

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΙΟΥΧΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ ΜΕ ΧΡΥΣΟ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΤΑΝΟΥ, ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΒΕΡΤΙΣΚΟΥ, ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ

Σ. Καλογερόπουλος, Ε. Κωνσταντινίδου, Ε. Σίμος

Σ Υ Ν Ο Ψ Η

Η εργασία αυτή αναφέρεται στην ορυκτολογική, ιστολογική και ορυκτοχημική μελέτη θειούχων μεταλλοφοριών στις θέσεις Παλιόμυλος, Χάλκωμα, Καραμπογιά και Κασίδα της περιοχής Στανού του νομού Χαλκιδικής. Οι μεταλλικές παραγενέσεις χαρακτηρίζονται κύρια από θειούχα ορυκτά του Fe-Cu ενώ απαντούν και σφαλερίτης, γαληνίτης, θειούχα ορυκτά Co-Ni, βισμούθινίτης, θειοάλατα του Bi και Cu-Ag-Sb, χρυσός-ήλεκτρο, τελλουρίδια του Bi, μολυβδαινίτης και οξειδία του Fe, Ti. Οι μεταλλοφορίες στις τρεις πρώτες θέσεις είναι παραμορφωμένες και μεταμορφωμένες σε αντίθεση με εκείνη στην τέταρτη. Εφαρμογή του γεωθερμόμετρου του αρσενοπυρίτη και του γεωβαρόμετρου του σφαλερίτη σε κατάλληλες παραγενέσεις έδωσαν θερμοκρασίες 460-510° C, πητικότητα θείου $10^{-4.2} - 10^{-5.6}$ atm και πιέσεις 5.6 ± 0.8 kb συγκρίσιμες με τις συνθήκες της καθολικής μεταμόρφωσης αμφιβολιτικής-ανώτερης πρσινοσχιστολιθικής φάσης. Ωστόσο ένα μεγάλο τμήμα των τριών πρώτων μεταλλοφοριών δημιουργήθηκαν κατά την ανάδρομη μεταμόρφωση πρσινοσχιστολιθικής φάσης και στη συνέχεια η μεταλλοφορία στη θέση Κασίδα.

A B S T R A C T

The mineralogy, textural relationships and the mineral chemistry of sulfide mineralizations from Paliomilos, Chalkoma, Karabogia and Kasida in Stanos area (Chalkidiki Prefecture) are investigated. The mineral assemblages consist mainly of Fe-Cu sulfides. Sphalerite, galena, Co-Ni sulfides, bismuthinite, sulfosalts of Bi and Cu-Ag-Sb, gold-electrum, telluride of Bi, molybdenite and Fe-Ti oxides are also present. The mineralizations of the former three sites are deformed and metamorphosed in contrast to the fourth one. The application of arsenopyrite geothermometry and sphalerite geobarometry in suitable assemblages gave temperatures of 460-510° C, sulfur fugacity $10^{-4.2} - 10^{-5.6}$ atm and pressures 5.6 ± 0.8 kb. These conditions are comparable with those of the amphibolite-upper greenschist facies regional metamorphism. However a major part of the three former mineralizations have been formed during the retrograde greenschist metamorphic facies and subsequently the Kasida mineralization.

S. KALOGEROPOULOS - H. CONSTADINIDOU - E. SIMOS : Mineralogy and mineral chemistry of sulfide mineralizations with gold in the Stanos area, Vertiskos formations, Chalkidiki.

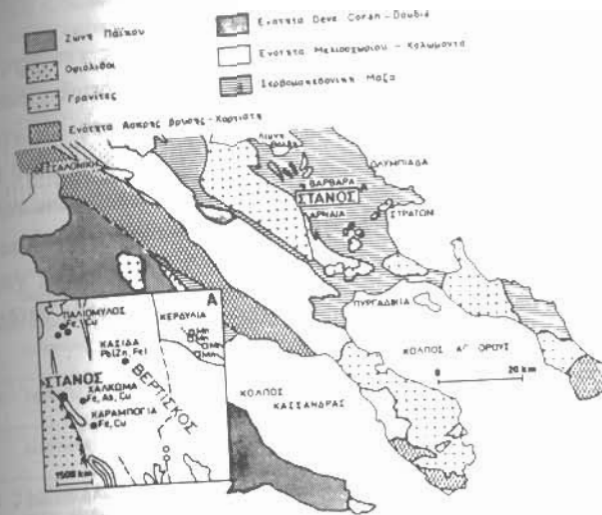
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή έρευνας βρίσκεται στο νομό Χαλκιδικής, περίπου 3 km βόρεια και 2.5 km ανατολικά του χωριού Στανός (Σχ. 1). Οι κυριότερες μεταλλικές εμφανίσεις της περιοχής μελετήθηκαν αρχικά από τους Ιωαννίδη και Τσαμαντουρίδη (1974) και στη συνέχεια στα πλαίσια της έρευνας πρωτογενών χρυσοφόρων εμφανίσεων της Σερβομακεδονικής ζώνης. Οι εμφανίσεις αυτές είναι ο Παλιόμυλος, Χάλκωμα, Καραμπουριά και Κασίδα (Σχ. 1).

Η εργασία αυτή περιλαμβάνει την ορυκτολογική, ισοτοπική και ορυκτοχημική μελέτη του μεταλλεύματος. Δίνει ειδική βαρύτητα στην κατανομή του χρυσού και στον καθορισμό των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας του μεταλλεύματος ή τμήματος αυτού σε σχέση με τις αντίστοιχες συνθήκες των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Στόχο της ειδικής αυτής μελέτης αποτελεί η συμβολή στη γένεση των μεταλλοφοριών της περιοχής έρευνας και της συμμετοχής του χρυσού σ' αυτές. Η προσέγγιση στηρίζεται σε λεπτομερή δειγματοληψία, μικροσκοπικές παρατηρήσεις, μικροσκοπία με τη χρήση και διαλυσιγενών αντιδραστηρίων και σε μικροαναλύσεις (Jeo1. Superprobe 733, I.G.M.E., αναλυτής Δρ. Γ. Οικονόμου, CAMEBAX Πανεπιστήμιο, VI, Παρίσι).

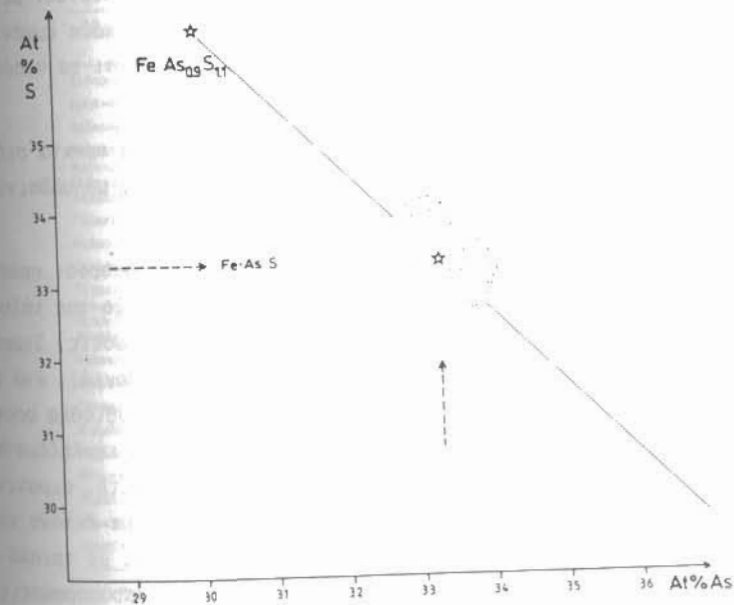
ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Οι μεταλλικές εμφανίσεις της περιοχής Στανού εντοπίζονται στο σχηματισμό Βερτίσκου ο οποίος μαζί με το σχηματισμό των Κερδυλλίων αποτελούν την αποκαλούμενη Σερβο-Μακεδονική Μάζα, γενικά Παλαιοζωϊκής ή παλαιότερης ηλικίας (Kocel et al., 1977). Ο σχηματισμός του Βερτίσκου είναι ετερογενής και αποτελείται από λιθολογικές μονάδες της Άνω Παλαιοζωϊκής-Τριαδικής ηλικίας, Περιοδοπικής ζώνης, διμαρμαρυγιακού γνεύσιους/σχιστόλιθους, αμφιβολίτες, τμήματα μετασφιολιθικών συστημάτων και γρανιτικών σωμάτων τύπου Αρναίας. Μελέτες πρωτολίθων του σχηματισμού Βερτίσκου αναφέρουν ηφαιστειοϊζηματογενή, ιζηματογενή και ορθοπρόελευση, αντίστοιχα (Κουγκούλης, 1986, Veranis, et al., 1987, Κασώλη-Φουρνάρη, 1981, Παπαδοπούλου, 1982, Dixon & Dimitriadis, 1984). Σχετικά με την παραμορφωτική εξέλιξη του ετερογενούς αυτού σχηματισμού στο χρόνο, παρόλο που έχει γίνει σημαντική επί μέρους αύξηση του γνωστικού επιπέδου (Πάτρας, κ.ά., 1986, Dixon & Dimitriadis, 1987, Σακελλαρίου, 1988), το πρόβλημα δεν έχει ωστόσο λάβει ακόμη ενιαία και απόλυτα τεκμηριωμένη έκφραση και απόδοση. Έτσι μια οποιαδήποτε προσπάθεια σύνθεσης σ' αυτή την εργασία ξεφεύγει τουλάχιστον του κύριου στόχου της. Ωστόσο, από κοιτασματολογικής πλευράς, στην περιοχή έρευνας θα πρέπει να τονισθεί ότι η τελευταία αμφιβολιτικής φάσης καθολική μεταμόρφωση ($T=520-575^{\circ}C$, $P=5-8\text{ kb}$) βάσει ισοτοπικών δεδομένων (K/Ar σε αμφίβολο, Ε. Σίμος, γραπτή ενημέρωση) διαρκεί μέχρι και το Άνω Κρητιδικό ($\sim 100\text{ Ma}$), ακολουθούμενη από ανάδρομη πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωση. Η συγκεκριμένη αμφιβολιτικής φάσης καθολική μεταμόρφωση θα πρέπει να



Σχ. 1 : Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Σερβομακεδονικής Μάζας (Kocel, et al., 1977) με τις θειούχες μεταλλοφορίες του Στανού.

Fig.1 : Simplified geological map of the Serbo-Macedonian Massif (Kocel, et al., 1977) with the sulfide mineralizations of Stanos area.



Σχ. 2 Σύσταση του αρσενοπύριτη (ζεύγος As-S At %)

Fig. 2 Composition of arsenopyrite (As-S At %)

αρχίζει από το Ιουρασικό μια και την έχουν υποστεί λιθολογικές ενότητες Άνω Παλαιοζωϊκής-Κάτω Μεσοζωϊκής ηλικίας. Πρόσθετα στην περιοχή έρευνας αναγνωρίστηκαν τρεις φάσεις πλαστικής παραμόρφωσης και μια μεταγενέστερη ρηξινικής (Ε. Σίμος, 1989, προσ. ενημέρωση). Η πρώτη (Dn) έχει σχεδόν εξαλειφθεί από τις δύο επόμενες φάσεις (Dn+1, Dn+2) και μόνον ίχνη της διατηρούνται τοπικά κύρια στην περιοχή Κασίδα. Η μεταλλοφορία στις θέσεις Παλιόμυλος, Χάλκωμα και Καραμπογιά είναι συμπτυχωμένη με τους περιβάλλοντες σχιστοποιημένους γνεύσιους ενώ εκείνη στη θέση Κασίδα είναι ελεύθερη πτυχωσιγενούς τεκτονικής επίδρασης.

ΓΕΩΛΟΓΙΑ-ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΩΝ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ

Στην περιοχή του Στανού απαντούν τέσσερες κύριες μεταλλοφόρες εμφανίσεις θειούχων ορυκτών : Παλιόμυλος, Χάλκωμα, Καραμπογιά και Κασίδα. Οι μεταλλοφορίες παρουσιάζονται με τις παρακάτω μορφές : Συμπαγής-διάσπαρτη (Παλιόμυλος, Χάλκωμα, Καραμπογιά) και ασθενώς διάσπαρτη εντός φλεβιδίων (Κασίδα). Η συμπαγής μεταλλοφορία συνδέεται κύρια με χαλαζιακές συγκεντρώσεις πάχους ~20 cm, οι οποίες τέμνουν με μικρή γωνία την κύρια ΒΔ-ΝΑ σχιστότητα των ξενιστών (εξαλλοιωμένοι διαμαρμαρυγικοί γνεύσιλοι). Η διάσπαρτη συνδέεται με χαλαζιακές συγκεντρώσεις παράλληλες με την κύρια σχιστότητα των γνευσίων. Η ασθενώς διάσπαρτη μεταλλοφορία στη θέση Κασίδα εμφανίζεται με μορφή φλεβών-φλεβιδίων τα οποία τέμνουν με μεγάλη γωνία την σχιστότητα των μαρμάρων. Τα κύρια χαρακτηριστικά της κάθε εμφάνισης δίδονται στον Πίνακα 1, ενώ αναλυτικά η ορυκτολογική παραγένεση και τα ποσοστά συμμετοχής των ορυκτών της κάθε μεταλλοφορίας στον Πίνακα 2.

1. Θειούχα ορυκτά βασικών μετάλλων : Πρόκειται για τα ορυκτά σιδηροπυρίτης, αρσενοπυρίτης, χαλκοπυρίτης, σφαλερίτης, μαγνητοπυρίτης, μολυβδαινίτης και γαληνίτης.

Σ ι δ η ρ ο π υ ρ ί τ η ς : Υπιδιόμορφοι έως αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι, μέσου μεγέθους ~2 mm, οι οποίοι παρουσιάζουν περιεκτικότητα σε Co της τάξης του 0,7% (Πίν. 3). Σχηματίζουν συμπαγείς ή λεπτοταϊνιώδεις συγκεντρώσεις. Συμφύονται με αρσενοπυρίτη (Χάλκωμα) ή μαγνητοπυρίτη και σφαλερίτη (Καραμπογιά), ενώ συχνά περιβάλλονται ή διασχίζονται από φλεβίδια χαλκοπυρίτη και βισμούθιούχα ορυκτά. Ο ποικιλιτικός ιστός είναι συχνός με μονοορυκτολογικά ή σύνθετα εγκλεισμάτα χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη, μαγνητοπυρίτη, βισμούθινίτη, χρυσό, μαγνητίτη, αιματίτη, ρουτίλιο, χαλαζία και μαρμαρυγία. Παρουσιάζεται παραμορφωμένος με έντονο κατακλαστικό ιστό και, λιγότερο, ιστούς ανακρυστάλλωσης εκφραζόμενοι με τριπλά σημεία επαφής ή ζωνώδη ανάπτυξη των κρυστάλλων του (Εικ. 1). Οι παραμορφώσεις αυτές απουσιάζουν από τον σιδηροπυρίτη της θέσης Κασίδα, όπου απαντούν ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μέσου μεγέθους ~100 μ., εγκλεισμένοι σε σφαιρικό

Πίν. 1. Γεωλονικό-ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των μεταλλικών εμφανίσεων του Στανού
Tab. 1. Geological-mineralogical characteristics of the sulfide mineralizations of Stanos area

Μορφή Μεταλλού	Άμεσο Περιβάλλον	Σχέση με το Άμεσο Περιβάλλον	Κύρια Ορυκτολογική παραγένεση	Κύρια Ιστολογικά χαρακτηριστικά
Παλιόμυλος	Συμπαγής	Διαμαρμαρυγικοί γνεύσιλοι	Έχουν με μικρή γωνία την κύρια σχιστότητα ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης	Συμπαγείς συγκεντρώσεις με κατακλαστικό ιστό, ανακρυστάλλωση, και εμπλαστή παραμόρφωση με μαρμές, ημιεπίτη και κενυμένους πολυσηθιλικές δολιμίτες.
	Διάσπαρτη	"	Παράλληλα με την κύρια σχιστότητα σε όμοια γωνία με την συμπαγή.	Ταϊνιώδεις συγκεντρώσεις με κατακλαστικό ιστό, ανακρυστάλλωση και κενές πεσές.
Χάλκωμα	Συμπαγής	"	όπως στον Παλιόμυλο	όπως στη συμπαγή του Παλιόμυλου
	Διάσπαρτη	"	όπως στον Παλιόμυλο	όπως στη διάσπαρτη του Παλιόμυλου
Καραμπογιά	Συμπαγής	"	όπως στον Παλιόμυλο	όπως στη συμπαγή του Παλιόμυλου
	Διάσπαρτη	"	όπως στον Παλιόμυλο	όπως στη διάσπαρτη του Παλιόμυλου
Κασίδα	Διάσπαρτη εντός φλεβών	μαρμάρω	Φλέβες που τέμνουν με μεγάλη γωνία την κύρια σχιστότητα.	Μη παραμορφωμένες μεταλλικές συγκεντρώσεις πληρώνουν τριγωνικές πρυγιές οριζοντιωμένου μαρμάρου.

py=σιδηροπυρίτης, cr=χαλκοπυρίτης, ml=λιμενίτης, mag=μαγνητίτης, ar=αρσενοπυρίτης, hem=αιματίτης, sph=μαγνητοπυρίτης, sph=σφαλερίτης, gal=γαληνίτης. Τα στοιχεία Au, Bi, Te, Cu, Ag, Sb αντιπροσωπεύουν αυτοφυή μέταλλα ή ορυκτά των στοιχείων αυτών (βλ. κείμενο).

Πίν. 2. Ορυκτολογική παραγένεση των μεταλλικών εμφανίσεων του Στανού
Tab. 2. Mineralogical assemblages of the sulfide mineralizations of Stanos area

Ορυκτά	Παλιόμυλος	Χάλκωμα	Καραμπογιά	Κασίδα
	Συμπ. Διάσπ.	Συμπ. Διάσπ.	Συμπ. Διάσπ.	Ασθ. Διάσπ.
Σιδηροπυρίτης	+++	+++	++	+
Αρσενοπυρίτης	+	+	+	+
Χαλκοπυρίτης	++	+	++	+
Μαγνητοπυρίτης	+	+	+	+
Κατερίτης-Σιδηροπυρίτης	-	-	-	-
Σφαλερίτης	-	-	++	+
Γαληνίτης	-	-	-	+++
Βισμούθινίτης	+	+	+	+
Θειοσίδηρος Βι	+	+	+	+
Τετραεδρίτης	-	-	-	+
Πολυβασιλική-Πικραλίτης	-	-	-	+
Χρυσός	+	+	+	+
Ηλεκτρο	+	+	+	+
Βισμούθιο	+	+	+	+
Τελλουρίδιο Βι	+	+	+	+
Μολυβδαινίτης	+	+	+	+
Μιλλερίτης	-	-	-	-
Μαγνητίτης	+	+	+	+
Αιματίτης	-	-	+	-
Ιλιμενίτης	-	-	+	-
Ρουτίλιο	+	+	+	+

+++ Μεγάλη συμμετοχή
++ Ενδιάμεση συμμετοχή
+ Μικρή συμμετοχή

Το σύνθετο ορυκτό στις τρεις πρώτες εμφανίσεις είναι χαλαζίας, κλωσίτης, μαρμαρυγία (κυρίως σεοκίτης), ενώ στην τέταρτη είναι ο χαλαζίας, χαλκιδόνιος, ασβεστίτης. Τα ορυκτά εξαλλοίωσης είναι : γκαϊτίτης, κοβαλίνης, χαλκοσίτης, μαλακίτης και "όγκος του βισμούθιου".

3. Χημική σύσταση χρυσού⁽¹⁾, ηλεκτρού⁽²⁾, ενδιάμεσου μέλους της εσώμορφης σειράς polybasite-pearceite⁽³⁾ $\{(Ag,Cu)_{1-x}Sb_2S_{11}-(Ag,Cu)_{1-x}As_2S_{11}\}$, Ag/συχού τετρασφαιρίτη⁽⁴⁾ $\{(Cu,Fe,Zn,Ag)_{1-x}(As,Sb)_{2-x}S_{11}\}$, μίλλαριτη⁽⁵⁾ (NiS), μικτού κρυστάλλου catterite-pyrite⁽⁶⁾ $\{Co_2S_3-FeS_2\}$, σιδηροπυρίτη⁽⁷⁾ και σφαλερίτη⁽⁸⁾.

3. Chemical composition of gold⁽¹⁾, electrum⁽²⁾, polybasite-pearceite⁽³⁾, Ag-bearing tetrahedrite⁽⁴⁾, millerite⁽⁵⁾, catterite-pyrite⁽⁶⁾, pyrite⁽⁷⁾ and sphalerite⁽⁸⁾.

Στοιχεία Wt%	1	2	3	4	5	6	7	8
Pb	80.37	53.39	-	-	-	-	-	-
Bi	18.12	43.88	65.64	8.31	-	-	-	-
Cu	0.28	0.24	-	1.10	0.58	24.13	46.28	1.00
Fe	-	-	-	-	64.28	-	-	-
S	-	-	-	-	22.53	0.07	-	-
Ag	-	-	16.29	23.40	35.10	50.79	53.77	32.79
Ni	-	-	2.96	1.69	-	2.43	0.10	-
Zn	1.09	1.64	8.50	31.88	-	-	-	0.26
As	-	-	6.57	26.94	-	-	-	-
Sb	-	-	-	6.60	-	-	-	65.60
Total	99.86	99.15	99.96	99.92	99.96	99.88	100.22	99.65

Ατομά At.	1	2	3	4	5	6	7	8
Pb	0.68	0.38	-	-	-	-	-	-
Bi	0.28	0.57	13.18	1.37	-	-	-	-
Cu	0.01	0.01	-	0.35	0.01	0.55	0.99	0.02
Fe	-	-	-	-	1.00	-	-	-
S	-	-	-	-	-	0.48	-	-
Ag	-	-	11.00	13.00	1.00	2.00	2.00	1.00
Ni	-	-	0.85	0.40	-	0.04	-	-
Zn	0.03	0.04	2.89	8.93	-	-	-	-
As	-	-	1.70	3.94	-	-	-	-
Sb	-	-	-	1.79	-	-	-	0.98
Total	1.05	1.00	29.62	29.78	2.01	3.07	2.99	2.00

Η υπέρση της ταμής προμένων κατόντων στο συντακτικό τύπο αποδίδεται σε μέσο αριθμό φασματικού φωτισμού το οποίο φαίνεται δεν αλλάζει τον αριθμό των φασματικών γραμμών. Η υπέρση της ταμής προμένων κατόντων στο συντακτικό τύπο αποδίδεται σε μέσο αριθμό φασματικού φωτισμού το οποίο φαίνεται δεν αλλάζει τον αριθμό των φασματικών γραμμών.

Πίν. 4. Χημική σύσταση ορυκτών του βισμούθιου-cosalite⁽¹⁾ (Pb₂Bi₂S₅), gladiite⁽²⁾ (PbCuBi₅S₄), pavonite⁽³⁾ (Pb(Ag,Cu)₂Bi₄S₆), emplectite⁽⁴⁾ (CuBi₅S₄), βισμούθινίτης με Cu, Te⁽⁵⁾ (Bi₂S₃), αυτοσφές βισμούθιο⁽⁶⁾, τελλουρίδιο Bi⁽⁷⁾ (joseite⁽⁷⁾ : Bi₄TeS₂).

Tab. 4. Chemical composition of Bi-bearing minerals : cosalite⁽¹⁾, gladiite⁽²⁾, pavonite⁽³⁾, emplectite⁽⁴⁾, bismuthinite⁽⁵⁾, bismuthnative⁽⁶⁾, joseite⁽⁷⁾.

Στοιχεία Wt%	1	2	3	4	5	6	7
Pb	38.35	11.07	17.75	-	-	-	2.86
Bi	41.29	63.15	57.46	63.13	74.72	97.93	68.46
Cu	1.89	5.70	0.53	19.62	5.47	0.71	2.08
Fe	0.29	-	-	0.62	-	0.78	1.18
S	17.53	18.63	16.94	15.65	17.00	-	5.98
Ag	1.71	-	8.60	2.21	-	0.48	0.81
Te	-	-	-	-	1.97	-	17.76
Total	101.06	98.55	101.28	101.23	99.16	99.90	99.13

Ατομά At.	1	2	3	4	5	6	7
Pb	1.69	0.83	1.30	-	-	-	0.14
Bi	1.81	4.68	4.16	1.23	2.02	1.00	3.51
Cu	0.27	1.39	0.13	1.26	0.48	0.02	0.35
Fe	0.05	-	-	0.04	-	0.03	0.22
S	5.00	9.00	8.00	2.00	3.00	-	2.00
Ag	0.15	-	1.21	0.00	-	0.00	0.08
Te	-	-	-	-	0.08	-	1.49
Total	8.97	15.90	14.80	4.61	5.58	1.05	7.79

Αρσενοπυρίτης : Συμφύεται με σιδηροπυρίτη ή δημιουργεί μονοορυκτολογικές συμπαγείς ή ταινιώδεις συγκεντρώσεις στο μετάλλευμα της εμφάνισης χάλκωμα. Τα χαρακτηριστικά του και οι παραμορφώσεις του - κυρίως κατακλαστικές - είναι όμοιες με εκείνες του σιδηροπυρίτη. Πρόκειται για στοιχειομετρικό αρσενοπυρίτη με σίδηρο κυμαινόμενο στις τιμές $33.3 \pm 0.7 \text{ At } \%$.

Χαλκοπυρίτης : Αλλοτριόμορφοι κόκκοι ή συγκεντρώσεις οι οποίες περιβάλλουν ή πληρούν κατακλάσεις των πυριτών (σιδηροπυρίτη και αρσενοπυρίτη). Συμφύεται ή φέρει εγκλείσματα βισμούθιούχων ορυκτών, χρυσού, μολυβδαινίτη, σφαλερίτη και μαγνητοπυρίτη, ενώ τα δύο τελευταία ορυκτά παρουσιάζονται και με μορφή απομίξεων (Εικ. 3). Παρουσιάζεται παραμορφωμένος με επιμηκυμένους κρυστάλλους και κεκαμμένες πολυσυνθετικές διυμιές. Μη παραμορφωμένος χαλκοπυρίτης ο οποίος ανήκει σε μεταγενέστερο μεταλλογενετικό επεισόδιο απαντά στο μετάλλευμα της κασίδας όπου συμφύεται με πολυβασίτη, Ag-ούχο τετραεδρίτη και σφαλερίτη φτωχό σε σίδηρο.

Σφαλερίτης : Συμφύεται με μαγνητοπυρίτη και σιδηροπυρίτη (Καραμπογιά) και συχνά απαντά ποικιλοβλαστικά εγκλεισμένος στο σιδηροπυρίτη (sph_{II}). Μία επόμενη γενεά σφαλερίτη (sph_{III}) - σε ελάχιστα ποσοστά - εγκλείεται στον χαλκοπυρίτη και η κρυστάλλωσή του θεωρείται σύγχρονη με τα βισμούθιούχα ορυκτά, το χρυσό και τον χαλκοπυρίτη, ενώ ακόμη νεότερος σφαλερίτης (sph_{III}) συνδέεται με τα ορυκτά Cu-Sb-Pb και Ag στη θέση κασίδα. Η κυριότερη διαφορά των τριών γενεών σφαλερίτη εκτός από τα ιστολογικά χαρακτηριστικά και τους ορυκτολογικούς συνδυασμούς, αποτελεί το περιεχόμενο ποσοστό σιδήρου το οποίο στον sph_I φθάνει στα 8.49%, ενώ στον sph_{III} είναι της τάξης του 1% (Πίν. 3).

Μαγνητοπυρίτης : Συμφύεται με σφαλερίτη και σιδηροπυρίτη στο μετάλλευμα της Καραμπογιάς και μεταπίπτει συχνά σε σιδηροπυρίτη και μαγνητίτη. Στις θέσεις Παλιόμυλος και Χάλκωμα απαντά κυρίως με μορφή εγκλεισμάτων στους πυρίτες όπου και συμφύεται με χαλκοπυρίτη ή/και σφαλερίτη. Η επίδραση μαγνητικού κολλοειδούς (Barton, 1970) έδειξε ότι πρόκειται για εξαγωγικό μαγνητοπυρίτη στη θέση Καραμπογιά, ενώ η επιβεβαίωση με περιθλασιμετρία ακτίνων -Χ ήταν αδύνατη λόγω του μικρού ποσοστού συμμετοχής και των συμφύσεων του με τα υπόλοιπα ορυκτά.

Μολυβδαινίτης : Παρατηρήθηκε σε ελάχιστες περιπτώσεις εγκλεισμένος στον χαλκοπυρίτη (Παλιόμυλος και Χάλκωμα). Απαντά με ιδιόμορφους ή υπειδιόμορφους, μικρούς επιμήκεις κρυστάλλους, τοπικά κεκαμμένους.

Γαληνίτης : Δημιουργεί μικρές συγκεντρώσεις, φλεβοειδούς μορφής οι οποίες πληρούν τεκτονικές ασυνέχειες των μαρμάρων στη θέση κασίδα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ ο ξενιστής (μάρμαρο) παρουσιάζεται έντονα τεκτονισμέ-

νος έως μυλωνιτωμένος οι συγκεντρώσεις του γαληνίτη δεν παρουσιάζουν στοιχεία παραμόρφωσης, αλλά αντίθετα αποτελούν την συγκολλητική ύλη των πετρογενετικών θραυσμάτων. Από παραγενετικής άποψης αποτελεί το τελευταίο ορυκτό κρυστάλλωση του τρίτου μεταλλογενετικού σταδίου το οποίο αντιστοιχεί στις μη παραμορφωμένες μεταλλοφορίες της περιοχής Στανού.

2. Θειούχα ορυκτά Co-Ni : Πρόκειται για μικτούς κρυστάλλους cattierite (CoS_2) και σιδηροπυρίτη, Πίν. 3, αν. 6, και μιλλερίτη. Οι πρώτοι απαντούν με ι-διόμορφους, ευμεγέθεις διάσπαρτους κρυστάλλους οι οποίοι περιβάλλονται από θειοάλατα του βισμούθιου, ενώ σε μια περίπτωση διασχίζεται από λεπτότατο φλεβίδιο χρυσού (Εικ. 4) (Παλιόμυλος). Ο μιλλερίτης παρατηρήθηκε διάσπαρτος στη θέση Κασίδα. Η παρουσία τους μαζί με τη διαπίστωση της συμμετοχής Co στον σιδηροπυρίτη και σε συνδυασμό με την παρουσία βασικών πετρωμάτων στην περιοχή, αποτελούν ενδείξεις για την προέλευση μέρους των μεταλλικών στοιχείων της περιοχής από την απόπλυση των βασικών πετρωμάτων.

3. Ορυκτά του Bi : Πρόκειται για τα θειούχα ορυκτά βισμούθινίτη, τα θειοάλατα colasite, gladite, ravnopite και emplectite, το αυτοφύες μέταλλο βισμούθιο και το τελλουρίδιο του βισμούθιου (πιθανόν joseite). Ο βισμούθινίτης και τα θειοάλατα (με συχνότερο τον cosalite) δημιουργούν αλλοτριόμορφους κρυστάλλους μέσου μεγέθους μερικών δεκάδων μικρών, οι οποίοι τοπικά εξαλλοιώνονται σε "όχρα του Bi". Περιβάλλουν τους σιδηροπυρίτες ή διεισδύουν στους διακρυσταλλικούς τους χώρους ή σπάνια, εμφανίζονται σαν ανεξάρτητοι κρύσταλλοι. Συνήθως όμως εντοπίζονται στα φλεβίδια του χαλκοπυρίτη τα οποία πληρούν ρωγμές των κερματισμένων σιδηροπυριτών όπου και συμφύονται τοπικά με χρυσό-ήλεκτρο ή τελλουρίδιο του Bi (Εικ. 5). Ο βισμούθινίτης παρατηρήθηκε παραμορφωμένος με κεκαμμένες πολυσυνθετικές δι-διμίες. Το αυτοφύες Bi και το τελλουρίδιο του Bi εγκλείονται στα πρωτογενή ή δευτερογενή ορυκτά του βισμούθιου ή στον χαλκοπυρίτη, και το μέγεθός τους είναι πάντα της τάξης των λίγων μ. Γενικά τα βισμούθιοχα ορυκτά, εγκλεισμένα σε "φλέβες" χαλκοπυρίτη αποτελούν συχνά "τα ορυκτά-οδηγοί" για τον εντοπισμό του χρυσού στο μικροσκόπιο. Η παραγένεση "φλέβες χαλκοπυρίτη" + ορυκτά Bi + χρυσός είναι χαρακτηριστική για τις μεταλλοφορίες του Στανού.

Η λεπτόμερής παρουσίαση των ορυκτών του Bi, μερικά από τα οποία αναφέρονται για πρώτη φορά στον Ελλαδικό χώρο, αποτελεί αντικείμενο μελλοντικής εργασίας, ενώ εδώ δίδονται ενδεικτικά οι χημικές συστάσεις των κυριότερων από αυτά (Πίν. 4).

4. Χρυσός-Ήλεκτρο : Εντοπίστηκαν στις μεταλλικές εμφανίσεις Παλιόμυλος και Χάλκωμα, όπου με μεγαλύτερη συχνότητα απαντά το ήλεκτρο με κυμαινόμενη συμμετοχή Ag από 20.57-43.88% (Πίν. 3). Έχουν μορφή αλλοτριόμορφων και σπάνια ιδιόμορφων κρυστάλλων με μέγεθος <3μ - 45 μικρά, ενώ συχνότερα είναι τα μεγέθη των 3 μ περίπου. Εγκλείονται συνήθως στα φλεβίδια του χαλκοπυρίτη τα οποία πλη-

ρούν ρωγμές των κερματισμένων σιδηροπυριτών και συμφύονται σταθερά με ορυκτά του βισμούθιου, ενώ στην ίδια παραγένεση ανήκουν ελάχιστα ποσοστά σφαλερίτη (sph_{II}) καθώς και το τελλουρίδιο του Bi. Επιπλέον παρατηρήθηκαν λεπτά φλεβίδια χρυσού-ήλεκτρο σε κρυστάλλους αρσеноπυρίτη και τους μικτούς κρυστάλλους $\text{CoS}_2\text{-FeS}_2$ ή σε διακρυσταλλικούς χώρους των πυριτών καθώς και ελεύθεροι στρογγυλεμένοι κόκκοι ή-λεκτρο μεταξύ των πυριτικών θραυσμάτων. (Εικ. 6 και 7). Οι παραπάνω ιστολογικές εικόνες δείχνουν μια καθαρή σύνδεση της απόθεσης των ορυκτών του χρυσού με τα φαινόμενα παραμόρφωσης της μεταλλοφορίας και μάλιστα με το στάδιο του έντονου κερματισμού της το οποίο συνοδεύτηκε από την κρυστάλλωση ορυκτών Cu, Bi, Au, Ag± Fe, Zn.

5. Θειοάλατα Cu-Ag-Sb : Πρόκειται για τα ορυκτά Ag/ούχος τετραεδρίτης και το ορυκτό ενδιάμεσης σύστασης polybasite-pearceite στη θέση Κασίδα. Δημιουργούν αλλοτριόμορφους κρυστάλλους μεγέθους αρκετών δεκάδων μικρών, οι οποίοι συμφύονται μεταξύ τους και με τον χαλκοπυρίτη, ενώ οι συμφύσεις αυτές εγκλείουν σφαλερίτη (sph_{III}) και σιδηροπυρίτη (Εικ. 8). Τα προηγούμενα ορυκτά μαζί και με τον γαληνίτη ανήκουν στο τελευταίο μεταλλογενετικό στάδιο το οποίο έλαβε χώρα μετά τις μεταμορφώσεις-παραμορφώσεις των σιδηρούχων μεταλλοφοριών με χρυσό στον Παλιόμυλο και Χάλκωμα.

6. Οξειδία Fe, Ti : Τα ορυκτά μαγνητίτης, ιλμενίτης, αιματίτης και ρουτίλιο απαντούν με μεγαλύτερη συχνότητα στην διάσπαρτη μεταλλοφορία σαν συνμεταμορφικοί κρύσταλλοι στους διμαρμαρυγιακούς γνεύσιους και έχουν στενή γενετική σχέση με τα σιδηρομαγνησιοχα ορυκτά (βιοτίτης) από τα οποία και προέρχονται.

Η παρουσία μικρών υπολειμματικών κόκκων μαγνητίτη, αιματίτη ή και ρουτίλιου σε συγκεντρώσεις ή κρυστάλλους σιδηροπυρίτη αποτελεί ενδείξεις για τη δημιουργία μέρους του σιδηροπυρίτη από την επίδραση του S στα παραπάνω οξειδία, σύμφωνα με τις αντιδράσεις :



Επιπλέον μέρος του μαγνητίτη και σιδηροπυρίτη στη θειούχο μεταλλοφορία φαίνεται να συνδέεται με τον μαγνητοπυρίτη, από την οξειδωση του οποίου και προήλθαν :



ΙΣΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Οι μεταλλοφορίες στις θέσεις Παλιόμυλος, Χάλκωμα και Καραμπογιά είναι μεταμορφωμένες και παραμορφωμένες ενώ στη θέση Κασίδα η μεταλλοφορία δεν φέρει τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Τα κυριότερα ιστολογικά δεδομένα τα οποία στηρίζουν

Πίν. 5. Χημική σύσταση σπινιόλιθου και αρσενιοπιρίτη
 Tab. 5. Chemical composition of spinelite and arsenopyrite

Στοιχείο wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe	7.12	6.97	7.25	7.36	7.39	7.33	7.43	7.46	7.74	8.22	9.34	7.19	7.61		
Zn	59.10	59.13	59.31	59.41	59.53	59.94	59.1	59.25	59.17	59.80	67.8	67.49	67.94		
S	31.53	31.10	32.56	32.50	32.51	32.16	32.60	32.62	32.54	32.57	32.41	32.49	32.71		
As	0.37	0.29	0.35	0.32	0.16	0.26	0.19	0.29	0.33	0.26	0.41	0.31	0.29		
Co	0.04	0.08	0.06	0.07	0.01	0.07	0.01	0.11	0.32	0.29	0.44	0.16	0.22		
Cu	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-		
Total	98.16	97.57	99.53	99.48	98.65	98.71	98.65	98.71	98.67	98.01	98.94	98.69	99.59		
MnO	12.31	12.073	12.49	12.60	12.78	12.65	12.80	12.99	13.37	14.37	14.67	15.51	13.09		
As	46.20	46.12	46.05	46.29	46.32	46.49	46.29	46.39	46.27	46.73	46.76	46.49	45.81	46.01	46.22
Fe	34.18	33.76	33.71	33.65	33.49	33.45	33.88	33.54	33.19	33.6	33.40	33.6	33.54	34.00	34.67
S	19.12	19.38	19.61	19.70	19.30	19.95	19.65	19.35	19.32	19.73	19.42	19.49	19.51	19.52	19.96
Ni	-	0.03	-	-	-	0.02	0.04	-	0.03	-	-	-	-	-	0.03
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.04	0.05	0.09	0.03	0.03	0.01	0.01	0.33	0.33	0.36	-	-	0.05	0.04	0.04
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	99.54	99.34	99.46	99.67	99.43	99.31	99.31	99.31	99.31	100.11	98.98	99.00	99.61	99.92	
As	33.77	33.68	33.56	33.64	33.85	33.16	33.53	33.94	34.02	33.34	33.96	33.75	33.53	33.44	33.69
As	46.47	46.42	46.29	46.94	46.89	46.82	46.71	46.07	46.95	46.9	46.95	46.29	45.79	46.40	46.83
Fe	33.21	33.77	33.32	33.39	33.32	33.51	33.48	33.48	33.48	33.70	33.47	33.71	33.93	34.22	34.40
S	19.55	19.67	19.48	19.83	19.51	19.80	19.98	19.63	19.54	19.19	19.92	19.56	19.82	19.60	20.39
Ni	-	0.01	0.05	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0.02	0.05	0.04	0.05	0.01	0.06	0.04	-	-	0.04	-	-	0.04	0.04
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	99.24	99.89	99.19	99.11	98.77	99.16	99.02	98.22	98.43	99.41	99.61	99.49	99.49	100.23	100.49
As	33.99	33.69	33.88	33.49	33.14	33.48	33.44	33.61	33.74	33.62	33.79	33.69	33.53	33.58	33.83

Σημ.: Anal. 1-9 : sph+rotpr., 10-13 : sph+εγκρυστάλινο, 14-15 : sph+σπινιόλιθου, 16-17 : sph+σπινιόλιθου, 18-19 : sph+σπινιόλιθου

την άποψη αυτή είναι :

Ταινιώδης ιστός από προσανατολισμένες μεταλλικές και χαλαζιακές συγκεντρώσεις παράλληλα με τις επιφάνειες σχιστότητας των διμαρμαρυγιακών γνευσίων. Πορφυροβλαστικός ή/και πορφυροκλαστικός ιστός αποτελούμενος κυρίως από σιδηροπιρίτες επιμηκυμένους με στρογγυλεμένα ή γωνιώδη κερματισμένα άκρα που αποδίδονται σε περιστροφή ή κύληση κατά τη διάρκεια shearing (Vokes, 1969). Δημιουργία σκιών πίεσης, τοπικά στα άκρα των σιδηροπιριτών, οι οποίες καταλαμβάνονται από χλωρίτη ή μίκα. Οι κατακλαστικοί ιστοί είναι έντονοι μέχρι μιλωνιτικοί, τοπικά με ακανόνιστης διεύθυνσης κατακλάσεις ή με προσανατολισμένες παράλληλα ή κάθετα με τον μεγαλύτερο άξονα των μεταλλικών ορυκτών με μεγάλη σκληρότητα. Αντίθετα τα ορυκτά με μικρή σκληρότητα (χαλκοπιρίτης, βισμούθινίτης, σφαλερίτης) παρατηρείται εύπλαστη παραμόρφωση με πολυσυνθετικές κεκαμμένες διυδιμίες ή με φλεβικές μορφές (injection) οι οποίες πληρούν τις κατακλάσεις ή τους διακρυσταλλικούς χώρους των σιδηροπιριτών. Οι ιστοί ανακρυστάλλωσης οι οποίοι εκφράζονται με τριπλά σημεία επαφής διατηρούνται σε σημεία όπου ο κερματισμός του μεταλλεύματος δεν είναι έντονος ενώ ιστοί ανακρυστάλλωσης εκφραζόμενοι σπανιότερα με ζωνώδη ανάπτυξη θεωρούνται μεταγενέστεροι του κερματισμού αφού παρατηρούνται σε υγιείς-ιδιόμορφους κρυστάλλους σιδηροπιρίτη.

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά αφορούν μόνο στις μεταλλοφορίες του Παλιόμυλου, Χάλκωμα και Καραμπογιά και δηλώνουν την παραμόρφωση και αντίστοιχη μεταμόρφωση που έχουν υποστεί. Αντίθετα οι μεταλλικές συγκεντρώσεις στη θέση Κασίδα παρουσιάζονται μη παραμορφωμένες και καλά διατηρημένες σε σύγκριση με τον Ξενίστα (μάρμαρα) ο οποίος είναι έντονα τεκτονισμένος έως μιλωνιτωμένος. Επιπλέον τα φλεβοειδή μεταλλικά συσσωματώματα αποτελούν την συνδετική ύλη των πετρογενετικών θραυσμάτων. Οι παρατηρήσεις αυτές μαζί με την ορυκτολογική παραγένεση Cu+Sb+Ag ενισχύουν την άποψη ότι η μεταλλοφορία της Κασίδας είναι μεταγενέστερη από εκείνες των υπόλοιπων εμφανίσεων.

Ο ΑΡΣΕΝΟΠΥΡΙΤΗΣ ΣΑΝ ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΟ

Οι προϋποθέσεις για τη χρήση του χημισμού του αρσενιοπιρίτη σαν γεωθερμόμετρο με βάση τη μελέτη των Kretschmar and Scott (1976) και Sharp et al. (1985) είναι (i) η συμμετοχή του αρσενιοπιρίτη σε παραγενέσεις ισορροπίας με ρυθμισμένο θείο, (ii) η συμμετοχή των ιχνοστοιχείων Co, Ni, Sb σε συγκεντρώσεις μικρότερες του 1% κ.β. και (iii) μεταμόρφωση μικρότερη της ανώτερης αμφιβολιτικής φάσης.

Από τη μεταλλοφορία του Στανού και συγκεκριμένα το Χάλκωμα αναλύθηκαν αρσενιοπιρίτες οι οποίοι συμφύονται με σιδηροπιρίτη ενώ στην παραγένεση απαντά και μαγνητοπιρίτης. Οι αναλύσεις έγιναν στον μικροαναλυτή του I.G.M.E. (Jeo). Superprobe 733, αναλυτής Δρ. Γ. Οικονόμου) και δίνονται στον Πίνακα 5. Η καλή ποιότητα των αναλύσεων προκύπτει από το συνολικό αποτέλεσμα (wt%, Πίν. 5) που

Πίν. 6 Παραγενετική σειρά ορυκτων στις μεταλλοφορίες Στανού

Tab. 6 Paragenetic sequence of Stanos mineralizations

Ορυκτά	Παραμορφωμένες μεταλλοφορίες		Μη παραμορφωμένη μεταλλοφορία Κασίδα
	Σταδιο Ι	Σταδιο ΙΙ	
Σιδηροπιρίτης	—	—	—
Αρσενιοπιρίτης	—	—	—
Μαγνητοπιρίτης	—	—	—
Καίτωρο της -σιδηροπιρίτης	—	—	—
Μιλωνίτης	—	—	—
Σιμενίτης	—	—	—
Μαγνήτης	—	—	—
Αικαίτης	—	—	—
Ρουτίλιο	—	—	—
Σφαλερίτης	—	—	—
Χαλκοπιρίτης	—	—	—
Βισμούθινίτης	—	—	—
Θειοσίδηρος ΒΙ	—	—	—
Πελλοειδίτης ΒΙ	—	—	—
Αυτοσίδηρος ΒΙ	—	—	—
Χλωσίτης - Αλεκταίτης	—	—	—
Μολυβδαινίτης	—	—	—
Παλνίτης	—	—	—
Αι/τεταεδρίτης	—	—	—
Πολιβασιίτης-Περασίτης	—	—	—
Χαλαζίας	—	—	—
Χλωρίτης	—	—	—
Καραμπογιάς	—	—	—
Ασβεστόλιθος	—	—	—

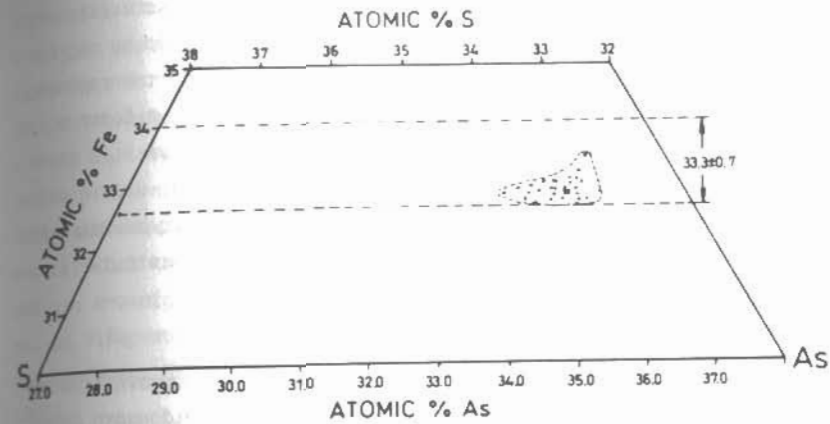
πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 98% και 101% (Kretschmar and Scott, 1976), την στοιχειομετρική σύσταση στο ζεύγος αρσενικό-θείο (Σχ. 2) και τον περιεχόμενο σίδηρο κυμαινόμενο στο πλαίσιο 33.3 ± 0.7 (άτομα %, Σχ. 3). Η συμμετοχή των ιχνοστοιχείων Co, Ni και Sb είναι κατά πολύ μικρότερη του 1% κ.β., ενώ η ζώνωση μεταξύ κέντρου-περιφέρειας σε μεμονωμένους κρυστάλλους είναι μικρότερη του αναλυτικού σφάλματος (<0.1 άτομα % As).

Για τις συγκεκριμένες παραγένσεις που διαπιστώθηκαν ($py+ars \pm ro \pm sp$) και με περιεχόμενο αρσενικό στον αρσеноπυρίτη κυμαινόμενο μεταξύ 32.6 και 33.99 (άτομα %, Πίν. 5) από το διάγραμμα $X(As)-\log f_{S_2}-T$ (Kretschmar and Scott, 1976, Sharp et al., 1985) προκύπτουν θερμοκρασίες στο εύρος 460-510° C και πητικότητα του θείου $10^{-4.2}$ μέχρι $10^{-5.26}$ (atm). Αξίζει να σημειωθεί ότι για την πητικότητα αυτή του θείου και τον σίδηρο της συνυπάρχουσας γενεάς σφαλεριτών (βλ. επόμενο κεφάλαιο) από το διάγραμμα $f_{S_2}-T-X_{FeS}^{SP}$ του συστήματος Fe-Zn-S (Scott and Barnes, 1971; Barton and Skinner, 1979) προκύπτουν θερμοκρασίες συγκρίσιμες με εκείνες των αρσеноπυριτών. Τα στοιχεία αυτά υποδηλώνουν "χημική ισορροπία" στο εν αναφορά σύστημα και συνεπώς τη δυνατότητα χρήσης του σφαλερίτη της συγκεκριμένης παραγένσεως ($sp \pm ro$ σε py) σαν γεωβαρόμετρο.

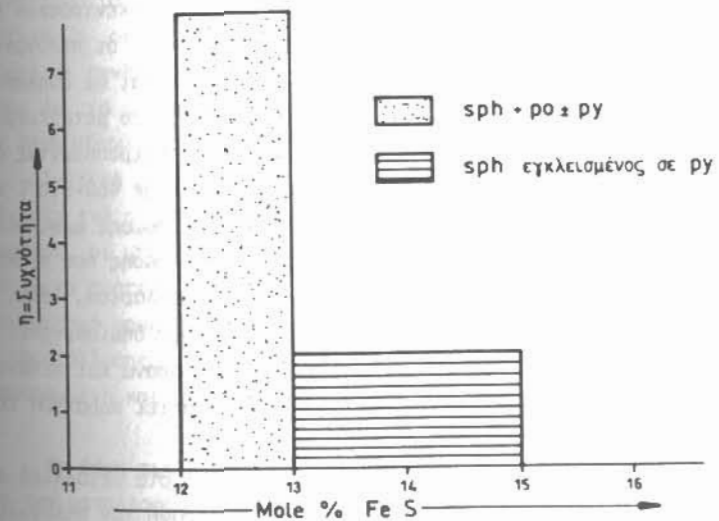
Ο ΣΦΑΛΕΡΙΤΗΣ ΣΑΝ ΓΕΩΒΑΡΟΜΕΤΡΟ

Η χρήση του περιεχόμενου σιδήρου στο σφαλερίτη για τον καθορισμό της πίεσης πρέπει να γίνεται κάτω από τις εξής απαραίτητες προϋποθέσεις (Craig and Scott, 1974, Hutchinson and Scott, 1981): (i) η πητικότητα του $S(f_{S_2})$ του σφαλερίτη να ρυθμίζεται από την παραγένεση ισορροπίας σιδηροπυρίτης + δ-γωνικός μαγνητοπυρίτης, (ii) τα ιχνοστοιχεία Cu, Mn και Cd να είναι σε συγκεντρώσεις οι οποίες δεν επηρεάζουν τον μερικό μοριακό όγκο του FeS στον σφαλερίτη ή την ενεργότητα του FeS στο σύστημα που προαναφέρθηκε και (iii) ο σφαλερίτης να είναι ελεύθερος εγκλεισμάτων χαλκοπυρίτη.

Ο σφαλερίτης συμμετέχει στις μεταλλοφορίες του Στανού σαν επωσιώδες ορυκτό (α) στην παραγένεση μαγνητοπυρίτης εξανθικός (βλ. σελ. 4) + σιδηροπυρίτης & (β) εντοπίζεται με τη μορφή εγκλεισμάτων στον σιδηροπυρίτη. Οι αναλύσεις, των οποίων τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5 έγιναν σε σφαλερίτη ο οποίος συμμετέχει και στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση ο περιεχόμενος σίδηρος παρουσιάζει μια διακύμανση της τάξης του 0.77% κυμαινόμενος από την τιμή 6.97% Fe μέχρι 7.74% Fe και αντίστοιχα 12.073-13.37 mol % FeS (Σχ. 4), με μέση τιμή αυτών τα 13.058 ± 1.27 mol % FeS. Στη δεύτερη περίπτωση, του ποικιλοβλαστικώς εγκλεισμένου σφαλερίτη σε σιδηροπυρίτη, παρατηρήθηκε ψιλότερο περιεχόμενο σιδήρου και οι τιμές του κυμαίνονται από 7.19-8.49% Fe με αντίστοιχες τιμές 13.53-14.62 σε mol % FeS και μέση τιμή 13.9 ± 0.75 mol % FeS.



Σχ. 3 Περιεχόμενο Fe (At %) στον αρσеноπυρίτη.
Fig. 3 Content of Fe (At %) in arsenopyrite.



Σχ. 4 Ιστόγραμμα των mole % FeS των σφαλεριτών.

Fig. 4 Histogram of mole % FeS of sphalerites.

Η τιμή αυτή του σιδήρου στη δεύτερη ιστολογική εικόνα αντιστοιχεί σύμφωνα με το διάγραμμα $T-\chi_{Fe}^{SP} - P$ (Scott, 1973) σε πίεση του ανώτερου όριου της καθολικής μεταμόρφωσης (metamorphic peak) 5.6 ± 0.8 kb. Αυτό βέβαια υπό την προϋπόθεση ότι οι ποικιλοβλαστικά εγκλεισμένοι σφαλερίτες σε μεταβλαστικούς σιδηροπυρίτες έχουν απομονωθεί από ανάδρομες μεταμορφικές μεταβολές (πρασινόσχιστολιθική φάση), αντιπροσωπεύοντας παραγενέσεις ισορροπίας (στοιχείο που προέκυψε και από τη μελέτη των αρσеноπυριτών, βλ. προηγούμενο κεφάλαιο) με διατηρούμενες τις συνθήκες P και T του ανώτερου όριου της καθολικής μεταμόρφωσης (Hutchinson & Scott, 1981).

ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι μεταλλοφορίες της περιοχής Στανού παρουσιάζονται με συμπαγή-διάσπαρτη μορφή (θέσεις Παλιόμυλος, Χάλκωμα, Καραμπογιά) και με ασθενώς διάσπαρτη μορφή εντός φλεβιδίων (Κασίδα). Ο πρώτος τύπος της μεταλλοφορίας χαρακτηρίζεται κυρίως από τις παραγενέσεις: (α) $py, cr \pm Au, Bi, Te$ (Παλιόμυλος), (β) $ars, cr, (py) \pm Au, Bi$ (Χάλκωμα) και (γ) $py, cr, (rs, sph) \pm Bi$, ενώ στο δεύτερο τύπο αντιστοιχεί η παραγένεση $gal, (sph) \pm Cu, Ag, Sb$ (Κασίδα). Η μικροσκοπική μελέτη του μεταλλεύματος στις τρεις πρώτες εμφανίσεις έδειξε ότι τα μεταλλικά συστατικά έχουν υποστεί τις ίδιες μεταμορφικές και παραμορφωτικές διαδικασίες όπως εκείνες των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Η προανατολισμένη τοποθέτηση των μεταλλικών συγκεντρώσεων παράλληλα με τις σχιστοφυείς επιφάνειες των διμαρμαρυγιακών γνευσιών, οι πολυγωνικοί κοκκώδεις ιστοί ανακρυστάλλωσης, οι κατακλαστικοί ιστοί καθώς και οι εύπλαστες παραμορφώσεις των μαλακών ορυκτών αποτελούν τα χαρακτηριστικά του μεταλλεύματος. Πρόσθετα οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που προέκυψαν χρησιμοποιώντας αντίστοιχα τη σύσταση του αρσеноπυρίτη και σφαλερίτη, κυμαίνονται σε $460-510^\circ C$ και 5.6 ± 0.8 kb. Είναι συγκρίσιμες με εκείνες της καθολικής μεταμόρφωσης αμφιβολιτικής (Ιουρασικό-Άνω Κρητιδικό)-ανώτερης πρασινοσχιστολιθικής φάσης που προκύπτει από πυριτικές παραγενέσεις των περιβαλλόντων πετρωμάτων (Σακελλαρίου, 1986, Κουγκούλης κ.ά., 1989). Κατά συνέπεια οι μεταλλοφορίες αυτές έχουν δημιουργηθεί πριν από τις συνθήκες καθολικής μεταμόρφωσης και περιγράφησαν παραπάνω και πιθανόν αντιπροσωπεύουν συγγενετικές συγκεντρώσεις (στοιχείο που απαιτεί παραπέρα τεκμηρίωση).

Η επίδραση της επακόλουθης μεταμόρφωσης προκάλεσε στα μεταλλικά συστατικά αύξηση των κατακλαστικών ιστών με αντίστοιχη καταγραφή των πολυγωνικών ιστών ανακρυστάλλωσης, καθώς επίσης τη δημιουργία χαρακτηριστικών μορφών αποδιδόμενων σε περιστροφή ή κύληση των πυριτών κατά τη διάρκεια shearing, την ανακρυστάλλωση εκφραζόμενη κυρίως με ζωνώδη ανάπτυξη και τέλος τη δημιουργία χαρακτηριστικών φλεβικών μορφών (injection) του χαλκοπυρίτη. Η σύνδεση των τελευταίων με το μεταμορφικό επεισόδιο της ανάδρομης μεταμόρφωσης στηρίζεται

επίσης και στις εξής παρατηρήσεις: (1) οι φλεβικές μορφές του χαλκοπυρίτη παρατηρούνται μόνον στην έντονα κερματισμένη συμπαγή μεταλλοφορία η οποία τέμνει την κύρια σχιστότητα των μεταμορφωτών, (2) η μη συμμετοχή του χαλκοπυρίτη σε ταινιώδεις συγκεντρώσεις ώστε να συνάγεται η ισορροπία του με τα ορυκτά sph, rs, py, ars , (3) η ιστολογική του εικόνα με τα προαναφερθέντα ορυκτά είναι τέτοια ώστε να δηλώνεται η μεταγενέστερη κρυστάλλωσή του και (4) η απουσία στον χαλκοπυρίτη υπολειμματικών ιστών annealing. Η ανάδρομη μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης έχει σαν κατώτερο θερμοκρασιακό όριο τουλάχιστον τους $334^\circ C$. Αυτό προκύπτει από την απουσία κουβανίτη ο οποίος είναι σταθερός πάνω από $334^\circ C$ όταν συνυπάρχει με σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη (Yund & Kullerud, 1966) και την παρουσία των προϊόντων διάσπασής του (απομίξεις μαγνητοπυρίτη στον χαλκοπυρίτη, Ramdahl, 1980).

Αναφορικά με τον χρυσό στις Fe-Cu/ούχες μεταλλοφορίες Παλιόμυλο και Χάλκωμα, τα ορυκτά χρυσός και ήλεκτρο δείχνουν μια καθαρή σύνδεση με το φαινόμενο της ανάδρομης μεταμόρφωσης αφού συνδέονται άμεσα με τις προαναφερθείσες φλεβικές μορφές του χαλκοπυρίτη, που αποτελούν τον φορέα, εκτός του χρυσού και των ορυκτών του Bi, του τελουρίδιου και ελάχιστων ποσοστών σφαλερίτη (sph_{II}). Θα μπορούσε ακόμη να λεχτεί ότι αυτές αποτελούν συχνά και τον καθοδηγητικό παράγοντα του εντοπισμού του χρυσού στο μικροσκοπίο. Ο εντοπισμός εξάλλου ορυκτών Co, Ni, η συμμετοχή Co στο πλέγμα του σιδηροπυρίτη και οι ιστολογικές εικόνες παρουσίας του χρυσού σε συνδυασμό με την ύπαρξη βασικών πετρωμάτων στην περιοχή, ενισχύουν την άποψη ότι τα πετρώματα αυτά πιθανόν να απετέλεσαν, με τη διαδικασία της απόπλυσης, την πηγή μέρους των μεταλλικών στοιχείων και πιθανόν του χρυσού της περιοχής.

Σχετικά με την μεταλλοφορία $Pb, Zn \pm Cu, Sb, Ag$ στη θέση Κασίδα οι παρατηρήσεις ότι ενώ ο ξενιστής (μάρμαρο) παρουσιάζεται έντονα τεκτονισμένος έως μυλωνιτιωμένος, οι μεταλλικές συγκεντρώσεις δεν παρουσιάζουν στοιχεία παραμόρφωσης αλλά αντίθετα αποτελούν την συνδυαστική ύλη των πετρογενετικών θραυσμάτων καθώς και η συμμετοχή ορυκτών $Zn (sph_{III} \text{ με ελάχιστο Fe}) Sb, Ag$, με χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, μας επιτρέπουν να χαρακτηρίσουμε την μεταλλοφορία αυτή ως μη παραμορφωμένη και μεταγενέστερη των Fe-Cu±Au μεταλλοφοριών της περιοχής του Στανού.

Με βάση τις προηγούμενες παρατηρήσεις καταλήγουμε στην παραγενετική εξέλιξη των μεταλλοφοριών του Στανού η οποία δίδεται στον Πίνακα 6, όπου το στάδιο I αντιπροσωπεύει την μεταλλοφορία η οποία υπέστη την πρόδρομη μεταμόρφωση, ενώ το στάδιο II αντιπροσωπεύει την ορυκτολογική παραγένεση η οποία είναι το αποτέλεσμα της επίδρασης και της ανάδρομης μεταμόρφωσης. Το στάδιο αυτό χαρακτηρίζεται από τον εμπλουτισμό σε ορυκτά Cu, Bi, Te, Au και Ag. Το στάδιο III αντιπροσωπεύει την μη παραμορφωμένη και μεταγενέστερη, συνεπώς, μεταλλοφορία προερχόμενη από Pb-Zn διαλύματα με συμμετοχή Cu, Ag, Sb η οποία παρατηρείται στη θέση

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε τον κ. Δρ. Γ. Οικονόμου για τις μικροαναλύσεις στα εργα-
στήρια του Ι.Γ.Μ.Ε., καθώς και τον κ. Dr. G. Rose, μέσω του οποίου είχαμε την
πρόσβαση στον μικροαναλυτή του Πανεπιστημίου VI στο Παρίσι.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- BARTON, P.B.JR. & SKINNER, B.J. (1979) : Sulfide mineral stabilities. In H.L. Barnes (ed) "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", 278-403.
- BARTON, P.B. (1970) : Sulfide petrology. In: *Min. Soc. America Spec. Paper 3*, 187-198.
- DIXON, J.E. & DIMITRIADIS, S. (1987) : The metamorphic evolution of the Serbo-Macedonian Massif in Greece. *Terra Cognita* 7, p. 106.
- DIXON, J.E. & DIMITRIADIS, S. (1984) : Metamorphosed ophiolitic rocks from the Serbo-Macedonian Massif, near Lake Volvi, north-east Greece. In "The Geological Evolution of Eastern Mediterranean", *Geological Society Special Publ. No 17*, eds. Dixon and Robertson, 603-618.
- GRAIG, J.R. & SCOTT, S.D. (1974) : Sulfide phase equilibria, in Ribbe, P.H., ed. *Sulfide mineralogy Miner. Soc. America short course Notes*, 1, p. CS1-CS110.
- HUTCHINSON, M.N. & SCOTT, S.D. (1981) : Sphalerite Geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S System. *Econ. Geol.*, 76, 143-153.
- ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ, Κ. & ΤΣΑΜΑΝΤΟΥΡΙΔΗΣ, Π. (1974) : Έκθεση επί της διεξαχθείσης γεωλογικής, κοιτασματολογικής και γεωχημικής έρευνας περιοχής Στανού Χαλκιδικής. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε.
- ΚΑΣΩΛΗ-ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ, Α., (1981) : Συμβολή στην ορυκτολογική και πετρολογική μελέτη αμφιβολιτικών πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής Μάζας, Διδ. Διατρ. Α.Π.Θ.
- KOCKEL, F., MOLLAT, H. & WALTHER, H.W. (1977) : Erläuterungen zur Geologischen Karte der Chalkidhiki und angrenzender Gebiete 1:100.000 (Nord-Griechenland). Hannover, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 119 p.
- ΚΟΥΓΚΟΥΛΗΣ, Χ. (1986) : Ανάδρομη μεταμόρφωση και προσδιορισμός πρωτολίθων Σχηματισμού Βερτίσκου της Σερβομακεδονικής Ζώνης. (Βόρεια της Α. Βόλβης και Λειψιδρίου-Λαοδικινού). Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε.
- ΚΟΥΓΚΟΥΛΗΣ, Χ., ΝΤΑΜΠΙΤΖΙΑΣ, Σ. & ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ, Χ., (1989) : 1. Γεωλογική και μεταλλογενετική μελέτη αμφιβολιτών της Σερβομακεδονικής Μάζας συνδεδεμένων με οφιολιθικά συμπλέγματα. 2. Γεωλογία (γένεση) μεμονωμένων σερπεντινιτών από τη Σερβομακεδονική Μάζα και η μεταλλογενετική τους σημασία. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., 108 σ.
- KRETSCHMAR, V. & SCOTT, S.D. (1976) : Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can. Miner.*, 14, 364-386.
- PAPADOPOULOS, C. (1982) : Geologie des Serbo-Mazedonischen Massivs nördlich des Volvi-Sees (Nord-Griechenland). *Dissertation, Wien*.
- ΠΑΤΡΑΣ, Δ., ΚΙΛΙΑΣ, Α., ΧΑΤΖΗΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ, Ε. & ΜΟΥΝΤΡΑΚΗΣ, Δ. (1986) : Μελέτη των παραμορφωτικών φάσεων των εσωτερικών Ελληνίδων στη Βόρεια Ελλάδα. Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Ετ., 20, 139-157.
- RAMDOHR, P. (1980) : The ore minerals and their intergrowths. *Pergamon Press*.
- ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ, Δ.Ο. (1988) : Παραμόρφωση και μεταμόρφωση των πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής Μάζας στην ΒΑ Χαλκιδική. 4^ο Επιστημονικό Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας. Αθήνα, 1988.
- SCOTT, S.D. (1973) : Experimental calibration of the sphalerite geobarometry. *Econ. Geol.*, 68, 466-474.
- SCOTT, C.D. & BARNES, H.L. (1971) : Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Econ. Geol.*, 66, 653-669.
- SHARP, Z.P., ESSENE, E.J. & KELLY, W.C., (1985) : A re-examination of the arsenopyrite geothermometer : pressure considerations and application to natural assemblages. *Can. Mineralogist*, 23, 517-534.
- VERANIS, N., KOUGOULIS, C. & KASOLI-FOURNARAKI, A. (1987) : The Examili formation and its relation to the Vertiskos formation of the Serbomacedonian massif. *Geological Society of Greece 3rd Scient. Meet. for the 1986-1988 period, Thessaloniki, May 1987*.
- VOKES, F.M. (1969) : A review of the metamorphism of sulphide deposits. *Earth-Sci. Rev.*, 5, 99-143.
- YUND, R.A. and KULLERUD, G. (1966) : Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *Jour. Petrology*, 7, 454-488.
- Εικ. 1. Γρανοβλαστικός ιστός με τριπλά σημεία επαφής των κρυστάλλων του αιδηρο-
πυρίτη (py). Καραμπογιά.
Phot.1. Granoblastic texture with triple point joins of pyrite crystals (py).
Karabogia area.
- Εικ. 2. Κερματισμένος αρσеноπυρίτης (Ars) με χρυσό (Au) στις κατακλάσεις του.
Χάλκωμα.
Phot.2. Cataclastic texture arsenopyrite (Ars) with gold (Au) in the fractures.
Chalkoma area.
- Εικ. 3. Φλεβίδιο χαλκοπυρίτη (Cp) με εγκλείσματα χρυσού (Au), αυτοπυούς Bi (Bi)
και σφαλερίτη (sp). Χάλκωμα.
Phot.3. Chalcopyrite veinlet (Cp) with inclusions of gold (Au), native Bi (Bi)
and sphalerite (Sp). Chalkoma area.
- Εικ. 4. Κοβαλτιούχος πυρίτης (Co-Py) ο οποίος περιβάλλεται από θειοσάλατα του Bi
(SBI) και διασχίζεται από λεπτό φλεβίδιο χρυσού (Au). Παλιόμιλος.
Phot.4. Co-pyrite (Co-Py) surrounded by Bi-sulfosalts (SBI) cut by a thin vein-
let with gold (Au). Paliomilos area.
- Εικ. 5. Συμφύσεις κοσαλίτη (CoS) και τελλουρίδιου του Bi (TeBi) οι οποίες εν-
κλείονται σε χαλκοπυρίτη (Cp). Παλιόμιλος.
Phot.5. Cosalite (CoS) and Bi-Telluridium (TeBi) intergrowths, included in
chalcopyrite (Cp). Paliomilos area.
- Εικ. 6. Σύμφυση χρυσού (Au) και θειοσάτων Bi (SBI) σε φλεβίδιο χαλκοπυρίτη (Cp).
Παλιόμιλος.
Phot.6. Gold (Au) and Bi-sulfosalts (SBI) intergrowth in chalcopyrite veinlet
(Cp). Paliomilos area.
- Εικ. 7. Κόκκος χρυσού (Au) μεταξύ των κρυστάλλων του αιδηροπυρίτη (Py).
Παλιόμιλος.
Phot.7. Gold grain (Au) between pyrite crystals (Py). Paliomilos area.
- Εικ. 8. Πολυβασίτης (P1b) συμφυόμενος με Ag-τετραεδρίτη (Tet), χαλκοπυρίτη (Cp)
και σφαλερίτη (Sp). Κασίδα.
Phot.8. Polybasite (P1b) intergrown with Ag-tetrahedrite (Tet), Chalcopyrite (Cp)
and sphalerite (Sp). Kasida area.

