Re-contents (in wt%).

## 6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο μολυβδαινίτης αποτελεί το σημαντικότερο φορέα του ρηνίου (Re), ενός πολύ σπάνιου στοιχείου. Το Re ανακαλύφθηκε το 1925 και είναι το δεύτερο πιο δύσπηκτο στοιχείο στη φύση (θερμοκρασία τήξης=3180°C). Χρησιμοποιείται ως καταλύτης στη χημεία των πετρελαιοειδών και στη βιομηχανία ηλεκτρικών. Επίσης, τα κράματα με W και Mo εξαιτίας των πολύ υψηλών θερμοκρασιών τήξης, χρησιμοποιούνται στην κατασκευή θερμοστοιχείων κατάλληλων για τη μέτρηση υψηλών θερμοκρασιών καθώς και στην αεροναυπηγική. Όπως προκύπτει από τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Fleischer 1959, Sutulov 1973, Newberry 1979a,b, Watanabe and Soeda 1981, Todorov and Staikov 1985, Ishihara 1989, McCandless et al. 1993) οι περιεκτικότητες του μολυβδαινίτη σε Re ποικίλουν και κυμαίνονται από 0 έως 0,42%.

Οι τρεις εμφανίσεις πορφυριτικού μολυβδαινίου που εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας στις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα Μαρώνειας, παρουσιάζουν, σε ότι αφορά το πέτρωμα ξενιστής και τις υδροθερμικές ορυκτολογικές παραγενέσεις, σημαντικές διαφορές, αλλά και ομοιότητες. Σε ότι αφορά τον μολυβδαινίτη, η παρουσία του συνδέεται με την περιτιωμένη ζώνη εξαλλοίωσης στις περιοχές Μελίταινας και Μαρώνειας και με την καλιούχο (ποτασική) στην Παγώνη Ράχη. Και στις τρεις εμφανίσεις οι περιεκτικότητες του μολυβδαινίτη σε ρήνιο είναι εξαιρετικά υψηλές και κυμαίνονται από 0,12 έως 4,22 %κ.β., από τις υψηλότερες που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό αποκτά ιδιαίτερα μεγάλη σημασία αφού το ρήνιο, ένα τόσο σπάνιο στοιχείο, θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μίας πιθανής μελλοντικής εκμετάλλευσής.

Η σχέση των πολυτίπων του μολυβδαινίτη με τις περιεκτικότητες σε Re παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον. Πολλοί συγγραφείς (Newberry (1979a,b), Watanabe and

Soeda (1981), Filimonova et al. (1984), που μελέτησαν τη σχέση αυτή, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι ο εξαγωνικός ( $2H_1$ ) μολυβδαινίτης σχετίζεται με χαμηλές περιεκτικότητες σε Re, ενώ ο ρομβοεδρικός (3R) με υψηλές. Στην Ελλάδα παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει από τους Filippidis et al. (1986), Melfos et al. (1991) και Michailidis et al. (1993). Άλλοι πάλι συγγραφείς θεωρούν ότι η υψηλή συγκέντρωση Re σε μολυβδαινίτες εξαρτάται από άλλους παράγοντες όπως η υψηλή πτητικότητα οξυγόνου (Bernard et al. 1990), η πτώση της θερμοκρασίας (Fleischer 1960, Badalov et al. 1962, Petruilian and Steclaci 1964), το ποσοστό μολυβδαινίτη που κρυσταλλώνεται σε ένα κοίτασμα (Stein et al. 1997), η ζώνη εξαλλοίωσης (McCandless et al. 1993) ή ακόμη και η γεωχημεία του μαγματικού πετρώματος ξενιστή (Ishihara 1988).

Από το διάγραμμα (Εικόνα 2) συσχέτισης ρηνίου (Re) και μολυβδαινίου (Mo) στους εξετασθέντες μολυβδαινίτες από τις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα Μαρώνειας προκύπτει ότι σε σύνολο 155 μικροαναλύσεων υπάρχει μία αντίστροφη σχέση μεταξύ των δύο αυτών στοιχείων. Με την αύξηση του Re ελαττώνεται το Mo, κάτι που σημαίνει ότι κατά την κρυστάλλωση του μολυβδαινίτη το Re αντικαθίσταται το Mo στο χημικό τύπο του ορυκτού. Επίσης το γεγονός ότι στον ίδιο κόκκο μολυβδαινίτη παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις στις περιεκτικότητες σε Re (από 0.9 έως 2.0 %κ.β.-Εικόνα 3), ίσως να αποτελεί ένδειξη ότι δεν υπάρχει σχέση του Re με το φαινόμενο του πολυτυπισμού. Εντούτοις μία λεπτομερής έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή πιθανώς να δείξει αν οι υψηλές περιεκτικότητες Re στους εξετασθέντες μολυβδαινίτες σχετίζονται ή όχι με το φαινόμενο του πολυτυπισμού.

Ανοιχτό επίσης παραμένει το ερώτημα ποια επίδραση έχει η θερμοκρασία στη χημική σύσταση των μολυβδαινιτών και συγκεκριμένα στην ενσωμάτωση του ρηνίου. Η συνέχιση των μικροθερμομετρήσεων σε δείγματα της Παγώνης Ράχης και της Μελίταινας θα μπορούσε να δώσει σημαντικές πληροφορίες προς την κατεύθυνση αυτή.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις σε ρήνιο είναι αναμφίβολα ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό για τους μολυβδαινίτες των πορφυριτικών εμφανίσεων του Τριτογενούς μαγματισμού της Θράκης. Ορυκτοχημικές έρευνες σε πολυάριθμους μολυβδαινίτες από διάφορες μεταλλοφόρες εμφανίσεις της Θράκης βρίσκονται σε εξέλιξη με σκοπό την διερεύνηση της περιεκτικότητας σε ρήνιο και τη δημιουργία μίας βάσης δεδομένων για μία πιθανή μελλοντική εκμετάλλευση.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ARIKAS, K. (1979) Ein porphyrisches Mo-Cu-Vorkommen bei Kirki (Thrakien, Nordgriechenland). N. Jb. Miner. Abh. 137, 74-82
- ARIKAS, K. (1981) Subvulkanisch-hydrothermale Mo-Cu-Pb-Zn-Vererzungen, S.E. Rhodopen, Nordgriechenland: Petrographie und Geochemie, Tschermaks Min. Petr. Mitt., 28, 189-205.
- ARIKAS, K., MICHAEL, K., VOUDOURIS, P. (1990) Hydrothermale Mineralparagenesen in den Tertiären Magmatiten am südlichen Rhodopen-Massiv (Thrazien, Nordgriechenland. Beih. zum Eur. Jour. Miner., 1, 6
- ARIKAS, K., & VOUDOURIS, P. (1998) Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southern Rhodope massif. Acta Vulcan., 10, 353-365
- ARIKAS, K., VOUDOURIS, P., MELFOS, V., VAVELIDIS, M. (2000) Hydrothermale Mineralparagenesen und der chemismus der Molybdänite von Mo-Porphury-Vorkommen in Thrakien/NE-Griechenland. Beih. zum Eur. Jour. Miner., 12, 5.
- BADALOV, S.T. et al. (1962) Distribution of rhenium in the molybdenites of middle Asia. Geochemistry, 9, 934-939
- BERNARD, A., SYMONDS, R.B., ROSE, W.I. (1990) Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids. Applied Geoch., 5, 317-326
- CLARK, A.H. (1970) Compositional differences between hexagonal and rhombohedral molybdenite. N Jb. Miner. Mh., 33-38.
- FILIMONOVA, L.E., ZHUKOV, N.M., MALYAVKA, A.G. (1984) Genetic aspects of polytypy and rhenium content of molybdenites of the copper porphyry deposits. Geokhimiya, 1040-1046. [in Russian, with Engl. abstr].
- FILIPPIDIS, A., VAVELIDIS, M., MICHAILIDIS, K., EVAGELOU E. (1986) Re-rich and Re-poor molybdenite in the Melitena porphyritic intrusion, Rhodope massive (Greece). Fortsch. Miner. 64, 47
- FLEISCHER, M. (1959) The geochemistry of rhenium, with special reference to its occurrence in molybdenite. Econ. Geol. 54, 1406-1413
- FLEISCHER, M. (1960) The geochemistry of rhenium. Econ. Geol., 55, 607-609
- FRONDEL, J.W., WILSON, J.B. (1967) Occurrence. II. Some naturally

- occurring polytypes of molybdenite. *Amer. Miner.*, 55, 1857-1875
- FYTIKAS, M., INNOCENTI, F., MANETTI, P., MAZZUOLI, R., PECCERIOLO, A., and VILLARI, L. (1984) Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: Dixon, J.E., and Robertson, A.H.F. (eds), *The geological evolution of the eastern Mediterranean*: Oxford, Geol. Soc. Spec. Publ., 17, 687-699
- INNOCENTI, F., KOLIOS, N., MANETTI, O., MAZZUOLI, R., PECCERIOLO, G., RITA, F., & L. VILLARI (1984) Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in northeastern Greece. *Bull. Volcanol.* 47, 25-37
- ISHIHARA, S. (1989) Rhenium contents of molybdenites in granitoid-series rocks in Japan. *Econ. Geol.*, 83, 1047-1051
- HENLEY R.W., McNABB A. (1978) Magmatic vapor plume and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. *Econ Geol* 73, 1-20
- LOWELL, J.D., GUILBERT, J.M. (1970) Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. *Econ. Geol.*, 65, 373-408
- MCCANDLESS, T.E., RUIZ, J., CAMPBELL, A.R. (1993) Rhenium behavior in molybdenite in hypogene and near-surface environments: Implications for Re-Os geochronometry. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 57, 889-905
- ΜΕΛΦΟΣ, Β. (1995) Ερευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιφερειακή Ζώνη της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. 289 σ.
- MELFOS, V., VAVELIDIS, M., FILIPPIDIS, A., CHRISTOFIDIS, G., EVAGELOU, E. (1991) Re-rich and Re-poor molybdenite in the Maronia rhyolitic intrusion, Northeastern Greece. In: Pagel, M., and Leroy, J.L., (eds). *Source, transport and deposition of metals*. Balkema, Rotterdam, 775-777.
- MELFOS, V., VAVELIDIS, M., CHRISTOPHIDES, G. (1996) Cu-Pb-(Sb+As) sulfosalts from the porphyry type Cu-Mo(±Au) mineralization in Maronia area, Thrace county, Greece. In: Knezevic, Krstic (eds) *Terranes of Serbia. The Formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions*, Belgrade, 305-310
- MELFOS, V., VAVELIDIS, M., CHRISTOFIDIS, G., SEIDEL, E. (2001). Origin and evolution of the Tertiary porphyry copper-molybdenum deposit in the Maronia area, Thrace, Greece. *Mineral. Deposita* (in press)
- MICHAILIDIS, K., FILIPPIDIS, A., KASSOLI-FOURNARAKI, A. (1993) Polytypism and rhenium-contents of molybdenites from two Mo-deposits in Northern Greece. In: *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Eds: Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J. and Gervilla, F. La Guiocond, Grenada, 641-644
- NEWBERRY, R.J.J. (1979a) Polytypism in molybdenite. (I): a nonequilibrium impurity-induced phenomenon. *Amer. Miner.*, 64, 758-767
- NEWBERRY, R.J.J. (1979b) Polytypism in molybdenite. (II): relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents. *Amer. Miner.*, 64, 768-775
- PETRULIAN, N., STECLACI, L. (1964) Sur la presence du rhenium dans les molybdenites de Roumanie et son importance comme thermometre geologique. *Rev. Roumaine Geol., geophys. et geogr., ser. geol.*, 8, 83-87
- STEIN, H.J., MARKEY, R.J., MORGAN, J.W, DU, A., SUN, Y. (1997) Highly precise and accurate Re-Os ages for molybdenite from the East Qinling Molybdenum Belt, Shaanxi Province, China. *Econ. Geol.*, 92, 827, 835
- SUTULOV, A. (1975) *Copper porphyries*. Miller Freeman, California, 206 p
- TODOROV, T., STAIKOV, M. (1985) Rhenium content in molybdenite from ore mineralizations in Bulgaria. *Geol. Balcanica*, 15, 45-58
- WATANABE, M., SOEDA, A. (1981) Distribution of polytype contents of molybdenites from Japan and possible controlling factor in polytypism. *N. Jb. Miner. Abh.*, 141, 258-279