

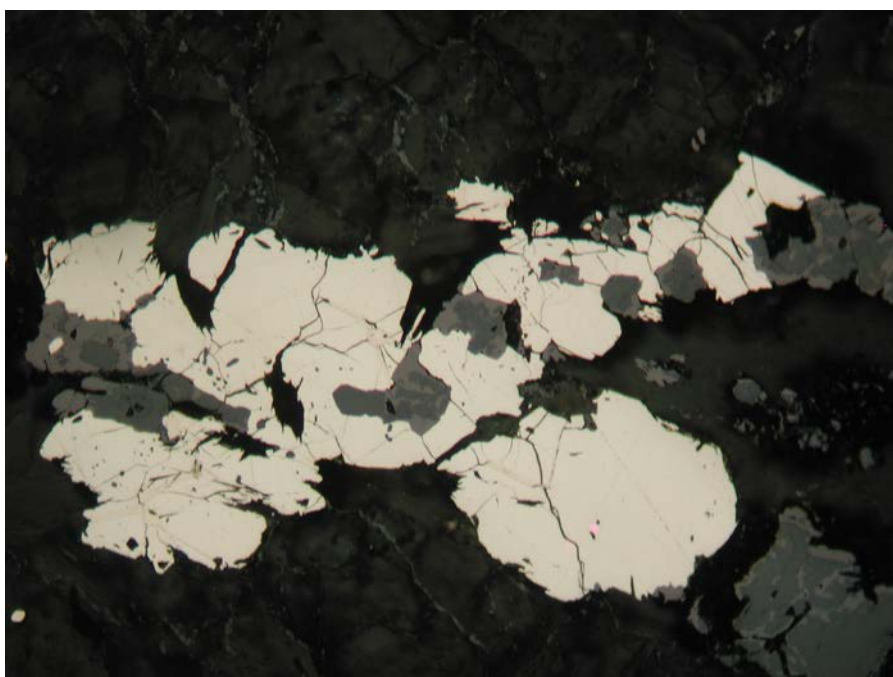


**ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΟΦΟΡΙΑΣ ΣΟΥΛΦΙΔΙΩΝ Fe-Ni-Cu
ΣΤΟ ΔΟΥΝΙΤΙΚΟ ΣΩΜΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ
ΣΤΡΑΤΟΝΙΚΗΣ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΑΓΔΑ ΝΤΟΥΜΑ



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΛΕΟΠΑΣ Μ. ΜΙΧΑΗΛΙΔΗΣ

**ΕΞΕΤΑΣΤΕΣ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ ΜΙΧΑΗΛ,
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ ΑΝΕΣΤΗΣ, ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΜΕΛΦΟΣ ΒΑΣΙΛΗΣ**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2016

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	9
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	11
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ	13
2.1 Γεωτεκτονική τοποθέτηση της περιοχής	13
2.2 Η μάζα της Σερβομακεδονικής	13
2.2.1 Γεωτεκτονική και Παλαιογεωγραφική Θέση	13
2.2.2 Λιθοστρωματογραφία	15
2.2.3 Μεταμόρφωση	15
2.2.4 Μαγματισμός	16
2.2.5 Τεκτοορογενετική Εξέλιξη	16
3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	17
3.1 Γενικά	17
3.2 Ορυκτολογική σύσταση δουνιτών	17
3.2.1 Ολιβίνης	18
3.2.2 Σερπεντίνης	21
3.2.3 Τάλκης	23
3.2.4 Χλωρίτης	23
3.2.5 Ανθρακικά	24
4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ	25
4.1 Μέθοδοι έρευνας	25
4.2 Ολιβίνης	25
4.2.1 Σερπεντίνης	29
4.2.2 Τάλκης	31
4.2.3 Χλωρίτης	32
4.2.4 Ανθρακικά	35
5 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	36
5.1 Γενικά	36
5.1.1 Τύποι μεταλλοφορίας– Πετρογραφικό περιβάλλον	37
5.1.2 Μακροσκοπική περιγραφή της μεταλλοφορίας	38
5.2 Μελέτη στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο	38
5.2.1 Ζωνώδεις σπινέλλιοι	38
5.2.2 Μεταλλοφορία σουλφιδίων	41
6 Χημικές αναλύσεις μεταλλικών ορυκτών	48

6.1	Χημικές αναλύσεις ζωνώδων σπινελλίων.....	48
6.1.1	Κρυσταλλοχημεία σπινελλίων.....	48
6.1.1.1	Γραφικές παραστάσεις σπινελλίων – Γενικά.....	50
6.1.1.2	Προβολές των σπινελλίων σε διαγράμματα – Σχολιασμός.....	53
6.1.2	Χημικές αναλύσεις μεταλλοφορίας σουλφιδίων.....	57
6.1.2.1	Σιδηροπυρίτης.....	57
6.1.2.2	Πεντανδίτης.....	58
6.1.2.3	Μιλλερίτης.....	62
6.1.2.4	Χαλκοπυρίτης.....	63
6.1.2.5	Μαγνητοπυρίτης.....	64
6.1.2.6	Γραφικές παραστάσεις σουλφιδίων.....	65
7	ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ.....	68
7.1	Γενικά.....	68
7.2	Σερπεντινίωση και σχέση με τη γένεση της μεταλλοφορίας των σουλφιδίων.....	68
7.2.1	Γενικά.....	68
7.3	Ερμηνεία της γένεσης των σουλφιδίων.....	74
7.3.1	Προέλευση μεταλλικών στοιχείων.....	74
7.3.2	Προέλευση θείου.....	77
8	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	80
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	81

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Απλοποιημένος χάρτης της Σερβομακεδονικής μάζας και των γειτονικών γεωλογικών ζωνών στην Βόρεια Ελλάδα.	14
Εικόνα 2. Μικροφωτογραφίες, σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) της χημικής ζώνωσης του ολιβίνη.	18
Εικόνα 3. Μικροφωτογραφίες σε διερχόμενο φως της μορφής της μεταλλοφορίας (μαύρο), μέσα στους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης.	19
Εικόνα 4. Μικροφωτογραφίες σε διερχόμενο φως της μορφής της μεταλλοφορίας (μαύρο), μέσα στους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης.	20
Εικόνα 5. Μικροφωτογραφίες θέσεων του δουνίτη της Στρατονίκης, σε διερχόμενο φως, που έχουν υποστεί σερπεντινίωση – ταλκοποίηση και παρουσιάζουν μεταλλοφορία.	22
Εικόνα 6. Μικροφωτογραφία, σε διερχόμενο φως, της μορφής της μεταλλοφορίας, μέσα στους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης.	24
Εικόνα 7. Μικροφωτογραφία, σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) της χημικής ζώνωσης που παρουσιάζει ο ολιβίνης.	29
Εικόνα 8. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών, στο ανακλώμενο φως, από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης.	40
Εικόνα 9. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών στο ανακλώμενο φως από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης.	42
Εικόνα 10. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών στο ανακλώμενο φως από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης, όπου φαίνεται η σχέση των σπινελλίων με τα σουλφίδια.	43
Εικόνα 11. Μικροφωτογραφίες σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) της απόμειξης πεντλανδίτη σε σιδηροπυρίτη.	44
Εικόνα 12. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών στο ανακλώμενο φως από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης.	46
Εικόνα 13. Μικροφωτογραφίες, στο ανακλώμενο φως, μεταλλοφορίας σε πλήρως σερπεντινιωμένες θέσεις του δουνίτη της περιοχής Στρατονίκης.	47
Εικόνα 14. Το δουνιτικό σώμα μελέτης σε επαφή με τα υποηφαιστειακά Στρατονίκης.	78

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ολιβινών.	26
Πίνακας 2. Περιεκτικότητα ολιβινών σε Fo (μοριακή αναλογία %) σε πετρώματα διαφορετικών περιοχών του Ελλαδικού χώρου (από Καλίτση, 2000).	27
Πίνακας 3. Περιεκτικότητα ολιβινών σε Ni και του Mn, ή των οξειδίων αυτών, σε περβασικά πετρώματα διαφορετικών περιοχών του Ελλαδικού χώρου.	28
Πίνακας 4. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή σερπεντινών.	30
Πίνακας 5. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή τάλκη.	31
Πίνακας 6. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή χλωριτών.	33
Πίνακας 7. Χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή δολομίτη.	35
Πίνακας 8. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, σπινελλίων της περιοχής Στρατονίκης.	49
Πίνακας 9. Ονοματολογία σπινελλίων κατά Stevens (1994).	52
Πίνακας 10. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, σιδηροπυρίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.	58
Πίνακας 11. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, πεντλανδίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.	59
Πίνακας 12. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, μιλλερίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.	62
Πίνακας 13. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, χαλκοπυρίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.	63
Πίνακας 14. Χημικές αναλύσεις μαγνητοπυρίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.	64

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Διαγράμματα συσχέτισης μεταξύ των περιεκτικότητων NiO και MnO και της περιεκτικότητας Fe των ολιβινών της περιοχής Στρατονίκης.	28
Σχήμα 2. Προβολή των χημικών αναλύσεων χλωριτών στο διαξονικό διάγραμμα ταξινόμησης Fe/(Fe + Mg), κατά Hey (1954).	34
Σχήμα 3. Διάγραμμα συσχέτισης των Al ^{IV} και Al ^{VI} των χλωριτών της περιοχής Στρατονίκης.	34
Σχήμα 4. Τριγωνικό πρίσμα σύστασης χρωμιτών (Stevens 1944).	51
Σχήμα 5. Προβολή των αναλύσεων στο τριγωνικό διάγραμμα Cr– Fe ^{+3–} –Al ονοματολογίας των σπινελίων, σύμφωνα με τον πίνακα 9 (Stevens 1944).	54
Σχήμα 6. Προβολή των αναλύσεων των σπινελίων σε τριγωνικό διάγραμμα Cr– Fe ^{+3–} –Al ταξινόμησης χρωμιτών σε αλπικού και στρωματόμορφου τύπου (Stevens 1944).	55
Σχήμα 7. Προβολή των αναλύσεων στο πρισματικό διάγραμμα Crx100/(Cr+Al) – Mg _x 100/(Mg+Fe ⁺³) ταξινόμησης των σπινελίων (Stevens 1944).	56
Σχήμα 8. Προβολή αναλύσεων πεντλανδίτη σε τριγωνικό διάγραμμα Fe–S–Ni. Διάκριση δύο συστάσεων πεντλανδίτη: ομάδα Pent 1 και ομάδα Pent 2.	60
Σχήμα 9. Προβολή αναλύσεων πεντλανδίτη σε δυο διαξονικά διαγράμματα διασποράς: α) Ni–S και β) Fe–S.	61
Σχήμα 10. Τριγωνικά διαγράμματα σύστασης Fe–Ni–Cu σουλφιδίων: α) Διάγραμμα Fe–S–Ni, β) Διάγραμμα Fe–S–(Ni+Cu+Co), γ) Διάγραμμα Fe–S–Cu.	67
Σχήμα 11. Τριγωνικό διάγραμμα MgO–H ₂ O–SiO ₂ και δυο από τις τέσσερις κύριες αντιδράσεις της διαδικασίας της σερπεντινίωσης (Klein et al. 2014).	69
Σχήμα 12. Τριγωνικό διάγραμμα MgO–H ₂ O–SiO ₂ και δυο από τις τέσσερις κύριες αντιδράσεις της διαδικασίας της σερπεντινίωσης (Klein et al. 2014).	70
Σχήμα 13. Διαγράμματα των σχέσεων που κυριαρχούν στον σχηματισμό του μαγνητίτη κατά την σερπεντινίωση. (Frost & Beard, 2007).	72
Σχήμα 14. Σχέση θερμοκρασίας με τον σχηματισμό μαγνητίτη.	73
Σχήμα 15. Υπολογισμός της περιεκτικότητας σε H ₂ και H ₂ O με την χρήση των σχέσεων μεταξύ των Fe–Ni–Co–O–S φάσεων. (Charlou et al. 2002, Douville et al. 2002).	74

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι η μελέτη της μεταλλοφορίας των σουλφιδίων Fe–Ni–Cu, του δουνιτικού σώματος της περιοχής Στρατονίκης, Χαλκιδικής. Αυτή, επικεντρώνεται στην πετρογραφική μελέτη του δουνιτικού σώματος, το οποίο εντοπίζεται στην σειρά των Κερδυλλίων της Σερβομακεδονικής, και φιλοξενεί τη μεταλλοφορία. Ο προσδιορισμός του τρόπου γένεσης των σουλφιδίων μπορεί να αποτελέσει κλειδί για τον καθορισμό των συνθηκών κάτω από τις οποίες θα μπορούσαν να δημιουργηθούν τέτοιου είδους εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις στην περιοχή.

Ο σκοπός της κοιτασματολογικής μελέτης καθώς και τα στάδια της έρευνας παραθέτονται στην αρχή της εργασίας. Εισαγωγικά, γίνεται η περιγραφή της θέσης της περιοχής μελέτης, καθώς και αναφορά σε προηγούμενες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στην ευρύτερη περιοχή. Κατόπιν, παρουσιάζονται οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της έρευνας.

Στο γεωλογικό μέρος της εργασίας που ακολουθεί, εξετάζεται η γεωλογική δομή της ευρύτερης περιοχής, η γεωτεκτονική θέση και γενικότερα οι λιθολογικοί σχηματισμοί που συναντώνται. Επίσης, παρατίθεται και ο σχετικός χάρτης της περιοχής.

Στην συνέχεια, η εργασία επικεντρώνεται ειδικά στην πετρογραφική μελέτη του υπερβασικού σώματος που παρουσιάζει τη μεταλλοφορία. Το κεφάλαιο αυτό, περιλαμβάνει την γεωλογική περιγραφή του πετρώματος, καθώς και την ορυκτολογική και ορυκτοχημική εξετασή του. Στο ορυκτολογικό μέρος γίνεται η αναγνώριση και η περιγραφή της μορφής των ορυκτών, συχνά με την βοήθεια χαρακτηριστικών φωτογραφιών που τραβήχτηκαν από πολωτικό μικροσκόπιο διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός. Στο ορυκτοχημικό μέρος, παραθέτονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, καθώς και ο σχολιασμός τους.

Κατόπιν, ακολουθεί η κοιτασματολογική μελέτη του υπερβασικού σώματος, η οποία περιλαμβάνει τη περιγραφή της μεταλλοφορίας χρωμίτη και σουλφιδίων, μακροσκοπικά και μικροσκοπικά, ενώ δίνονται και οι αντίστοιχες φωτογραφίες μεταλλογραφικού μικροσκοπίου, που απεικονίζουν τις διάφορες μορφές της μεταλλοφορίας ανάμεσα στα πετρογενετικά ορυκτα. Στο τελευταίο μέρος του κεφαλαίου, δίνονται επίσης και οι χημικές αναλύσεις των μετάλλων καθώς και τα αντίστοιχα διαγράμματα ονοματολογίας ή σύστασης των ορυκτών.

Σύμφωνα με τα στοιχεία που προκύπτουν από τις παραπάνω ενότητες, στο προτελευταίο κεφάλαιο, πραγματοποιείται η ερμηνεία της ορυκτολογίας και του τρόπου γένεσης της μεταλλοφορίας. Σε αυτό, εξετάζεται ο αρχικός πρωτόλιθος και το φαινόμενο της σερπεντινίωσης που αυτός παρουσιάζει, καθώς και η σύνδεση του φαινομένου αυτού με την γένεση της μεταλλοφορίας σουλφιδίων. Για την αξιολόγηση των παραπάνω, χρησιμοποιείται πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών απο ανάλογα σερπεντινιωμένα περιβάλλοντα ανα τον κόσμο.

Οι αναφορές αυτές, συσχετίζονται με τα δεδομένα από την περιοχή, και δίνεται η ερμηνεία γένεσης ενός τέτοιου συστήματος.

Περίληπτικά τα στοιχεία που προέκυψαν από την μελέτη του δουνιτικού σώματος, που φιλοξενεί την μεταλλοφορία, αναφέρονται παρακάτω:

Ο δουνίτης παρουσιάζει πρωτογενή ορυκτά όπως είναι ο ολιβίνης και ο χρωμίτης, με τον χρωμίτη να εμφανίζεται ως επουσιώδες ορυκτό. Μαζί με αυτά εντοπίζονται και δευτερογενή πυριτικά ορυκτά, προϊόντα της σερπεντινίωσης του δουνίτη, όπως είναι ο σερπεντίνης, ο χλωρίτης, ο τάλκης, καθώς και ελάχιστες ποσότητες από δολομίτη. Ο ολιβίνης παρουσιάζει φαινόμενα χημικής ζώνωσης, λόγω εκπλυσης στοιχείων από το πλέγμα του.

Η παρουσία μεταλλοφορίας ορυκτών σουλφιδίων, μέσα στο δουνιτικό σώμα της περιοχής Στρατονίκης, διακρίθηκε σε δύο ομάδες με βάση τον τρόπο γένεσης των ορυκτών. Η πρώτη ομάδα απαντάται σε μια πρωτογενή μεταλλοφορία ζωνώδων κρυστάλλων σπινελλίων, οι οποίοι αποτελούνται από ένα συνδυασμό χρωμίτη + σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη, ενώ η δεύτερη ομάδα αντιστοιχεί σε μια δευτερογενή μεταλλοφορία σουλφιδίων Fe–Ni–Cu, και σπάνια οξειδίων Fe (μαγνητίτης), η οποία εντοπίζεται κυρίως σε σερπεντινιωμένες θέσεις. Η μεταλλοφορία των σουλφιδίων δε ξεπερνά το 10% του συνολικού πετρώματος, ενώ μπορεί να αναγνωριστεί και μακροσκοπικά με τη μορφή διάσπαρτων κόκκων ή μικροφλεβιδίων.

Από μελέτη δειγμάτων στο μικροσκόπιο, προέκυψε ότι η μεταλλοφορία σουλφιδίων αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, πεντλανδίτη, μιλλερίτη και σε ίχνη μαγνητοπυρίτη, χαλκοπυρίτη και μπραβοΐτη. Από αυτά, ο πεντλανδίτης παρουσιάζει δυο τύπους με διαφορετικές χημικές αναλογίες, από τους οποίους ο πρώτος απαντάται σε μορφές ταινιών ή συσσωματωμάτων πάνω σε σιδηροπυρίτη, ενώ ο δεύτερος σε μορφές εγκλεισμάτων, μαζί με μαγνητοπυρίτη.

Η γένεση της μεταλλοφορίας των σουλφιδίων πιστεύεται ότι, είναι στενά συνδεδεμένη με την σερπεντινίωση του δουνιτικού πετρώματος και ότι τα μεταλλικά στοιχεία έχουν ελεύθερωθεί από το πλέγμα του ολιβίνη. Ωστόσο, θεωρήθηκε ότι οι ποσότητες S των σουλφιδίων οφείλονται σε τροφοδοσία από κάποια εξωτερική πηγή μαγματικής φύσης, όπως είναι το υποηφαιστειακό σώμα της περιοχής, και ότι η γένεση των σουλφιδίων είναι αποτέλεσμα δράσης υδροθερμικών ρευστών.

ABSTRACT

The ophiolitic sequence of Stratoniki in Chalkidiki peninsula, in Northern Greece, displays a very interesting mineralization, consisted of Fe–Ni–Cu sulfides. This research concerns the formation of the iron–nickel–copper sulfide ores within the ultramafic body of a serpentinized dunite. The designation of how sulfides are formed can be the key to establish the conditions under which their genesis is detected. The scope this study, as well as, the stages of research are presented in the beginning of the thesis. This part, also includes a description of the study area and relevant references of previous studies in the region. Moreover, the analytical methods used for the survey are presented.

The geological part of the study, examines the geological structure, the geotectonic position and the lithological formations encountered in the wider area. Additionally, a relevant map of the area is listed.

The petrographic study of serpentinized dunite of Stratoniki, which presents the mineralization, includes a geological description of the ultramafic body, as well as its mineralogical and compositional examination. This section involves the identification of the minerals, coupled with the observation of how they shape within the dunite rock, often with the aid of characteristic images taken by polarizing microscope using transmitted and reflected light. As far as the chemical composition of the minerals is concerned, electron microscope analyses of the sulfide ore minerals was held using SEM (Scanning Electron Microscope), and its results are being reported within the geochemical part of the petrographic study.

In the following part, the mineralization of the Stratoniki dunite, is being examined. The present mineralization is subdivided into two types, the one is the primary presence of chromite, and the other one is the secondary occurrence of the sulfide ores. These minerals are being studied macroscopically and microscopically, accompanied with corresponding metallographic microscope images which are illustrating the various forms of mineralization between the petrogenetic minerals. The results of the chemical analysis of the metals, as well as the corresponding nomenclature and composition diagrams are also being reported.

According to the data concluded from the previous sections, the interpretation of the genesis process of the mineralization was enabled. A plethora of several references concerning ophiolitic complexes around the world was used to be compared with the present case study and in order to evaluate the reformation of a system capable to produce such ores.

The main data obtained from the study of the dunite formation which displays the mineralization, are listed below:

The dunite presents primary minerals, like olivine and chlorite, with the last one being an unsubstantial one. Secondary silicate minerals, from the serpentinization of the dunite, like serpentinite, chlorite, talc and minor quantities of dolomite, are also present. Olivine displays bands, due to the differentiation of its chemical composition from the core to its periphery.

The mineralization within the dunitic body, in Stratoniki area, is divided into two types, according to their origin. The first group, is presented along a primary mineralization of banded spinels, consisted of a combination of chromites+pyrite+magnetite, while the second group corresponds to a secondary sulfide mineralization of Fe–Ni–Cu and infrequent oxides of Fe (magnetite), which is located mostly in serpentinized zones. The mineralization of sulfides does not exceed a value of 10% in relation to the whole rock and it can be recognized macroscopically with dispersed appearance or small veins.

The microscopic examination of the samples, revealed that the mineralization is consisted mainly of pyrite, pentlandite, millerite and traces of pyrrhotite, chalcopyrite and bravoite. Among them, pentlandite presents two types, with different chemical composition. The first type is extended in the form of distinct bands or as aggregates on the pyrite, while the second type forms inclusions with pyrrhotite within the mass of pyrite.

The origin of the mineralization of the sulfides is believed that is closely connected with serpentinization of the dunitic body and the minerals have been resulted from the screen of olivine. However, the presence of sulfur (S) in the sulfides is understood that originates from an outer source of a volcanic vent, like the sub–volcanic body presented in the close vicinity of the area, while the development of the sulfides are related to hydrothermal movement.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή αφορά την ορυκτολογική, γεωχημική και γενικά κοιτασματολογική μελέτη των κοιτάσματος σιδήρου και νικελίου της περιοχής Στρατονίκης Χαλκιδικής.

Σκόπός της έρευνας αυτής, είναι ο προσδιορισμός των συνθηκών, αλλά και του τρόπου γένεσης της μεταλλοφορίας που παρατηρήθηκε στην περιοχή.

Για την εκπόνηση της εργασίας πραγματοποιήθηκε υπαίθρια αλλά και εργαστηριακή έρευνα, η οποία περιλαμβάνει:

1. Την πετρογραφική και ορυκτολογική μελέτη του υπερβασικού σώματος της περιοχής.
2. Την μελέτη των κοιτασμάτων τύπου Fe–Ni–Cu που συνδέονται με αυτό, από ορυκτολογική, γεωχημική και κοιτασματολογική άποψη.
3. Την ερμηνεία γένεσης της μεταλλοφορίας.

Κατά την υπαίθρια έρευνα πραγματοποιήθηκε η γεωλογική αναγνώριση των σχηματισμών της περιοχής, καθώς και η συλλογή δειγμάτων, τόσο από το οφειολιθικό σώμα και από τα περιβαλλόντα πετρωμάτα, όσο και από την μεταλλοφορία.

Η δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε, εν μέρει, για την περιγραφή του γεωλογικού σώματος αλλά και για την εργαστηριακή έρευνα και την κατασκευή λεπτών και σπλιπνών τομών των πετρωμάτων και του μεταλλεύματος, έτσι ώστε κατόπιν να πραγματοποιηθεί η εξέταση τους με χρήση πετρογραφικού και μεταλλογραφικού μικροσκοπίου.

Επιπρόσθετα, οι τομές χρησιμοποιήθηκαν για τις χημικές αναλύσεις των ορυκτών με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροαναλυτή αλλά και για την συλλογή χαρακτηριστικών φωτογραφιών.

Υπεύθυνος καθηγητής για την επίβλεψη της εργασίας είναι ο κ. Κλεόπας Μιχαηλίδης, καθηγητής του τομέα Ορυκτολογίας–Πετρολογίας–Κοιτασματολογίας, του οποίου η βοήθεια υπήρξε ανεκτίμητη. Για τον λόγο, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές ευχαριστίες για το ενδιαφέρον και την πολύτιμη επιστημονική καθοδήγηση που μου δόθηκε. Φυσικά, δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια κ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου και τον κ.Οικονομίδη Σταύρο, για την βοήθεια τους στην εκτέλεση των χημικών αναλύσεων με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή. Τέλος, ευχαριστίες οφείλω και στον επίκουρο καθηγητή κ. Βασίλη Μέλφο, για την βοήθεια του στην σύνταξη των διαγράμματος σύστασης των ορυκτών.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην περιοχή της Χαλκιδικής παρουσιάζονται διάφορες αποκομμένες εμφανίσεις οφειολίθων, οι οποίες εκτείνονται από το Τριάδι μέσω Βασιλικών προς Βάβδο και Γερακινή και Ανατολικά στα Νεα Ρόδα (Παπαοικονόμου, 2000), καθώς και στην περιοχή της Στρατονίκης. Στο σύνολο τους, τα υπερβασικά πετρώματα των οφειολιθικών αυτών συμπλεγμάτων παρουσιάζουν συνγεντικά χρωμιτικά κοιτάσματα αλπικού τύπου.

Με τα υπερβασικά πετρώματα του Ελλαδικού χώρου, είναι συχνά συνδεδεμένη η παρουσία εμφανίσεων ή κοιτασμάτων χρωμίτη, τα οποία έτυχαν εκμετάλλευσης κατά το παρελθόν. Στα πετρώματα αυτά, ως αποτέλεσμα της σερπεντινίωσης έχουν δημιουργηθεί, σε επουσιώδη μορφή, διαφορετικές φάσεις του συστήματος Fe-Ni-Co-Cu-O-S , που παρουσιάζουν περισσότερο επιστημονικό ενδιαφέρον, παρά οικονομικό (Μπάντη 2002, Πομώνης κ. άλ. 2005, Τζάμος 2016, Τζάμος κ.αλ. 2016).

Στη περιοχή της Στρατονίκης, εντοπίζεται ένα μικρό δουνιτικό σώμα μέσα στους αμφιβολίτες του σχηματισμού των Κερδυλλίων, το οποίο διακόπτεται από μια μαγματική διείσδυση. Μέσα στο δουνιτικό σώμα μελέτης, εκτός από τη μεταλλοφορία επουσιώδους χρωμίτη, έχει προσδιοριστεί σε αυξημένο ποσοστό και η παρουσία ορυκτών Fe-Ni-Cu , που θα μπορούσε να αποτελεί αντικείμενο πιθανής εκμετάλλευσης και απόληψης του Ni , και για αυτό η προέλευση της διερευνήθηκε.

Όσον αφορά τις εμφανίσεις σουλφιδίων στην ευρύτερη περιοχή της βορειοανατολικής Χαλκιδικής, έχουν διαπιστωθεί τρία σημαντικά κοιτάσματα: αυτό της Ολυμπιάδας, του Στρατωνίου και των Σκουριών. Στην περιοχή Ολυμπιάδας και Στρατωνίου απαντώνται κοιτάσματα μεικτών θειούχων (P.B.G.), με κύρια ορυκτά τα σουλφίδια σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη. Η δημιουργία αυτών των κοιτασμάτων σουλφιδίων οφείλεται στην δράση των υδροθερμικών ρευστών του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου (30 Ma) στο κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο.

Ωστόσο, το οφειολιθικό σώμα της Στρατονίκης, όπου αποτελεί την περιοχή έρευνας της παρούσας εργασίας, δεν παρουσιάζει τέτοιου είδους μετάλλευμα σουλφιδίων. Τα σουλφίδια αυτά, διαφοροποιούνται τόσο σε σύσταση (Fe-Ni-Cu), όσο και σε εμφάνιση από τα παραπάνω, υποδηλώνοντας έτσι έναν διαφορετικό τρόπο γένεσης. Σκοπός της εργασίας είναι η διερεύνηση του μηχανισμού γένεσης καθώς και των συνθηκών που ενήργησαν για τον σχηματισμό της συγκεκριμένης μεταλλοφορίας,

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

2.1 Γεωτεκτονική τοποθέτηση της περιοχής

Ο ελλαδικός χώρος αποτελείται από τα Ανατολικά προς τα Δυτικά από την Ελληνική Ενδοχώρα, τις εσωτερικές Ελληνίδες και τις εξωτερικές Ελληνίδες Ζώνες. Η Ελληνική Ενδοχώρα αποτελείται από τα Ανατολικά προς τα Δυτικά από τη μάζα της Ροδόπης και τη Σερβομακεδονική μάζα και αποτελεί τμήμα του παλιού μεταμορφικού πυρήνα, που περιβαλλόταν από τους δυο κλάδους του αλπικού ορογενούς. (Μουντράκης, 1985). Η περιοχή που μελετήθηκε ανήκει από Γεωτεκτονική άποψη στη μάζα της Σερβομακεδονικής (Εικ.1).

2.2 Η μάζα της Σερβομακεδονικής

2.2.1 Γεωτεκτονική και Παλαιογεωγραφική Θέση

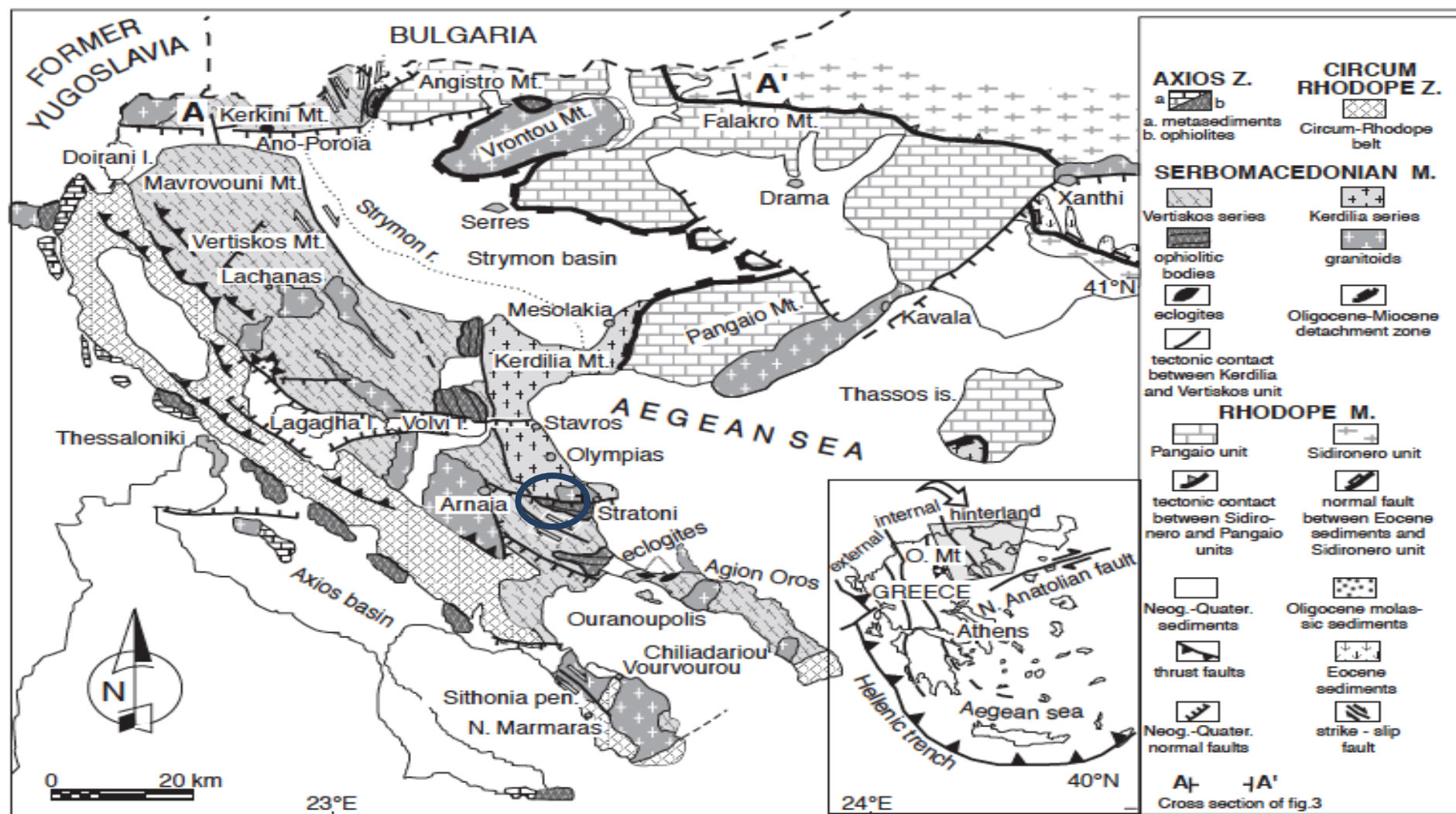
Σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα προτεινόμενα μοντέλα λιθοσφαιρικών πλακών, η Σερβομακεδονική μάζα αντιπροσωπεύει έναν ηπειρωτικό φλοιό, που μαζί με την μάζα της Ροδόπης, πιθανόν αποτελούσε τμήμα της Ευρασιατικής πλάκας. Ωστόσο, η γεωτεκτονική τοποθέτηση των δύο μαζών στο περιθώριο της Ευρασίας δεν έχει επιβεβαιωθεί, δεδομένου ότι μπορεί να αποτελούν, μαζί με την Πελαγονική ζώνη, τμήματα της παλιάς Κιμμερικής ηπειρωτικής πλάκας.

Η Σερβομακεδονική είχε ανάλογη παλαιογεωγραφική θέση με την Ροδόπη. Θεωρήθηκε ότι αποτελούσε, τουλάχιστον στο δυτικό της περιθώριο, ρηχή θάλασσα (Μέσο Τριαδικό – Κάτω Ιουρασικό), τα ιζήματα της οποίας διατηρούνται.

Εντούτοις, οι απόψεις δίστανται τόσο για τα όρια της Σερβομακεδονικής, όσο και για την παλαιογεωγραφική της εξέλιξη, ενώ τα Μεσοζωϊκά ιζήματα του δυτικού περιθωρίου της εντάσσονται πλέον στην Περιροδοπική ζώνη.

Σύμφωνα, με τις αντιλήψεις της νέας παγκόσμιας τεκτονικής η Σερβομακεδονική και η Ροδόπη θεωρούνται ηπειρωτικές μάζες, καθώς συγκροτούνται από τυπικά κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα του ηπειρωτικού φλοιού. Παρουσιάζουν πιθανή προέλευση είτε από την Ευρασία, είτε από την Κιμμέρια ηπειρωτική πλάκα, η οποία αποσπάστηκε από την Γκοτβάνα και ύστερα συγκολλήθηκε στην Ευρασία.

Το όριο μεταξύ Ροδόπης και Σερβομακεδονικής είναι η γραμμή του Στρυμόνα, η οποία αποτελεί ένα ρήγμα στροφικής μετατόπισης. (Καρυστιναίος 1984, από Μουντράκη 1985).



Εικόνα 1. Απλοποιημένος χάρτης της Σερβομακεδονικής μάζας και των γειτονικών γεωλογικών ζωνών στην Βόρεια Ελλάδα (Kiliass et al.1999). Η θέση έρευνας σημειώνεται με μία έλλειψη.

2.2.2 Λιθοστρωματογραφία

Τα κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα της Σερβομακεδονικής μάζας διαιρούνται σε δυο κύριες σειρές : τη σειρά των Κερδυλλίων και τη σειρά του Βερτύσκου. Η ενότητα των Κερδυλλίων είναι κατώτερη και παλαιότερη από την ενότητα του Βερτύσκου. Ανάμεσα στις δυο σειρές υπάρχει μια σαφής τεκτονική επαφή.

Η ενότητα των Κερδυλλίων συναντάται στην περιοχή της Ανατολική Χαλκιδική, μεταξύ της περιοχής των εκβολών του Στρυμώνα και του Στρατωνίου. Η σειρά αυτή έχει συνολικό πάχος 3000 μέτρα και τα πετρώματα της συνιστούν τους βαθύτερους ορίζοντες της Σερβομακεδονικής μάζας και ίσως όλης της Ελλάδας. Τα πετρώματα της ενότητας αυτής είναι μιγματιτικοί βιοτιτικοί γνεύσιοι, γρανατούχοι διμαρμαρυγικοί γνεύσιοι, αμφιβολίτες, αμφιβολιτιωμένοι εκλογίτες και μάρμαρα.

Η ενότητα του Βερτύσκου βρίσκεται δυτικά αυτής των Κερδυλλίων και περιλαμβάνει τον κορμό της Χαλκιδικής, ενώ εκτείνεται προς Βορρά μέχρι τα σύνορα.

Συνίσταται από μια ακολουθία μιγματιτικών, οφθαλμοειδών ορθογνεύσιων, μαρμαρυγακών σχιστολίθων και λεπτών στρωμάτων μαρμάρων, ενώ στους ανώτερους ορίζοντες της, συμμετέχουν μεταγάβροι–μεταδιαβάσες και ορθοαμφιβολίτες, που προήλθαν από μεταμόρφωση βασικών πυριγενών και βρίσκονται ως ενδιαστρώσεις και φακοειδή σώματα μέσα στους γνευσίους. Συχνά παρεμβάλλονται με τεκτονικές επαφές μέσα στα πετρώματα διάφορα σερπεντινικά σώματα.(Μουντράκης 1985).

2.2.3 Μεταμόρφωση

Στην Σερβομακεδονική υπάρχουν ενδείξεις μιας Παλαιοζωικής (Ιουρασικής) εκλογιτικής μεταμόρφωσης, η οποία επέδρασε σε παλιά πυριγενή πετρώματα, κάτω από συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Ωστόσο, μια μεταγενέστερη μεταμόρφωση αμφιβολιτικής φάσης προκάλεσε την αλλοίωση αυτών των εκλογιτών και αυτοί χαρακτηρίζονται ως «αμφιβολιτιωμένοι εκλογίτες».

Η μεταμόρφωση Ερκύνιας ηλικίας και αμφιβολιτικής φάσης, μέσης πίεσης και θερμοκρασίας, ήταν η κύρια μεταμόρφωση που επέδρασε στη Σερβομακεδονική και συνοδεύτηκε από παραμόρφωση και μερική ανάτηξη υπαρχόντων πετρωμάτων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιγματιτών και συγγενών γρανίτων.

Ωστόσο, παρατηρήθηκε και μια μεταγενέστερη–τριτογενής δράση μιας ανάδρομης πρασινοσχιστολιθικής μεταμόρφωσης, ανω Ιουρασικής–Κρητιδικής ηλικίας, κατά θέσεις, στα πετρώματα της Σερβομακεδονικής (Μουντράκης, 1985).

2.2.4 Μαγματισμός

Η συνέχεια των πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής διακόπτεται από μεγάλους πυριγενείς όγκους, οι οποίες κατατάσσονται σε τέσσερις φάσεις μαγματισμού :

- Μια Ερκύνεια (300 εκατομμύρια έτη) φάση μαγματισμού βασικής–υπερβασικής σύστασης.
- Μια Ιουρασική–Κρητιδική (180–140 εκατομμύρια έτη) μαγματική φάση γρανιτικής σύστασης, την οποία χαρακτηρίζουν οι πλαγιокλαστικοί–μικροκλινικοί γνεύσιοι των περιοχών Κερδυλλίων, Ολυμπιάδας και Βερτίσκου.
- Μια Μεσοζωική φάση μαγματισμού, η οποία δημιούργησε τους μεγάλους γρανιτικούς όγκους της Αρναίας, του Μονοπήγαδου, του Λαχανά, τον χαλαζιακό διορίτη του Φλαμουρίου και άλλους.
- Μια Τριτογενής (60–25 εκατομμύρια έτη) μετα–ορογενετική όξινη μαγματική φάση, στην οποία οφείλεται ο σχηματισμός του γρανίτη της Ιερισσού, του γρανίτη της Σιθωνίας, του γρανίτη της Μονής Γρηγορίου Αγίου Όρους, του γρανοδιορίτη του Στρατωνίου, των χαλαζιακών διορίτων Μεγάλης Παναγιάς, Στεφανιάς και Στρυμών.

Με τη φάση αυτή συνδέονται και ορισμένες εμφανίσεις πορφύρων και πηγματιτικών και απλιτικών φλεβών με πλούσια μεταλλοφορία.(Μουντράκης, 1985).

2.2.5 Τεκτοορογενετική Εξέλιξη

Τρεις τεκτοορογενετικές φάσεις επέδρασαν στα πετρώματα του υποβάθρου:

- Μια Ερκύνια (300 εκατομμύρια έτη) τεκτονική δράση κατά την οποία μεταμορφώθηκαν και πτυχώθηκαν τα πετρώματα της Σερβομακεδονικής. Η ορογένεση αυτή είναι συμμεταμορφική προς την κύρια αμφιβολοτική μεταμόρφωση.
- Μια Ιουρασική–Κρητιδική (180–140 εκατομμύρια έτη) τεκτονική δράση ταυτόχρονη με την εξέλιξη της αμφιβολοτικής μεταμόρφωσης. Στην συνέχεια της περιόδου αυτής (Ανω Ιουρασικό–Κάτω Κρητιδικό), οι συνθήκες μεταμόρφωσης εξελίχθηκαν σε πρασινοσχιστολιθική φάση , ανάδρομη ως προς την προηγούμενη κύρια αμφιβολοτική φάση.
- Μια Τριτογενής (60–25 εκατομμύρια έτη) συμπίεστική τεκτονική που προκλήθηκε από την τελική σύγκρουση Απουλίας–Ευρασίας και προκάλεσε λεπιώσεις των στρωμάτων και μεγάλες επωθήσεις, καθώς και μια αναστροφή των στρωμάτων στο δυτικό περιθώριο της ζώνης (Μουντράκης 1985).

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Γενικά

Τα πετρώματα που ανήκουν στην ζώνη της Σερβομακεδονική και μελετώνται στην παρούσα έρευνα, αποτελούν δουνιτική εμφάνιση, η οποία περιβάλλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό από αμφιβολίτες. Το πιθανότερο είναι να αποτελούν αποκομμένο τμήμα της οφειολιθικής ακολουθίας, όμοιο με εκείνο της περιοχής των Νέων Ρόδων, Μεσοζωικής ηλικίας (Michailidis et al. 1995). Οι δουνίτες παρουσιάζουν φαινόμενα σερπεντινίωσης–ταλκοποίησης–χλωριτίωσης σε περιορισμένο βαθμό. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην περίπτωση αυτή είναι το γεγονός της παρουσίας μέσα στους δουνίτες επιγενετικής μεταλλοφορίας σουλφιδίων Fe–Ni, σε σχετικά υψηλά ποσοστά και σε ίχνη χαλκοπυρίτη, των οποίων η προέλευση είναι προβληματική. Η σύνδεση της μεταλλοφορίας με το φαινόμενο της σερπεντινίωσης είναι πιθανή (Eckstrand 1975, Frost 1985, Klein & Bach 2009, Schwarzenbach et al. 2012) αλλά δεν μπορεί να εξηγήσει την ποσότητα των μεταλλικών ορυκτών, χωρίς την προσφορά ύλης (στοιχείων) από κάποια εξωτερική πηγή. Για το λόγο αυτό γίνεται μια λεπτομερής μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης των δουνιτών και της σχέσης που παρουσιάζουν τα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά με τα μεταλλικά.

3.2 Ορυκτολογική σύσταση δουνιτών

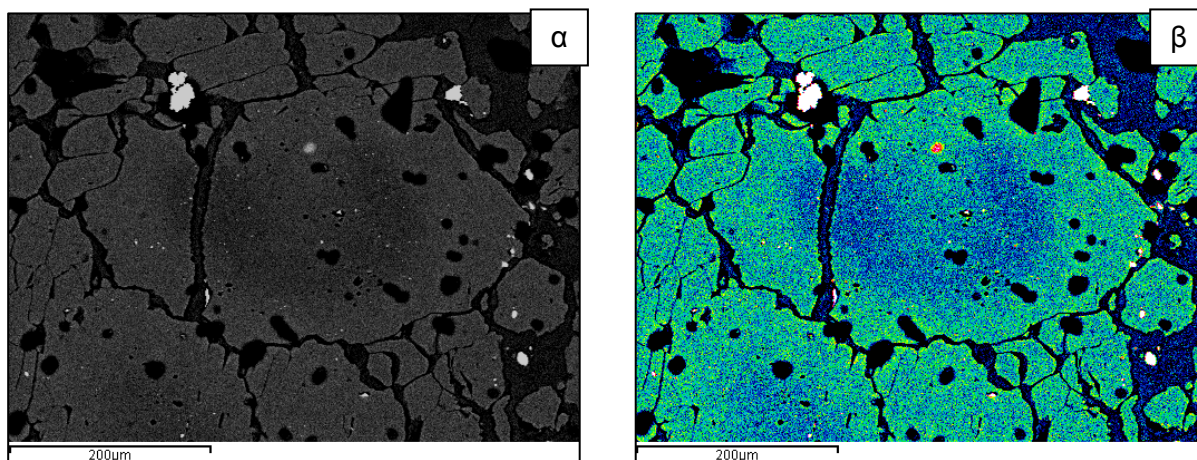
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι δουνίτες της περιοχής μελέτης παρουσιάζουν σερπεντινίωση–ταλκοποίηση–χλωριτίωση και κατά συνέπεια η σύστασή τους έχει τροποποιηθεί δευτερογενώς. Στη σύνθεσή τους συμμετέχουν πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά. Στα πρώτα περιλαμβάνονται ο ολιβίνης και ο χρωμίτης και στα δεύτερα ο σερπεντίνης, ο τάλκης, ο χλωρίτης, ανθρακικά, καθώς και διαφορετικές μεταλλικές φάσεις (μαγνητίτης, σουλφίδια Fe–Ni–Cu). Τα μεταλλικά ορυκτά, στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός, φαίνεται να δημιουργούν μικροφλεβίδια ή διασπορές ανάμεσα στις νησίδες του ολιβίνης ή μέσα στα δευτερογενή ορυκτά, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιγενετική τους σχέση (Εικ. 3). Τα μη μεταλλικά ορυκτά περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια. Στο Κοιτασματολογικό μέρος θα γίνει η περιγραφή του χρωμίτη, καθώς και των διαφορετικών μεταλλικών φάσεων που έχουν παρατηρηθεί και ανήκουν και αυτές στα δευτερογενή ορυκτά.

3.2.1 Ολιβίνης

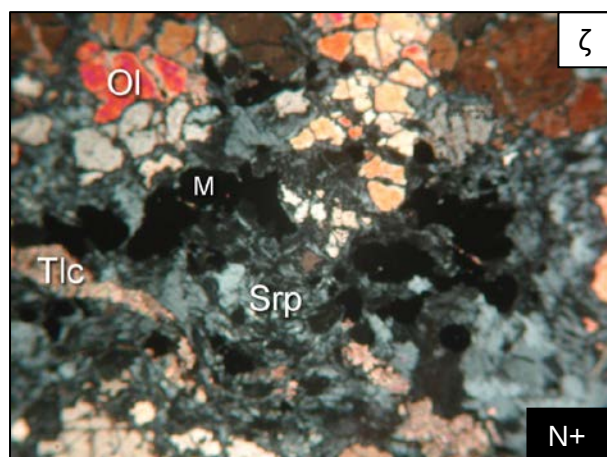
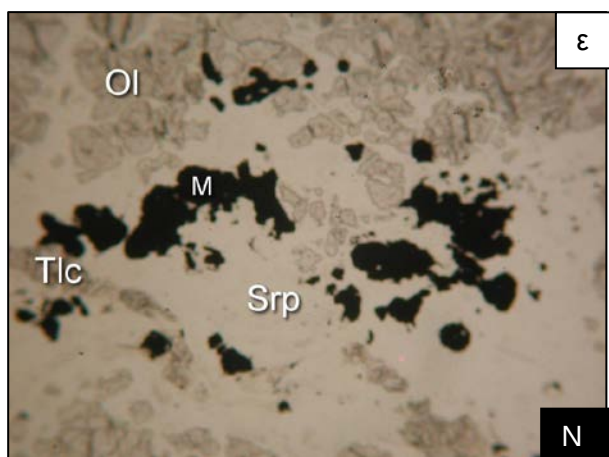
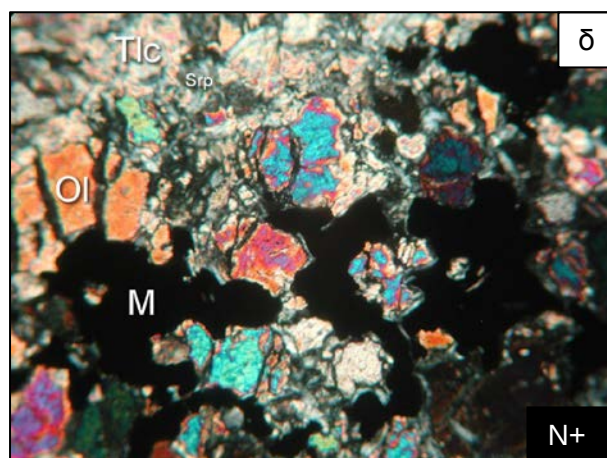
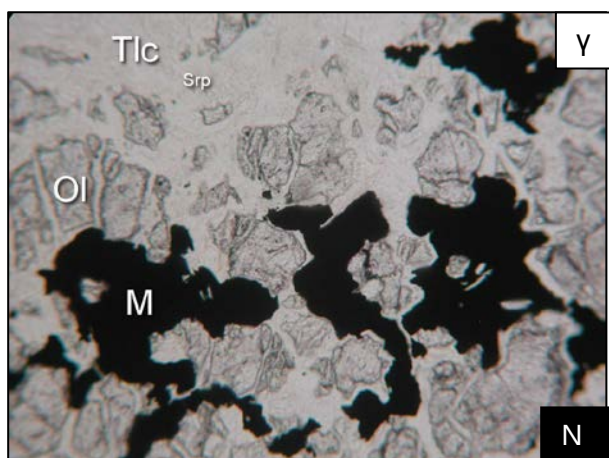
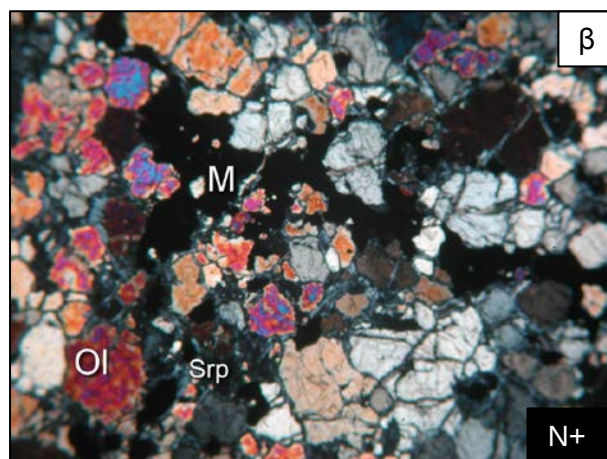
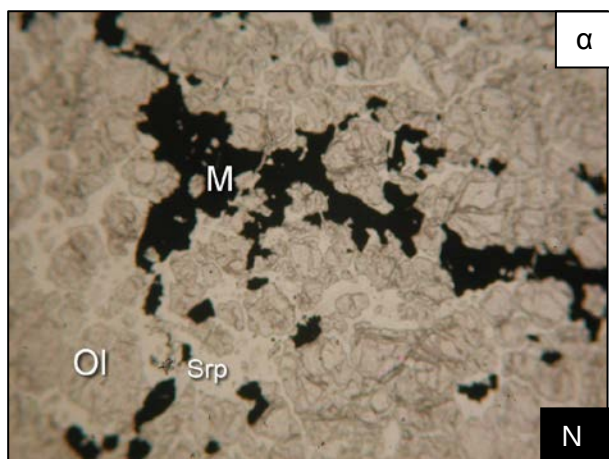
Ο ολιβίνης είναι το κύριο πρωτογενές ορυκτό που παρατηρείται στους δουνίτες. Σε λεπτές τομές εμφανίζεται συνήθως άχρωμος, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις, παρουσιάζει μια ελαφρώς ανοιχτοκίτρινη χροιά. Όσον αφορά τα άλλα χαρακτηριστικά του, παρουσιάζει υψηλά φωτεινά χρώματα πόλωσης (έως 3^{ης} τάξης), υψηλό ανάγλυφο και τοξοειδή θραυσμό (Εικ.3).

Ο ολιβίνης ιστολογικά παρουσιάζει 2 μορφές, μια πιο λεπτόκοκκη και μια πιο αδρόκοκκη (Εικ 4). Εμφανίζεται με τη μορφή υπολειμματικών κόκκων ποικίλου μεγέθους, ανάλογα με τον βαθμό αλλοίωσης σε σερπεντίνη, χλωρίτη και τάλκη. Η σερπεντινίωση ξεκινά από εξωτερικά και γίνεται κατά μήκος των επιφανειών θραυσμού του ολιβίνη, με αποτέλεσμα αυτός να εμφανίζεται κατακερματισμένος, με σπασίματα, ανάμεσα στα οποία αναπτύσσονται τα παραπάνω δευτερογενή ορυκτά. Η αλλοίωση του ολιβίνη εμφανίζεται πιο περιορισμένη σε συμπαγείς μάζες κόκκων, ενώ σε ορισμένα δείγματα είναι αρκετά πιο έντονη με αυξημένη παρουσία σερπεντίνη και τάλκη. Η παρουσία αυτή παρατηρείται με τη μορφή φλεβών σε ανοίγματα μεταξύ των ορίων των κόκκων του ολιβίνη. Χαρακτηριστική είναι η δημιουργία ποικίλου μεγέθους νησίδων μέσα στο σερπεντίνη, λόγω του διαφορετικού βαθμού σερπεντινίωσης (Εικ. 3,4).

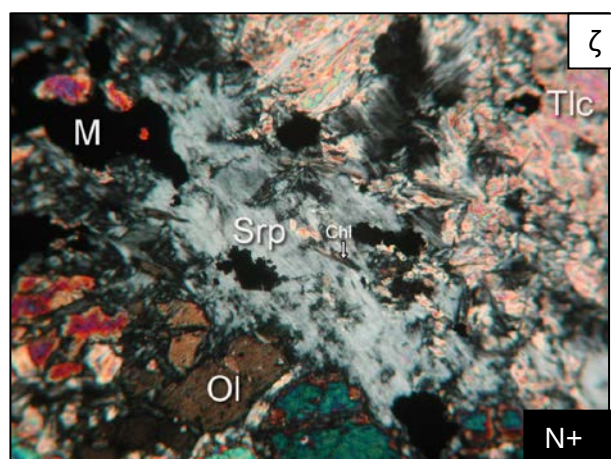
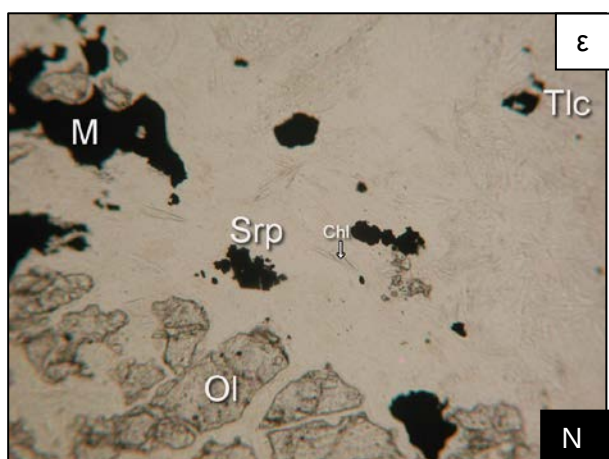
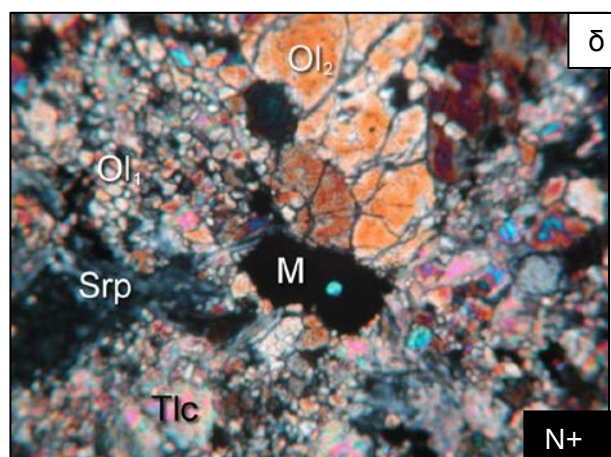
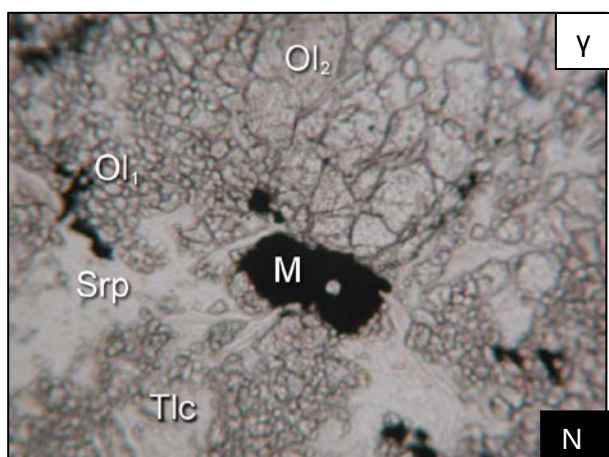
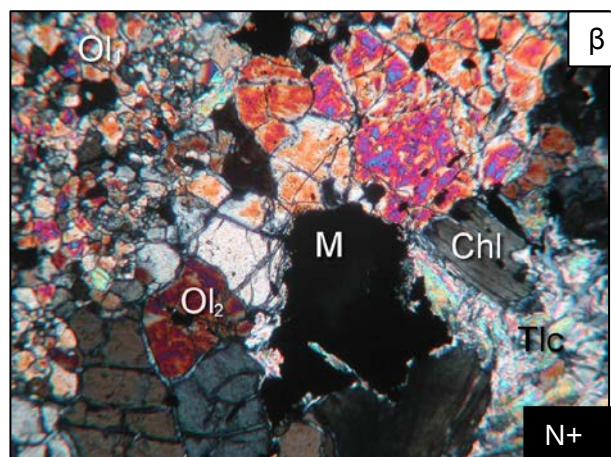
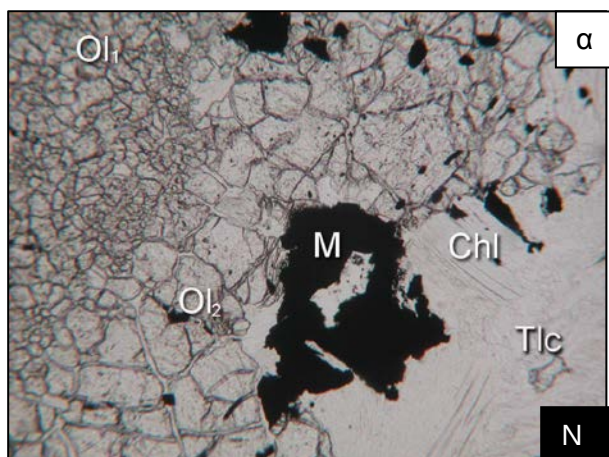
Νησίδες ολιβίνη ή κρύσταλλοι παρατηρούνται και μέσα σε μεταλλικά ορυκτά, τα οποία είναι μεταγενέστερα και βρίσκονται σε θέσεις ανάλογα με το πού ευνοήθηκε ο σχηματισμός τους (Εικ. 5α,β). Για το λόγο αυτό, τα μεταλλικά ορυκτά εμφανίζονται είτε με πολυγωνικές μορφές, είτε με μορφή φλεβιδίων, να διακόπτουν τον ολιβίνη και τα υπόλοιπα ορυκτά (π.χ. σερπεντίνης, τάλκης). Είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστικό το γεγονός της παρουσίας νησίδων ολιβίνη με οπτική ζώνωση δηλαδή με μικροδιαφορές στο χρώμα στον πυρήνα σε σχέση με την περιφέρεια. Όπως έδειξαν οι αναλύσεις με μικροαναλυτή αυτό εκφράζεται και ως μια χημική ζώνωση, όπου ο πυρήνας των νησίδων είναι πλουσιότερος σε σίδηρο σε σχέση με τις περιφερειακές ζώνες (Εικ. 2).



Εικόνα 2. Μικροφωτογραφίες, σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) με οπισθοδιασκεδάζουσα δέσμη ηλεκτρονίων (back-scattered electron image), της χημικής ζώνωσης του ολιβίνη.



Εικόνα 3. Μικροφωτογραφίες σε διερχόμενο φως της μορφής της μεταλλοφορίας (μαύρο), μέσα στους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης : α–β) Μικροφλεβίδια μεταλλικών ορυκτών ανάμεσα σε νησίδες ολιβίνη ΜΔΦ: 5mm. γ–δ) Διασπορές ανάμεσα σε νησίδες ολιβίνη, ΜΔΦ: 2mm. ε–ζ) Διασπορές μεταλλικών ορυκτών σε θέσεις δευτερογενών ορυκτών, ΜΔΦ: 5mm.
(Συμβολισμός: Μ: μεταλλικά ορυκτά, Ολ: ολιβίνης, Srp: σερπεντίνης, Tlc: τάλκης, ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).



Εικόνα 4. Μικροφωτογραφίες σε διερχόμενο φως της μορφής της μεταλλοφορίας (μαύρο), μέσα στους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης : α-β) Ολιβίνης με διαφορετικό μέγεθος κόκκων σε αντικατάσταση από τάλκη και χλωρίτη, ΜΔΦ : 2mm. γ-δ) Ολιβίνης με διαφορετικό μέγεθος κόκκων σε αντικατάσταση από σερπεντίνη, τάλκη και χλωρίτη, ΜΔΦ : 2mm. ε-ζ) Νησίδες ολιβίνη σε περιβάλλον σερπεντίνη, τάλκη και χλωρίτη, (ΜΔΦ : 2mm).

3.2.2 Σερπεντίνης

Ο όρος σερπεντίνης χρησιμοποιείται για μια ομάδα δευτερογενών ορυκτών, τα οποία προέρχονται πρωτίστως από αλλοίωση του ορυκτού ολιβίνη, και δευτερευόντως των Mg–πυροξένων . Παρουσιάζουν τον ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφοροποιούνται με βάση τη μορφή που παρουσιάζουν στις λεπτές τομές. Τα ορυκτά αυτά είναι ο χρυσοσίλης, ο λιζαρδίτης και ο αντιγορίτης.

Η διαδικασία αλλοίωσης των πρωτογενών ορυκτών ονομάζεται *σερπεντινίωση* και συνήθως οφείλεται στη δράση νερού οποιασδήποτε προέλευσης ή σε μεταμορφικά φαινόμενα (Wenner & Taylor 1974, Frost et al. 2013). Τα σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά προσλαμβάνουν υδροξύλια (OH^-) και μετατρέπονται σε σερπεντίνη. Μέρος, μόνο, του σιδήρου φιλοξενείται στο σερπεντίνη, ενώ ο υπόλοιπος απελευθερώνεται και μπορεί να σχηματίσει μαγνητίτη ή αιματίτη ή να συνδυαστεί με το Ni και να σχηματίσει αυτοφυή μέταλλα ή κράματα ή ενώσεις σουλφιδίων (Ramdohr 1967, Deer et al. 1969, Whittaker & Wicks 1970, 1977, Frost et al. 2013).

Με δράση νερού μετεωρικής, υδροθερμικής ή ιζηματογενούς προέλευσης ευνοείται η δημιουργία του λιζαρδίτη και του χρυσοσίλη ενώ ο αντιγορίτης είναι πιο πιθανό να σχηματιστεί με δράση μεταμόρφωσης στο πέτρωμα (Wicks 1969, Coleman 1971, Moody 1976) .Τα πρώτα δυο σχηματίζονται σε θερμοκρασίες έως και 350° C, ενώ ο αντιγορίτης έως τους 500° C (Johannes 1968, Coleman 1971)

Οι διαφορετικές αυτές μορφές του σερπεντίνη μπορούν να βρεθούν είτε μαζί, είτε ξεχωριστά σε διάφορα πετρώματα. Δημιουργούν διαφορετικούς μορφές υφών σε αυτά, οι οποίες έχουν διακριθεί σε 3 τύπους (Wicks & Whittaker 1977) :

α. Ψευδομορφική υφή

Σε αυτό το είδος υφής ο ολιβίνης μετατρέπεται κυρίως σε λιζαρδίτη. Το ορυκτό αυτό, παρουσιάζει διχτυωτή ανάπτυξη. Επίσης, χαρακτηριστικό αυτής της υφής είναι η εμφάνιση των άλλων ορυκτών, όπως είναι οι πυροξένοι, ως φαινοκρύσταλλοι μέσα στην υπόλοιπη μάζα. Αυτοί ονομάζονται Βασίτες (Haidinger 1845)

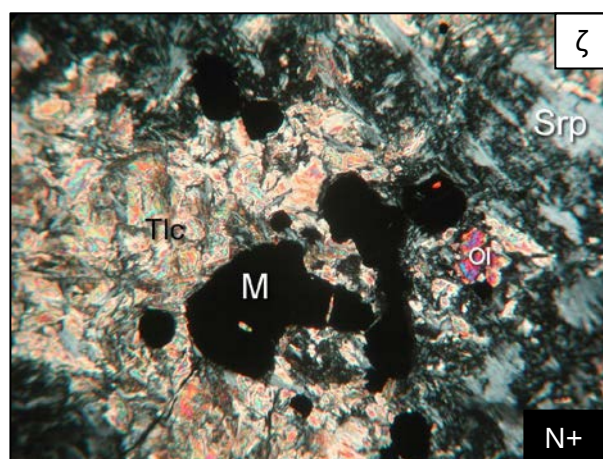
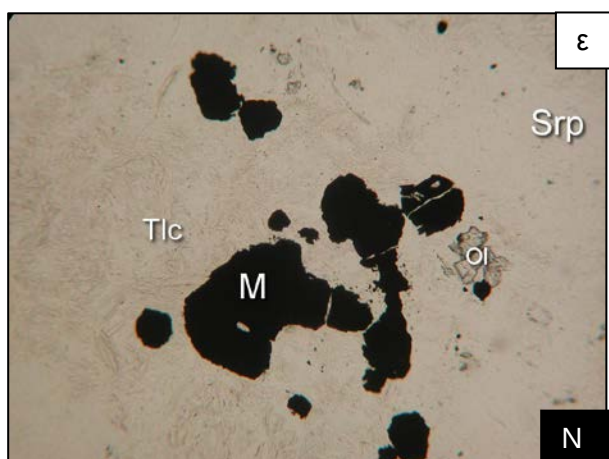
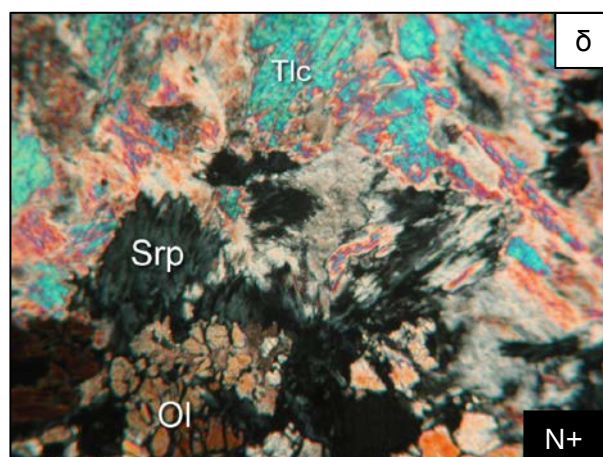
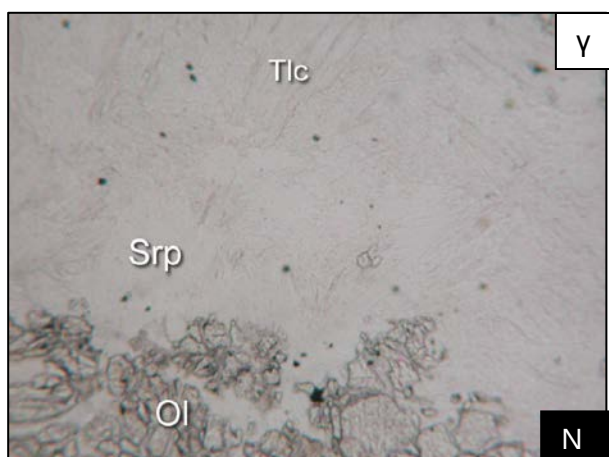
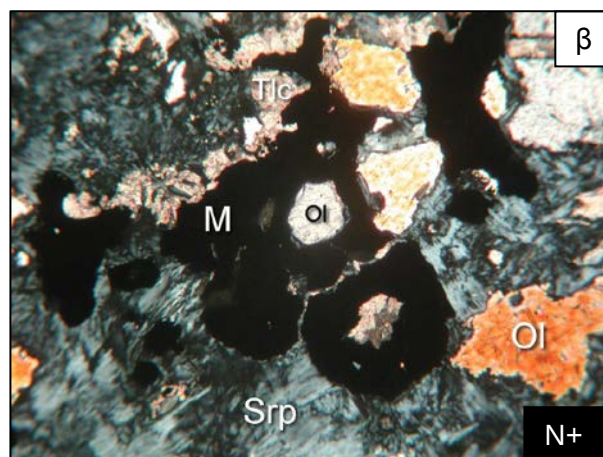
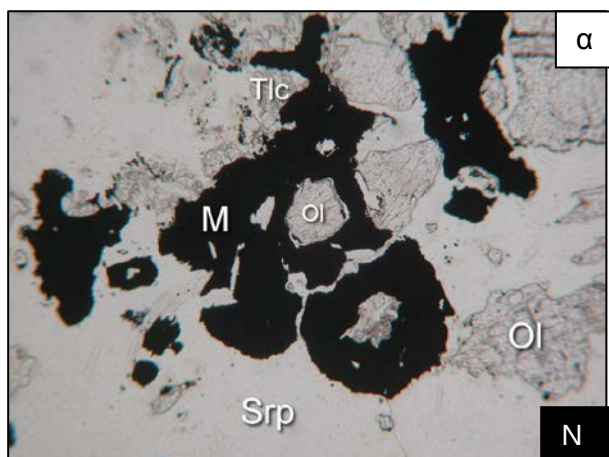
β. Μη ψευδομορφική υφή

Η ψευδομορφική υφή μπορεί πολλές φορές να παρουσιάσει φαινόμενα ανακρυστάλλωσης και να δώσει τη μη ψευδομορφική. Ωστόσο, η δεύτερη μπορεί να προκύψει και από απευθείας σερπεντινίωση. Χαρακτηριστικό της είναι οι διάφοροι κρύσταλλοι, κυρίως αντιγορίτη (πιο σπάνια λιζαρδίτη και χρυσοσίλη), να περικλείουν ή να διακόπτουν άλλους κρυστάλλους .

γ. Μορφές φλεβών

Σερπεντινιτικό υλικό μέσα σε ρωγμές πετρώματος ανακρυσταλλώνεται, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται φλέβες από χρυσοσίλη ή αντιγορίτη.

Στις τομές που μελετήθηκαν από την περιοχή Στρατωνίκης, ο σερπεντίνης είναι άχρωμος, με χαμηλό ανάγλυφο και κυανότεφρα χρώματα πόλωσης. Εμφανίζεται κυρίως με ινώδη – βελονειδή μορφή και πιο σπάνια με φυλλώδη.



Εικόνα 5. Μικροφωτογραφίες θέσεων του δουνίτη της Στρατονίκης, σε διερχόμενο φως, που έχουν υποστεί σερπεντινίωση – ταλκοποίηση και παρουσιάζουν μεταλλοφορία: α–β) Νησίδες ολιβίνη μέσα σε μεταλλικά ορυκτά και σε περιβάλλον σερπεντίνη και τάλκη, ΜΔΦ: 5mm. γ–δ) Νησίδες ολιβίνη σε περιβάλλον σερπεντίνη και τάλκη, ΜΔΦ : 2mm. ε–ζ) Ίχνη ολιβίνη με διάσπαρτη μεταλλοφορία μέσα σε σερπεντίνη και τάλκη, ΜΔΦ : 2mm.

(Συμβολισμός: M: μεταλλικά ορυκτά, OI1: λεπτόκοκκος ολιβίνης, OI2: αδρόκοκκος ολιβίνης, Srp: σερπεντίνης, Tlc: τάλκης, Chl: χλωρίτης ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).

Έτσι, προκύπτει ότι επικρατούν μη ψευδομορφικές υφές. Αυτές, αποτελούνται κυρίως από αντιγορίτη, προερχόμενο από μετατροπή μόνο του αρχικού ολιβίνη. Η ανάπτυξη του ευνοείται ανάμεσα στα σπασίματα μεταξύ των κόκκων του ολιβίνη, συχνά σχηματίζοντας φλεβίδια ή θυσανωτά σχήματα. Σταδιακά φαίνεται να αποκτά όλο και καλύτερη ανάπτυξη και να παρουσιάζει περισσότερο ακτινωτές μορφές. Τέλος, σε πολύ μεγάλες ποσότητες μπορεί να αποτελεί, μαζί με τον τάλκη, την κύρια μάζα στην οποία βρίσκονται τα άλλα δευτερογενή ορυκτά (Εικ. 5).

3.2.3 Τάλκης

Ο τάλκης αποτελεί, όπως και ο σερπεντίνη, ένα δευτερογενές ορυκτό που μπορεί να προέρχεται από αλλοίωση του ορυκτού ολιβίνη. Ωστόσο, η γενετική σχέση μεταξύ σερπεντίνη και τάλκη όταν συνυπάρχουν δεν είναι πάντοτε εύκολο να προσδιοριστεί. Δεν μπορεί, δηλαδή, να διασαφηνιστεί αν ο τάλκης προέκυψε από μετατροπή του σερπεντίνη, λόγω μιας προϊούσας μεταμόρφωσης, ή αν ο σερπεντίνη προέκυψε από τον τάλκη λόγω ανάδρομης μεταμόρφωσης. Στην προκειμένη περίπτωση, η μακροσκοπική παρατήρηση της ανάπτυξης του τάλκη μόνο τοπικά, σε μεγάλα φύλλα και με ριπιδοειδή μορφή ή σε λεπτομερή φύλλα μόνο σε λεπτά φλεβίδια που διατρέχουν τους δουνίτες, δείχνει μεταγενέστερη γένεση από τον σερπεντίνη. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις παρατηρήσεις στο μικροσκόπιο, όπου ο τάλκης φαίνεται να εκτοπίζει το σερπεντίνη.

Ο τάλκης είναι άχρωμος, με υψηλά φωτεινά χρώματα πόλωσης (έως 3^{ης} τάξης). Παρουσιάζει χαρακτηριστική φυλλώδη μορφή, με φύλλα πολύ λεπτομερή με μαρμαρυγή, ή άλλοτε φύλλα μεγέθους μερικών εκατοστών συγκεντρωμένα σε φλέβες.

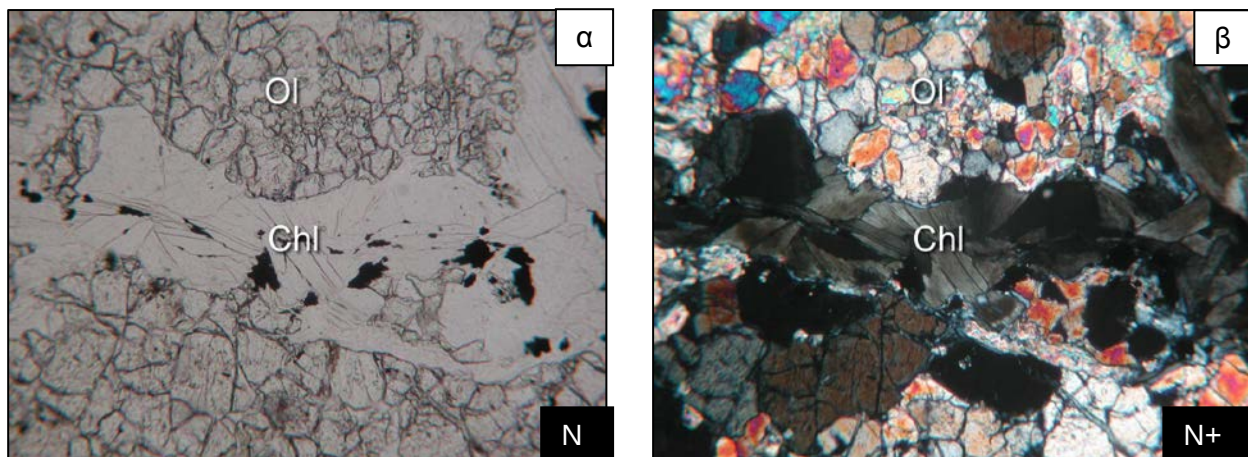
Ο βαθμός ανάπτυξης του ποικίλει ανάλογα με τον βαθμό σερπεντινίωσης – ταλκοποίησης του ολιβίνη. Το ορυκτό εμφανίζεται συνήθως σε επαφή με σερπεντίνη, και αναπτύσσεται όπου υπάρχει ο απαραίτητος ελεύθερος χώρος. Όταν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές μπορεί και σχηματίζει δεματοειδείς μορφές, οι οποίες θυμίζουν βεντάλια.

3.2.4 Χλωρίτης

Ο χλωρίτης αποτελεί ακόμη ένα προϊόν αλλοίωσης. Στις τομές που μελετήθηκαν, εμφανίζεται άχρωμος έως υποπράσινος, με χαρακτηριστική φυλλώδη μορφή και με χαμηλά έως ανώμαλα χρώματα πόλωσης, κυρίως γκρίζα και καστανά.

Παρουσιάζει 2 γενεές, μια με γρανοβλαστικό ιστό σαν κύρια μάζα και μια φυλλώδη. Τα μεγαλύτερα φυλλάκια που σχηματίζει, μπορούν να πληρούν μέχρι και δομές φλεβιδίων (Εικ. 6).

Οι δεματοειδείς μορφές του σχηματίζονται, μαζί με τάλκη, όπου υπάρχει ελεύθερος χώρος για την ανάπτυξη του, είτε ανάμεσα στο σερπεντίνη από εμπλουτισμό σε Al. Χαρακτηριστική είναι η ζωνώδης σύμφυση πυρήνα χλωρίτη με σερπεντίνη περιθωρίου, όχι πάντοτε συνεχόμενου. Γενικά, η παρουσία του υποδεικνύει περιοχές εντονότερης αλλοίωσης.



Εικόνα 6. Μικροφωτογραφία, σε διερχόμενο φως, της μορφής της μεταλλοφορίας, μέσα στους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης : α-β) Ανάπτυξη φύλων χλωρίτη και μεταλλοφορίας μέσα σε ολιβίνη, ΜΔΦ: 2mm.

(Συμβολισμός: Ol: ολιβίνης, Chl: χλωρίτης ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).

3.2.5 Ανθρακικά

Τα ανθρακικά συστατικά, κάτω από το μικροσκόπιο είναι άχρωμα και με ιδιαίτερα υψηλά χρώματα πόλωσης. Ξεχωρίζουν από τον τάλκη λόγω της έντονης μεταβολής του αναγλύφου που παρουσιάζουν. Στις τομές που μελετήθηκαν, σχηματίζουν μικρούς τοπικούς σωρούς και φλεβίδια και από χημική άποψη αποτελούνται κυρίως από δολομίτη. Αναπτύσσονται είτε μέσα σε ρωγμώσεις του πετρώματος, είτε μέσα στην κύρια μάζα σερπεντίνη και τάλκη.

Οι κόκκοι των ανθρακικών πληρούν τις φλέβες αυτές σχηματίζοντας συγκεντρώσεις με γρανοβλαστικό ιστό και είναι η νεότερη φάση των διαφανών ορυκτών.

4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

4.1 Μέθοδοι έρευνας

Οι χημικές αναλύσεις των δειγμάτων από την περιοχή της Στρατονίκης, πραγματοποιήθηκαν με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JEOL JSM – 840, εφοδιασμένου με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή τύπου LINK AN 10000 EDS. Η λειτουργία του οργάνου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις εξής συνθήκες:

- τάσης επιτάχυνσης : 15 KV,
- ρεύμα δείγματος : 3nA σε πρότυπο Co,
- διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων : 1 μ m,
- χρόνος μέτρησης : 100sec,
- λογισμικό επεξεργασίας των αναλύσεων : ZAF–4/FLS.

Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν φυσικά ή τεχνητά ορυκτά και καθαρά μέταλλα ως πρότυπα.

4.2 Ολιβίνης

Ο όρος ολιβίνης, αντιπροσωπεύει μια ομάδα ορυκτών, τα οποία αποτελούν ισόμορφη παράμειξη μεταξύ των συστάσεων δυο κύριων ακραίων μελών. Τα δυο αυτά μέλη, είναι ο φορστερίτης (Fo) και ο φαϋαλίτης (Fa) και παρουσιάζουν χημικούς τύπους Mg_2SiO_4 και Fe_2SiO_4 , αντίστοιχα.

Ο γενικός τύπος των ολιβινών είναι X_2ZO_4 όπου,
 $Z=Si$ και

$X=Mg, Fe$ και σε μικρά ποσοστά $Ni, Mn, Ca, Fe^{3+}, Al, Ti$. (Deer et al., 1969).

Κατά γενικό κανόνα οι ολιβίνες που είναι πιο πλούσιες σε Mg παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά Ni , ενώ μικρές ποσότητες Mn και Ca μπορούν να βρεθούν τόσο στους Mg -όχρους, όσο και στους Fe -όχρους ολιβίνες.

Πραγματοποιήθηκαν, συνολικά, 39 χημικές αναλύσεις στους σερπεντινιωμένους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης, με την χρήση ηλεκτρονικού μικροαναλυτή. Στον Πίνακα 1, δίνονται αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών αναλύσεων και η περιεκτικότητα του ολιβίνη σε φορστερίτη (Fo).

Η μοριακή αναλογία Fo% δίνεται από τον τύπο :

$$Fo = \frac{Mg}{Mg + Fe^{2+} + Mn + Ni} \times 100$$

Ο αριθμός των ιόντων υπολογίστηκε με βάση τέσσερα άτομα οξυγόνου.

Σύμφωνα με την στοιχειομετρία, οι θεωρητικές τιμές των ατομικών αναλογιών αντιστοιχούν σε Z=1,000 και X=2,000.

Από τις χημικές αναλύσεις που παρατίθενται στον Πίνακα 1, προκύπτει ότι οι ομάδες Z και X κυμαίνονται μεταξύ 0,998–1,050 και 1,910–2,180 αντίστοιχα. Παρουσιάζουν, δηλαδή, παραπλήσιες τιμές με τις θεωρητικές. Η περιεκτικότητα των ολιβινών σε Fo, παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών, μεταξύ 88,81 και 95,36%. Το SiO₂ παρουσιάζει μικρή διακύμανση (42,18–44,22%), σχετικά με το MgO (46,46–51,93%) και το FeO (4,97–10,17). Το NiO κυμαίνεται μεταξύ 0,01 και 1,4%, ενώ το MnO από 0,01 έως 0,85%. Το Al παίρνει τιμές από 0,02 έως 0,41%. Τέλος, σε ίχνη παρατηρήθηκε η παρουσία Ca.

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ολιβινών.

Δείγμα	B0		D8				g10					
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	42,75	42,73	44,22	43,75	42,75	42,20	42,64	42,87	42,29	43,63	43,45	42,82
TiO ₂	bdl	0,11	0,04	bdl	0,13	0,06	bdl	0,1	0,07	bdl	0,3	bdl
Al ₂ O ₃	bdl	bdl	0,08	bdl	bdl	0,34	0,17	0,08	0,33	bdl	0,32	0,2
Cr ₂ O ₃	bdl	bdl	0,07	0,13	bdl	0,04	bdl	bdl	0,18	0,04	bdl	bdl
FeO*1	6,99	6,17	4,97	6,04	4,38	5,67	9,75	5,53	10,17	7,03	5,65	9,66
MnO	bdl	0,84	0,4	0,21	0,85	0,45	0,09	0,43	0,05	0,2	0,2	0,2
MgO	50,75	50,39	50,4	50,23	51,93	50,94	47,07	50,69	46,46	49,3	49,43	47,03
NiO	0,07	bdl	bdl	0,01	0,13	bdl	0,38	0,54	0,43	0,19	1,08	0,23
CaO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,3	0,11	0,04	0,01	bdl	bdl	0,04
Σύνολο	100,56	100,24	100,18	100,37	100,17	100	100,21	100,28	99,99	100,39	100,43	100,18
Αριθμός ιόντων με βάση 4 (O)												
Si	1,027	1,047	1,050	1,050	1,020	1,010	1,040	1,027	1,033	1,047	1,040	1,040
Z	1,027	1,047	1,050	1,050	1,020	1,010	1,040	1,027	1,033	1,047	1,040	1,040
Ti	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,000	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Al	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,010	0,007	bdl	0,007	bdl	bdl	0,007
Cr	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,000	bdl	bdl	0,007	bdl	bdl	bdl
Fe ²⁺	0,140	0,127	0,100	0,120	0,090	0,110	0,200	0,113	0,207	0,140	0,170	0,193
Mn	bdl	0,020	0,1	bdl	bdl	0,010	bdl	0,007	bdl	0,007	bdl	0,007
Mg	1,820	1,800	1,790	1,790	1,850	1,820	1,707	1,813	1,693	1,767	1,730	1,707
Ni	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,007	0,013	0,007	0,007	0,020	0,007
Ca	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,010	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
X	1,960	1,947	1,990	1,910	1,940	1,960	1,920	1,947	1,920	1,920	1,920	1,920
Μοριακή αναλογία %												
Fo*2	92,86	92,47	89,95	93,72	95,36	93,81	89,20	93,15	88,81	92,01	90,10	89,20

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

Σύμφωνα με τις χημικές αναλύσεις, που προέκυψαν με τη χρήση μικροαναλυτή, διαπιστώθηκε ότι οι νησίδες του ολιβίνου, στις θέσεις με εντονότερα φαινόμενα δευτερογενούς εξαλλοίωσης σε σερπεντίνη, τάλκη και χλωρίτη, παρουσιάζουν χημική ζώνωση.

Αυτό οφείλεται στην διαφορετική περιεκτικότητα σε Fe. Η χημική αυτή διαφορά εκφράζεται και ως οπτική ζώνωση επάνω στις νησίδες, καθώς δημιουργούνται διάφορες διαφοροποιήσεις και στο χρώμα. Το φαινόμενο αυτό, αποτυπώνεται τόσο στο πετρογραφικό, όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, όπως φαίνεται και στις Εικόνες 2 και 7.

Στον Πίνακα 2, δίνονται ενδεικτικές περιεκτικότητες ολιβινών σε Fo υπερβασικών πετρωμάτων σε διάφορες περιοχές του ελλαδικού χώρου. Από την σύγκριση των τιμών της μοριακής αναλογίας, που προέκυψαν από την χημική ανάλυση των δειγμάτων της Στρατονίκης, με τις αντίστοιχες του πίνακα, παρατηρείται συσχέτιση των τιμών που μετρήθηκαν, με τις τιμές των ολιβινών των δουνιτών της περιοχής Νέων Ρόδων Χαλκιδικής (Μιχαηλίδης, 1995).

Στον Πίνακα 3, δίνονται ενδεικτικές τιμές της περιεκτικότητας σε Ni και σε Mn, ή των οξειδίων αυτών, ολιβινών υπερβασικών πετρωμάτων από διάφορες εργασίες που έχουν εκπονηθεί στο παρελθόν. Η αναφορά τους είναι χρήσιμη, ως μέτρο σύγκρισης.

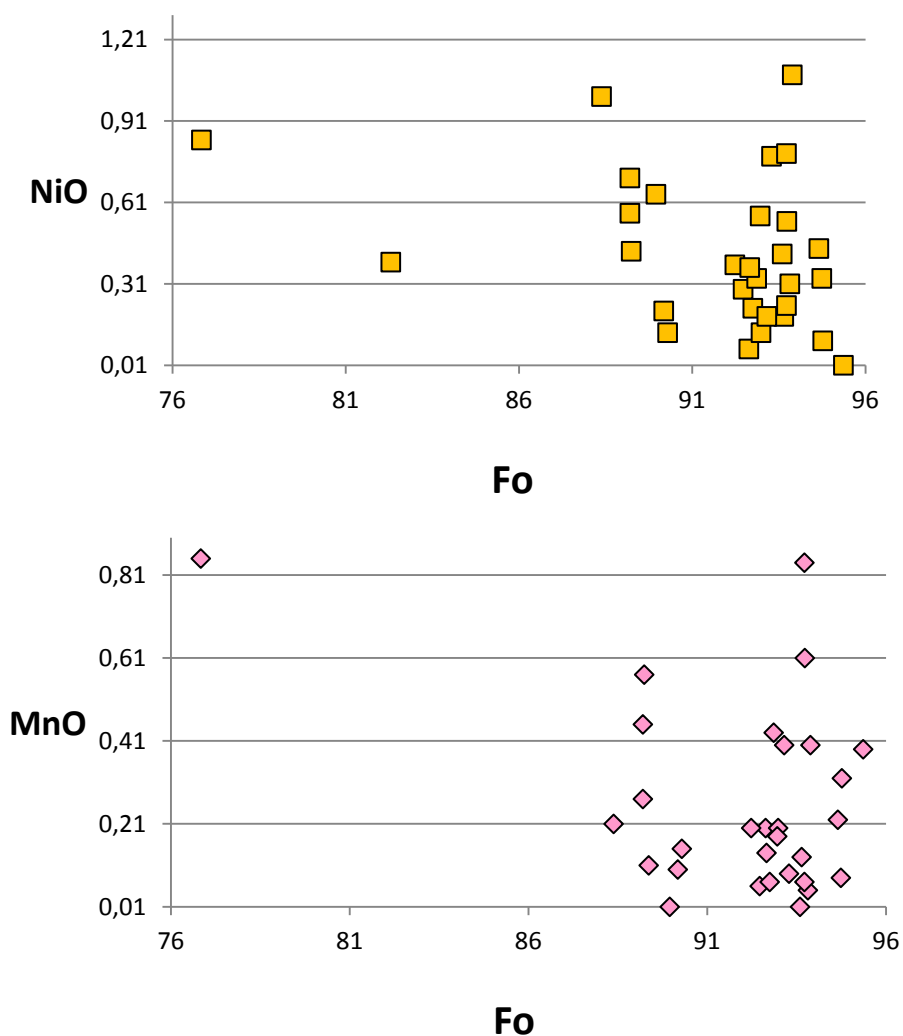
Στο σχήμα 1, παραθέτονται διαγράμματα συσχετισμού των περιεκτικοτήτων των ολιβινών σε NiO και MnO, με την περιεκτικότητα σε Fo.

Πίνακας 2. Περιεκτικότητα ολιβινών σε Fo (μοριακή αναλογία %) σε πετρώματα διαφορετικών περιοχών του Ελλαδικού χώρου (από Καλίτση, 2000).

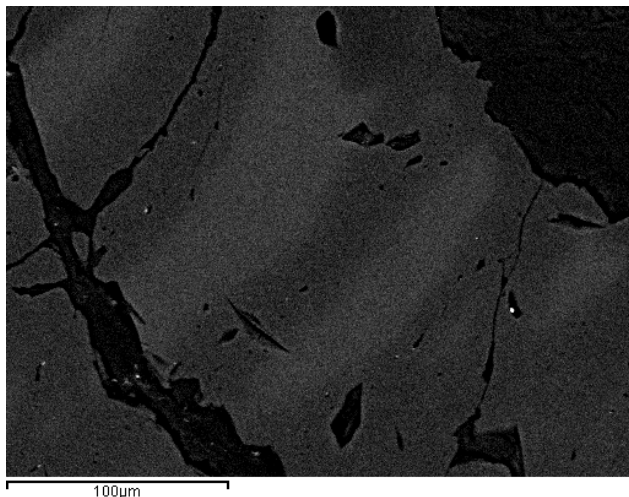
Περιοχή / Συγγραφέας	Δουνίτες
1. Γομάτι Χαλκιδικής / Christodoulou από Μιχαηλίδη,1982.	88,5–92,6%
2. Δυτική Χαλκιδική (Τριάδι, Βάβδος, Γερακινή) / Dabitzias,1977 – Papadakis, 1977 – Christodoulou,1980 από Μιχαηλίδη,1982 – Michailidis,1993.	90–96%
3. Γερακινή – Ορμύλια Χαλκιδικής / Michailidis and Sklavounos,1996.	90–94%
4. Νέα Ρόδα Χαλκιδικής / Michailidis et al. ,1995.	83–94%
5. Κιλκίς / Michailidis,1995.	92,2–93,1%
6. Πρώτη Σερρών/ Καλίτση, 2000.	89,9–92,1%
7. Στρατονίκη, Χαλκιδική/ 2016	83,30–95,36%

Πίνακας 3. Περιεκτικότητα ολιβινών σε Ni και του Mn, ή των οξειδίων αυτών, σε περβασικά πετρώματα διαφορετικών περιοχών του Ελλαδικού χώρου.

Περιοχή / Συγγραφέας	NiO%	MnO%
1. Βάβδος / Christodoulou, 1980.	0,36–0,46	0,03–0,15
2. Χαλκιδική / Christodoulou και Michailidis, 1990.	0,4	0,13–0,15
3. Νέα Ρόδα / Michailidis et al., 1995.	0,30–0,49	0,06–0,13
4. Στρατονίκη, Χαλκιδική/2016	0,01–1,40	0,01–0,85



Σχήμα 16. Διαγράμματα συσχέτισης μεταξύ των περιεκτικότητων NiO και MnO και της περιεκτικότητας Fo των ολιβινών της περιοχής Στρατονίκης.



Εικόνα 7. Μικροφωτογραφία, σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) με οπισθοδιασκεδαζόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (back-scattered electron image). Στην εικόνα αποτυπώνεται η χημική ζώνωση που παρουσιάζει ο ολιβίνης, η οποία σε αυτή την περίπτωση εκφράζεται με μορφή ελασμάτων.

4.2.1 Σερπεντίνης

Ως σερπεντίνης χαρακτηρίζεται μια ομάδα τριών πολυμορφικών πυριτικών ορυκτών. Οι διαφορές τους εντοπίζονται στην κρυσταλλική τους δομή, παρόλο που παρουσιάζουν ίδια χημική σύσταση. Τα ορυκτά αυτά είναι:

- Ο αντιγορίτης $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – μονοκλινές
- Ο λιζαρδίτης $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – τριγωνικό, εξαγωνικό
- Ο χρυσοτίλης $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ – ρομβικό

Αυτά παρουσιάζουν και διαφορετικές συνθήκες σταθερότητας, καθώς ο λιζαρδίτης και ο χρυσοτίλης είναι σταθεροί σε θερμοκρασίες έως και 350°C . Αντίθετα, το πεδίο σταθερότητας του αντιγορίτη, που είναι και η κύρια μορφή σερπεντίνη που συναντάται στο δουνιτικό πέτρωμα της Στρατονίκης απαντάται λίγο πάνω από τους 500°C (Johannes 1968, Barnes & ο'Neil 1969 από Μιχαηλίδη 1982).

Ο γενικός τύπος της δομής των σερπεντινιτών είναι $\text{X}_3\text{Z}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ όπου,

$\text{Z}=\text{Si}, \text{Al}$ και

$\text{X}=\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Cr}$.

Με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροαναλυτή, πραγματοποιήθηκαν 22 χημικές αναλύσεις σε σερπεντίνη, από δείγματα της περιοχής. Τα πιο αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών δίνονται στον Πίνακα 4. Ο αριθμός των ιόντων υπολογίστηκε με βάση 7 άτομα οξυγόνου.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η κύρια μορφή σερπεντίνη που συναντάται στις τομές που μελετήθηκαν είναι ο αντιγορίτης. Οι αντιγορίτες χαρακτηρίζονται από υψηλότερη περιεκτικότητα% σε SiO_2 και χαμηλότερη σε MgO (και H_2O), σε σχέση με τα άλλα δύο είδη σερπεντίνη (Moody, 1976 από Μιχαηλίδη, 1982). Πράγματι, από τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων, οι τιμές του SiO_2 , σε γενικό βαθμό, παρουσιάζονται ιδιαίτερα αυξημένες, με διακύμανση μεταξύ 45,75–46,98%. Σε αντίθεση το MgO , κυμαίνεται μεταξύ 36,94 και 38,97%.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το Si να υπερβαίνει τις διαθέσιμες τετραεδρικές θέσεις, ενώ οι εξαεδρικές μένουν ελλειπείς λόγω της μειωμένης ποσότητας του Mg.

Συνεπώς, η ομάδα Z πληρώνεται σχεδόν πάντα με Si, το οποίο συχνά ξεπερνά την τιμή 2,000 της στοιχειομετρικής αναλογίας, ενώ η ομάδα X μένει ατελής.

Πίνακας 4. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή σερπεντινών.

Δείγμα	B0			D8				g10				
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	46,98	46,38	46,38	46,42	46,74	46,04	45,82	45,89	46,08	46,21	45,48	46,42
TiO ₂	0,33	bdl	0,28	0,07	bdl	0,20	0,06	bdl	bdl	0,28	0,22	0,43
Al ₂ O ₃	0,15	0,28	bdl	0,50	0,09	0,83	0,95	0,22	0,29	0,39	0,37	bdl
Cr ₂ O ₃	bdl	bdl	bdl	0,16	0,06	bdl	0,38	1,12	0,20	0,82	0,58	0,01
FeO*1	1,46	2,43	1,85	1,24	2,21	1,97	1,85	1,66	1,36	1,44	1,09	1,56
MnO	bdl	0,41	0,27	0,49	0,24	bdl	0,13	bdl	0,32	0,10	bdl	bdl
MgO	37,80	36,96	37,45	37,50	36,82	37,85	36,94	37,98	38,31	37,30	38,97	38,08
NiO	0,06	bdl	bdl	0,15	0,02	0,16	0,29	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
CaO	bdl	0,22	0,28	bdl	bdl	bdl	0,15	bdl	0,12	bdl	bdl	0,15
Na ₂ O	bdl	0,16	0,19	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,03	bdl	bdl
K ₂ O	bdl	bdl	bdl	bl	bdl	bdl	bdl	0,23	0,11	bdl	bdl	bdl
Σύνολο	86,78	86,84	86,69	86,52	86,17	87,05	86,57	87,11	86,79	86,58	86,71	86,65
Αριθμός ιόντων με βάση 7 (O)												
Si	2,160	2,190	2,190	2,150	2,170	2,130	2,110	2,130	2,130	2,140	2,100	2,180
Z	2,160	2,190	2,190	2,150	2,170	2,130	2,110	2,130	2,130	2,140	2,100	2,180
Al ^{VI}	0,010	0,020	bdl	0,030	bdl	0,050	0,050	0,010	0,020	0,020	0,020	bdl
Ti	0,010	bdl	0,010	0,000	bdl	0,010	bdl	bdl	bdl	0,010	0,010	0,010
Cr	bdl	bdl	bdl	0,010	bdl	bdl	0,010	0,040	0,010	0,030	0,020	bdl
Fe	0,060	0,090	0,070	0,050	0,090	0,080	0,070	0,060	0,050	0,060	0,040	0,060
Mn	bdl	0,020	0,010	0,020	0,010	bdl	0,010	bdl	0,010	bdl	bdl	bdl
Mg	2,590	2,480	2,510	2,580	2,550	2,610	2,590	2,620	2,640	2,570	2,680	2,550
Ni	bdl	bdl	bdl	0,010	bdl	0,010	0,010	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca	bdl	0,010	0,010	bdl	bdl	bdl	0,010	bdl	0,010	bdl	bdl	0,010
Na	bdl	0,020	0,020	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
K	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,010	0,010	bdl	bdl	bdl
X	2,670	2,640	2,630	2,700	2,650	2,760	2,750	2,740	2,750	2,690	2,770	2,630

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

Οι τιμές του FeO των σερπεντινών παρουσιάζουν εύρος μεταξύ 1,09–2,21%, λαμβάνοντας αρκετά χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με αυτές που παρουσιάζονται στους ολιβίνες. Αυτό συμβαίνει γιατί η μεγαλύτερη ποσότητα του Fe που ελευθερώνεται από τα πρωτογενή ορυκτά, όπως είναι ο ολιβίνης, δεσμεύεται στο πλέγμα μεταλλικών φάσεων που δημιουργούνται στα πλαίσια της σερπεντινίωσης, όπως είναι ο μαγνητίτης, τα κράματα Fe–Ni, τα σουλφίδια Fe–Ni και όχι σε αυτό του σερπεντινι (Deer et al. 1969, Wittacker and Wicks, 1970 από Μιχαηλίδη, 1982).

Το Al_2O_3 , από τα αποτελέσματα που έδωσαν οι χημικές αναλύσεις, παρουσιάζει τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0,09 και 0,95%. Το Al^{+3} προβλέπεται ότι προέρχεται εξολοκλήρου από το πλέγμα του ολιβίνη, λόγω της μετατροπής του σε σερπεντίνη. Ωστόσο σε ορισμένες αναλύσεις του σερπεντίνη, φαίνεται ότι το $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ φτάνει σε μεγαλύτερα ποσοστά συγκριτικά με τα αντίστοιχα στον ολιβίνη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην τροφοδοσία αργιλίου από κάποια άλλη πηγή, εκτός του ολιβίνη. Οι τιμές του Cr_2O_3 παρουσιάζουν διακύμανση μεταξύ 0,01 και 1,12%, ενώ το NiO μεταξύ 0,02 και 0,29%. Η ποσότητα Ni , που παρατηρείται στο σερπεντίνη, είναι χαμηλότερη από ότι η αντίστοιχη στον ολιβίνη. Αυτό σημαίνει ότι κάποια ποσότητα Ni , προερχόμενη από τον ολιβίνη, εισέρχεται στο πλέγμα άλλων δευτερογενών ορυκτών, όπως είναι ο σιδηροχρωμίτης και ο μαγνητίτης γύρω από χρωμιτικούς πυρήνες (Bliss and MacLean, 1975 – Michailidis, 1982), ή τα σουλφίδια Fe-Ni που αφθονούν στον δουνίτη της περιοχής.

4.2.2 Τάλκης

Πίνακας 5. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή τάλκη.

Δείγμα	B0				D8			
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	63,44	65,93	66,24	65,20	64,92	66,38	65,66	64,96
TiO_2	0,49	bdl	bdl	0,15	bdl	bdl	0,03	bdl
Al_2O_3	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,38	0,25
Cr_2O_3	0,44	0,19	bdl	bdl	0,15	bdl	0,07	bdl
FeO^*1	0,09	0,90	0,95	0,51	0,89	0,24	1,05	0,62
MnO	0,16	bdl	0,31	0,51	0,17	0,38	0,10	bdl
MgO	31,04	29,37	29,03	30,42	29,71	29,50	28,77	29,92
NiO	bdl	bdl	0,15	bdl	0,32	0,16	bdl	0,39
CaO	bdl	bdl	bdl	bdl	0,04	bdl	bdl	bdl
Na_2O	0,55	0,29	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
K_2O	0,11	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σύνολο	96,32	96,69	96,68	96,80	96,20	96,67	96,06	96,14
Αριθμός ιόντων με βάση 22 (O)								
Si	8,090	8,240	8,150	8,230	8,150	8,270	8,210	8,140
Z	8,090	8,240	8,150	8,230	8,150	8,270	8,210	8,140
Al^{vi}	bdl	bdl	bdl	0,020	bdl	bdl	0,060	0,040
Ti	0,050	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cr	0,040	0,030	bdl	0,010	0,020	bdl	0,010	bdl
Fe^{2+1}	0,020	0,090	0,095	0,030	0,090	0,020	0,110	0,090
Mn	0,020	bdl	bdl	bdl	0,020	0,040	0,010	bdl
Mg	5,760	5,470	5,570	5,750	5,560	5,480	5,360	5,580
Ni	bdl	bdl	0,020	bdl	0,030	0,020	bdl	0,040
Ca	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Na	0,130	0,170	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
K	0,020	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
X	6,040	5,760	5,685	5,810	5,720	5,560	5,550	5,750

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)

Ο όρος τάλκης αντιπροσωπεύει ένα πυριτικό ορυκτό του μαγνησίου, το οποίο ανήκει στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών και έχει χημικό τύπο $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Περιέχει, επίσης, και ίχνη σιδήρου και αργιλίου.

Ο γενικός τύπος δομής του τάλκη είναι $\text{X}_3\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ όπου,

$\text{Z}=\text{Si}, \text{Al}$ και

$\text{X}=\text{Al}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}$.

Πραγματοποιήθηκαν 8 χημικές αναλύσεις τάλκη, οι οποίες παραθέτονται στον Πίνακα 5. Ο αριθμός των ιόντων υπολογίστηκε με βάση 22 άτομα οξυγόνου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων, το SiO_2 παρουσιάζει ένα σχετικά μεγάλο εύρος τιμών μεταξύ 63,44 και 66,38%. Το MgO κυμαίνεται μεταξύ 28,77– 31,04%, και το MnO μεταξύ 0,1–0,38%. Τέλος, το FeO παίρνει τιμές από 0,09 έως 1,05%, ενώ το NiO , όταν είναι ανιχνεύσιμο, από 0,15 έως 0,39%.

Οι θεωρητικές τιμές των $\text{Z}=8,000$ και $\text{X}=6,000$ δεν διαφέρουν πολύ από τις αντίστοιχες που προκύπτουν από τις χημικές αναλύσεις, Z (8,090–8,270) και X (5,550–6,040). Σύμφωνα με τις αναλύσεις, η τιμή του Z αποκλείει από την αντίστοιχη τιμή της στοιχειομετρικής αναλογίας, λόγω της αυξημένης ποσότητας του SiO_2 . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και η ομάδα X να παρουσιάζει έλλειψη.

4.2.3 Χλωρίτης

Ο χλωρίτης ανήκει στην ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών, και έχει σύσταση που μεταβάλλεται εντός καθορισμένων ορίων.

Ο γενικός τύπος της δομής των χλωριτών είναι $\text{X}_m\text{Z}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ όπου,

$\text{Z}=\text{Si}, \text{Al}$ και

$\text{X}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Ca}, (\text{Na}, \text{K})$ (με $m=6$ ή λίγο μικρότερο αλλά όχι μεγαλύτερο του 6).

Πραγματοποιήθηκαν 23 χημικές αναλύσεις χλωρίτη και οι πιο αντιπροσωπευτικές παραθέτονται στον Πίνακα 6. Ο αριθμός των ιόντων υπολογίστηκε με βάση 14 άτομα οξυγόνου.

Όσον αφορά τα ποσοστά των οξειδίων, το Al_2O_3 παρουσιάζει τιμές κυμαινόμενες από 12,49 έως 19,26%, το MgO από 31,02 έως 33,52%, το FeO από 1,78 έως 3,92%, και το Cr_2O_3 από 0,85 έως 3,49%.

Η παρουσία του Al στον χλωρίτη δεν μπορεί να προέρχεται μόνο από το πλέγμα πρωτογενών ορυκτών όπως είναι ο ολιβίνη, αλλά θα πρέπει να υπάρχει και άλλη πηγή τροφοδοσίας. Το χρώμιο (Cr) φαίνεται να βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση μέσα στο χλωρίτη. Αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλα υπερβασικά πετρώματα με εμφανίσεις ζωνώδους χρωμίτη, όπου κατά κανόνα ο χλωρίτης που συνοδεύει την μεταλλοφορία χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά Cr , δηλαδή αποτελεί χρωμιούχο χλωρίτη (Michailidis, 1990, 1993, 1995–Michailidis and Sklavounos, 1996).

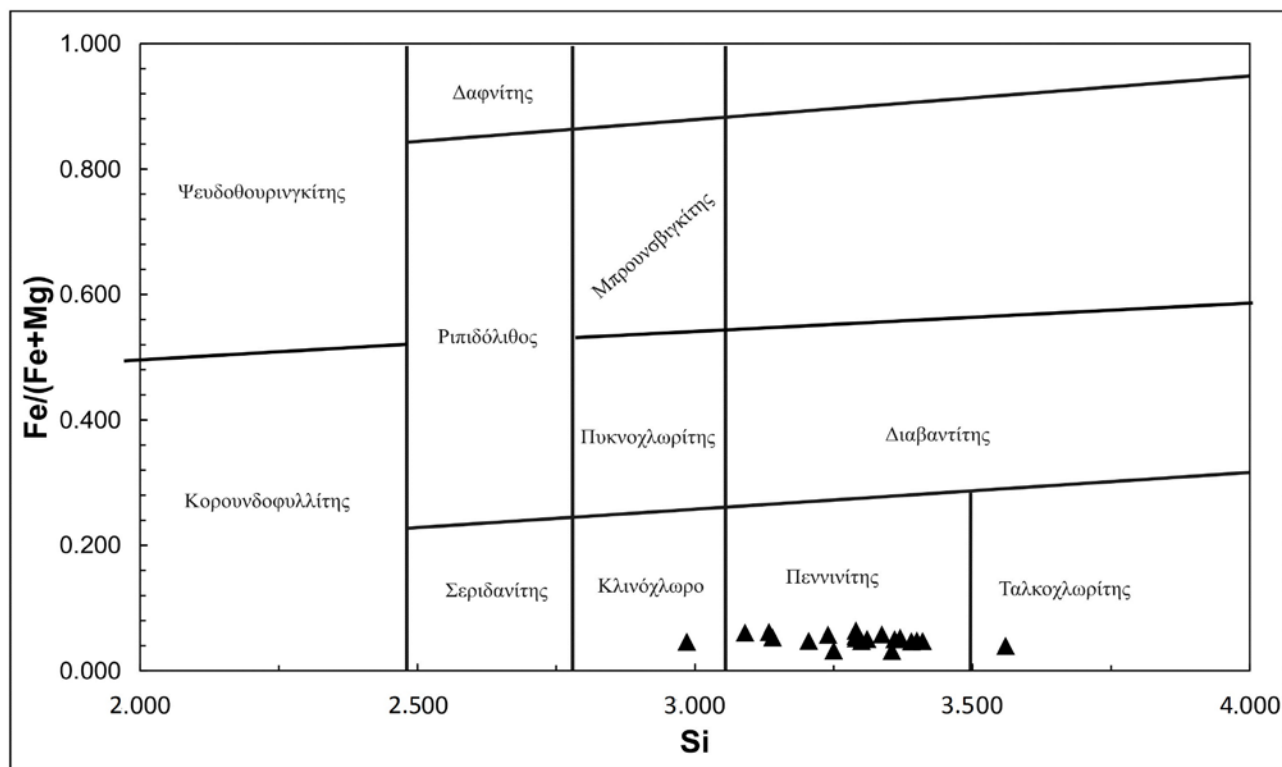
Πίνακας 6. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή χλωριτών.

Δείγμα	B0							D8			g10	
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	34,83	36,10	35,07	35,12	33,33	35,24	35,24	31,85	34,23	34,64	34,26	35,01
TiO ₂	0,18	bdl	0,28	0,29	0,03	bdl	bdl	0,09	0,03	0,00	0,17	0,14
Al ₂ O ₃	13,31	12,49	13,42	13,42	16,59	12,95	12,95	19,26	17,29	13,05	14,60	14,98
Cr ₂ O ₃	2,91	2,97	1,45	3,00	1,98	2,90	2,90	1,51	0,85	3,49	2,44	1,23
FeO*1	3,68	2,78	2,90	2,99	3,17	3,45	3,45	2,72	2,75	3,92	3,44	3,03
MnO	0,26	0,29	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,82	bdl	0,11	0,47
MgO	31,54	31,92	33,52	32,39	31,98	32,63	32,63	32,09	31,33	32,30	31,71	32,01
CaO	0,42	bdl	0,25	bdl	bdl	0,20	0,20	bdl	bdl	0,05	0,19	0,09
Na ₂ O	bdl	0,40	0,11	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,01	0,19	bdl
K ₂ O	0,03	0,26	0,28	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σύνολο	87,15	87,21	87,28	87,21	87,09	87,37	87,37	87,51	87,29	87,46	87,11	86,95
Αριθμός ιόντων με βάση 14 (O)												
Si	3,310	3,410	3,300	3,310	3,140	3,337	3,090	2,985	3,205	3,290	3,240	3,290
Al ^{IV}	0,690	0,590	0,700	0,690	0,860	0,663	0,910	1,015	0,795	0,710	0,760	0,710
Z	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al ^{VI}	0,797	0,798	0,786	0,798	0,981	0,776	0,529	1,107	1,110	0,745	0,866	0,950
Ti	0,010	bdl	0,020	0,020	bdl	bdl	0,020	0,005	bdl	bdl	0,010	0,010
Cr	0,220	0,220	0,110	0,220	0,150	0,210	0,180	0,110	0,065	0,260	0,180	0,090
Fe ²⁺¹	0,290	0,220	0,230	0,240	0,250	0,280	0,300	0,215	0,215	0,310	0,270	0,240
Mn	0,020	0,020	bdl	0,000	bdl	bdl	bdl	0,000	0,065	bdl	0,010	0,040
Mg	4,460	4,490	4,700	4,550	4,490	4,597	4,700	4,485	4,375	4,570	4,470	4,480
Ca	0,040	bdl	0,030	bdl	bdl	0,023	0,040	bdl	bdl	0,010	0,020	0,010
Na	bdl	0,070	0,020	bdl	bdl	bdl	0,050	bdl	bdl	0,010	0,040	bdl
K	bdl	0,030	0,030	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
X	5,837	5,848	5,926	5,828	5,871	5,886	5,819	5,922	5,830	5,905	5,866	5,820
Fe/(Fe+Mg)	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05

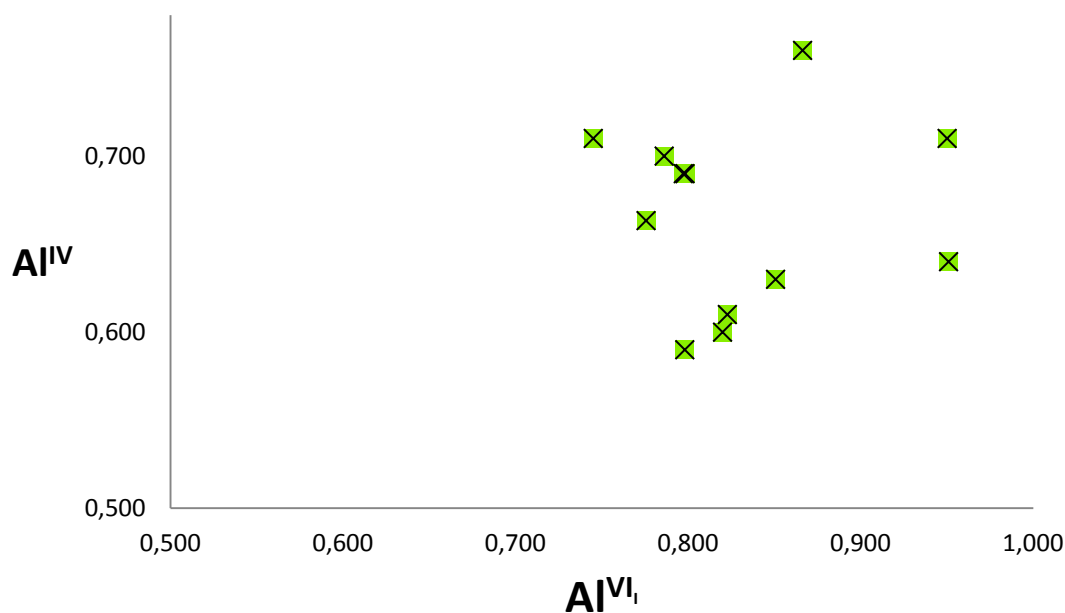
*Ολικός σίδηρος ως διοξειδίου, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)

Στο Σχήμα 2, παρουσιάζεται το διάγραμμα Fe/(Fe + Mg) – Si ταξινόμησης και ονοματολογίας χλωριτών Fe/(Fe + Mg), κατά Hey (1954), όπου έχουν προβληθεί οι χλωρίτες της περιοχής Στρατονίκης. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, σχεδόν όλοι οι χλωρίτες προβάλλονται στο πεδίο του πεννίνη. Αυτό οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα τους σε Mg, και στην αντίστοιχη χαμηλή περιεκτικότητα σε Fe. Ακόμη, δίνεται διάγραμμα συσχέτισης μεταξύ του τετραεδρικού Al^{IV} και του οκταεδρικού Al^{VI} (Σχ. 3). Σύμφωνα με την Foster(1962), οι τιμές του οκταεδρικού και τετραεδρικού αργιλίου πρέπει να είναι ισοδύναμες, ωστόσο στους χλωρίτες που μελετήθηκαν, κατά πλειοψηφία παρουσιάζονται υψηλότερες τιμές στο οκταεδρικό αργίλιο, παρα στο εξαεδρικό.

Αυτό οφείλεται στο ότι το οκταεδρικό αργίλιο εξουδετερώνει το αρνητικό φορτίο των τετραεδρικών επιπέδων που δημιουργείται από την υποκατάσταση $\text{Al}^{+3} \leftrightarrow \text{Si}^{+4}$, και το υπόλοιπο μπαίνει σε θέσεις δισθενών κατιόντων ($\text{Al}^{+3} \leftrightarrow \text{R}^{+2}$) σε αναλογία 2:3, με αποτέλεσμα το άθροισμα των κατιόντων σε οκταεδρική θέση να είναι μικρότερο του 6 (Μπαντη 2002).



Σχήμα 17. Προβολή των χημικών αναλύσεων χλωριτών στο διαξονικό διάγραμμα ταξινόμησης $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$, κατά Hey (1954).



Σχήμα 18. Διάγραμμα συσχέτισης των Al^{IV} και Al^{VI} των χλωριτών της περιοχής Στρατονίκης.

4.2.4 Ανθρακικά

Όταν το ανιόν της ανθρακικής ρίζας $(\text{CO}_3)^{-2}$ συνδυαστεί με διάφορα μέταλλα σχηματίζεται η ομάδα των ανθρακικών ορυκτών, που στην φύση απαριθμούν περίπου 70.

Πίνακας 7. Χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή δολομίτη.

Δείγμα	B0			
A/A	1	2	3	4
FeO*1	0,46	0,47	0,34	1,03
MnO	3,46	3,31	0,43	0,56
MgO	18,40	20,89	21,08	21,78
NiO	bdl	bdl	bdl	bdl
CaO	30,69	28,33	31,15	29,63
Σύνολο	53,00	53,00	53,01	53,00
Αριθμός ιόντων με βάση 3(O)				
Fe	0,017	0,017	0,013	0,039
Mn	0,137	0,129	0,017	0,022
Mg	1,294	1,444	1,440	1,486
Ni	bdl	bdl	bdl	bdl
Ca	1,551	1,410	1,530	1,453
Λόγος Ca/(Ca+Mg+Fe)				
Λόγος	0,004	0,005	0,001	0,001

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit)

Τρία από τα κυριότερα ανθρακικά ορυκτά είναι ο ασβεστίτης, ο δολομίτης και ο μαγνησίτης, τα οποία παρουσιάζουν χημικούς τύπους CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ και MgCO_3 , αντίστοιχα.

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 αναλύσεις σε ανθρακικά, οι οποίες και παραθέτονται στον Πίνακα 7. Από τις χημικές αναλύσεις των ανθρακικών, των οποίων ο αριθμός ιόντων υπολογίστηκε με βάση 3 οξυγόνα, προκύπτει ότι είναι δολομιτικής σύστασης, καθώς υπάρχουν αξιόλογα ποσοστά τόσο Ca (28,33– 31,15%), όσο και Mg (18,40–21,78%) .

5 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Γενικά

Με τα διαφορετικά πετρώματα, μέλη μιας οφειολιθικής σειράς, είναι δυνατόν να συνδέεται μεγάλος αριθμός, διαφορετικού τρόπου γένεσης κοιτασμάτων ή εμφανίσεων *πρωτογενών ή δευτερογενών* (Coleman 1977, Μιχαηλίδης 1982).

Τα υπερβασικά πετρώματα συνήθως συνδέονται με την ύπαρξη πρωτογενών, συν-γενετικών κοιτασμάτων, δηλαδή κοιτασμάτων που δημιουργούνται στον ίδιο περίπου χρόνο με τα πετρογενετικά ορυκτά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα κοιτάσματα χρωμίτη μέσα σε δουνίτες. Στην περίπτωση αυτή, ο χρωμίτης αποτελεί ορυκτό πρώιμης αποβολής από ένα βασικό μάγμα, το οποίο προέκυψε από μερική τήξη του άνω μανδύα. Ανάλογα με την ποσότητά του και τον τρόπο με τον οποίο συγκεντρώνεται ο χρωμίτης, ως αποτέλεσμα του βαρυτομετρικού διαχωρισμού, δημιουργεί διαφορετικούς τύπους μεταλλεύματος μέσα στο δουνίτη (Stowe 1987). Σε αρκετές όμως περιπτώσεις ο χρωμίτης μπορεί να αποτελεί απλά ένα επουσιώδες μεταλλικό ορυκτό στο δουνίτη σε ποσοστό που δεν υπερβαίνει το 2%. Αυτή είναι η περίπτωση στην περιοχή μελέτης, οπότε το μεταλλοφόρο ορυκτό χρωμίτης αποτελεί ουσιαστικά ένα πετρογενετικό ορυκτό, χωρίς οικονομικό ενδιαφέρον. Σπάνια μέσα σε δουνίτες μπορεί να βρεθούν ως επουσιώδη, πρωτογενή, μαγματικής προέλευσης σουλφίδια Fe–Ni–Cu (Eckstrand 1975, Garuti et al. 1984, Lorand 1989).

Ως αποτέλεσμα μεταγενέστερων διεργασιών, όπως η αποσάθρωση, η υδροθερμική εξαλλοίωση, η μεταμόρφωση, είναι δυνατόν να προκύψουν τα δευτερογενή κοιτάσματα ή εμφανίσεις. Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν, πχ οι σιδηρονικελιούχοι λατερίτες, ο λευκόλιθος, ο αμίαντος, ο τάλκης, ο βερμικουλίτης, που συχνά παρουσιάζονται σε στενή σύνδεση με τα υπερβασικά πετρώματα (Μιχαηλίδης 1982).

Από πολλούς ερευνητές διαπιστώθηκε ότι, ως αποτέλεσμα της διεργασίας της σερπεντινίωσης, είναι δυνατή η δημιουργία μεγάλου αριθμού μεταλλικών φάσεων μέσα σε ένα υπερβασικό πέτρωμα, που περιλαμβάνει έναν συνδυασμό από οξείδια μετάλλων, κράματα μετάλλων, αυτοφυή μέταλλα και σουλφίδια (Ramdohr 1967, Ashley 1973, Ahmet & Hall 1982, Lorand 1987, O'Hanley et al. 1992, Hora et al. 2010). Αυτά βρίσκονται ως μικρού μεγέθους, διάσπαρτοι κόκκοι μέσα στο πέτρωμα και δεν παρουσιάζουν οικονομική σημασία.

Μέσα στο Δουνιτικό σώμα της περιοχής Στρατονίκης, διαπιστώθηκε η παρουσία μεταλλοφορίας μεταλλικών ορυκτών, που μπορεί να διακριθεί σε δύο ομάδες με βάση τον τρόπο γένεσης των ορυκτών συστατικών της:

α) Πρωτογενής μεταλλοφορία που αποτελείται από επουσιώδη χρωμίτη με τη μορφή ιδιόμορφων κυρίως κρυστάλλων. Από τη μελέτη στο μικροσκόπιο προέκυψε ότι, ως αποτέλεσμα των μεταμαγματικών διεργασιών, έχουν δημιουργηθεί ζωνώδεις κρύσταλλοι σπινελλίων που αποτελούνται από ένα συνδυασμό χρωμίτη + σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη.

β) Δευτερογενής μεταλλοφορία από σουλφίδια Fe–Ni–Cu και οξείδια Fe (μαγνητίτης). Αυτή βρίσκεται στο πέτρωμα με τη μορφή διάσπαρτων κόκκων ή σε συσσωματώματα κόκκων, κυρίως στις θέσεις όπου το πέτρωμα έχει σερπεντινιωθεί. Το ποσοστό της μπορεί να φτάνει και το 10% του πετρώματος και εύκολα μπορεί να αναγνωρισθεί και μακροσκοπικά.

Μελέτη δειγμάτων στο μικροσκόπιο έδειξε ότι αποτελείται κυρίως από σιδηροπυρίτη, αρκετό μαγνητίτη, με μικρότερες ποσότητες από πεντλανδίτη, μιλλερίτη και σε ίχνη μαγνητοπυρίτη, χαλκοπυρίτη και μπραβοΐτη.

Η αυξημένη παρουσία των νικελιούχων ορυκτών πεντλανδίτη και μιλλερίτη, προξενεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως προς τη δυνατότητα απόληψης του στοιχείου αυτού από το πέτρωμα ξενιστή.

Στη συνέχεια γίνεται λεπτομερής περιγραφή των ορυκτών της μεταλλοφορίας και της σχέσης που έχουν τα μεταλλικά ορυκτά μεταξύ τους αλλά και με τα πετρογενετικά, ώστε να γίνει δυνατή η ερμηνεία του τρόπου γένεσης της.

5.1.1 Τύποι μεταλλοφορίας– Πετρογραφικό περιβάλλον

Τα οφειολιθικά πετρώματα συνήθως συνδέονται με την ύπαρξη συν–γενετικών κοιτασμάτων, δηλαδή κοιτασμάτων που δημιουργούνται στον ίδιο περίπου χρόνο. Άλλοτε όμως, μπορούν να παρουσιάζουν επιγενετικά κοιτάσματα, ως αποτέλεσμα μεταγενέστερων διεργασιών.

Μέσα στο Δουνιτικό σώμα της περιοχής Στρατονίκης διαπιστώθηκε μεταλλοφορία δύο ειδών:

α) Μια πρωτογενής μεταλλοφορία που συνδέεται με τον Δουνίτη. Αυτή αποτελείται από ζωνώδεις σπινελλίους (χρωμίτη σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη) και μαγνητίτη. Η μεταλλοφορία βρίσκεται μέσα στην παραγένεση ολιβίνης + σπινέλλιος + σερπεντίνης ± τάλκης ± χλωρίτης ± ανθρακικά του κυρίως υπερβασικού πετρώματος.

β) Μια δευτερογενής μεταλλοφορία που δεν συνδέεται γενετικά με τον Δουνίτη. Αυτή βρίσκεται στο πέτρωμα με την μορφή σουλφιδίων του σιδήρου και του νικελίου. Αυτά αποτελούνται κυρίως από σιδηροπυρίτη, μαγνητοπυρίτη, και ίχνη από χαλκοπυρίτη, πεντλανδίτη, μπραβοΐτη και μιλλερίτη.

Το κοίτασμα χρωμίτη συνδέεται περισσότερο με την παρουσία του ολιβίνη και σερπεντίνης. Στις περιπτώσεις των εμφανίσεων χρωμίτη, ο χλωρίτης συγκεκριμένα εμφανίζεται ως επουσιώδεις ορυκτό με φυλλώδεις και δεματοειδείς μορφές γύρω από συχνά ιδιόμορφους κόκκους ζωνώδους χρωμιούχου σπινελλίου ή κόκκους μαγνητίτη.

Αντίθετα, τα σουλφίδια, των οποίων η γένεση συνδέεται με δευτερογενείς παράγοντες που έδρασαν στο σύστημα του πετρώματος συνδέονται με την προσθήκη θείου σε αυτό, προερχόμενο από εξωτερική πηγή.

5.1.2 Μακροσκοπική περιγραφή της μεταλλοφορίας

Μεταλλοφορία σύνθετων σπινελλίων

Η συγκέντρωση του χρωμίτη, εντός του υπερβασικού σώματος, είναι αρκετά περιορισμένη.

Ο χρωμίτης, στην συγκεκριμένη περίπτωση, αποτελεί ένα από τα επουσιώδη ορυκτά του δουνιτικού πετρώματος και οι εμφανίσεις του είναι διάσπαρτες σε μορφές μικρών κόκκων. Οι μορφές αυτές δεν είναι εύκολα διακριτές με γυμνό μάτι λόγω του μεγέθους και της διασποράς τους στο πέτρωμα.

Μεταλλοφορία σουλφιδίων

Τα σουλφίδια επίσης βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις. Η εμφάνιση τους περιορίζεται σε διάσπαρτους κόκκους ή σε μικρά ακανόνιστα συσσωματώματα. Όταν βρίσκονται σε μεγαλύτερη ποσότητα, μπορεί να σχηματίζουν και μικρά φλεβίδια. Οι μορφές τους είναι διακριτές, καθώς παρουσιάζουν χαρακτηριστική λάμψη κάτω από το φυσικό φως.

5.2 Μελέτη στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

5.2.1 Ζωνώδεις σπινέλλιοι

Χρωμίτης

Ο χρωμίτης, όπως ήδη αναφέρθηκε, αποτελεί ένα από τα επουσιώδη, πρωτογενή ορυκτά του δουνίτη της περιοχής και συνδέεται γενετικά με αυτόν. Προκύπτει από την κλασματική κρυστάλλωση του μάγματος κατά την δημιουργία του πετρώματος. Δημιουργεί μονήρεις κρυστάλλους και σε ελάχιστες περιπτώσεις συσσωματώματα μέσα σε αυτό. Εμφανίζεται με ιδιόμορφο έως αποστογγυλεμένο σχήμα κρυστάλλων, αλλά σπάνια ως αυτόνομη φάση, χωρίς την παρουσία φαινομένων εξαλλοίωσης σε σιδηροχρωμίτη ή τη σύμφυσή του με μαγνητίτη. Τα σουλφίδια της δευτερογενούς μεταλλοφορίας μπορεί να βρίσκονται τόσο σε ανεξάρτητες θέσεις, όσο και σε στενή σχέση με το χρωμίτη. Συγκεκριμένα, μπορεί απλά να εφάπτονται στο χρωμίτη, να τον περικλείουν ή και να δημιουργούν πολύπλοκες συμφύσεις με αυτόν ή και τα προϊόντα της εξαλλοίωσής του.

Στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, ο χρωμίτης παρουσιάζει σκοτεινό τεφρό έως καστανότεφρο χρώμα, με ιδιαίτερα χαμηλή ανακλαστικότητα και είναι ισότροπος. Στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν δημιουργηθεί δευτερογενώς διαφορετικές μορφές ζωνωδών κρυστάλλων, που αποτελούνται από:

α) Χρωμίτη + μαγνητίτη, ή

β) Χρωμίτη + σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη, ή

γ) Σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη. Ο όρος «σιδηροχρωμίτης» χρησιμοποιήθηκε από πολύ παλαιά για να περιγράψει θέσεις ή ζώνες στο χρωμίτη με χρώμα και ανακλαστικότητα ενδιάμεση του χρωμίτη και του μαγνητίτη (Spangenberg 1943), που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα εξαλλοίωσης του χρωμίτη.

Η έκταση αυτού του φαινομένου στους χρωμίτες της περιοχής μελέτης μπορεί να ποικίλλει πάρα πολύ, από λεπτές επιφλοιώσεις γύρω από το χρωμίτη έως αρκετού πάχους ακανόνιστες ζώνες. Σε μερικές περιπτώσεις έχει μετατραπεί ο χρωμίτης σε μια στενή σύμφυση σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη, όπου δύσκολα ξεχωρίζουν οι δύο «φάσεις».

Δευτερογενείς σπινέλλιοι

Σιδηροχρωμίτης

Η μετατροπή του χρωμίτη σε σιδηροχρωμίτη συνήθως ξεκινά από το εξωτερικό μέρος των κόκκων ή από σπασίματα και προχωρά προς τα μέσα με τρόπο ακανόνιστο. Στην περίπτωση προχωρημένης εξαλλοίωσης ο χρωμίτης παρουσιάζει λοβοειδείς, ακανόνιστες και ρακοειδείς μορφές μέσα στο σιδηροχρωμίτη ή σε ένα σύστημα σιδηροχρωμίτη + μαγνητίτη. Άλλοτε περιέχει ο σιδηροχρωμίτης διαφορετικού σχήματος και μεγέθους σώματα μαγνητίτη, σε μερικές περιπτώσεις σε γραφική σύμφυση. Στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο είναι φωτεινότερος από το χρωμίτη. Χαρακτηριστικός είναι ένας *διχρωμισμός* που εμφανίζει ο σιδηροχρωμίτης όταν φαίνεται τοπικά να αποκτά διαφορετική ανακλαστικότητα και διαβαθμίσεις στην τεφρή χροιά. Με πολωτή και αναλυτή είναι ισότροπος.

Μαγνητίτης

Ο μαγνητίτης έχει φωτεινότερο τεφρό χρώμα, συγκριτικά με το χρωμίτη και με χαρακτηριστική ροδοκαστάνινη χροιά. Παρουσιάζει χαμηλή έως μέτρια ανακλαστικότητα, υψηλότερη όμως από αυτή του χρωμίτη.

Ο μαγνητίτης εμφανίζεται με 2 μορφές:

- α) Περιφερειακά ή σε «γραφική» σύμφυση με σύνθετους κρυστάλλους χρωμίτη (+ σιδηροχρωμίτη)
- β) Σε αυτοτελείς κρυστάλλους.

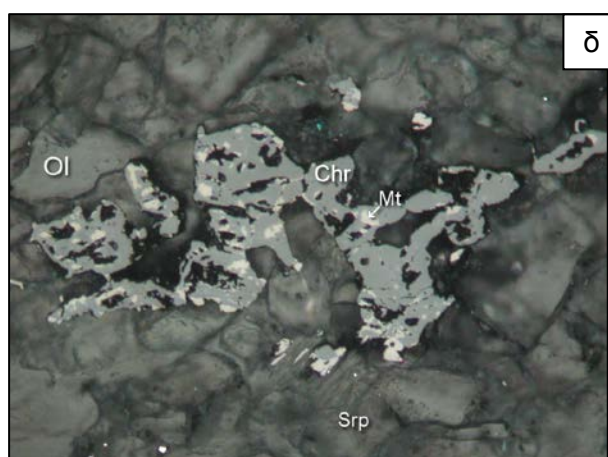
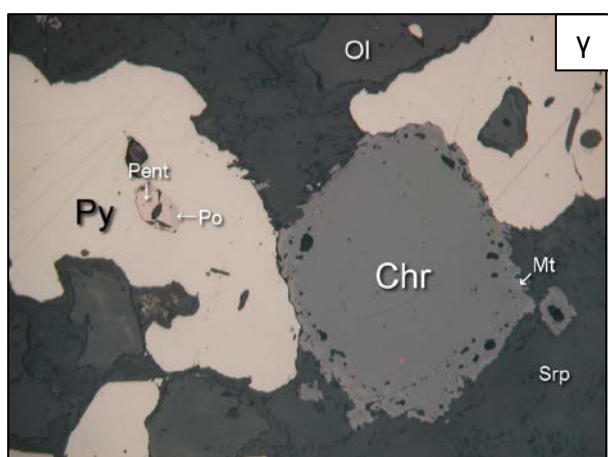
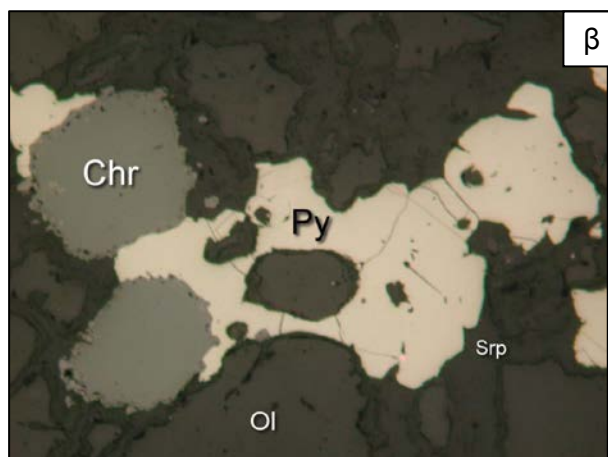
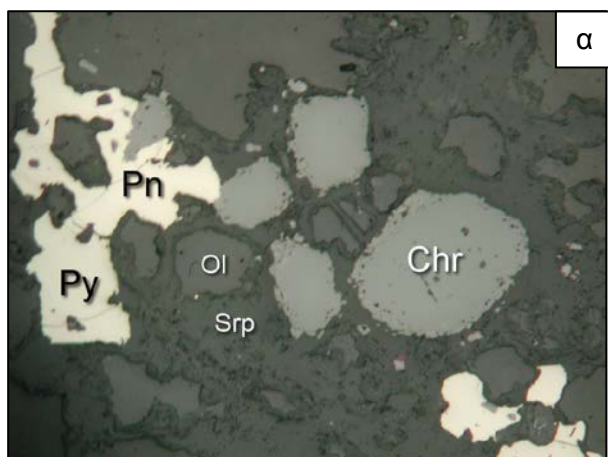
Ωστόσο, η δεύτερη μορφή του μαγνητίτη εμφανίζεται σπάνια. Σχεδόν όλοι οι κρύσταλλοι μαγνητίτη παρουσιάζουν πυρήνες χρωμίτη μέσα στην μάζα τους, άλλες φορές μεγάλους και άλλες φορές μικρότερους έως και δυσδιάκριτους.

Ο μαγνητίτης, όταν βρεθεί ως αυτοτελής κρύσταλλος, συνήθως ακολουθεί την αλλοίωση του ολιβίνη και έτσι σχηματίζει πολύ μικρούς, απλούς κρυστάλλους.

Κατά γενικό κανόνα όμως, ο μαγνητίτης αναπτύσσεται επιταξικά πάνω σε σύνθετους κρυστάλλους χρωμίτη, σχηματίζοντας μια πρόσθετη ζώνη που συμφύεται με αυτούς.

Χαρακτηριστικά είναι τα δαντελωτά όρια των ζωνών σύμφυσης και η «γραφική» σύμπλεξη του μαγνητίτη μέσα στο σύστημα χρωμίτης + μαγνητίτης. Σε άλλες περιπτώσεις, σχηματίζει μια περιφέρεια γύρω από το χρωμίτη, της οποίας η έκταση είναι ανάλογη με την αλλοίωση του σε σιδηροχρωμίτη.

Αυτή η εικόνα μπορεί να οφείλεται στη σταδιακή μετατροπή του χρωμίτη σε σιδηροχρωμίτη και στη συνέχεια στο σχηματισμό του μαγνητίτη. Η περίπτωση αυτή μπορεί να αναγνωριστεί από την αυξημένη περιεκτικότητα του μαγνητίτη σε χρώμιο.



Εικόνα 8. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών, στο ανακλώμενο φως, από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης : α-β) Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σπινελλίων σε παραγένεση με σουλφίδια, ΜΔΦ: 2mm. γ) Κρύσταλλος σπινελλίου περιβάλλεται από σιδηροπυρίτη που περιέχει εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη και πεντλανδίτη, ΜΔΦ: 1mm. δ) Συμφυση χρωμίτη με μαγνητίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. ε) Ζωνώδεις κρύσταλλοι σπινελλίων σε επαφή με σιδηροπυρίτη που παρουσιάζει μετατροπή σε λειμωνίτη, ΜΔΦ: 1mm. ζ) Ζωνώδεις κρύσταλλοι σπινελλίων και μαγνητίτης σε αντιγορίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. (Συμβολισμός: Chr: χρωμίτης, FChr: σιδηροχρωμίτης, Mt: μαγνητίτης, Py: σιδηροπυρίτης, Pn: πεντλανδίτης, Po:μαγνητοπυρίτης, Lm: λειμωνίτης, Ol: ολιβίνης, Srp: σερπεντίνης, ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).

5.2.2 Μεταλλοφορία σουλφιδίων

Όπως αναφέρθηκε, στους δουνίτες της Στρατονίκης παρατηρείται αυξημένη παρουσία σουλφιδίων, που κατανέμονται ανάμεσα στα πρωτογενή ορυκτά και κυρίως στις θέσεις των δευτερογενών. Από τη μελέτη στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο αναγνωρίστηκε η παρουσία των ορυκτών: σιδηροπυρίτης, πεντλανδίτης, μιλλερίτης, μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης και μπραβοίτης. Αυτά δημιουργούν χαρακτηριστικές μορφές συμφύσεων, τόσο μεταξύ τους, όσο και με τα υπόλοιπα ορυκτολογικά συστατικά και περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

Σιδηροπυρίτης

Στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο παρουσιάζει φωτεινό λευκοκίτρινο έως και λευκό χρώμα, ανάλογα με τα ορυκτά με τα οποία βρίσκεται σε στενή σχέση. Χαρακτηριστική είναι η πολύ υψηλή ανακλαστικότητα του. Συνήθως δημιουργεί μικρής ή μεγάλης έκτασης συσσωματώματα κόκκων και σπάνια ιδιόμορφους μονήρεις κρυστάλλους. Είναι το ορυκτό που συναντάται σε μεγαλύτερη ποσότητα από τα αδιαφανή, και τα υπόλοιπα σουλφίδια βρίσκονται, σχεδόν πάντοτε, σε σύμφυση με αυτό. Γενικά έχουν παρατηρηθεί οι παρακάτω συμφύσεις, οι οποίες μπορεί να είναι τυχαίες ή να είναι προσανατολισμένες, οπότε εκφράζουν κάποια γενετική σχέση:

α. Προσανατολισμένες συμφύσεις:

Σύμφυση με πεντλανδίτη

Παρουσιάζει χαρακτηριστικές εικόνες απόμειξης με πεντλανδίτη, με τη μορφή λεπτών ταινιών ή βελονών (Εικ. 9), που είναι διαταγμένες παράλληλα στα επίπεδα (111).

β. Μη προσανατολισμένες συμφύσεις:

Σύμφυση με σπινελλίου

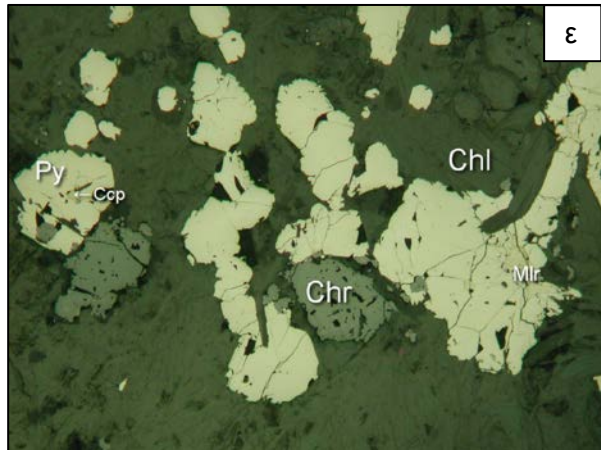
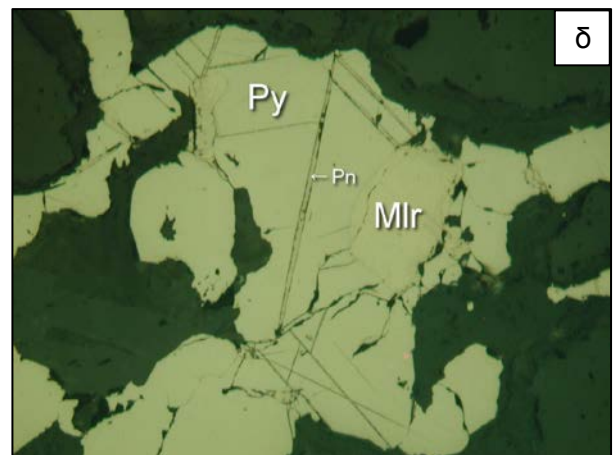
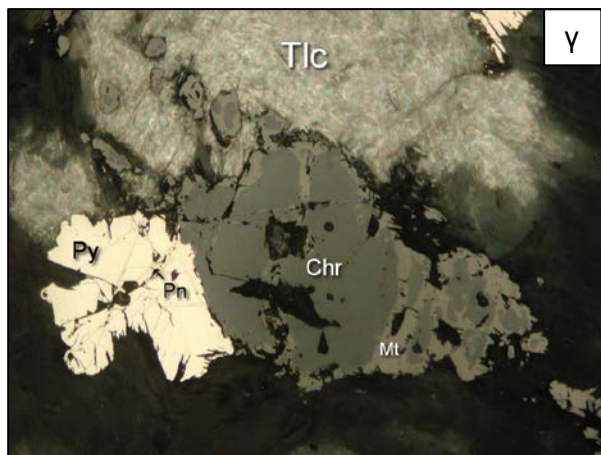
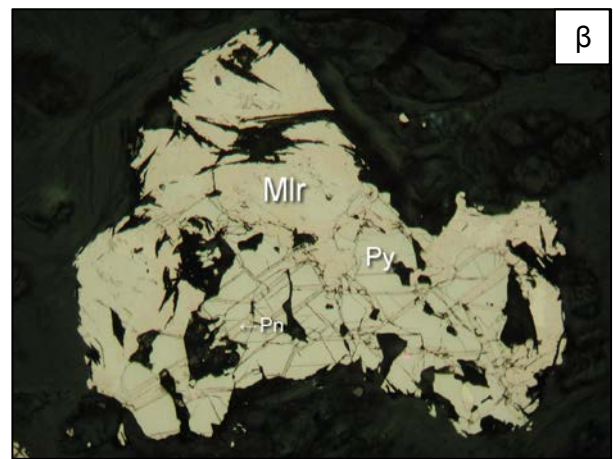
Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε μια στενή σύμφυση του σιδηροπυρίτη με κρυστάλλους σπινελλίων ώστε να δημιουργούνται εικόνες γραφικού ιστού (Εικ. 8δ,ζ). Παρατήρηση με μεγάλη μεγένθυση και σε ελαιοκατάδυση αναγνωρίζεται μια αντικατάσταση, κυρίως του μαγνητίτη, από το σιδηροπυρίτη (Εικ. 8δ).

Σύμφυση με σουλφίδια

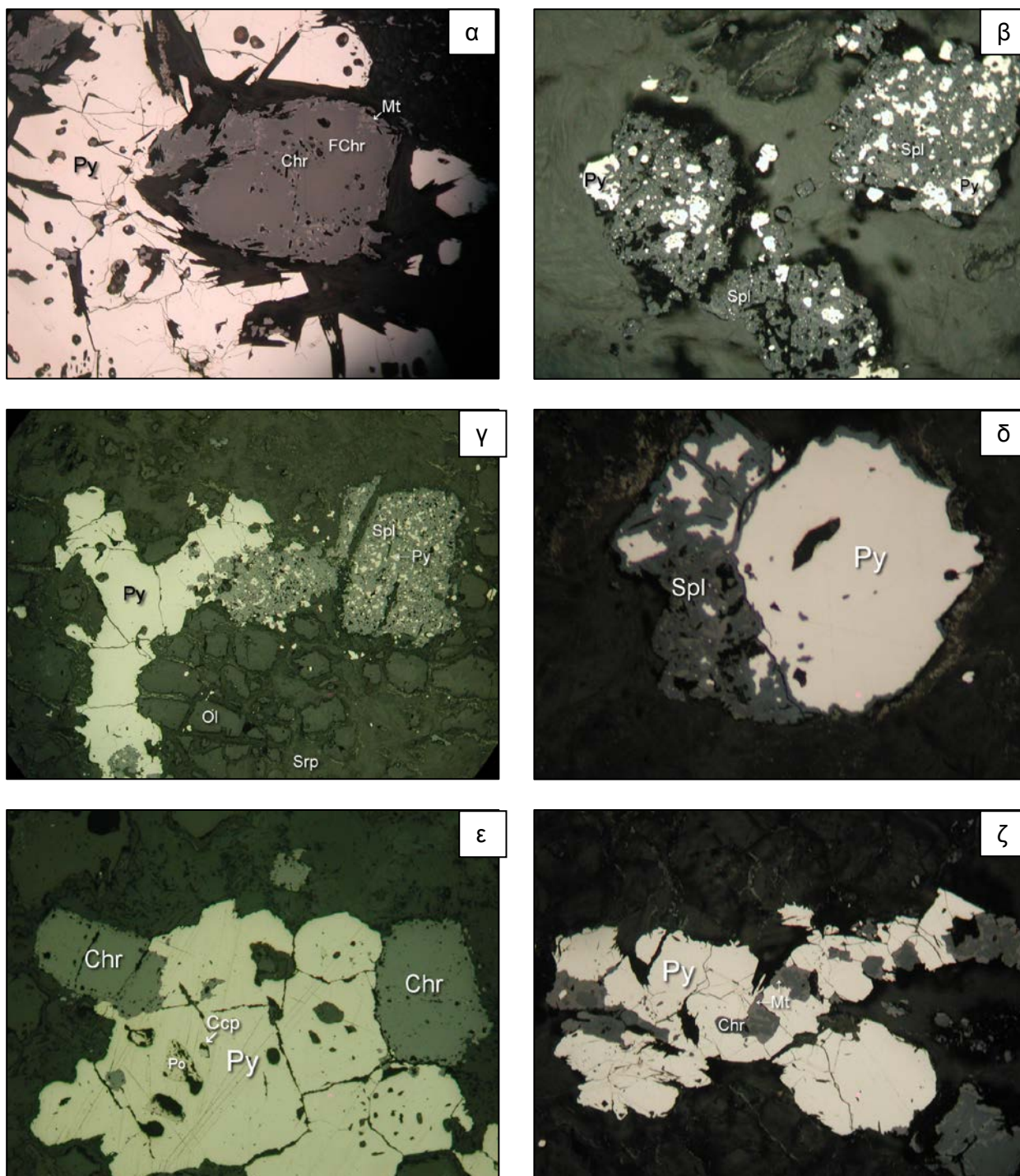
Στις περισσότερες περιπτώσεις τα ορυκτά μαγνητοπυρίτης, μιλλερίτης και χαλκοπυρίτης βρίσκονται με τη μορφή διαφορετικού μεγέθους και σχήματος εγκλεισμάτων μέσα στο σιδηροπυρίτη (Εικ. 8γ, Εικ. 9ε). Σε αντίθεση με τον πεντλανδίτη τα σουλφίδια αυτά δεν έχουν κανένα προσανατολισμό μέσα στο σιδηροπυρίτη.

Μετατροπή σε λειμωνίτη

Σε δείγματα που βρέθηκαν πιο κοντά στην επιφάνεια οι οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούσαν είχαν ως αποτέλεσμα την έναρξη μετατροπής του σιδηροπυρίτη σε “λειμωνίτη”. Η μετατροπή αυτή ξεκινά από την περιφέρεια των κρυστάλλων του ορυκτού και προχωρεί προς το εσωτερικό τους ή από σπασίματα (Εικ. 12α,ζ).

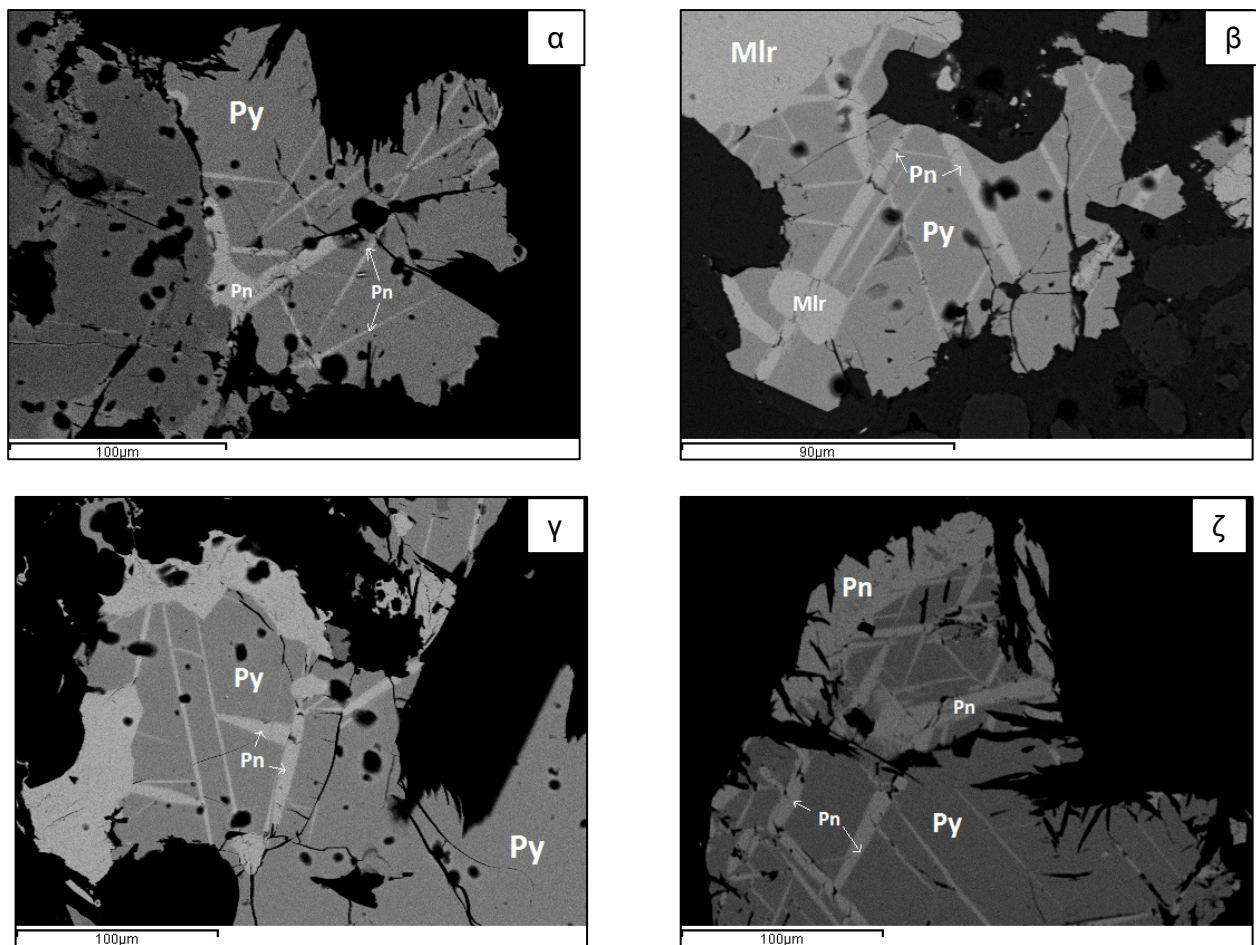


Εικόνα 9. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών στο ανακλώμενο φως από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης, Ν- : α) Απόμειξη πεντλανδίτη σε σιδηροπυρίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. β) Σύνθετος κόκκος που αποτελείται από σιδηροπυρίτη με απομεικτικά σώματα πεντλανδίτη και μιλλερίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. γ) Σύμφυση χρωμίτη που περιβάλλεται από μαγνητίτη και απόμειξη σιδηροπυρίτη που περικλείει πεντλανδίτη, μαζί μέσα σε τάληκη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. δ) Σιδηροπυρίτης με βελόνες πεντλανδίτη που εγκλείει σώματα μιλλερίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. ε-ζ) Γενική εικόνα μεταλλοφορίας στους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης, ΜΔΦ: 2mm.
(Συμβολισμός: Chr: χρωμίτης, Mt: μαγνητίτης, Py: σιδηροπυρίτης, Pn: πεντλανδίτης, Ccp: χαλκοπυρίτης, Mlr: μιλλερίτης, Srp: σερπεντίνης, Chl: χλωρίτης, ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).



Εικόνα 10. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών στο ανακλώμενο φως από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης, όπου φαίνεται η σχέση των σπινελλίων με τα σουλφίδια, N– : α) Σιδηροπυρίτης περιβάλλει κρύσταλλο σπινελλίων. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση. ΜΔΦ: 1mm. β) Γραφική σύμφυση κρυστάλλων σιδηροπυρίτη με σπινέλλιους, ΜΔΦ: 2mm. γ) Γραφική σύμφυση σιδηροπυρίτη με σπινέλλιους αλλά και αντικατάσταση των σπινελλίων από συμπαγή σιδηροπυρίτη (αριστερά), ΜΔΦ: 4mm. δ) Σύμφυση και αντικατάσταση σπινελλίων από σιδηροπυρίτη, ΜΔΦ: 1mm. ε) Απλή σύμφυση ή εγκλεισμός χρωμίτη, μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη σε σιδηροπυρίτη, ΜΔΦ: 2mm. ζ) Ανάπτυξη νεότερου σιδηροπυρίτη γύρω από ζωνιώδεις κρυστάλλους σπινελλίων, ΜΔΦ: 1mm.

(Συμβολισμός: Spl:σπινέλλιοι Chr: χρωμίτης, FChr: σιδηροχρωμίτης, Mt: μαγνητίτης, Py: σιδηροπυρίτης, Po: μαγνητοπυρίτης, Ccp: χαλκοπυρίτης, Ol: ολιβίνης, Srp: σερπεντίνης, ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).



Εικόνα 11. Μικροφωτογραφίες σε σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) με οπισθοδιασκεδαζόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (back-scattered electron image) της απόμειξης πεντλανδίτη σε σιδηροπυρίτη. (Συμβολισμός: Py: σιδηροπυρίτης, Pn: πεντλανδίτης, Mlr: μιλλερίτης).

Πεντλανδίτης

Αποτελεί ένα τυπικά ισότροπο ορυκτό με φωτεινό γαλακτώδες έως γαλακτοκίτρινο χρώμα και υψηλή ανακλαστικότητα.

Στις τομές που μελετήθηκαν, ο πεντλανδίτης συχνά παρουσιάζεται με τη μορφή βελονών ή ταινιών απόμειξης σε σιδηροπυρίτη. Αυτή η εικόνα αποτυπώνεται τόσο στο πετρογραφικό μικροσκόπιο (Εικ. 9α, β), όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ. 11). Ακόμη, εντοπίζεται σε κοκκώδη συσσωματώματα με σιδηροπυρίτη (Εικ. 8α) και σπάνια με μαγνητοπυρίτη, με τα δύο ορυκτά να δημιουργούν αποστρογγυλεμένα εγκλείσματα πάλι σε σιδηροπυρίτη (Εικ. 8γ). Σε λίγες περιπτώσεις παρατηρήθηκε μετατροπή του σε μπραβοΐτη, λόγω επιφανειακής εξαλλοίωσης (Εικ.13ζ).

Μιλλερίτης

Όταν η σερπεντινίωση σε υπερβασικά πετρώματα είναι έντονη, και συνδυάζεται με έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, ευνοείται ο σχηματισμός του ορυκτού μιλλερίτης ως αυτοτελούς νικελιούχου φάσης (Eckstrand 1975). Για αυτό το λόγο, η παρουσία του ως ξεχωριστής φάσης, πέρα από τα εγκλείσματα στο σιδηροπυρίτη, είναι πιο έντονη στις θέσεις όπου η σερπεντινίωση είναι αρκετά προχωρημένη (Εικ. 13γ).

Κάτω από το μικροσκόπιο, ο μιλλερίτης μπορεί να διακριθεί εύκολα από το λαμπερό ανοιχτοκίτρινο χρώμα, την υψηλή ανακλαστικότητα αλλά και την πολύ έντονη διπλανακλαστικότητά του, ιδιαίτερα με παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, που δημιουργεί διαφορετικούς χρωματισμούς μέσα στη μάζα του. Βρίσκεται με τη μορφή στρογγυλεμένων εγκλεισμάτων ή κυρίως με τη μορφή διεισδύσεων μέσα στο σιδηροπυρίτη (Εικ. 9β). Είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική η αντικατάσταση των συμφύσεων σιδηροπυρίτη+πεντλανδίτη από μιλλερίτη (Εικ. 13ε), γεγονός που δείχνει ότι αποτελεί νεότερη φάση από αυτές. Στις έντονα σερπεντινιωμένες θέσεις δημιουργεί συμφύσεις με χαλκοπυρίτη (Εικ. 13δ)

Μαγνητοπυρίτης

Είναι ένα χαρακτηριστικό ορυκτό και τα χρώματα που παρουσιάζει κάτω από το μικροσκόπιο είναι κιτρινορόδινο έως ροδοκαστάνινο. Έχει ισχυρή ανισοτροπία με χρώματα παραλλαγές του καστανού.

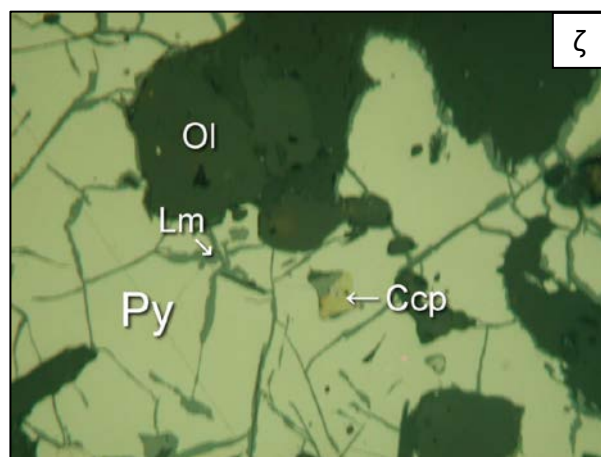
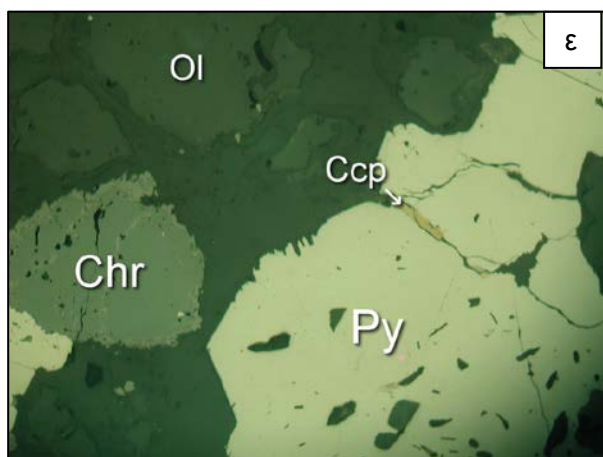
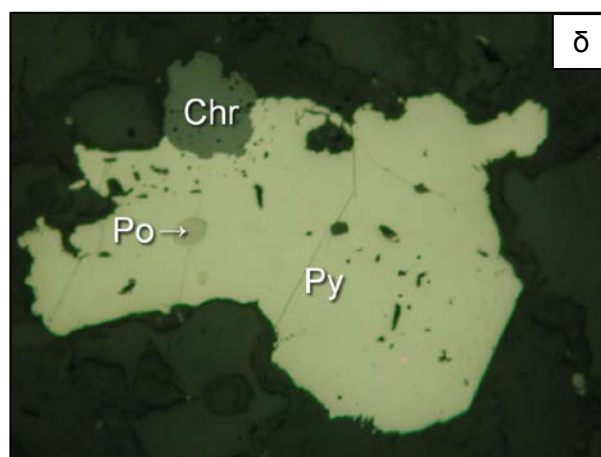
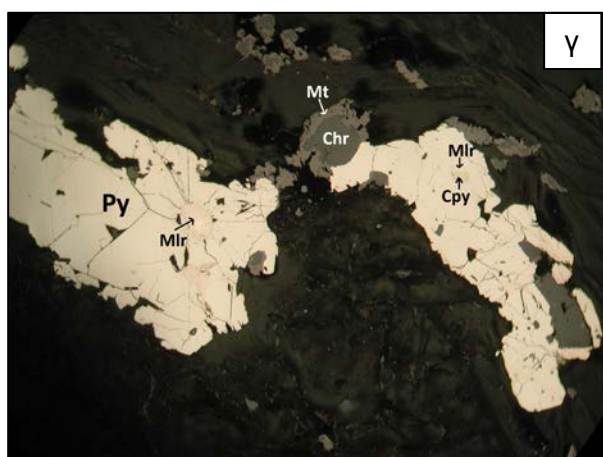
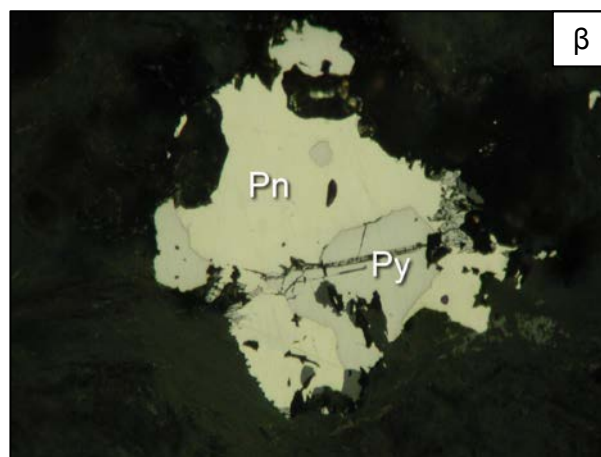
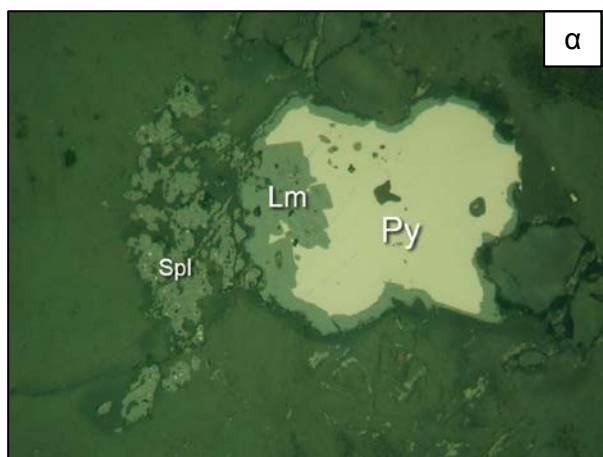
Γενικά, στις τομές που μελετήθηκαν ο μαγνητοπυρίτης παρατηρείται σε μικρή σχετικά ποσότητα και μόνο με τη μορφή απλών (Εικ. 12δ) ή σύνθετων εγκλεισμάτων μέσα στο σιδηροπυρίτη (Εικ. 13α,β).

Χαλκοπυρίτης

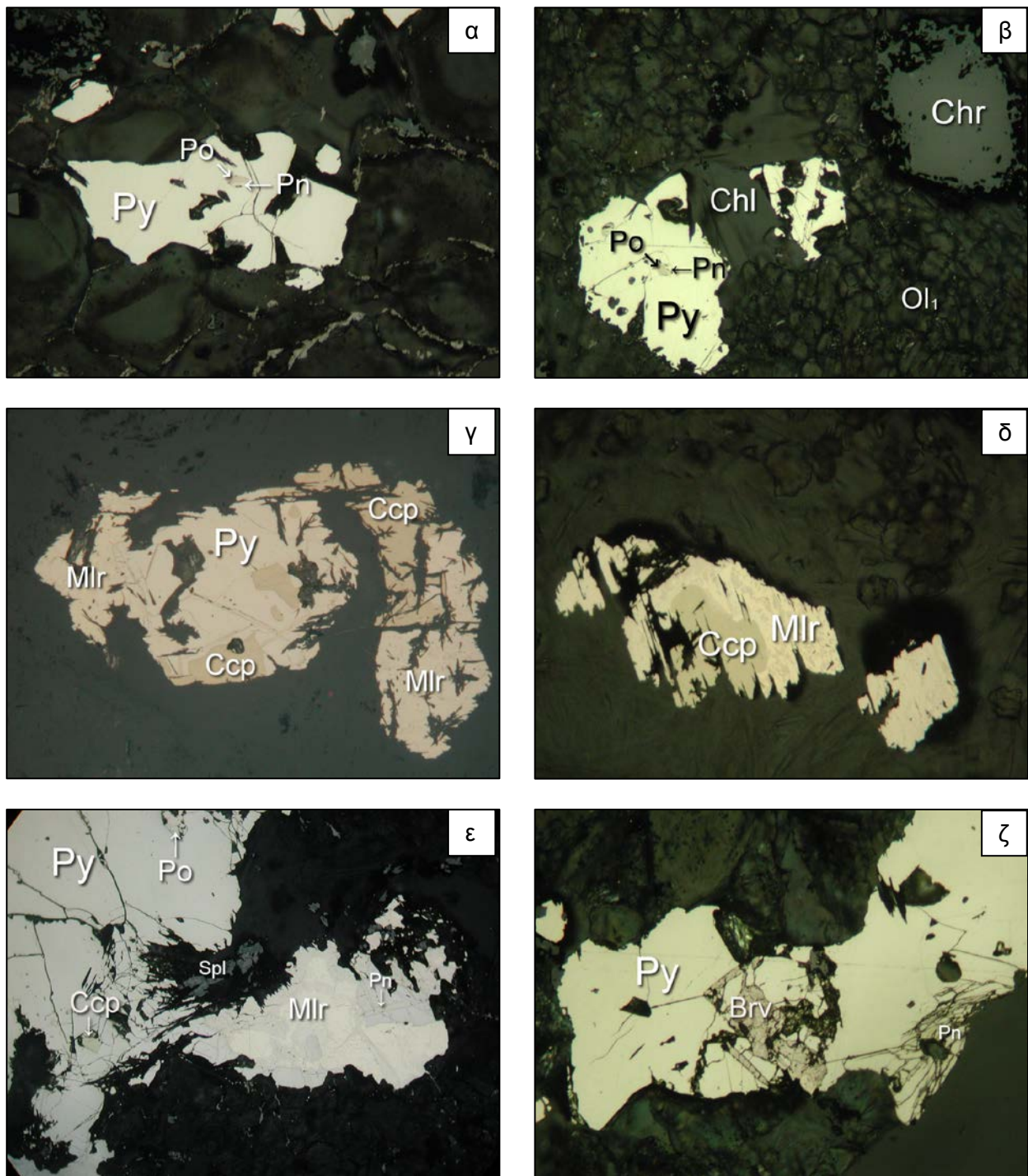
Παρουσιάζει χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις τείνει να γίνει πιο πορτοκαλί λόγω αλλοίωσης. Στις περισσότερες τομές ο χαλκοπυρίτης σχηματίζει διαφορετικού μεγέθους και σχήματος εγκλείσματα στο σιδηροπυρίτη ή μικροφλεβίδια μέσα στη μάζα του σιδηροπυρίτη. Σε κάπως μεγαλύτερη έκταση βρίσκεται σε σύμφυση με το μιλλερίτη (Εικ. 13γ,δ).

Μπραβοΐτης

Το χρώμα του ποικίλει ανάλογα με την σύστασή του. Στις τομές παρουσιάζει ένα ροδοκαστάνινο με καστανοϊώδες χρώμα. Ο μπραβοΐτης παρατηρήθηκε μόνο να αποτελεί προϊόν αποσάθρωσης του πεντλανδίτη. Ο πεντλανδίτης όταν εκτίθεται σε επιφανειακές συνθήκες, μπορεί να εμφανίσει φαινόμενα οξειδωσης και εξαλλοίωσης και αντικατασταθεί από μπραβοΐτη. Για το λόγο αυτό, παρατηρούνται και εικόνες απόμειξης του μπραβοΐτη μέσα στο σιδηροπυρίτη που προήλθαν από αρχικό πεντλανδίτη (Εικ. 13ζ).



Εικόνα 12. Μικροφωτογραφίες μεταλλικών ορυκτών στο ανακλώμενο φως από τους δουνίτες της περιοχής Στρατονίκης, Ν— : α) Σύμφυση σπινέλλιου με σιδηροπυρίτη που έχει μετατραπεί περιφερειακά σε λειμωνίτη, ΜΔΦ: 1mm. β) Σύνθετος κόκκος από σιδηροπυρίτη και πεντλανδίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. γ) Ανάπτυξη συσσωματώματος κρυστάλλων σιδηροπυρίτη, που εγκλείει ωσειδή μιλλερίτη και μιλλερίτη με χαλκοπυρίτη, μαζί με ζωνώδεις κρυστάλλους σπινελλίων, ΜΔΦ: 4mm. δ) Σιδηροπυρίτης με ωσειδή εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη, περιβάλλει κρύσταλλο χρωμίτη, ΜΔΦ: 2mm. ε) Χαλκοπυρίτης με μορφή φλεβιδίου στο σιδηροπυρίτη, ΜΔΦ: 2mm. ζ) Χαλκοπυρίτης και μαγνητοπυρίτης ως εγκλείσματα σε σιδηροπυρίτη που αρχίζει να μετατρέπεται σε λειμωνίτη, ΜΔΦ: 1mm. (Συμβολισμός: Spl: σπινέλλιοι Chr: χρωμίτης, Mt: μαγνητίτης, Py: σιδηροπυρίτης, Pn: πεντλανδίτης, Po:μαγνητοπυρίτης, Lm:λειμωνίτης, Ccp: χαλκοπυρίτης, Mir: μιλλερίτης, Ol: ολιβίνης, Srp: σερπεντίνης, , ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).



Εικόνα 13. Μικροφωτογραφίες, στο ανακλώμενο φως, μεταλλοφορίας σε πλήρως σερπεντινιωμένες θέσεις του δουνίτη της περιοχής Στρατονίκης. Ν– : α) Σιδηροπυρίτης με ωειδές έγκλεισμα μαγνητοπυρίτη και πεντλανδίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. β) Σιδηροπυρίτης με ωειδή εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη και πεντλανδίτη ή απομεικτικά σώματα πεντλανδίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. γ) Σύμφυση σιδηροπυρίτη με βελόνες πεντλανδίτη, χαλκοπυρίτη και μιλλερίτη, ΜΔΦ: 1mm. δ) Σύμφυση χαλκοπυρίτη και μιλλερίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. ε) Σιδηροπυρίτης με εγκλείσματα χαλκοπυρίτη και μαγνητοπυρίτη (αριστερά) και αντικατάσταση σιδηροπυρίτη και πεντλανδίτη από μιλλερίτη (δεξιά). Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm. ζ) Αντικατάσταση πεντλανδίτη και μπραβοίτη μέσα σε σιδηροπυρίτη. Παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση, ΜΔΦ: 1mm.
(Συμβολισμός: Spl: σπινέλλιοι Chr: χρωμίτης, Py: σιδηροπυρίτης, Pn: πεντλανδίτης, Brv: μπραβοίτης, Ccp: χαλκοπυρίτης, Po: μαγνητοπυρίτης, Mlr: μιλλερίτης, Ol₁: λεπτόκοκκος ολιβίνης, ΜΔΦ: μεγάλη διάσταση φωτογραφίας).

6 Χημικές αναλύσεις μεταλλικών ορυκτών

6.1 Χημικές αναλύσεις ζωνώδων σπινελλίων

6.1.1 Κρυσταλλοχημεία σπινελλίων

Οι σπινέλλιοι αποτελούν μια ομάδα ισότροπων ορυκτών με γενικό χημικό τύπο $R^{2+}O \cdot R^{3+}O_3$ όπου,

$R^{2+} = \text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn, Zn, Ni}$

$R^{3+} = \text{Cr, Al, Fe}^{3+}, \text{V}^{3+}$ (Stevens 1944, Irvine 1965, Deer et al 1965).

Οι σπινέλλιοι παρουσιάζουν 11 διαφορετικά ακραία μέλη. Ανάλογα με την παρουσία των τριών τρισθενών στοιχείων, Al, Fe^{3+} και Cr, από αυτά τα μέλη προκύπτουν 3 διακριτές σειρές (Palache et al. 1944 από Deer et al. 1965):

- Σειρά σπινελλίου ή αργιλιούχοι (Al) σπινέλλιοι:

Σπινέλλιος: $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Ερκυνίτης ή σιδηροσπινέλλιος: $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Γαλαξίτης: $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Γκανίτης: $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

- Σειρά μαγνητίτη ή σιδηρούχοι (Fe^{3+}) σπινέλλιοι:

Μαγνησιοφερρίτης: $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Μαγνητίτης: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Ιακοβσίτης: $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Φραγκλινίτης: $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Τρεβορίτης: $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

- Σειρά χρωμίτη ή χρωμιούχοι (Cr) σπινέλλιοι:

Μαγνησιοχρωμίτης ή πικροχρωμίτης: $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$

Χρωμίτης ή σιδηρούχος χρωμίτης: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Στην φύση, συνήθως, συναντώνται ως ισόμορφες παραμείξεις των συστάσεων των παραπάνω ακραίων μελών και σπάνια ως μονόμεικτοι κρύσταλλοι.

Οι χρωμίτες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία όσο αναφορά τη χημική τους σύσταση. Απαντώνται στον γενικό χημικό τύπο $(\text{Mg, Fe}^{2+})\text{O}(\text{Cr, Al, Fe}^{3+})_2\text{O}_3$, λόγω της υποκατάστασης του Mg από τον Fe^{2+} και του Cr από Al και Fe^{3+} .

Σύμφωνα με τους Bragg (1915) και Nishikawa (1915) (από Deer et. al. 1965) η μοναδιαία κυψελίδα της δομής των σπινελλίων καλύπτεται από 32 Οξυγόνα και 24 κατιόντα. Οκτώ από τα 24 κατιόντα κατέχουν τετραεδρικές θέσεις Α και τα υπόλοιπα 16 οκταεδρικές θέσεις Β, ώστε να προκύπτει ο γενικός τύπος $R^{2+}_3R^{3+}_{16}O_{32}$ ή $8(RO^{2+}_2 \cdot R^{3+}_2O_3)$.

Πίνακας 8. Αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, σπινελλίων της περιοχής Στρατονίκης.

Δείγμα	B0			D8			g10							
α/α	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	bdl	bdl	0,82	0,49	0,12	bdl	bdl	0,20	0,21	bdl	0,43	0,03	bdl	bdl
TiO ₂	0,62	0,99	bdl	1,05	1,30	0,90	0,66	0,60	1,18	1,13	0,30	0,50	0,10	bdl
Al ₂ O ₃	4,72	4,70	bdl	1,27	4,87	6,01	2,86	2,44	6,03	5,67	8,65	0,31	0,65	0,13
Cr ₂ O ₃	43,71	43,46	2,14	41,61	39,53	41,36	59,24	57,84	56,05	52,33	54,23	37,44	5,75	6,19
Fe ₂ O ₃	22,66	21,72	70,64	27,24	25,25	23,47	8,89	9,24	6,73	12,76	7,79	32,47	66,56	66,72
FeO	22,32	22,05	28,47	23,02	22,92	21,91	21,42	23,09	21,29	18,74	18,53	25,47	31,36	31,92
MnO	0,97	1,23	0,07	0,91	1,92	1,09	0,95	0,95	0,81	bdl	0,66	1,99	0,70	bdl
MgO	5,77	5,81	1,80	5,33	5,39	6,75	6,86	5,58	7,28	9,05	9,04	3,10	0,52	0,57
NiO	0,90	0,68	1,58	0,71	0,25	0,09	bdl	bdl	bdl	0,48	0,55	0,00	0,17	0,08
CaO	bdl	bdl	bdl	0,00	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Σύνολο	101,67	100,64	105,53	101,63	101,55	101,58	100,88	99,94	99,58	100,16	100,18	101,31	105,81	105,61
Αριθμός ιόντων με βάση 32 (O)														
Si	bdl	bdl	0,300	0,150	0,030	bdl	bdl	0,060	0,060	bdl	0,120	0,010	bdl	bdl
Ti	0,140	0,220	bdl	0,240	0,290	0,200	0,140	0,130	0,250	0,240	0,060	0,120	0,030	bdl
Al	1,660	1,650	bdl	0,460	1,730	2,090	0,970	0,830	1,980	1,890	2,780	0,120	0,280	0,060
Cr	10,33	10,24	0,63	10,12	9,39	9,64	13,41	13,26	12,38	11,68	11,71	9,54	1,68	1,82
Fe ³⁺	4,714	4,559	15,166	5,773	5,275	4,835	1,857	1,968	1,395	2,606	1,565	7,108	14,436	14,539
ΣM3+,4+	16,844	16,669	16,096	16,743	16,715	16,765	16,377	16,248	16,065	16,416	16,235	16,898	16,426	16,419
Fe ²⁺	5,161	5,143	6,793	5,422	5,321	5,014	4,973	5,465	4,901	4,256	4,139	6,195	7,559	7,729
Mn	0,250	0,310	0,020	0,240	0,490	0,270	0,230	0,230	0,190	bdl	0,150	0,540	0,220	bdl
Mg	2,570	2,580	1,000	2,450	2,410	2,970	2,930	2,410	3,030	3,810	3,680	1,490	0,290	0,320
Ni	0,220	0,160	0,470	0,170	0,060	0,020	bdl	bdl	bdl	0,110	0,120	bdl	0,050	0,030
Ca	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
ΣM2+	8,201	8,193	8,283	8,282	8,281	8,274	8,133	8,105	8,121	8,176	8,089	8,225	8,119	8,079
Cr/Fe	1,046	1,055	0,029	0,904	0,886	0,979	1,963	1,784	1,967	1,702	2,053	0,717	0,076	0,082
100xMg (Mg+Fe ²⁺)	33,243	33,408	12,832	31,125	31,175	37,199	37,074	30,605	38,207	47,236	47,064	19,387	3,695	3,976
100xCr (Cr+Al)	86,155	86,123	100,000	95,652	84,442	82,182	93,255	94,109	86,212	86,072	80,814	98,758	85,714	96,809
100xFe ³⁺ / R ³⁺	28,223	27,717	96,012	35,304	32,173	29,186	11,437	12,254	8,853	16,112	9,748	42,389	88,046	88,550

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν σε σπινέλλιους. Ο υπολογισμός του αριθμού των ιόντων με βάση τα 32 οξυγόνα, καθώς και ο προσδιορισμός του Fe_2O_3 από το ολικό FeO πραγματοποιείται με τη βοήθεια ειδικού προγράμματος. Ο προσδιορισμός αυτός βασίζεται στο στοιχειομετρικό τύπο $8(\text{R}^{2+}\text{OR}^{3+}_2\text{O}_3)$, από τον οποίο προκύπτει ότι σε κάθε σπινέλλιο ο λόγος $\text{R}_2\text{O}_3:\text{RO}$ είναι ίσος με τη μονάδα (μέθοδος Hutchison, 1974). Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις αναλύσεων ο λόγος αυτός δεν παίρνει ακριβώς την τιμή ένα, λόγω μιας μικρής περίσσειας του R_2O_3 σε σχέση με το RO . Αυτό οφείλεται στην εξαλοιώση των χρωμιτών και στην δομική αποδιοργάνωση που αυτή προκαλεί. Όταν όμως παρατηρείται μικρή ποσότητα περίκλαστου, ολιβίνη ή υγρών εγκλεισμάτων, περίσσεια παρουσιάζει το RO (Pavlon και Churypnina, 1967).

6.1.1.1 Γραφικές παραστάσεις σπινελίων – Γενικά

Ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα διαγράμματα σύστασεως των σπινελίων είναι αυτό που προτάθηκε από τον Stevens (Stevens 1944 Irvine 1965, 1967). Πρόκειται για ένα τριγωνικό πρίσμα σύστασης, του οποίου κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα από τα παρακάτω 6 κύρια μέλη της ομάδας των σπινελίων:

$\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$	χρωμίτης	Ch (Chromite)
$\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$	Ερκυνίτης	Hc (Hercynite)
$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$	Μαγνητίτης	Mt (Magnetite)
MgCr_2O_4	Πικροχρωμίτης	Pc (Picrochromite)
MgAl_2O_4	Σπινέλλιος	Spl (Spinel)
$\text{MgFe}^{3+}_2\text{O}_4$	Μαγνησιοφερρίτης	Mf (Magnesioferrite)

Κατά μήκος της ακμής του πρίσματος δίνονται οι σχετικές αναλογίες FeO και MgO , ενώ στις εγκάρσιες τομές δίνονται οι σχετικές αναλογίες των Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 .

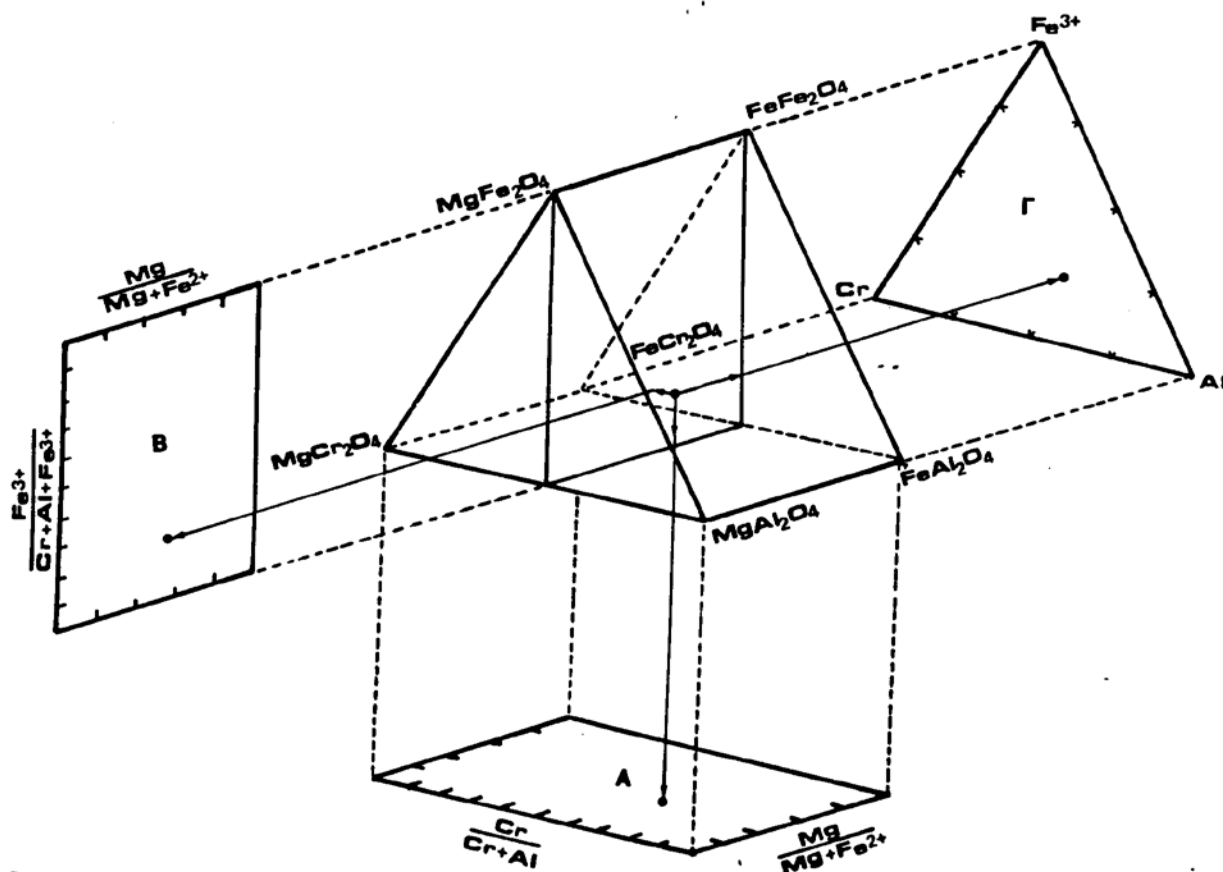
Ωστόσο, η προβολή και σύγκριση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων μπορεί να γίνει πιο απλά χρησιμοποιώντας τις προβολές των αναλογιών των κατιόντων, δηλαδή 2 πλευρές Α ($\text{Pc}-\text{Ch}-\text{Hc}-\text{Sp}$) και Β ($\text{Pc}-\text{Mf}-\text{Mt}-\text{Chr}$) του πρίσματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4. Έτσι προβάλλεται ο λόγος $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ προς τον λόγο $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ και ο λόγος $\text{Fe}^{3+}/(\text{Cr}+\text{Al}+\text{Fe}^{2+})$ προς τον λόγο $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$, αντίστοιχα.

Συνεπώς, το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των σχετικών αναλογιών των τρισθενών στοιχείων. Σε κάθε κορυφή του τριγώνου αντιστοιχούν 16 τρισθενή κατιόντα, ενώ το ίδιο το τρίγωνο χωρίζεται σε 6 περιοχές τύπων συστάσεως.

Στα δυο τρίγωνα, στα οποία κύριο συστατικό των $R^{3+}_2O_3$ είναι το Cr_2O_3 προβάλλονται οι χρωμίτες, σε εκείνα που κύριο συστατικό είναι το Al_2O_3 προβάλλονται οι σπινέλλιοι και σε εκείνα όπου κύριο συστατικό είναι το Fe_2O_3 προβάλλονται οι μαγνητίτες.

Περαιτέρω ονοματολογία, που δόθηκε από τον Stevens (1944), ανάλογα με το ποιο από τα στοιχεία επικρατεί, παρουσιάζεται στον Πίνακα 9. Αυτή χρησιμοποιήθηκε και για τον διαχωρισμό των περιοχών του τριγωνικού διαγράμματος του Σχήματος 5.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι τα διαγράμματα προβολής των χρωμιτών χρησιμοποιούνται βασικά για πρωτογενείς, αναλλοίωτους χρωμίτες. Η προβολή στα διαγράμματα και των προϊόντων εξαλλοίωσης του χρωμίτη (σιδηροχρωμίτης– χρωμιούχος μαγνητίτης) έχει ως σκοπό να αναδείξει την σαφή διαφορά που υπάρχει μεταξύ του πρωτογενούς χρωμίτη και των σπινελλίων, όπως είναι ο σιδηροχρωμίτης και ο μαγνητίτης. Καθώς και ότι, οι δεύτεροι δεν μπορούν πάντοτε να δώσουν πληροφορίες για την σύσταση του πρωτογενούς χρωμίτη, από τον οποίο προέρχονται.



Σχήμα 19. Τριγωνικό πρίσμα σύστασης χρωμιτών (Stevens 1944). Ο λόγος $Cr/(Cr+Al)$ ως προς $Mg/(Mg+Fe^{+3})$ δίνεται από το ορθογώνιο A (Pc–Ch–Hc–Sp), ο λόγος $Fe^{+3}/(Cr+Al+Fe^{+3})$ δίνεται από το ορθογώνιο B, ενώ οι αναλογίες των τρισθενών κατιόντων $Fe^{+3}-Cr-Al$ δίνονται από το τρίγωνο Γ.

Πίνακας 9. Ονοματολογία σπινελλίων κατά Stevens (1994).

Χρωμίτης $(\text{Mg,Fe})\text{O}(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3^*$ <i>*Ανάμεσα στο Mg και τον Fe επικρατεί το Mg, ανάμεσα στο Al και στον Fe^{3+}, επικρατεί είτε το Al είτε ο Fe^{3+}</i>	Αργιλούχος χρωμίτης $(\text{Mg,Fe})\text{O}(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3^*$ (aluminium chromite)
	Σιδηρούχος χρωμίτης $(\text{Mg,Fe})\text{O}(\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_3^*$ (ferrian chromite)
Μαγνητίτης $(\text{Fe,Mg})\text{O}(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3^*$ <i>*Ανάμεσα στο Cr και στο Al, επικρατεί είτε το Al είτε το Cr</i>	Χρωμιούχος μαγνητίτης $(\text{Fe,Mg})\text{O}(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$ (chromian magnetite)
	Αργιλιούχος μαγνητίτης $(\text{Fe,Mg})\text{O}(\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_3$ (aluminian magnetite)
Σπινέλλιος $(\text{Mg,Fe})\text{O}(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3^*$ <i>*Ανάμεσα στο Mg και τον Fe επικρατεί το Mg, ανάμεσα στο Cr και στον Fe, επικρατεί είτε το Cr είτε ο Fe</i>	Χρωμιούχος σπινέλλιος $(\text{Mg,Fe})\text{O}(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3^*$ (chromian spinel)
	Σιδηρούχος σπινέλλιος $(\text{Mg,Fe})\text{O}(\text{Al,Fe,Cr})_2\text{O}_3^*$ (ferrian spinel)

6.1.1.2 Προβολές των σπινελλίων σε διαγράμματα – Σχολιασμός

Ο όρος «χρωμίτης» χρησιμοποιείται για να δηλώσει όλους τους χρωμιούχους σπινελλίους που περιέχουν πάνω από 15% Cr_2O_3 και έχουν κρυσταλλωθεί ως πρωτογενή ορυκτά (Thayer, 1970). Στην εργασία αυτή, οι σπινέλλιοι με $\text{Cr}_2\text{O}_3 > 15\%$ θεωρήθηκαν χρωμίτες, ενώ οι υπόλοιποι που παρουσιάζουν $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 15\%$ γενικά ως χρωμιούχοι σπινέλλιοι.

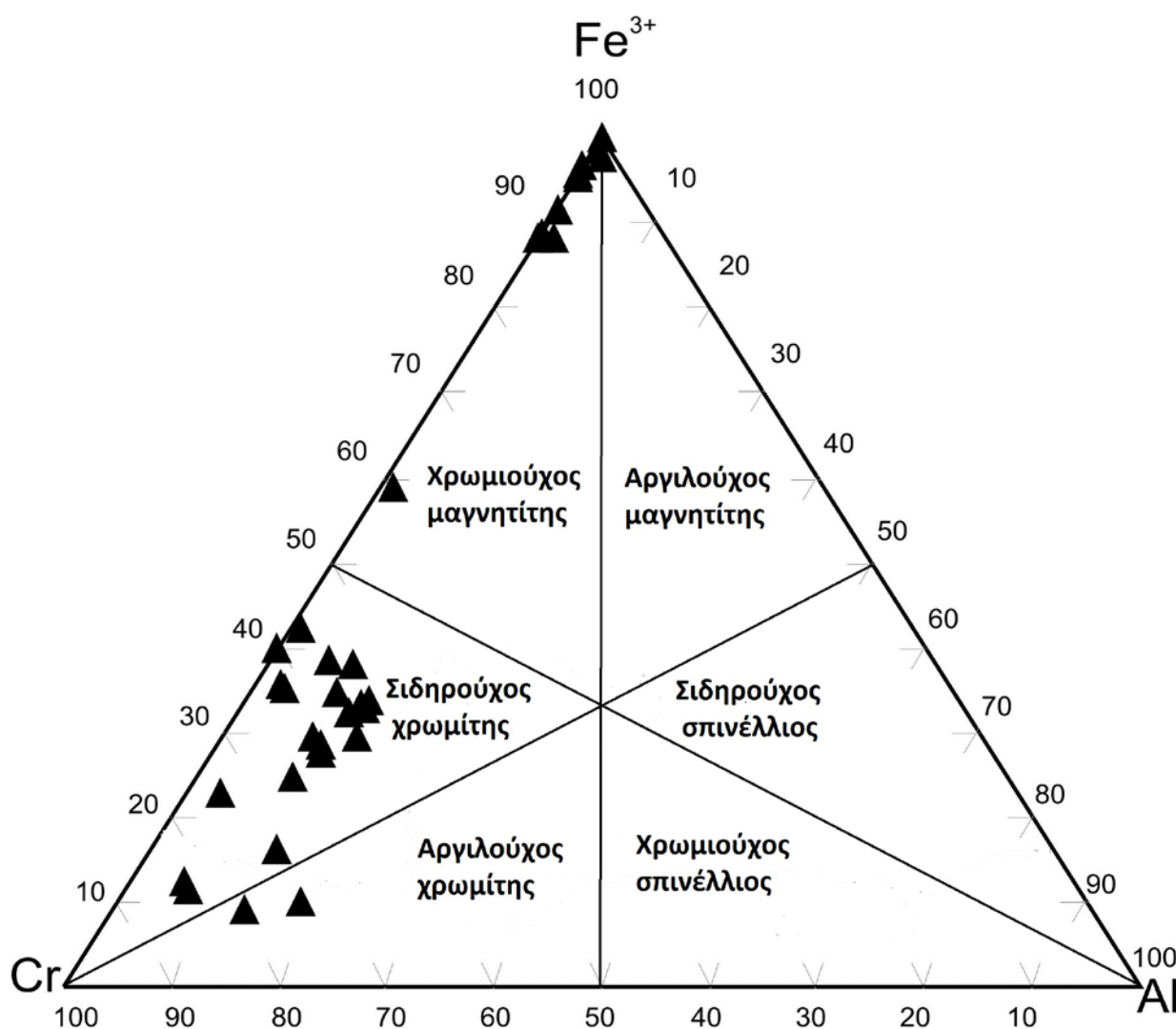
Για την παρουσίαση της σύστασης των σπινελλίων κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα των σχημάτων X, Ω και Z. Το πρώτο και το δεύτερο αποτελούν τριγωνικά διάγραμμα Stevens (1944): $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}-\text{Al}$, ενώ το τρίτο αποτελεί πρισματικά διάγραμμα Stevens: $\text{Cr}x100/(\text{Cr}+\text{Al}^{+}) - \text{Mg}x100/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$.

Από τις προβολές των σπινελλίων στα διαγράμματα προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

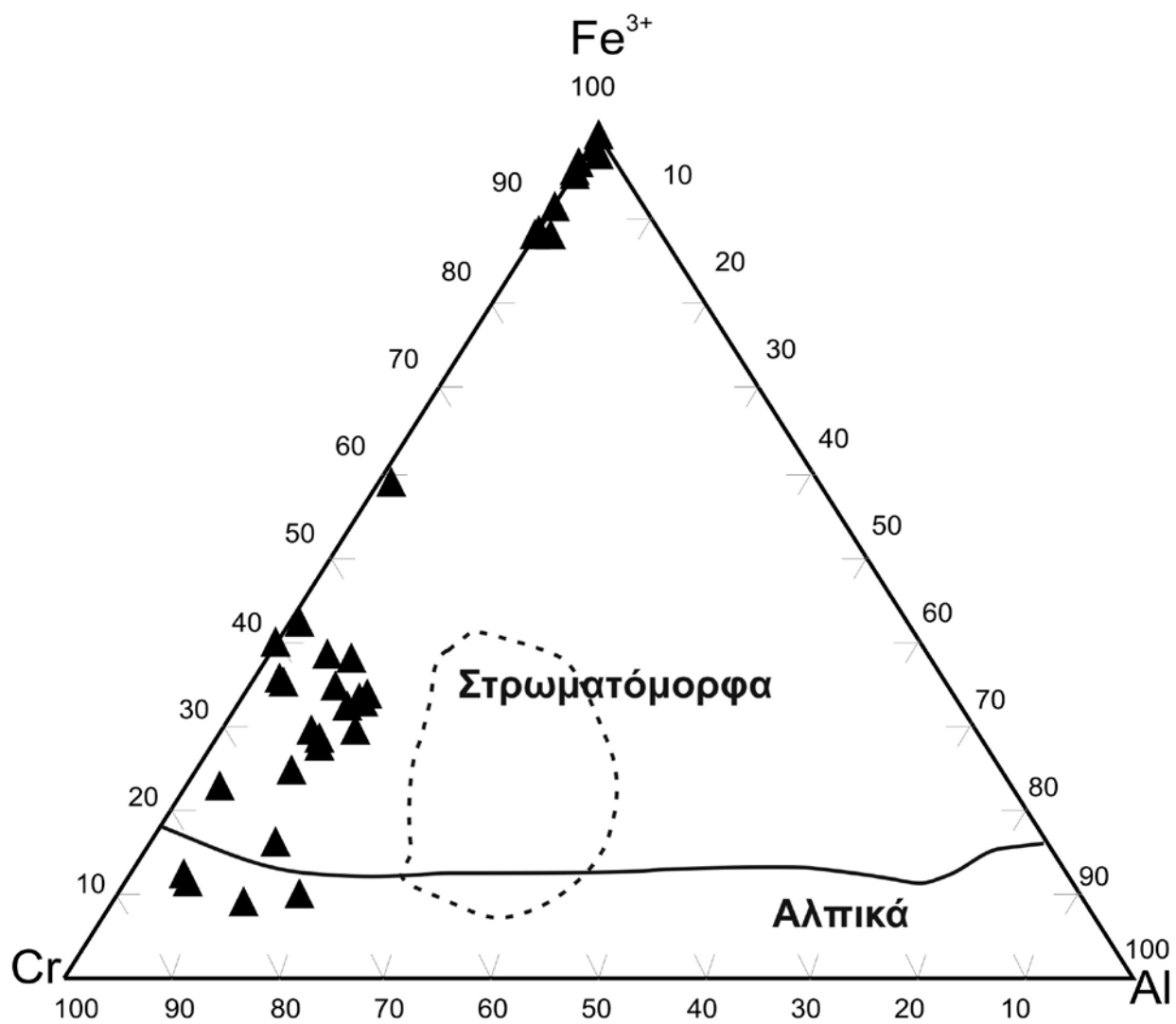
- Στο διάγραμμα $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}-\text{Al}$ (Σχ.5), οι χρωμιούχοι σπινέλλιοι προβάλλονται στο μεγαλύτερο τους ποσοστό στο πεδίο του σιδηρούχου χρωμίτη, ως αποτέλεσμα της δευτερογενούς εξαλλοίωσης τους. Ορισμένοι πυρήνες των κρυστάλλων προβάλλονται στο πεδίο του αργιλούχου χρωμίτη αλλά πολύ κοντά στο όριο με το πεδίο του σιδηρούχου χρωμίτη, δείχνοντας περιορισμένο βαθμό εξαλλοίωσης, ενώ αρκετοί πέφτουν και εντός του πεδίου του χρωμιούχου μαγνητίτη.
- Το δεύτερο τριγωνικό διάγραμμα $\text{Fe}^{3+}-\text{Cr}-\text{Al}$ (Σχ.6), αναδεικνύει τις διαφορετικές τάσεις που επικρατούν στους διάφορους γενετικούς τύπους των χρωμιτών. Για να επιτευχθεί αυτό, εκτός από τις αναλύσεις των σπινελλίων προβάλλονται και τα πεδία δυο μεγάλων ομάδων χρωμιτών, του αλπικού και του στρωματόμορφου. Στο τρίγωνο, παρατηρούνται τα περισσότερα σημεία που αντιπροσωπεύουν τους χρωμίτες, να προβάλλονται στην περιοχή των αλπικών χρωμιτών. Αυτά, είναι τα μόνα σημεία που πέφτουν μέσα σε κάποιο πεδίο. Σε αντίθεση, τα υπόλοιπα, που αντιπροσωπεύουν κάποιους χρωμίτες, τους σιδηροχρωμίτες και τους μαγνητίτες, προβάλλονται κυρίως μεταξύ Cr και Fe, με τους μαγνητίτες βρίσκονται στην κορυφή του τριγώνου (Fe^{3+}), ή κοντά σε αυτή. Ωστόσο, οι προβολές τους δεν πέφτουν εντός κανενός από τα δυο πεδία του διαγράμματος. Αυτό συμβαίνει διότι και αυτά τα ορυκτά είναι προϊόντα εξαλλοίωσης του χρωμίτη και δεν είναι ενδεικτικά της αρχικής σύστασης του.
- Ένα ακόμη διάγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την γενετική ταξινόμηση, είναι το πρισματικό διάγραμμα $\text{Cr}x100/(\text{Cr}+\text{Al}^{+}) - \text{Mg}x100/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ (Σχ.7). Σε αυτό το διάγραμμα έχουν προβληθεί μαζί με τις χημικές αναλύσεις των σπινελλίων, και και τα πεδία σύστασης των χρωμιτών (Αλπικά, Στρωματόμορφα και αβυσσικά συμπλέγματα). Από τις προβολές των χρωμιούχων σπινελλίων στο διάγραμμα, φαίνεται ότι μόνο μια ακουμπα το πεδίο των αλπικών χρωμιτών, ενώ οι υπόλοιπες βρίσκονται εκτός αυτού, υποδεικνύοντας έτσι, ότι ακόμα και οι χρωμιτικοί πυρήνες έχουν υποστεί αλλοίωση και αλλαγές στην χημική τους σύσταση.

Όπως αναμένεται, και οι προβολές των υπόλοιπων σπινελλίων δεν αντιστοιχούν σε κανένα από τα τρία κύρια πεδία, λόγω χημικής διαφοροποίησης από την αρχική σύσταση του πρωτογενούς χρωμίτη. Ωστόσο, η διασπορά των προβολών τους παρουσιάζει μια τάση που θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως στοιχείο για την προέλευση τους. Σύμφωνα με τους Leblanc et al. (1980), αν αυξάνεται ο λόγος $Cr \times 100 / (Cr + Al^{3+})$, με ταυτόχρονη μείωση του λόγου $Mg \times 100 / (Mg + Fe^{2+})$ οι χρωμιτικοί πυρήνες παρουσιάζουν τη γενική τάση των **χρωμιτών αλπικού τύπου**, ενώ αν αντίθετα αυξάνεται ο λόγος $Mg \times 100 / (Mg + Fe^{2+})$, τότε αυτοί παρουσιάζουν τη γενική τάση των **χρωμιτών στρωματόμορφου τύπου**.

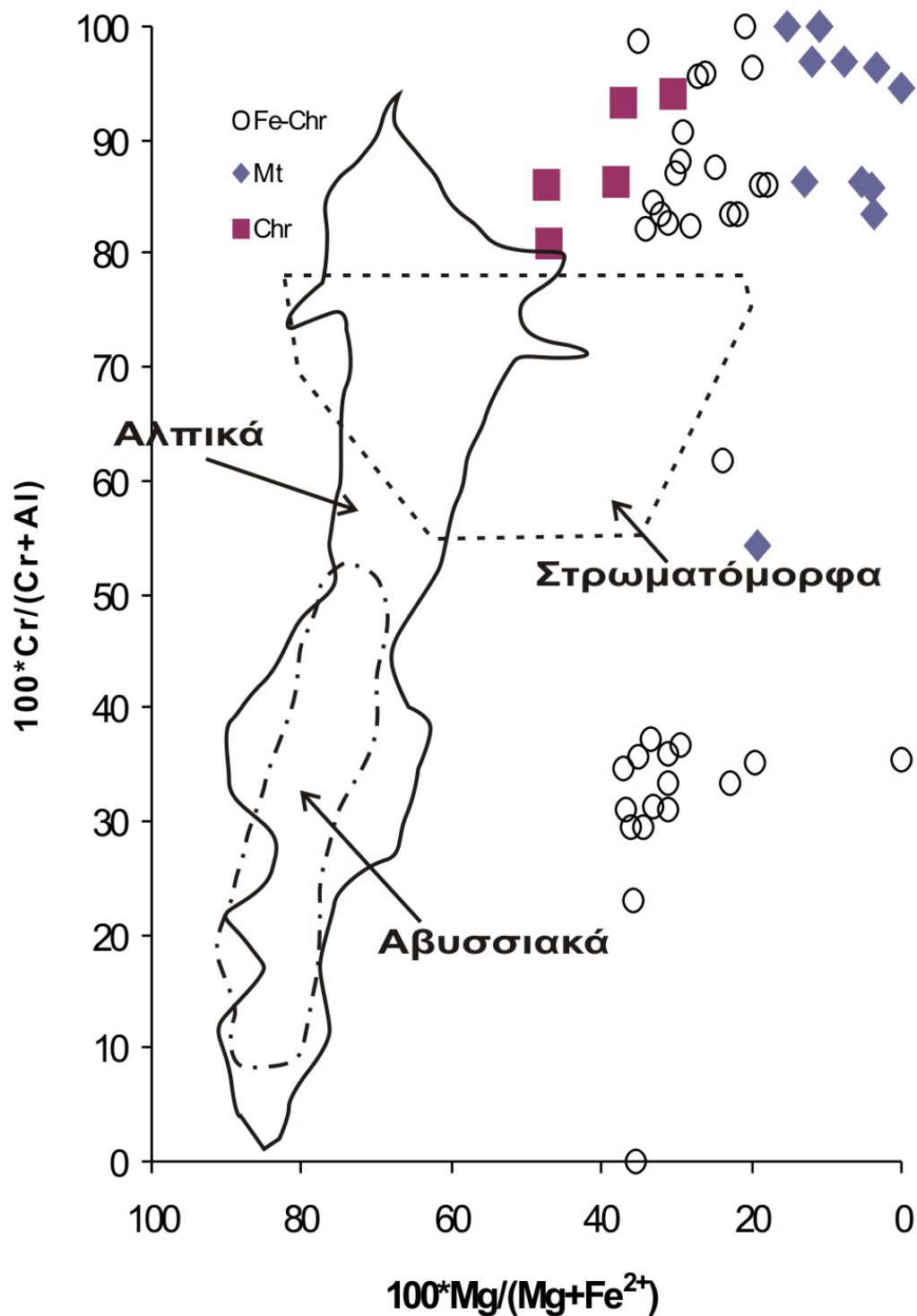
Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι οι σπινέλλιοι εμφανίζουν τάση αύξησης του λόγου $Cr\#$ και τάση μείωσης του $Mg\#$. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι, οι χρωμιούχοι σπινέλλιοι της περιοχής μελέτης, καθώς και το υπερβασικό σώμα στο οποίο ανήκουν, αντιστοιχούν σε αλπικού τύπου.



Σχήμα 20. Προβολή των αναλύσεων στο τριγωνικό διάγραμμα Cr–Fe³⁺–Al ονοματολογίας των σπινελλίων, σύμφωνα με τον πίνακα 9 (Stevens 1944).



Σχήμα 21. Προβολή των αναλύσεων των σπινελλίων σε τριγωνικό διάγραμμα Cr– Fe⁺³–Al ταξινόμησης χρωμιτών σε αλπικού και στρωματόμορφου τύπου (Stevens 1944).



Σχήμα 22. Προβολή των αναλύσεων στο πρισματικό διάγραμμα $\text{Cr} \times 100 / (\text{Cr} + \text{Al}) - \text{Mg} \times 100 / (\text{Mg} + \text{Fe}^{+3})$ ταξινόμησης των σπινελλίων (Stevens 1944), όπου διακρίνονται τα πεδία σύστασης σπινελλίων σε Αλπικού, Στρωματόμορφου και Αβυσσικού τύπου συμπλέγματα.

6.1.2 Χημικές αναλύσεις μεταλλοφορίας σουλφιδίων

6.1.2.1 Σιδηροπυρίτης

Ο σιδηροπυρίτης έχει γενικό χημικό τύπο FeS_2 και στοιχειομετρική αναλογία 1:2. Στον Πίνακα 10 παράθενται οι πιο αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις από τις 28 που έγιναν συνολικά σε 3 δείγματα από την περιοχή. Ο υπολογισμός των αναλογιών των ιόντων πραγματοποιήθηκε με βάση συνολικό αριθμό ατόμων ίσο με 3. Οι τιμές των κύριων στοιχείων του ορυκτού, Fe και S, κυμαίνονται μεταξύ 44,00–47,13% και 51,77–55,16% αντίστοιχα. Το Ni, όταν αυτό υπάρχει, παίρνει τιμές μεταξύ 0,05–0,58%. Στις περισσότερες αναλύσεις μετέχουν στη σύσταση του ορυκτού, το Co και το As με τιμές μεταξύ 0,03–0,89% και 0,01–0,53%, αντίστοιχα.

Ο λόγος S/κατιόντα κάθε ανάλυσης αντιστοιχεί στις ατομικές αναλογίες $\text{S}/(\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Co}+\text{Ni}+\text{Mn}+\text{As})$ και η τιμή του κυμαίνεται από 1,91 έως 2,05. Οι περισσότερες τιμές παρουσιάζονται ελαφρώς μικρότερες από την τιμή 2,00 (1,94–1,99), η οποία προβλέπεται από την στοιχειομετρική σύσταση του ορυκτού. Αυτό, οφείλεται σε περίσσεια των υπόλοιπων κατιόντων στο πλέγμα.

Με την χρήση του λόγου Co/Ni είναι δυνατή η διάκριση του τρόπου και του περιβάλλοντος γένεσης του σιδηροπυρίτη (Filippidis, 1991). Τα όρια των τιμών, και τα αντίστοιχα περιβάλλοντα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Co/Ni	Περιβάλλοντα γένεσης Σιδηροπυρίτη
<0,5 – 0,8	Ιζηματογενές περιβάλλον
0,8 – 5,0	Υδροθερμικό, ηφαιστειοιζηματογενές, σκαρν , μεταμορφωμένο ιζηματογενές περιβάλλον
~>5,0	Ηφαιστειογενές περιβάλλον

Από τον υπολογισμό του λόγου Co/Ni για κάθε ανάλυση, πρέκυψαν τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0,70–5,86, οι οποίες απαντώνται κυρίως στην περιοχή από 0,8 έως ~5. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν προέλευση από περιβάλλοντα της δεύτερης κατηγορίας, αποκλείοντας το ιζηματογενές και ηφαιστεογενές περιβάλλον. Ωστόσο, περαιτέρω διάκριση ανάμεσα στα περιβάλλοντα αυτά δεν μπορεί να γίνει, αποκλειστικά με τη χρήση της μεθόδου αυτής.

Πίνακας 10. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, σιδηροπυρίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.

Δείγμα	B0			D8					g10			
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
S	53,25	52,55	53,18	52,69	53,16	52,56	52,75	53,82	53,03	52,27	52,86	53,26
Fe	46,23	46,5	45,53	46,54	46,36	46,1	47,13	46,48	46,33	46,87	46,98	46,31
Cu	bdl	0,02	0,01	0,22	bdl	0,27	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Co	0,14	0,33	0,89	0,42	0,41	0,78	0,17	0,24	0,45	0,38	0,17	0,31
Ni	0,12	0,24	0,48	0,11	0,07	0,2	0,19	0,17	0,28	0,41	0,04	0,29
As	0,29	0,37	0,53	0,02	0,02	0,09	bdl	bdl	0,01	0,11	bdl	bdl
Σύνολο	100,03	100,01	100,62	100	100,02	100	100,24	100,71	100,1	100,04	100,05	100,17
Αριθμός ιόντων με βάση 3 άτομα												
S	1,995	1,977	1,987	1,980	1,992	1,978	1,978	2,000	1,988	1,969	1,984	1,993
Fe	0,995	1,005	0,977	1,004	0,998	0,996	1,015	bdl	0,997	1,013	1,012	0,995
Cu	bdl	bdl	bdl	0,004	bdl	0,005	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Co	0,003	0,007	0,018	0,009	0,008	0,016	0,003	0,005	0,009	0,008	0,003	0,006
Ni	0,002	0,005	0,010	0,002	0,001	0,004	0,004	0,003	0,006	0,008	0,001	0,006
As	0,005	0,006	0,008	bdl	bdl	0,001	bdl	bdl	bdl	0,002	bdl	bdl
Σύνολο	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
S/ κατιόντα	1,99	1,93	1,96	1,94	1,98	1,93	1,94	2	1,96	1,91	1,95	1,98
Co/Ni	1,16	1,37	1,85	3,80	5,83	3,89	0,89	1,41	1,60	0,92	4,23	1,06

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

6.1.2.2 Πεντλανδίτης

Ο πεντλανδίτης παρουσιάζει γενικό τύπο (Fe,Ni)₉S₈ και ατομική αναλογία S:M=8:9. Τα αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών χημικών αναλύσεων, απο τις 32 που πραγματοποιήθηκαν συνολικά, δίνονται στον Πίνακα 11. Ο υπολογισμός των αναλογιών των ιόντων κάθε ανάλυσης, πραγματοποιήθηκε με βάση 17 συνολικά άτομα.

Τα κύρια στοιχεία του ορυκτού, Fe, Ni και S παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών 25,64–34,65%, 28,59–40,79% και 32,7–35,32% αντίστοιχα. Συχνά στην σύσταση του πεντλανδίτη συμμετέχει το Co με διακύμανση τιμών μεταξύ 0,01– 0,85% και λιγότερο το As και ο Cu με τιμές 0,02–0,46% και 0,01–0,62%, αντίστοιχα.

Από τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων, προκύπτει μικρή περίσσεια των ατόμων S σε σχέση με αυτά του Fe και Ni, και γενικά των κατιόντων στο πλέγμα του ορυκτού. Για αυτό το λόγο, οι ατομικές αναλογίες αποκλίνουν ελαφρώς από τη τιμή που προβλέπεται από την στοιχειομετρική σύσταση (9:8). Στις περισσότερες αναλύσεις, το Ni βρίσκεται σταθερά σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι ο Fe, με την διαφορά τους να παρουσιάζει μεγάλο εύρος τιμών, από 0,23 έως και 15,94.

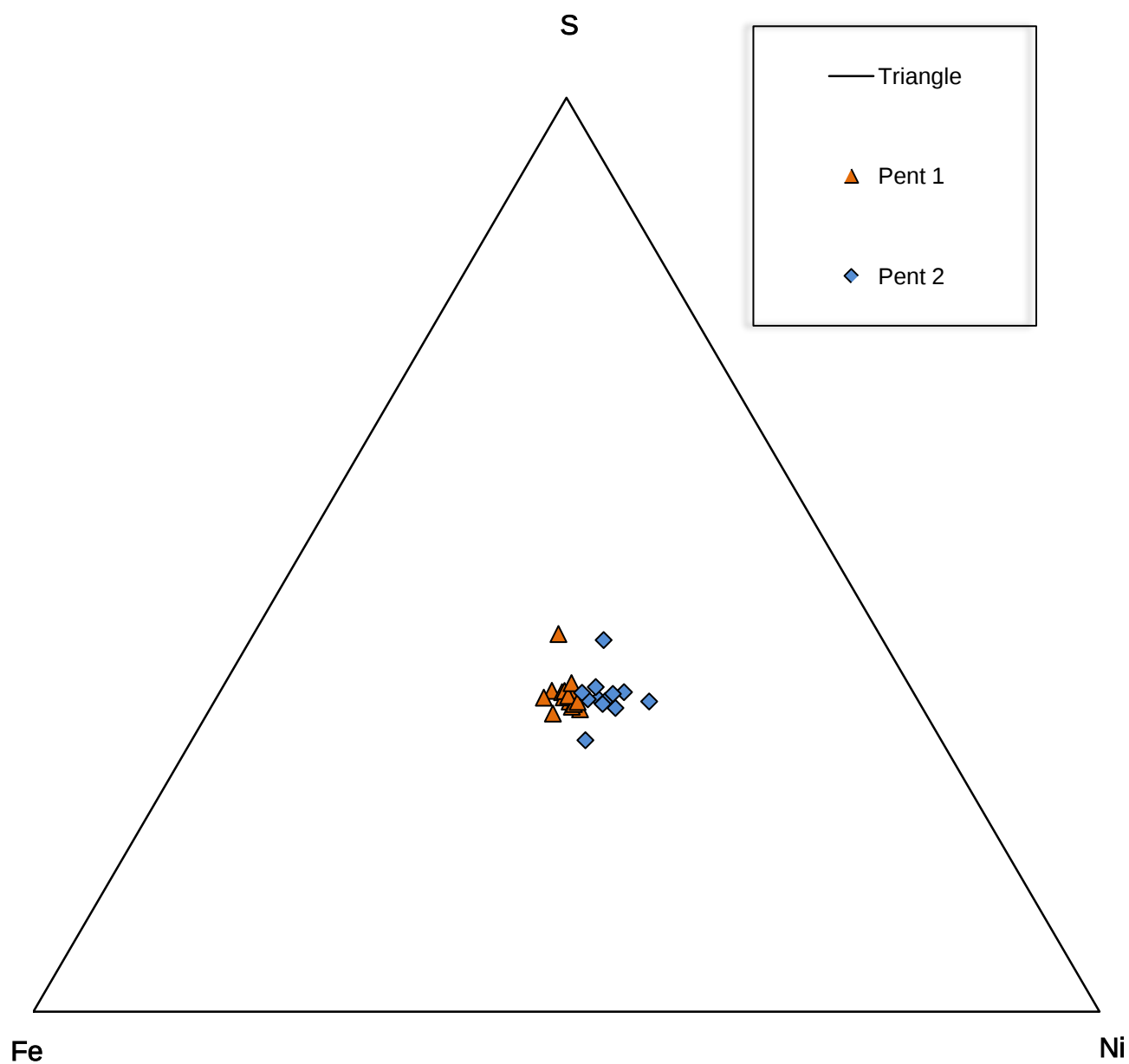
Πίνακας 11. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, πεντλανδίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.

Δείγμα	B0		D8					g10				
A/A	1	2	3	4	5	6	7	8	7	8	9	10
S	33,37	34,96	33,67	33,94	33,09	34,00	34,96	34,56	33,90	33,67	34,65	33,94
Fe	32,23	27,03	32,84	32,17	32,08	30,10	32,71	32,39	32,31	29,50	32,48	25,64
Cu	0,17	0,19	0,01	0,20	0,13	bdl	bdl	bdl	0,08	0,08	bdl	bdl
Co	0,28	bdl	bdl	0,37	bdl	0,07	0,39	0,51	bdl	0,27	bdl	0,20
Ni	33,82	37,92	33,87	33,33	34,73	36,66	32,11	32,88	34,10	36,56	33,31	40,79
As	0,13	0,00	bdl	bdl	0,02	bdl	bdl	0,15	bdl	bdl	bdl	bdl
Σύνολο	100,00	100,10	100,39	100,01	100,05	100,83	100,17	100,49	100,39	100,08	100,44	100,57
Αριθμός ιόντων με βάση 17 άτομα												
S	8,031	8,337	8,059	8,136	7,973	8,102	8,313	8,222	8,104	8,089	8,240	8,121
Fe	4,453	3,701	4,513	4,428	4,438	4,118	4,466	4,424	4,435	4,069	4,434	3,522
Cu	0,021	0,023	0,001	0,024	0,016	bdl	bdl	bdl	0,010	0,010	bdl	bdl
Co	0,037	bdl	bdl	0,048	bdl	0,009	0,050	0,066	bdl	0,035	bdl	0,026
Ni	4,445	4,939	4,427	4,364	4,570	4,771	4,170	4,272	4,452	4,797	4,326	5,330
As	0,013	bdl	bdl	bdl	0,002	bdl	bdl	0,015	bdl	bdl	bdl	bdl
Σύνολο	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000
S/κατιόντα	0,90	0,96	0,90	0,92	0,94	0,91	0,96	0,88	0,91	0,91	0,94	0,91

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

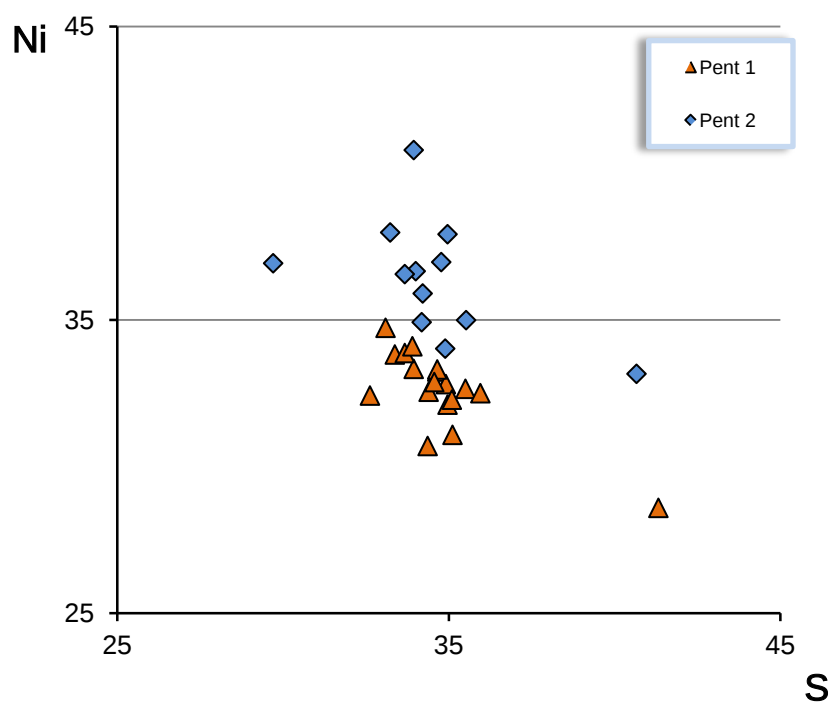
Μάλιστα, μπορούν να διακριθούν δυο είδη πεντλανδίτη, ανάλογα με τη διαφορά των ποσοστών Ni και Fe, που παρουσιάζουν. Οι δυο αυτές ομάδες του πεντλανδίτη, με τις διαφορετικές αναλογίες Fe–Ni, προβάλλονται στο τριγωνικό διάγραμμα του Σχήματος 8. Στην 1^η ομάδα (Pent 1) εντάσσονται οι αναλύσεις που παρουσιάζουν ίσες ή παραπλήσιες τιμές Ni και Fe, ενώ στη 2^η (Pent 2) εντάσσονται αυτοί που παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκλιση στις τιμές τους, λόγω αυξημένης ποσότητας Ni.

Επιπρόσθετα, στα διαγράμματα του Σχήματος 9, δίνονται οι σχέσεις Ni–S και του Fe–S που παρουσιάζουν οι πεντλανδίτες. Από αυτά, φαίνεται ότι η περιοχή προβολής της 1^{ης} ομάδας πεντλανδίτη μένει σχεδόν αμετάβλητη και στα δυο διαγράμματα, λόγω παρόμοιων τιμών σε Ni και Fe. Σε αντίθεση, οι πεντλανδίτες της 2^{ης} ομάδας προβάλλονται σε αντιδιαμετρικές περιοχές ως προς την περιοχή της 1^{ης} ομάδας, λόγω του αυξημένου ποσοστού του Ni και μειωμένου ποσοστού του Fe. Παρατηρώντας τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή (Εικ. 11), και τις αντίστοιχες αναλύσεις του πεντλανδίτη, προκύπτει ότι οι πεντλανδίτες με παραπλήσιες τιμές Fe–Ni βρίσκονται κυρίως ως εγκλείσματα μαζί με μαγνητοπυρίτη μέσα σε σιδηροπυρίτη, ενώ οι πεντλανδίτες με αυξημένες τιμές Ni βρίσκονται είτε υπο μορφή ταινιών μέσα σε αυτόν, είτε υπο μορφή συσσωματωμάτων περιθώρια του.

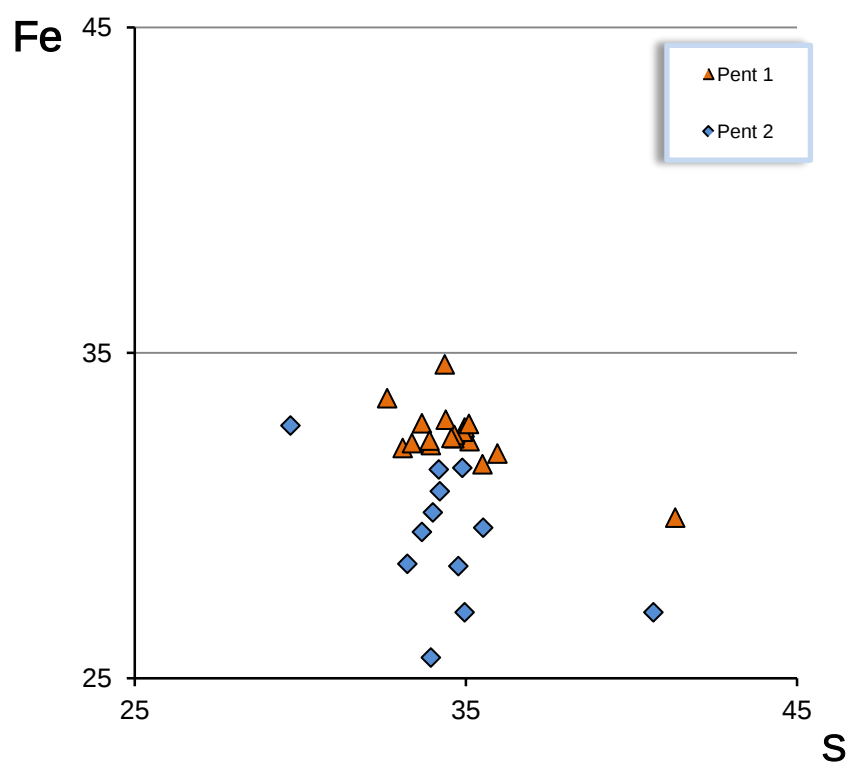


Σχήμα 23. Προβολή αναλύσεων πεντλανδίτη σε τριγωνικό διάγραμμα Fe–S–Ni. Διάκριση δύο συστάσεων πεντλανδίτη: ομάδα Pent 1 και ομάδα Pent 2.

α)



β)



Σχήμα 24. Προβολή αναλύσεων πεντλανδίτη σε δυο διαξονικά διαγράμματα διασποράς: α)Ni-S και β)Fe-S.

6.1.2.3 Μιλλερίτης

Ο μιλλερίτης αποτελεί το θειούχο ορυκτό του νικελίου, με χημικό τύπο NiS και στοιχειομετρική αναλογία 1:1. Στον Πίνακα 12, παράθενται οι 6 χημικές αναλύσεις που έγιναν σε μιλλερίτη από 2 δείγματα της περιοχής. Ο υπολογισμός των αναλογιών των ιόντων κάθε ανάλυσης, έγινε με βάση συνολικό αριθμό ατόμων ίσο με 2.

Από τα δεδομένα των αναλύσεων παρατηρείται ότι, το Ni παίρνει τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 63,13–65,65%, ενώ το S 33,25–35.87%. Σταθερή είναι η παρουσία και του Fe, με υψηλές για τον μιλλερίτη τιμές, μεταξύ 0,47–1,05%. Ο Cu και το As μετέχουν συχνά στη σύσταση του ορυκτού με μικρά ποσοστά, 0,17–0,22% και 0,05–0,55%, αντίστοιχα.

Από την πλειοψηφία των χημικών αναλύσεων, προκύπτει ότι υπάρχει περίσσεια των ατόμων S σε σχέση με τα υπόλοιπα κατιόντα, στο πλέγμα του μιλλερίτη.

Ο λόγος S/κατιόντα παρουσιάζει τιμές πολύ κοντά στην τιμή 1,000, που προβλέπεται από την στοιχειομετρική αναλογία (1:1). Οι τιμές αυτές κυμαίνονται μεταξύ 0,91 έως 1,03. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι αποκλίσεις που παρουσιάζουν οφείλονται στα σχετικά αυξημένα ποσοστά Fe, για το ορυκτό μιλλερίτη.

Πίνακας 12. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, μιλλερίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.

Δείγμα	B0			D8		
A/A	1	2	3	4	5	6
S	35,82	33,25	34,56	35,87	35,13	34,85
Fe	0,47	1,05	0,95	0,98	0,77	0,55
Cu	0,21	0,21	0,22	bdl	bdl	0,17
Co	0,21	bdl	bdl	bdl	bdl	0,28
Ni	63,13	65,65	64,46	63,31	64,74	64,02
Mn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
As	0,16	0,55	bdl	0,05	bdl	0,14
Σύνολο	100	100,71	100,19	100,21	100,64	100,01
Αριθμός με βάση 2 άτομα						
S	1,011	0,949	0,982	1,010	0,991	0,990
Fe	0,008	0,017	0,015	0,016	0,012	0,009
Cu	0,003	0,003	0,003	bdl	bdl	0,002
Co	0,003	bdl	bdl	bdl	bdl	0,004
Ni	0,973	1,024	1,000	0,974	0,997	0,993
Mn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
As	0,002	0,007	0,000	0,001	0,000	0,002
Σύνολο	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
S/κατιόντα	1,03	0,91	0,97	1,02	0,98	0,98

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

6.1.2.4 Χαλκοπυρίτης

Συνολικά έγιναν 6 αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή σε χαλκοπυρίτη οι οποίες παραθέτονται στον Πίνακα 13. Ο χαλκοπυρίτης παρουσιάζει χημικό τύπο CuFeS_2 και ο υπολογισμός του αριθμού των κατιόντων έγινε με βάση συνολικό αριθμό ατόμων 4.

Σύμφωνα με τις αναλύσεις, οι τιμές του Cu κυμαίνονται μεταξύ 30,39–35,49%, ενώ ο Fe και το S κυμαίνονται μεταξύ 30,50–33,02% και 33,41–35,41%, αντίστοιχα. Το Co και το Ni συχνά παρουσιάζουν μικρά ποσοστά στη σύσταση του ορυκτού, με εύρος τιμών 0,11–0,57% και 0,01–0,66%.

Σε όλες τις αναλύσεις παρατηρείται περίσσεια των ατόμων του Fe σε σχέση με αυτά του Cu, και συνεπώς στο πλέγμα του ορυκτού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, οι ατομικές αναλογίες (S/κατιόντα) να αποκλίνουν από τη τιμή 2,00 που προβλέπεται από την στοιχειομετρική αναλογία και να παίρνουν τιμές από 1,80 έως 1,92.

Πίνακας 13. Χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, χαλκοπυρίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης.

Δείγμα	B0			D8		
A/A	1	2	3	4	5	6
S	34,62	33,43	34,04	34,08	33,41	35,41
Fe	30,91	31,93	30,50	31,40	31,27	33,02
Cu	34,46	33,85	34,63	34,20	35,49	30,39
Co	0,11	0,34	0,50	bdl	Bdl	0,57
Ni	0,01	0,36	0,31	0,34	Bdl	0,66
Mn	bdl	bdl	bdl	bdl	Bdl	bdl
As	0,52	0,09	0,01	0,24	0,04	bdl
Σύνολο	100,63	100	99,99	100,26	100,21	100,05
Αριθμός ιόντων με βάση 4 άτομα						
S	1,977	1,931	1,960	1,957	1,929	2,013
Fe	1,013	1,059	1,008	1,035	1,036	1,078
Cu	0,993	0,986	1,006	0,991	1,034	0,872
Co	0,003	0,011	0,016	bdl	Bdl	0,018
Ni	bdl	0,011	0,010	0,011	Bdl	0,020
Mn	bdl	bdl	bdl	bdl	Bdl	bdl
As	0,013	0,002	bdl	0,006	0,001	bdl
Σύνολο	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
S/κατιόντα	1,92	1,89	1,90	1,86	1,86	1,80

*Ολικός σίδηρος ως δισθενής, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

6.1.2.5 Μαγνητοπυρίτης

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 7 χημικές αναλύσεις σε μαγνητοπυρίτη. Ο μαγνητοπυρίτης είναι το ορυκτό με χημικό τύπο FeS και στοιχειομετρική αναλογία 1:1. Ο υπολογισμός των αναλογιών των ιόντων των χημικών αναλύσεων έγινε με συνολικό αριθμό ατόμων ίσο με 2.

Σύμφωνα με τη χημική ανάλυση που δίνεται στον πίνακα 14, στο πλέγμα του μαγνητοπυρίτη παρατηρείται επίσης περίσσεια S, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 37,74 και 39,30. Ο Fe παρουσιάζει εύρος τιμών μεταξύ 60,33 και 61,81. Ο Cu, το Ni και το As κυμαίνονται μεταξύ 0,06–0,63%, 0,29–0,74% και 0,21–0,90%. Το Co όταν είναι ανιχνεύσιμο παίρνει τιμές μεταξύ 0,03 και 0,485.

Τέλος, η ατομική αναλογία S/κατιόντα απόκλίνει από τη τιμή που προβλέπεται από την στοιχειομετρική αναλογία (1:1), καθώς η τιμή του λόγου προκύπτει σταθερά ελαφρώς μεγαλύτερη, με τιμές από 1,06 έως 1,12.

Πίνακας 14. Χημικές αναλύσεις μαγνητοπυρίτη, του μεταλλεύματος της περιοχής Στρατονίκης, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.

Δείγμα	B0		B6			G10	
A/A	1	2	3	4	5	6	7
S	38,03	39,30	38,48	37,77	38,26	37,74	37,86
Fe	61,81	60,52	60,33	61,00	61,33	60,55	60,99
Cu	0,06	0,09	0,63	0,12	0,17	0,15	0,06
Co	bdl	0,48	0,03	0,12	bdl	0,16	bdl
Ni	0,29	0,40	0,63	0,45	0,70	0,61	0,74
Mn	bdl	bdl	bdl	0,20	bdl	bdl	bdl
As	bdl	bdl	0,41	0,38	0,21	0,90	0,50
Σύνολο	100,19	100,79	100,51	100,04	100,67	100,11	100,15
Αριθμός με βάση 2 άτομα							
S	1,032	1,040	1,030	1,054	1,034	1,029	1,030
Fe	0,963	0,937	0,955	0,932	0,951	0,947	0,953
Cu	0,001	0,009	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001
Co	bdl	bdl	0,002	0,007	bdl	0,002	bdl
Ni	0,004	0,009	0,007	0,006	0,010	0,009	0,011
Mn	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
As	0,000	0,005	0,004	bdl	0,002	0,010	0,006
Σύνολο	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
S/κατιόντα	1,07	1,09	1,06	1,12	1,07	1,06	1,06

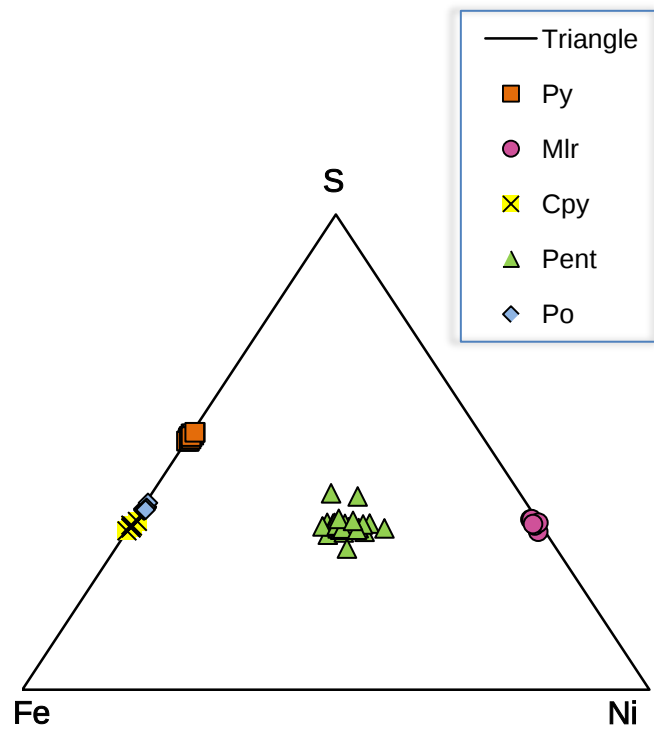
*Ολικός σίδηρος ως διοξείδιο, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης (below detection limit).

6.1.2.6 Γραφικές παραστάσεις σουλφιδίων

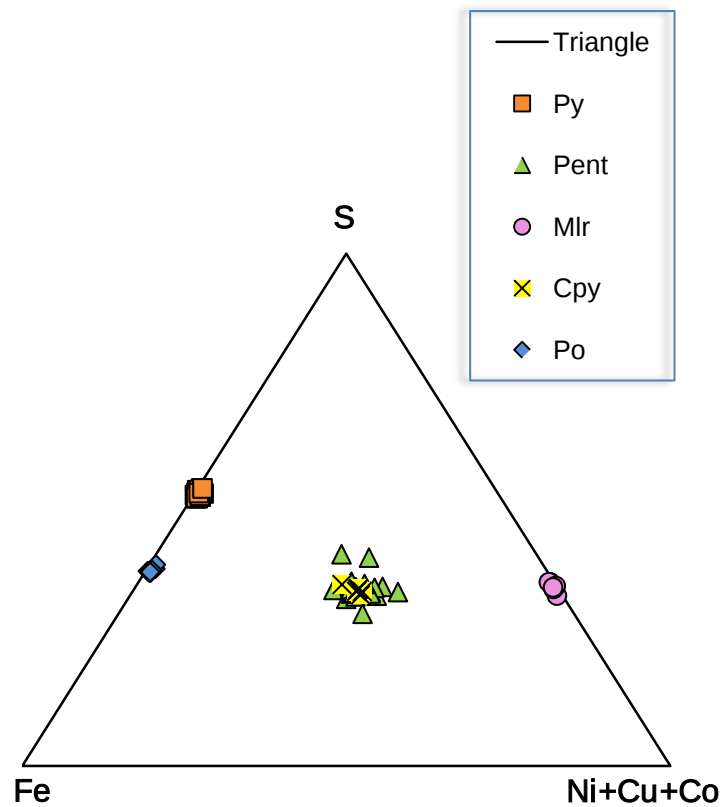
Για την ανάδειξη των διαφορών στη σύσταση των διάφορων σουλφιδίων πραγματοποιήθηκαν 3 τριγωνικά διαγράμματα με βάση τα δεδομένα των χημικών αναλύσεων. Έτσι, ο σιδηροπυρίτης, ο πεντλανδίτης, ο μίλλερίτης, ο χαλκοπυρίτης και ο μαγνητοπυρίτης προβάλλονται στα διαγράμματα Fe–S–Ni, Fe–S–(Ni+Co+Cu) και Fe–S–Cu του Σχήματος 10:

- Στο τριγωνικό διάγραμμα 10α, προβάλλονται τα ποσοστά των σουλφιδίων σε Fe, S και Ni. Ο σιδηροπυρίτης προβάλλεται σχεδόν στη μέση μεταξύ Fe και S, ενώ εμφανίζει μηδαμικά ποσοστά νικελίου. Η προβολή του μίλλερίτη παρατηρείται στην γραμμή μεταξύ Ni και S, πιο κοντά όμως στην κορυφή του Ni, λόγω των αυξημένων του ποσοστών Ni που διαθέτει. Ο πεντλανδίτης, προβάλλεται σχεδόν στη μέση του τριγώνου, υποδεικνύοντας ότι περιέχει σημαντικά ποσοστά και από τα 3 στοιχεία του διαγράμματος. Τέλος, οι προβολές του χαλκοπυρίτη και του μαγνητοπυρίτη παρατηρούνται επάνω στην ευθεία μεταξύ Fe και S, με ισχυρή τάση προς τον Fe, μάλιστα μεγαλύτερη από αυτή του σιδηροπυρίτη.
- Στο τριγωνικό διάγραμμα 10β, προβάλλονται τα ποσοστά των σουλφιδίων σε Fe, S και του αθροίσματος Ni+Cu+Co. Ο σιδηροπυρίτης προβάλλεται πάλι στην ευθεία μεταξύ Fe και S με σχεδόν ίσες αποστάσεις από τις κορυφές και ελάχιστα ποσοστά νικελίου. Ο πεντλανδίτης και ο χαλκοπυρίτης προβάλλονται στην ίδια σχεδόν περιοχή του διαγράμματος, δηλαδή προς τη μέση του τριγώνου. Αυτό οφείλεται στο ότι και τα 2 ορυκτά είναι ενώσεις 3 κύριων στοιχείων με κοινά τον Fe και το S, και διαφορετικά το Ni και το Cu αντίστοιχα, τα οποία όμως συμμετέχουν στο άθροισμα της κορυφής Ni+Cu+Co. Επιπλέον, οι προβολές του χαλκοπυρίτη και του μαγνητοπυρίτη παρατηρούνται και σε αυτό το διάγραμμα, επάνω στην ευθεία μεταξύ Fe και S, με τον μαγνητοπυρίτη να παρουσιάζει ισχυρότερη τάση προς την κορυφή του Fe, λόγω μεγαλύτερων ποσοστών Fe και λιγότερων ποσοστών S σχετικά με τον σιδηροπυρίτη.
- Στο τριγωνικό διάγραμμα 10γ προβάλλονται τα ποσοστά των σουλφιδίων σε Fe, S και Cu. Σε αυτό το γράφημα οι προβολές των όλων των σουλφιδίων, εκτός του χαλκοπυρίτη, πέφτουν στην ευθεία μεταξύ Fe και S καθώς είναι σουλφίδια κυρίως σιδηρούχα και νικελιούχα. Ο χαλκοπυρίτης, επειδή έχει ως κύρια στοιχεία στην σύστασή του και τα τρία στοιχεία των κορυφών, συμπεριλαμβανομένου και του Cu, προβάλλεται σχεδόν σε ισαπέχουσες αποστάσεις από αυτές.

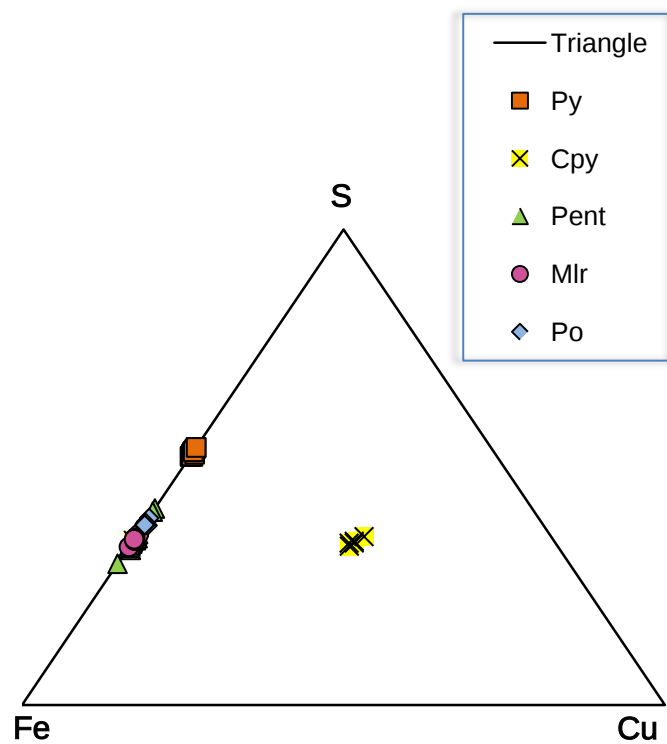
α)



β)



γ)



Σχήμα 25. Τριγωνικά διαγράμματα σύστασης Fe–Ni–Cu σουλφιδίων: α) Διάγραμμα Fe–S–Ni, β) Διάγραμμα Fe–S–(Ni+Cu+Co), γ) Διάγραμμα Fe–S–Cu.

7 ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΤΡΟΠΟΥ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

7.1 Γενικά

Το πέτρωμα που μελετάται στην παρούσα έρευνα είναι δουνιτικό και παρουσιάζει φαινόμενα σερπεντινίωσης–ταλκοποίησης–χλωριτίωσης, σε περιορισμένο βαθμό. Επίσης, συνοδεύεται από την παρουσία επιγενετικής μεταλλοφορίας σουλφιδίων Fe–Ni–Cu, και ίχνη χαλκοπυρίτη, των οποίων η προέλευση διερευνάται.

Για τον προσδιορισμό του μηχανισμού διαμέσου του οποίου το πέτρωμα έφτασε στην σημερινή του μορφή, θα πρέπει να καθορίσουμε πρώτα τα στάδια από τα οποία πέρασε. Η ορυκτολογική σύσταση του δουνίτη, καθώς και η σχέση που υπάρχει ανάμεσα στα δευτερογενή πυριτικά ορυκτά και στα μεταλλικά, μας επιτρέπει να απარიθμήσουμε αυτά τα στάδια σε δυο. Αυτά είναι :

1. Η σερπεντινίωση του αρχικού πρωτόλιθου
2. Ο σχηματισμός της επιγενετικής μεταλλοφορίας σουλφιδίων

Με τη γένεση του αρχικού πρωτόλιθου συνδέεται η εμφάνιση του πρωτογενούς επουσιώδους χρωμίτη, ενώ με την αλλοίωση και τη σερπεντινίωση του πετρώματος συνδέεται η ζώνωση του χρωμίτη αυτού, καθώς και πιθανότατα η γένεση της μεταλλοφορίας ((Eckstrand 1975, Frost 1985, Klein & Bach 2009, Schwarzenbach et al. 2012). Ωστόσο, η ποσότητα των σουλφιδίων αποκλείει την αποκλειστική προέλευση από το φαινόμενο της σερπεντινίωσης και υποδεικνύει την προσφορά στοιχείων από κάποια εξωτερική πηγή.

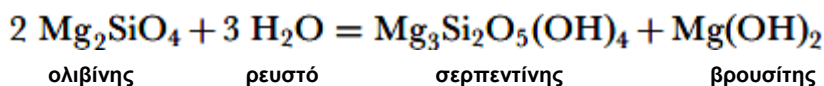
7.2 Σερπεντινίωση και σχέση με τη γένεση της μεταλλοφορίας των σουλφιδίων

7.2.1 Γενικά

Η σερπεντινίωση αποτελεί ένα αρκετά συχνό φαινόμενο, κυρίως σε υπερβασικά πετρώματα τα οποία αντιδρούν είτε με το θαλάσσινο νερό, είτε με υδροθερμικά ή μεταμορφικά ρευστά μέσα σε ζώνες υποβύθισης. Το φαινόμενο αυτό, ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο παρατηρείται, έχει ως αποτέλεσμα την θέρμανση και ενυδάτωση των ορυκτών των πετρωμάτων.

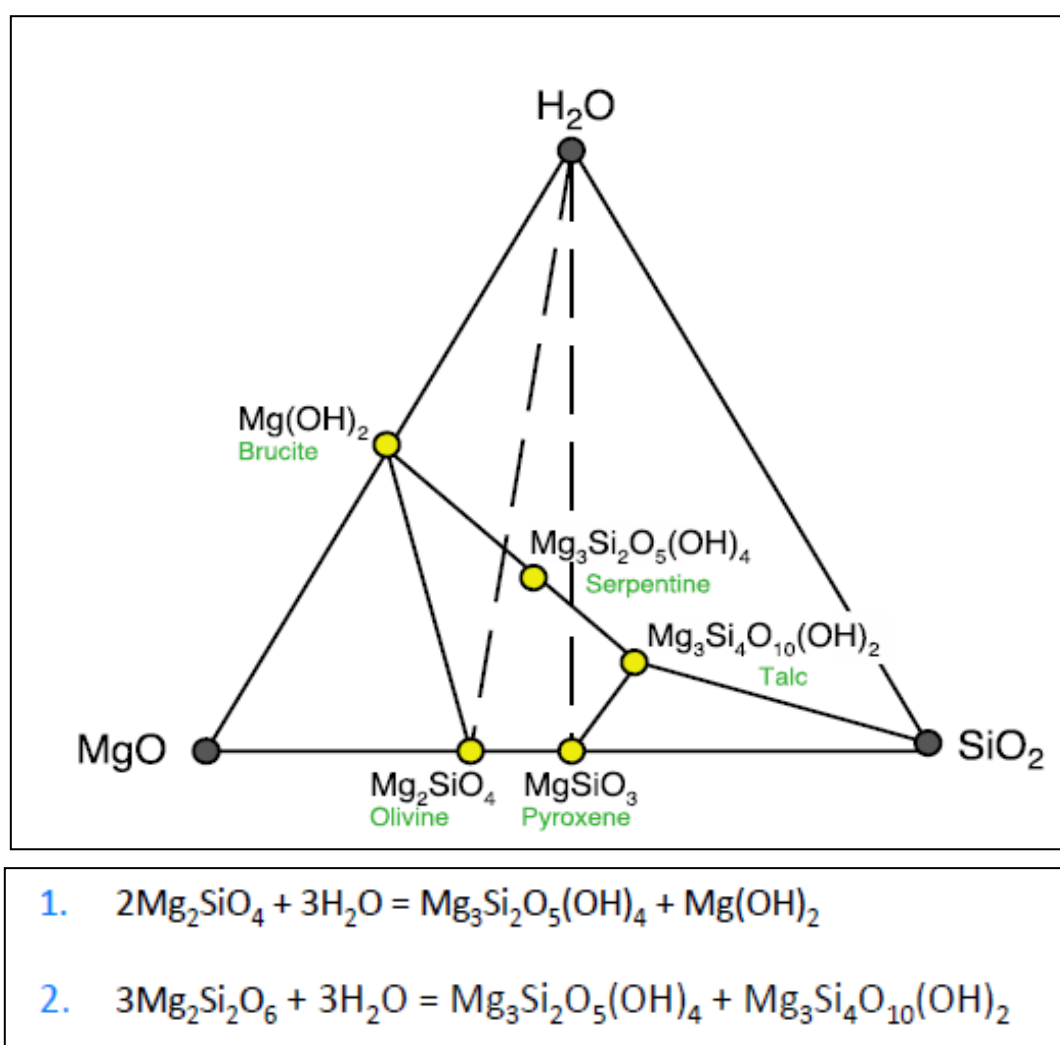
Κατά την αντίδραση του νερού με τα πρωτογενή ορυκτά ολιβίνη και πυρόξενο, ο Fe^{+2} οξειδώνεται σε Fe^{+3} και παράγεται H_2 . Έτσι, προκύπτουν ισχυρά αναγωγικές συνθήκες, οι οποίες μάλιστα, συναντώνται σπάνια σε άλλα γεωλογικά περιβάλλοντα. Η σερπεντινίωση ξεκινά από τον ολιβίνη μέσω διαφόρων αντιδράσεων, μερικές από τις οποίες είναι συμπληρωματικές.

Όπως υποδεικνύουν οι Frost και Beard (2007), η ενυδάτωση του ολιβίνη περιγράφεται συνήθως από την αντίδραση:

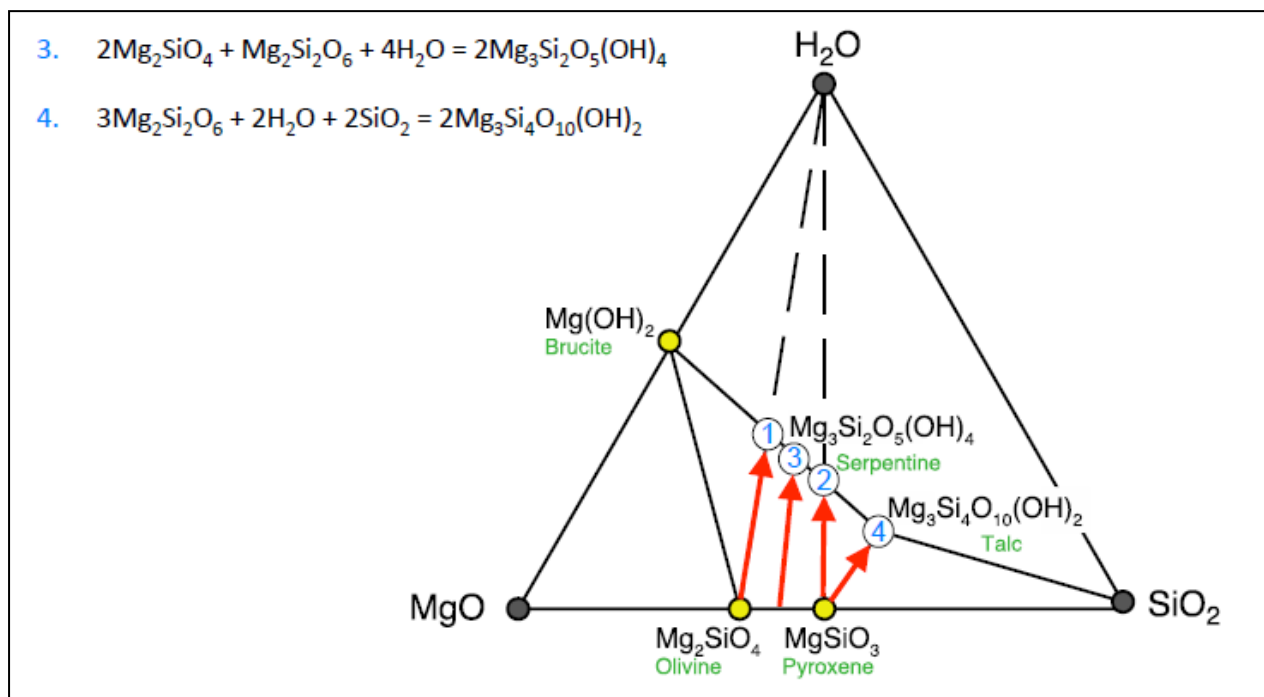


,η οποία μάλιστα παραμένει ίδια σε όλες τις θερμοκρασίες. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αντίδραση αυτή εξαρτάται από την πρόσβαση του νερού μέσα στο πέτρωμα, καθώς η σερπεντινίωση είναι μια διαδικασία η οποία απαιτεί αρκετή ποσότητα νερού. Η ποσότητα αυτή όμως, μπορεί να μειωθεί δραματικά με την πτώση της θερμοκρασίας.

Στα Σχήματα 11 και 12, δίνονται δυο διαγράμματα στα οποία προβάλλονται τα κύρια ορυκτά που παίρνουν μέρος στην διαδικασία της σερπεντινίωσης, καθώς αναγράφονται και οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα.



Σχήμα 26. Τριγωνικό διάγραμμα $\text{MgO-H}_2\text{O-SiO}_2$ και δυο από τις τέσσερις κύριες αντιδράσεις της διαδικασίας της σερπεντινίωσης (Klein et al. 2014).



Σχήμα 27. Τριγωνικό διάγραμμα $\text{MgO-H}_2\text{O-SiO}_2$ και δυο από τις τέσσερις κύριες αντιδράσεις της διαδικασίας της σερπεντινίωσης (Klein et al. 2014).

Προϊόντα σερπεντινίωσης

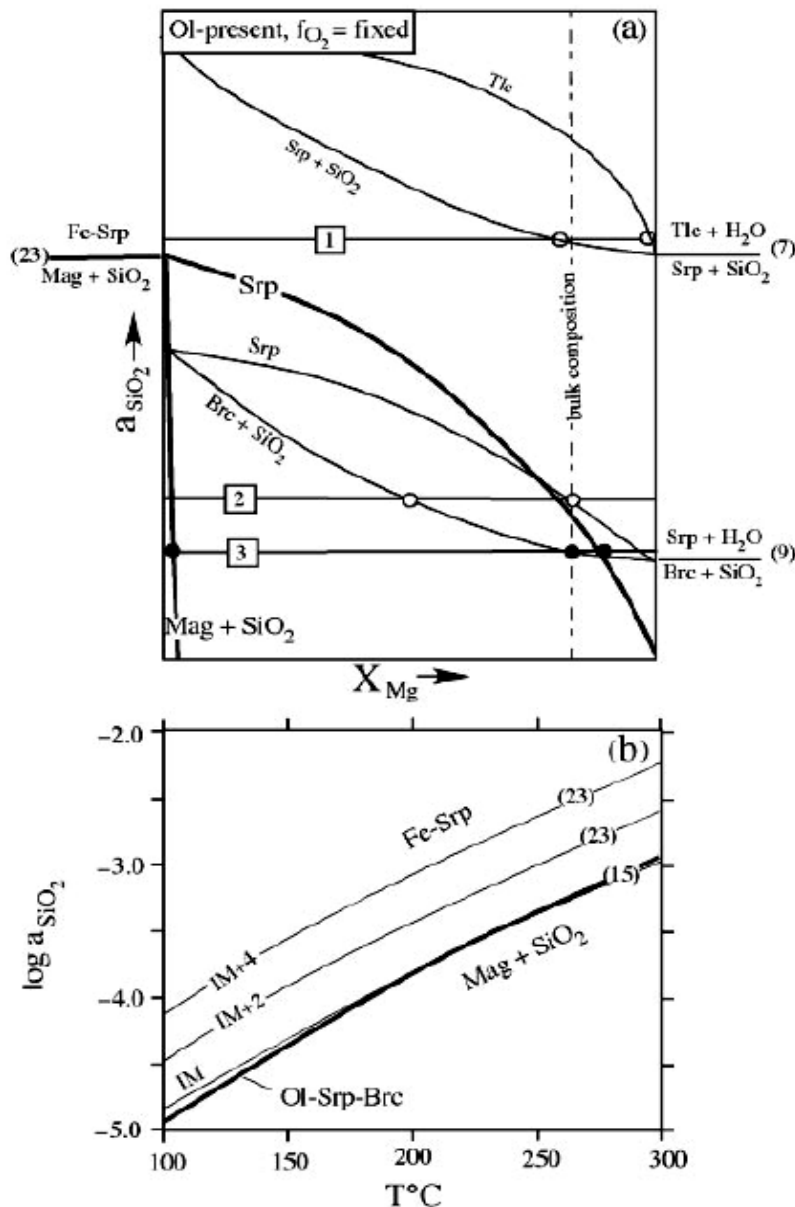
Από την μετατροπή του ολιβίνη προκύπτει ο **σερπεντίνης**, όπως φαίνεται και στην αντίδραση. Η μορφή του σερπεντίνης είναι στενά συνδεδεμένη με τις συνθήκες μετατροπής του ολιβίνης. Ο λιζαρδίτης και ο χρυσούλης αποτελούν σταθερές μορφές του σερπεντίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες (έως και 350°C) (Johannes 1968, Barnes και ο'Neil 1969 από Μιχαηλίδη 1982). Αντίθετα, η υψηλής θερμοκρασίας μορφή του, που είναι ο αντιγορίτης (500°C), σπάνια φαίνεται να σχηματίζεται μόνο με απλή ενυδάτωση ενός περιδοτίτη.

Όσον αφορά, το δεύτερο προϊόν της αντίδρασης, οι Frost και Beard (2007) αναφέρουν ότι, αν δραστηριότητα του πυριτίου είναι αρκετά υψηλή και υπάρχει επαρκής ροή του διοξειδίου του πυριτίου στο ρευστό, ο ολιβίνης μπορεί ενυδατώθει απευθείας σε σερπεντίνη χωρίς να σχηματιστεί **βρουσίτης**.

Σύμφωνα με την πετρογραφική μελέτη δεδομένων από το ωκεάνιο γεωτρητικό πρόγραμμα Leg 209, σε υδροθερμικά επηρεασμένους περιδοτίτες, που πραγματοποίησαν, οι Bach et al. (2004), σε πολλούς ωκεάνιους σερπεντινίτες παρατηρείται η απουσία του **βρουσίτη** και άλλων παραγώγων της σερπεντινίωσης υπερβασικών πετρωμάτων όπως είναι ο τρεμολίτης και ο τάλκης. Αυτό συμβαίνει γιατί η συνεχής αντίδραση του υδροθερμικού ρευστού με το πέτρωμα οδηγεί στην αλλαγή του PH του ρευστού και της δραστηριότητας του πυριτίου, με αποτέλεσμα τα παραπάνω παράγωγα να αντιδρούν πάλι με το ρευστό και να μετατρέπονται σε σερπεντίνη.

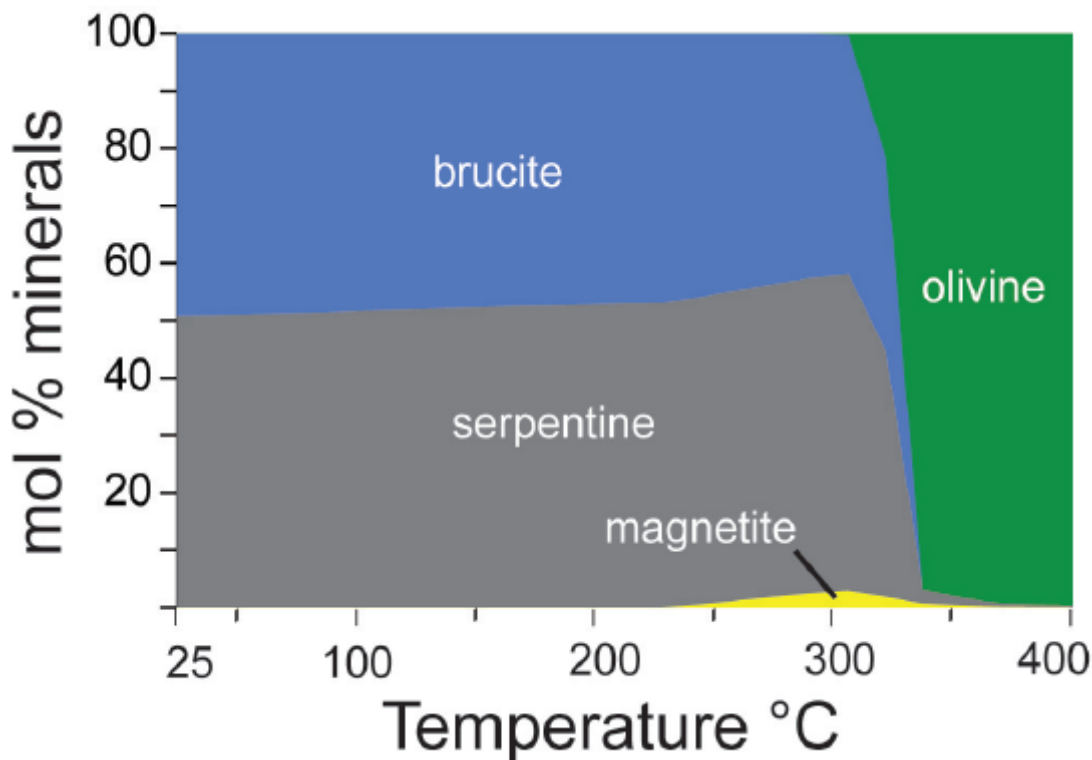
Κατά τη διάρκεια της σερπεντινίωσης ένα ποσοστό σιδήρου από τον αρχικό περιδοτίτη δεσμεύεται από τον **μαγνητίτη**, καθιστώντας τους σερπεντινίτες μια πιθανή πηγή μαγνητικών ανωμαλιών (Coleman 1971, Shive et al. 1988).

Σύμφωνα με τους Frost και Beard (2007) ο μαγνητίτης προκύπτει με δέσμευση του σιδήρου από το $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$ σερπεντίνη, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται εξαιρετικά αναγωγικές συνθήκες όπως αποδεικνύεται από τα σπάνια κράματα σιδήρου που περιέχουν μερικώς σερπεντινιωμένοι περιδοτίτες. Οι ίδιοι αναφέρουν ότι, η απουσία ή η παρουσία του μαγνητίτη στις αντιδράσεις ενυδάτωσης του ολιβίνη εξαρτάται από το πόσο υψηλή είναι η δραστηριότητα του πυριτίου σε ένα πέτρωμα (Σχ. 13). Όταν αυτή είναι υψηλή, ο ολιβίνης θα ενυδατωθεί υπό συνθήκες, όπου ο μαγνητίτης δεν είναι σταθερός και θα μετατραπεί μόνο σε Fe-σερπεντίνη και Fe-βρουσίτη.



Σχήμα 28. Διαγράμματα των σχέσεων που κυριαρχούν στον σχηματισμό του μαγνητίτη κατά την σερπεντινίωση. (Frost & Beard, 2007).

Σύμφωνα με τους Bach et al. (2004), η παρουσία του μαγνητίτη εξαρτάται από τη θερμοκρασία της σερπεντινίωσης. Καταλήγουν ότι, ο μαγνητίτης συναντάται σε αφθονία, σε περιπτώσεις υψηλής θερμοκρασίας σερπεντινίωσης, καθώς ο σχηματισμός του προβλέπεται σε θερμοκρασίες άνω των 200°C (Σχ. 14). Συμπληρωματικά, η εμφάνιση του δεν ευνοείται κατά την διάρκεια χαμηλής θερμοκρασίας σερπεντινίωσης (<200°C), γιατί ο Fe δεσμεύεται για τον σχηματισμό του Βρουσίτη καθώς πέφτει η θερμοκρασία.

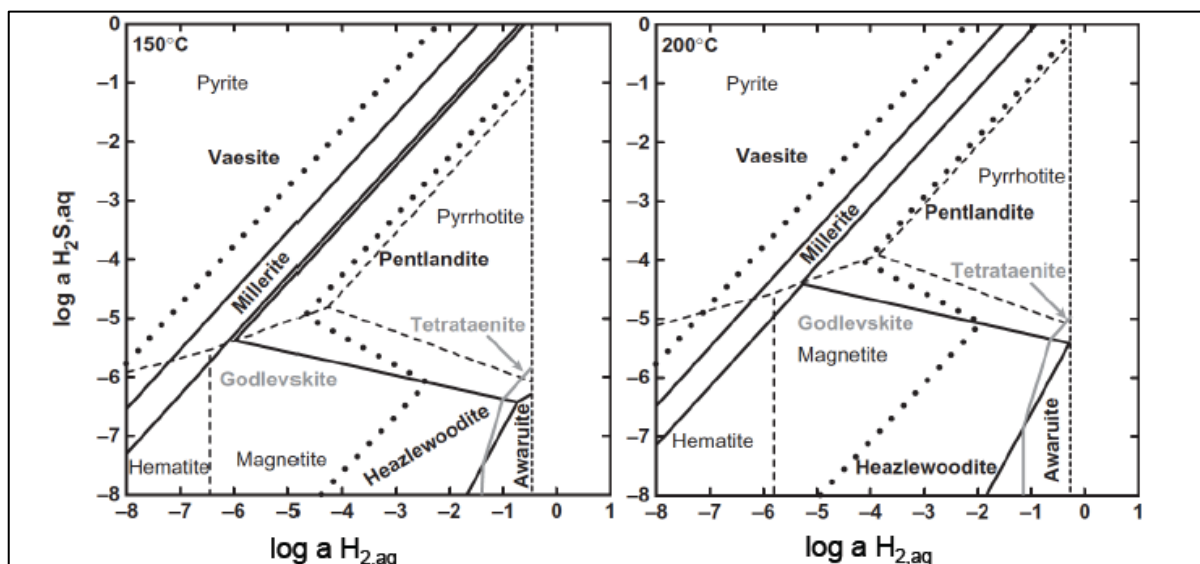


Klein et al., 2013

Σχήμα 29. Σχέση θερμοκρασίας με τον σχηματισμό μαγνητίτη.

Κατά την σερπεντινίωση διαμορφώνονται ισχυρά αναγωγικές συνθήκες, λόγω της οξείδωσης του Fe και της παραγωγής H₂. Σύμφωνα με τους Schwarzenbach et al. (2014), το περιβάλλον υψηλού υδρογόνου που διαμορφώνεται ευνοεί την ευστάθεια φυσικών Fe–Ni μετάλλων και άλλων σπάνιων σουλφιδίων. Ωστόσο, σπάνια έχουν βρεθεί πρωτογενή μέταλλα μέσα σε περιδοτίτες, ενώ οι εκτεταμένες εμφανίσεις Cu–Fe–Ni σουλφιδίων είναι συνήθως συνδεδεμένες με υδροθερμικά συστήματα του θαλάσσιου πυθμένα ή βρίσκονται στην επιφάνεια ως ηφαιστειογενείς αποθέσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι χαλκούχες εμφανίσεις έχουν συνδεθεί με την υδροθερμική έκπλυση βασικών πετρωμάτων, ενώ ο πρωτογενής χάλκος έχει συνδεθεί με την διαφοροποίηση πρωτογενών χαλκούχων σουλφιδίων ή πρωτογενούς μανδυακού υλικού.

Οι Klein και Bach (2009), μελέτησαν πως μεταβάλλονται οι Fe–Ni–Co–O–S φάσεις κατά την αντίδραση περιδοτιτών με το θαλασσινό νερό, καθώς οι σχέσεις φάσης στο σύστημα Fe–Ni–Co–O–S μπορούν να αποκαλύψουν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά τις θερμοκρασίες σχηματισμού (Craig 1971, Kaneda et al. 1986 Alt & Shanks 2003 Kitakaze & Sugaki 2004 από Klein & Bach, 2009). Τα διαγράμματα H_2 – H_2S φάσεων που εμφανίζονται στο Σχήμα 15, υποδεικνύουν πως οι θέσεις των αμετάβλητων σημείων και των γραμμών αντιδράσεων μεταξύ των φάσεων εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Για να υπολογιστούν όμως οι συγκεντρώσεις H_2 και H_2S των αλληλεπιδρώντων ρευστών, θα πρέπει πρώτα να γίνει η εκτίμηση της επικρατούσας θερμοκρασίας κατά την αντίδραση του ρευστού με το πέτρωμα. Αυτές μπορούν να υπολογιστούν, είτε χρησιμοποιώντας τις σχέσεις των φάσεων (Bach 2004) είτε με τη χρήση ισοτόπων οξυγόνου (Alt et al, 2007). Συμπληρωματικά, ο Bach (2004), από την ερμηνεία των σχέσεων μεταξύ των φάσεων, στην αντίδραση αντικατάστασης του ολιβίνης, από σερπεντίνη, βρουσίτη και μαγνητίτη με την παρουσία κλινοπυρόξενου, κατέληξε στο ότι πρόκειται για περίπτωση χαμηλής θερμοκρασίας σερπεντινίωσης (<200–250°).



Σχήμα 30. Ενδεικτικό διάγραμμα της σχέσης των Fe–Ni–Co–O–S φάσεων με την συνθήκες (θερμοκρασία, H_2 , H_2O) (Charlou et al. 2002, Douville et al. 2002)

Κατά την σερπεντινίωση διαμορφώνονται ισχυρά αναγωγικές συνθήκες, λόγω της οξείδωσης του Fe και της παραγωγής H_2 . Σύμφωνα με τους Schwarzenbach et al. (2014), το περιβάλλον υψηλού υδρογόνου που διαμορφώνεται ευνοεί την ευστάθεια φυσικών Fe–Ni μετάλλων και άλλων σπάνιων σουλφιδίων. Ωστόσο, σπάνια έχουν βρεθεί πρωτογενή μέταλλα μέσα σε περιδοτίτες, ενώ οι εκτεταμένες εμφανίσεις Cu–Fe–Ni σουλφιδίων είναι συνήθως συνδεδεμένες με υδροθερμικά συστήματα του θαλάσσιου πυθμένα ή βρίσκονται στην επιφάνεια ως ηφαιστειογενείς αποθέσεις. Πιο συγκεκριμένα, οι χαλκούχες εμφανίσεις έχουν συνδεθεί με την υδροθερμική έκπλυση βασικών πετρωμάτων, ενώ ο πρωτογενής χάλκος έχει συνδεθεί με την διαφοροποίηση πρωτογενών χαλκούχων σουλφιδίων ή πρωτογενούς μανδουακού υλικού.

Οι Schwarzenbach et al. (2014), οι οποίοι μελετήσαν τα Cu–Fe–Ni σουλφίδια στους σερπεντινιωμένους Δουνίτες της Κόστα Ρίκα, πρότειναν ότι τα σουλφίδια του Cu σχηματίστηκαν από την τοπική εισχώρηση υδροθερμικού ρευστού, το οποίο αντέδρασε βασικό σώμα που βρίσκεται στην γειτονία τους. Υποστήριξαν ότι, οι εν λόγω περιδοτίτες που σήμερα βρίσκονται στην επιφάνεια, της περιοχής της Σάντα Μόνικα, αποτελούν το χαμηλότερο τμήμα ενός αρχαίου υδροθερμικού συστήματος, όπου οι συνθήκες είναι ιδιαίτερα αναγωγικές και η αναλογία νερού–πετρώματος ιδιαίτερα χαμηλή.

7.3 Ερμηνεία της γένεσης των σουλφιδίων

7.3.1 Προέλευση μεταλλικών στοιχείων

Σύμφωνα με τις παραπάνω αναφορές, η δημιουργία μεταλλοφορίας σουλφιδίων παρουσιάζει ιδιαίτερα στενή σχέση με την διαδικασία της σερπεντινίωσης, αλλά συχνά οφείλεται και στην δράση άλλων, εξωτερικών συστημάτων. Έτσι, μπορούν να διακριθούν δυο κύρια μοντέλα για την γένεση σουλφιδίων Fe–Ni–Co σε σερπεντινίτες και σε σερπεντινιωμένα πετρώματα (Μπαντή, 2002):

- Το πρώτο μοντέλο περιλαμβάνει την εμφάνιση πρωτογενών σουλφιδίων, στα οποία μεταγενέστερα, έχουν δράσει επιγενετικές διεργασίες. Τα σουλφίδια με πρωτογενή χαρακτήρα, συναντώνται συνήθως διάσπαρτα μεταξύ των πυριτικών ορυκτών, ή μπορεί να εγκλείονται μέσα σε αυτά, υποδεικνύοντας την συγγενετική τους σχέση. Η προέλευση τους είναι μαγματική, και προκύπτουν από διαδικασίες όπως είναι η κλασματική κρυστάλλωση ή η μίξη μαγμάτων. Σύμφωνα με τους Naldrett et al. (1990), τέτοιου είδους διαδικασίες μπορούν να επιφέρουν εμπλουτισμό σε S, ακόμη και αν το αρχικό τήγμα παρουσίαζε χαμηλή περιεκτικότητα σε αυτό, και τη δημιουργία διάσπαρτης εμφάνισης σουλφιδίων σε βασικά και υπερβασικά σώματα πετρωμάτων, ως αποτέλεσμα μη μειγνυόμενου σουλφιδικού τήγματος. Σύμφωνα με τους Leblanc (1991) και O'Hanley (1995), το σύστημα που δημιουργείται κατά αυτόν τον τρόπο, μπορεί να επηρεαστεί μεταγενέστερα από διεργασίες όπως είναι η ανάδρομη εξισσορόπηση σε στερεή φάση, η σερπεντινίωση, η μετασωμάτωση, η μεταμόρφωση και ο τεκτονισμός. Η επίδραση αυτών των φαινομένων μπορεί να προκαλέσει ορυκτολογικές, χημικές αλλά και ιστολογικές αλλαγές οι οποίες θα επηρεάσουν και την εμφάνιση των σουλφιδίων σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό (Groves and Keays 1979).
- Το δεύτερο μοντέλο απαντάται στη νεοσύνθεση και στην επιγενετική εμφάνιση Fe–Ni–Co σουλφιδίων. Αυτά προκύπτουν με τροφοδοσία μετάλλων από τα πυριτικά ορυκτά, κατά την διαδικασία της σερπεντινίωσης του υπερβασικού σώματος, με ταυτόχρονη δράση ρευστής φάσης, η οποία εμπλουτίζει το σύστημα σε S ($fS_2 \uparrow$).

Τα δυο αυτά μοντέλα μπορούν να εμφανίζονται μεμονομένα, αλλά είναι πολύ πιθανό και να συμβάλλουν.

Όσο αναφορά, την εμφάνιση σουλφιδίων Fe–Ni–Co, στον δουνίτη της Στρατονίκης, αυτή μπορεί να είναι αποτέλεσμα συνδρομής των δυο παραπάνω περιπτώσεων, καθώς παρουσιάζει στοιχεία που απαντώνται και στις δυο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι υπήρχε η δυνατότητα σχηματισμού συγγενετικών, με τον υπερβασικό πρωτόλιθο, σουλφιδίων αλλά σε μικρό βαθμό, καθώς οι τόσο αυξημένες ποσότητες S δεν μπορούν να δικαιολογηθούν μόνο με το πρώτο μοντέλο. Σύμφωνα με τον Leblanc (1991), οι ποσότητες S μειώνονται όσο πάμε από τους λερζόλιθους, στους χαρτζβουργίτες και τέλος στους δουνίτες, με αποτέλεσμα οι τελευταίοι να αποτελούν συστήματα ακόρεστα σε S και να παρουσιάζουν σπάνια εμφανίσεις φυσικών σουλφιδίων ή κραμάτων τους. Έτσι, προκύπτει ότι χρειάστηκε επίδραση εξωτερικών διεργασιών στο σύστημα του δουνίτη, οι οποίες ήταν ικανές να επιφέρουν αλλαγές στην ισορροπία του συστήματος, και συμπληρωματικά στην σύσταση και ορυκτολογία του, και έτσι τα σουλφίδια να φτάσουν στην σημερινή τους μορφή. Ο αρχικός πρωτόλιθος είναι πιθανό από την αρχική παραγένεση :

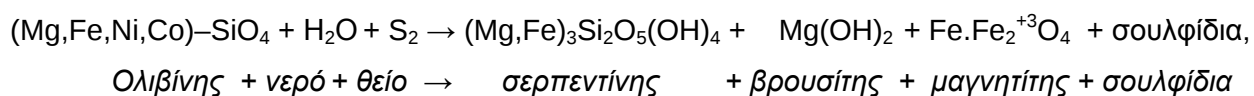


λόγω ορυκτολογικών μετατροπών, να έδωσε ύστερα την εξής:



Συνεπώς, η μεταλλοφορία σουλφιδίων που παρουσιάζει ο δουνίτης της περιοχής μελέτης συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με την σερπεντινίωση η οποία προκαλεί διάχυση και ανακατανομή των στοιχείων Fe, Ni και Co, ωστόσο όχι μόνο με αυτή. Καθοριστικό ρόλο στη νεοορυκτογένεση παίζουν και οι αντιδράσεις εξαλλοίωσης.

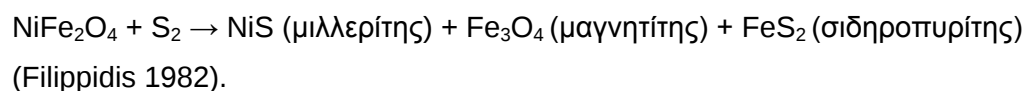
Πιο συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του ολιβίνη με ταυτόχρονη παρουσία S, καθιστούν δυνατή την παροχή κατιόντων μετάλλων, τα οποία θα μπορούσαν να εισχωρήσουν στο πλέγμα δευτερογενών ορυκτών, μεταλλικών και μη. Έτσι, μέρος των Fe, Ni και Co, μπορεί να δεσμευτεί στο σχηματισμό του σερπεντίνη, του μαγνητίτη και των σουλφιδίων. Σύμφωνα με τον Filippidis (1982) η παραπάνω διαδικασία ακολουθεί την εξής σχηματική αντίδραση:



Συνεπώς, ο ολιβίνης αποτελεί σημαντική πηγή μεταλλικών στοιχείων τα οποία συνθέτουν εν μέρει τα νέα ορυκτά, όπως φαίνεται και από την χημική ζώνωση που παρουσιάζει (Εικ. 2, Εικ. 7). Άρα, κύρια προέλευση των μεταλλικών στοιχείων τόσο των σουλφιδίων, όσο και των προϊόντων της σερπεντινίωσης είναι το πλέγμα του ολιβίνη.

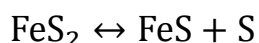
Πιο συγκεκριμένα, στοιχεία όπως ο Fe και το Ni, προερχόμενα από τον ολιβίνη, μπορούν να δεσμευτούν, κατά ένα μέρος, από τον πρωτογενή χρωμίτη, με αποτέλεσμα την αύξηση του ολικού Fe, από το κέντρο προς την περιφέρεια του, με ταυτόχρονη μείωση του Cr, του Al και του Mg, με το μηχανισμό της διάχυσης. Η διάχυση αυτή υποβοηθάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (Harker, 1974).

Έτσι με τον συνεχή εμπλουτισμό του χρωμίτη σε αυτά τα στοιχεία, ο χρωμίτης μετατρέπεται σταδιακά σε σιδηροχρωμίτη. Με την συνέχιση της διάχυσης των στοιχείων, ο **σιδηροχρωμίτης** με την σειρά του μετατρέπεται σε **χρωμιούχο μαγνητίτη**. Έτσι, δημιουργούνται οι ζωνώδεις σπινέλλιοι που παρατηρούνται στο πέτρωμα. Σύμφωνα με πειραματικές έρευνες του Filippidis (1982), το ποσοστό Ni στον μαγνητίτη αυξάνεται με την ελάττωση της περιεκτικότητας σε S, ενώ ένα περιβάλλον υψηλού fS₂, ευνοεί την εμφάνιση μαγνητίτη με μικρή περιεκτικότητα σε Ni. Στην δεύτερη περίπτωση ο φτωχός σε Ni μαγνητίτης μπορεί να συνυπάρχει σε παραγένεση με τον σιδηροπυρίτη, τον βιολαρίτη και τον μιλλερίτη, όπως φαίνεται στην αντίδραση:



Σύμφωνα με τον Shiga (1987), εάν ο ολικός Fe δεσμευτεί από τον μαγνητίτη, τότε τα σουλφίδια που θα σχηματιστούν θα περιέχουν ελάχιστο ή καθόλου Fe. Στην περιοχή μελέτης, ο μαγνητίτης βρίσκεται μαζί με τα παραπάνω ορυκτά εκτός του βιολαρίτη, ενώ ο **σιδηροπυρίτης** αποτελεί το κύριο σουλφίδιο που παρατηρείται. Αυτό υποδηλώνει ότι υπήρχαν μεγάλες ποσότητες Fe, μέρος του οποίου, δεσμευτηκε στον σχηματισμό σιδηροπυρίτη. Πιθανή πηγή του Fe αυτού, είναι το πλέγμα του ολιβίνη, ωστόσο δεν αποκλείεται να υπήρξε παροχή του στοιχείου από κάποια εξωτερική πηγή.

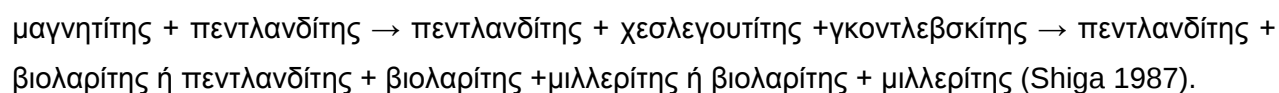
Η σχέση μεταξύ σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, μπορεί να δοθεί με την παρακάτω αντίδραση:



Αυτό μπορεί να προκύψει από την εικόνα που δημιουργούν μεταξύ τους σε ορισμένες τομές, καθώς εντοπίζονται εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη μέσα στον σιδηροπυρίτη, που υποδηλώνουν την μετατροπή ή προέλευση του από αυτόν.

Εκτός απο σιδηροπυρίτη, στο σύστημα εντοπίζονται σημαντικές ποσότητες **Fe–Ni σουλφιδίων** όπως είναι ο πεντλανδίτης και ο μιλλερίτης, που όπως αναφέρθηκε συνδέονται στενά με την αλλοίωση του ολιβίνη του δουνιτικού σώματος. Τα έντονα φαινόμενα σερπεντινίωσης και ταλκοποίησης, αλλά και η έκθεση σε υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοεί τον σχηματισμό τους. Σύμφωνα με τον Shiga (1987), καθώς εξελίσσεται η σερπεντινίωση, τα ποσοστά των σουλφιδίων σε Fe μειώνονται, ενώ τα αντίστοιχα του Ni και του Co αυξάνονται. Αυτή η σταδιακή αλλαγή στο σύστημα, μπορεί να προκαλέσει τον αποχωρισμό της φάσης του Ni στον σιδηροπυρίτη, το οποίο προηγουμένως είχε ελευθερωθεί από τον ολιβίνη μαζί με τον Fe και έτσι να δημιουργηθεί **πεντλανδίτης**. Μια τέτοια ερμηνεία θα μπορούσε να είναι πιθανή, δεδομένων των απομεικτικών εικόνων του πεντλανδίτη μέσα στον σιδηροπυρίτη με την μορφή ταινιών ή πιο συμπαγών μορφών.

Εκτός από τον πεντλανδίτη, παρατηρήθηκε σε πολλές τομές και το ορυκτό **μιλλερίτης**. Η προχωρημένη σερπεντινίωση ευνοεί την δημιουργία βιολαρίτη ή μιλλερίτη, σύμφωνα με την συγκεκριμένη αντίδραση:



Όταν εξαντληθεί η προσφορά Fe από τον ολιβίνη, το Ni που συνεχίζει ελευθερώνεται με αποτέλεσμα να σχηματίζονται νικελιούχα σουλφίδια. Εάν αυτό συνδιάζεται με υψηλές τιμές θερμοκρασίας, τότε ο σχηματισμός μιλλερίτη είναι πολύ πιθανός. Η παρουσία μιλλερίτη παρατηρήθηκε σε πολύ αλλοιωμένες θέσεις συχνά σε συμφύση με το σύστημα σιδηροπυρίτης + πεντλανδίτης, αλλά και σε εγκλείσματα μαζί με μαγνητοπυρίτη, υποδεικνύοντας την στενή σύνδεση του με την προχωρημένη αλλοίωση.

Με την έκθεση του συστήματος σε επιφανειακές συνθήκες και την οξείδωση μπορούν να συνδεθούν οι εμφανίσεις μπραβοίτη και λειμωνίτη. Και τα δυο αυτά ορυκτά αποτελούν προϊόντα μετατροπής του πεντλανδίτη και του σιδηροπυρίτη αντίστοιχα, λόγω των φαινομένων της οξείδωσης και εξαλλοίωσης.

Τέλος, στις τομές από την περιοχή ενοπίστηκαν μικρές ποσότητες χαλκοπυρίτη. Σύμφωνα με τους Naldrett et al. (1990), σε υπερβασικά πετρώματα ο Cu, θεωρείται λιγότερο συμβατός από ότι το Ni και το Co, ενώ αντίθετα αφθονεί σε βασικά πετρώματα. Από αυτό προκύπτει ότι, το υπερβασικό σύστημα μελέτης δεν μπορεί να δώσει τις απαραίτητες ποσότητες Cu, για τον σχηματισμό χαλκοπυρίτη και συνεπώς, η δημιουργία του φαίνεται να είναι αποτέλεσμα τροφοδοσίας Cu από κάποια άλλη πηγή έξω από αυτό.

7.3.2 Προέλευση θείου

Σύμφωνα με τα παραπάνω, προκύπτει ότι τα προϊόντα της σερπεντινίωσης είναι συνάρτηση της σύστασης του αρχικού πρωτόλιθου, αλλά και των συνθηκών που διαμορφώνονται και αφορούν αλλαγές στη θερμοκρασία ή γενικά στη χημική ισορροπία του συστήματος. Σύμφωνα, με πειραματικά δεδομένα ενυδάτωσης συνθετικών ολιβινών προέκυψε ότι, καθοριστικές στην παραγένεση και στη σύσταση των μεταλλικών ορυκτών κατά την σερπεντινίωση, είναι οι συνθήκες των μερικών πιέσεων fS_2 και fO_2 , εκτός από τη σύσταση του ολιβίνου (Filippidis 1982,1985,1991). Η ύπαρξη μετάλλοφορίας σουλφιδίων είναι συχνή σε σερπεντινιωμένα υπερβασικά πετρώματα, και γενικά υποδεικνύει τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και τις συνθήκες θείου που επικρατούσαν κατά την διαδικασία της σερπεντινίωσης.

Η ύπαρξη S σε ένα υπερβασικό σύστημα είναι πιθανό να προέρχεται από τα ρευστά της σερπεντινίωσης, ή από αλλαγές σε μαγματικής προέλευσης σουλφίδια, πάλι λόγω της διαδικασίας της σερπεντινίωσης (μετανάστευση εσωτερικού θείου), όπως αναφέρουν ο O'Hanley (1995) και οι Lorand et al.(2000).

Όπως φαίνεται όμως, η παρουσία σουλφιδίων Fe–Ni–Cu, είναι πολύ συχνά συνδεδεμένη με κάποιο άλλο εξωτερικό σύστημα που τροφοδοτεί με θερμότητα τα σερπεντινιωμένα υπερβασικά σώματα καθώς και με στοιχεία, όπως είναι το S.

Πολλοί ερευνητές έχουν εξετάσει το θέμα της προέλευσης του στοιχείου αυτού. Έτσι πιστεύεται ότι πηγή S μπορεί να αποτελέσει, η ρευστή φάση που προκαλεί τη σερπεντινίωση ή αυτό να μεταφέρεται μαζί με H_2O , CO_2 και Cl από εξωτερικές πηγές ως προς το υπερβασικό σώμα

(Donaldson 1981, Donaldson and Bromley 1981, Seccombe et al. 1981, Pasteris 1984 από Μπαντή 2000).

Οι ποσότητες S της μεταλλοφορίας σουλφιδίων της περιοχής Στρατονίκης, όπως προαναφέρθηκε δεν μπορούν να αποδωθούν αποκλειστικά στην σερπεντινίωση, και πιθανότερη είναι μια εξήγηση που περιλαμβάνει την προσφορά ύλης (στοιχείων) και από κάποια εξωτερική πηγή, δηλαδή πιθανότατα από την παρουσία κάποιου μαγματικού όγκου. Στην περιοχή παρατηρήθηκε *μαγματικό σώμα*, το οποίο θα μπορούσε να τροφοδοτήσει το υπερβασικό σύστημα με υδροθερμικά ρευστά και θερμότητα, έτσι ώστε να προκύψει η γένεση μιας τέτοιας μεταλλοφορίας. Αυτό θεωρείται ότι είναι το υποηφαιστειακό σώμα που συναντάται στη περιοχή. Από επίσκεψη και παρατήρηση στην περιοχή, διαπιστώθηκε ότι ο δουνίτης βρίσκεται σε επαφή με το εν λόγω υποηφαιστειακό πετρώμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 14.



Εικόνα 14. Το δουνιτικό σώμα μελέτης σε επαφή με τα υποηφαιστειακά Στρατονίκης. Σημειώνεται η επαφή των δυο πετρωμάτων.

Συμβολισμός: 1. Δουνίτης, 2. Υποηφαιστειακό πέτρωμα.

Αυτό, λοιπόν, αποτελεί ένδειξη ότι πιθανότατα πηγή θείου, αποτέλεσε ο συγκεκριμένος μαγματικός όγκος, ο οποίος τροφοδότησε το σύστημα με υδροθερμικά ρευστά, παράλληλα με την εξέλιξη της σερπεντινίωσης, συμβάλλοντας έτσι στην διαμόρφωση των συνθηκών και στην νεορυκτογένεση. Το σημαντικότερο συστατικό των υδροθερμικών αυτών ρευστών είναι το νερό, καθώς προκαλεί την μετακίνηση των μεταλλικών συστατικών και την απόθεσή τους για τη δημιουργία κοιτασμάτων. Έτσι, δεν μπορεί να αποκλειστεί και η παροχή, εκτός από S, και άλλων στοιχείων κυρίως μεταλλικών, όπως είναι ο Fe, το Ni και ο Cu από τα υδροθερμικά ρευστά.

Ο Cu διαφορετικά, θα μπορούσε να έχει ξεπλυθεί και από τον αμφιβολίτη που περιβάλλει τον δουνίτη στην περιοχή μελέτης.

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η μεταλλοφορία σουλφιδίων Fe–Ni–Cu που παρατηρήθηκε στο οφειολιθικό σώμα της περιοχής Στρατονίκης.

Στη σύνθεσή των δουνιτών, στην οποία επικεντρώνεται και η εργασία αυτή, διαπιστώθηκε ότι συμμετέχουν πρωτογενή ορυκτά όπως ο ολιβίνης και ο επουσιώδης χρωμίτης και δευτερογενή ορυκτά όπως ο σερπεντίνης, ο τάλκης, ο χλωρίτης, ο δολομίτης, καθώς και διαφορετικές μεταλλικές φάσεις σουλφιδίων, όπως είναι ο σιδηροπυρίτης, ο πεντλανδίτης, ο μιλλερίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο μαγνητοπυρίτης, ο μπραβοίτης και ο λειμωνίτης.

Οι φλεβικές ή διάσπαρτες μορφές των μεταλλικών αυτών ορυκτών ανάμεσα στα σύνδρομα ορυκτά, κάτω από το μικροσκόπιο, υποδεικνύουν την επιγενετική τους σχέση.

Τα ορυκτά της επιγενετικής αυτής μεταλλοφορίας είναι σουλφίδια, δηλαδή είναι ορυκτά που συνθέτονται από ενώσεις του S με διάφορα κατιόντα μετάλλων. Οι αντίστοιχες χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο των ορυκτών, μεταλλικών και μη, δείχνουν την παροχή στοιχείων κατιόντων από μη μεταλλικά ορυκτά, όπως είναι ο ολιβίνης, για την δημιουργία της μεταλλοφορίας των σουλφιδίων.

Εξωτερική πηγή του S θεωρήθηκε το υποηφαιστειακό σώμα που βρίσκεται στην περιοχή, καθώς εντοπίστηκε σε επαφή με τον δουνίτη που μελετάται. Η μαγματική δράση του υποηφαιστειακού αυτού σχηματισμού, προκάλεσε τη γένεση υδροθερμικών ρευστών τα οποία έδρασαν στο σύστημα του δουνίτη, ο οποίος ήδη είχε αρχίσει να σερπεντινιώνεται. Η δράση αυτή θεωρήθηκε ικανή να παρέχει τα απαιτούμενα ποσοστά S για τη δημιουργία της επιγενετικής μεταλλοφορίας των σουλφιδίων που συναντάται διάσπαρτη μέσα στον δουνίτη.

Συνεπώς, για την γένεση της μεταλλοφορίας πιστεύεται ότι, τα μεταλλικά στοιχεία ελεύθερώθηκαν κυρίως από τον ολιβίνη, στα πλαίσια της σερπεντινίωσης, ενώ το S από κάποια εξωτερική πηγή, όπως αυτή που αποτελεί το υποηφαιστειακό σώμα της περιοχής. Επίσης, εκτός από S, δεν αποκλείεται και η τροφοδοσία σε διάφορα μεταλλικά στοιχεία όπως είναι ο Fe και ο Cu, από τα υδροθερμικά ρευστά.

Ωστόσο, για τον πλήρη καθορισμό της πηγής που παρείχε τις ποσότητες S στο σύστημα, κρίθηκε απαραίτητη η χρήση της μεθόδου ισοτόπων θείου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη βιβλιογραφία

- Alansari A., Bhilisse M., Maacha Lh., Soulaïmani Ab., Michard A. and Ennaciri A., (2015): The Co, Ni, Cr and S mineralisations during serpentinization process in the Bou Azzer ore deposits (Anti-Atlas, Morocco). *Journal of Tethys*: Vol. 3, No. 3, 216–236.
- Alt, J.C., Shanks III, W.C., (1998): Sulfur in serpentinized oceanic peridotites: Serpentinization processes and microbial sulfate reduction. *Journal of Geophysical Research*, Vol 103, NO. B5, Pages 9917–9929, May 10, 1998.
- Alt, J.C. & Shanks, W.C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites from the MARK area, Mid-Atlantic Ridge: Sulfur geochemistry and reaction modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 641–653.
- Alt, J.C., Shanks, W.C., III, Bach, W. Paulick, H., Garrido, C.J. & Beaudoin, G. (2007): Hydrothermal alteration and microbial sulfate reduction in peridotite and gabbro exposed by detachment faulting at the Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N (ODP Leg 209): A sulfur and oxygen isotope study. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, Q08002, doi: 08010.01029/02007GC001617.
- Ashley, R. P. and Albers, J.P. (1973): Geochemical map showing distribution and abundance of silver in silicified rocks, Goldfield mining district, Esmeralda and Nye Counties, Nevada: U.S. Geol. Survey Misc. Field Studies Map MF-479.
- Bach W., Garrido C., Paulick H., Harvey J., Rosner M., (2004): Seawater-peridotite interactions: First insights from ODP Leg 209, MAR 15°N, G³ An Electronic Journal of The Earth Sciences, 1525–2027.
- Barnes I., O'Neil J.R., 1969: Relationship between fluids in some fresh alpine-type ultramafics and possible modern serpentinization, Western United States: Geological Society of America Bulletin, v. 80, p. 1947–1960, doi:10.1130/0016-7606(1969)80[1947:TRBFIS]2.0.CO;2
- Bliss, N. W. & MacLean, W. H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39, 973–990.
- Charlou, J.-L., Donval, J.-P., Fourquet, Y., Jean-Baptiste, P. & Holm, N. (2002): Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (35°14'N, MAR). *Chemical Geology* 191, 345–359.
- Christodoulou, C. (1980): The geochemistry of podiform chromite deposits from two ophiolite complexes, Chalkidiki peninsula, Northern Greece M. Sc. University of Durham.
- Christodoulou C. & Michailidis K. (1990): Petrology of the plutonic suites from the Chalkidiki ophiolites, Northern Greece. Implications for parental magma characteristics and tectonic provenance. *Ophioliti*, 15(1), 17–44.

- Cook N.J., Klemd R. and Okrusch M., (1994): Sulphide mineralogy, metamorphism and deformation in Matchless massive sulphide deposit, Namibia, *Mineral. Deposita* 29, 1–15.
- Coleman R.G. (1971): Petrologic and geophysical nature of serpentinites. *Geol. Soc. Am. Bull.* 82, 897–918.
- Craig, J.R. (1971). Violarite stability relations. *American Mineralogist* 56, 1303–1311.
- Craig, J.R. & Naldrett, A.J. (1971): Phase relations and PS_2 – T variations in the Fe–Ni–S system. *Geological Association of Canada–Mineralogical Association of Canada, Joint Annual Meeting, May 13–15 1971, Abstracts of Papers.*
- Dabitzias, S.G. (1977): Petrology and genetic model of the Vavdos cryptocrystalline magnesite deposit, Chalkidiki peninsula, Northern Greece. Ms. Sc. Thesis, Queen's University Kingston, Canada.
- Deer, W., Howie and J. Zussman (1965): Rock forming minerals Vol. I, II, III, IV, V. Longmans.
- Deer, W. A., R. A. Howie and J. Zussman (1969): Rock-forming Minerals : Ortho and RingSilicates. Wiley, New York.
- Deer, W., Howie and J. Zussman (1969): An introduction to the rock-forming minerals. Longmans.
- Dick, H. J. B. and Bullen T., (1984): Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and specially associated lavas. *Mineral Petrol.*, 86, 54–76.
- Donaldson, M. J. (1981): Redistribution of the ore elements during serpentinization and talc–carbonate alternation of some Archean dunites, Western Australia. *Econ. Geol.*, 76: 1968–713.
- Donaldson, M. J. and Bromley, G. J., (1981): The Honeymoon well nickel sulfide deposits, western Australia: *Econ. Geol.*, 76: 1550–1564.
- Douville, E., Charloy, J. L., Oelkers, E. H., Bianvenu, P., Jove Colon, C. F., Donval, J. P., Fouquet, Y., Prieur, D. & Appriou, P. (2002): The Rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal contents on Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 184, 37-48.
- Eckstrand, O.R. (1975): Nickel Potential of the Prince Albert Group, N.W.T; in Report of Activities, Part A, Geological Survey of Canada, Paper 75–1A
- Economou, M. (1984): On the chemical composition of the chromite ores from the Chalkidiki peninsula, Greece. *Ophioliti*, 9(2), 123–134.
- Evans, B. W. and Frost, B. R., (1975): Chrome –spinel in progressive metamorphism – a preliminary analysis. *Geoch. Cosm. Acta*, 39, 959–972.
- Filippidis A., (1982): Experimental study of the serpentinization of Mg–Fe–Ni olivine in the presence of sulfur. *Can. Mineral.*, 20: 567–574.
- Filippidis A., (1985): Formation of awaruite in the system Ni–Fe–Mg–Si–O–H–S and olivine in the hydration with NaOH solution, and experimental study. *Econ. Geol.*, 80: 1974–1980.

- Filippidis, A., (1991): Trace element contents of pyrites from Tertiary sulfide deposits of the Kirki–Essimi basin, Northeastern Greece: Mineral Wealth.
- Frost, B.R., (1985): On the stability of sulfides, oxides and native metals in serpentinite. *J. Petrol.* 26:32–63.
- Frost, B.R., Beard, J.S., (2007). On silica activity and serpentization. *Journal of Petrology* 48, 1351–1368.
- Frost, B.R., Evans KA, Swapp SM, Beard JS, Mothersole FE (2013): The process of serpentization in dunite from New Caledonia. *Lithos* 178:24–39. doi:10.1016/j.lithos.2013.02.002
- Garuti, G., Gorgoni, C. & Sighinolfi, G.P. (1984): Sulfide mineralogy and chalcophile and siderophile elements abundances in the Ivrea–Verbano mantle peridotites (Western Italian Alps). *Earth and Planetary Science Letters*, 70, 69–87.
- Grooves, D.I and Keays, R.R (1979): Mobilization of ore-forming elements during alternation of dunites, Mt. Keith–Betheno, Western Australia. *Can. Mineral.*, 17: 373–389.
- Harker, A., (1974): *Metamorphism: A study of the transformations of rock masses*. Chapman and Hall. London.
- Harney D. M.W. and Merkle R K.W., (1992): Sulfide mineralogy at the main magnetite layer, upper zone, eastern Bushveld Complex, and the effect of hydrothermal processes on pentlandite composition., Institute for Geological Research on the Bushveld Complex, University of Pretoria, Hillcrest, Pretoria, 0002, *Eur. J. Mineral.* 1992, 4, 557–569.
- Hattinger W. (1845): *Naturwissenschaftliche Abhandlungen* Vols. 1–4, Wien.
- Heidinger W. (1845): *Resultate Mineralogischer Forschungen im Jahre 1843*.
- Heidinger W. (1845): *Handbuch der bestimmenden Mineralogie*: Vienna.
- Hey, M. H., (1954): A new review of the chlorites, *Mineral. Mag.*, 30, 277–292.
- Irvine, T.N., (1965): Chromian spinel as a petrogenic indicator. Part 1: Theory. *Canad. Journ. Earth. Sci.*, 2, 648–672.
- Irvine, T.N.(1967): Chromian spinel as a petrogenic indicator. Part 2: Petrologic applications. *Canad. Journ. Earth. Sci.*, 4, 71–103.
- Irvine T.N. and Findlay, T.C., (1972): Alpine – type peridotite with particular reference to the Bay of Islands igneous complex. *Publ. Earth Phys. Branch. Dept. Energ. Mines. Resour.*, 42, 97–140.
- Jackson, E. D., (1961): Primary textures and mineral associations in the ultramafic zone of the Stillwater complex. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 358, 106 P.
- Jackson, E.D., (1963): Stratigraphic and lateral variations of chromite compositions in the Stillwater complex. In: *Mineral. Soc. Am. Spec. Paper* 1, 45–54.

- Jackson, E.D. and Thayer, T.P., (1972): Some Criteria for distinguishing between stratiform, concentric, and alpine peridotite – gabbro complexes, 24 Int. Geol. Congr. Section 2 p 289–296.
- Johannes, W. (1968): Experimental investigation of the reaction forsterite + H₂O = serpentine + brucite, Contributions to Mineralogy and Petrology, 19, 309–315.
- Kaneda, H., Takenouchi, S. & Shoji, T. (1986). Stability of pentlandite in the Fe–Ni–Co–S system. *Mineralium Deposita* 21, 169–180.
- Kerestedjian T., Gervilla F., Gonzalez–Jimenez J–M., Proenza J., (2007): Godlevskite Ni₉S₈ from Dobromirski, Central Rhodopes, Bulgaria: First report for the country and genetic implications. *Geochem., Mineralogy and Petrology*, Sofia., 2007, 45, 19–28.
- Kilias, A. A., and Pavlides S.B., (1987): Neotectonic and active faults along the Serbomacedonian zone (SE Chalkidiki, northern Greece).
- Kilias, A. and Mountrakis, D., (1990): Kinematics of the crystalline sequences in the western Rhodope massif. *Geologica Rhodopica*, 2, 100–116.
- Kilias, A., Falalakis, G. & Mountrakis, D. (1999): Cretaceous–Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece) *Int Journ Earth Sciences* 88: 513. doi:10.1007/s005310050282
- Kitakaze, A. & Sugaki, A. (2004). The phase relations between Fe_{4.5}Ni_{4.5}S₈ and Co₉S₈ in the system Fe–Ni–Co–S at temperatures from 400° to 1100°C. *Canadian Mineralogist* 42, 17–42.
- Klein F., Bach, W., Joens, N., McCollom, T., Moskowitz, B., Berquo, T., 2009. Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 degrees N on the Mid–Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6868–6893.
- Klein F., (2009): Petrology of Serpentinites and Rodingites in the Oceanic Lithosphere. Bremen University.
- Klein F., and Bach W., (2008): Fe–Ni–Co–O–S Phase Relations in Peridotite– Seawater Interactions. *Geoscience Dep. Bremen Un., Journal of Petrology*, Vol. 50, No. 1, Pages 37–59.
- Klein F., Bach W., Humphris E. Moskowitz B., Berquo Th., Kahl W.A., McCollom Th.M., (2014): Magnetite in Seafloor Serpentinite. *Ocean Drilling Progr., NSF., Woods Hole Oceanographic Inst.*
- Leblanc, M., Dupuy, C., Cassard, D., Moutte, J., Nicolas, A., Prinzhofer, A., Rabinovitch, M., Routhier, P., (1980): Essai sur la genese des corps podiformes de chromite dans les peridotites orthohercyniques: Etude des chromites Nouvelle– Caledonie et comparaison avec celles de Mediterranee orientale. In: Panayiotou A (ed) *Ophiolites*, Proceedings International Ophiolite Symposium, Cyprus, 1979. The geological survey of Cyprus, Nicosia, 691–701.

- Leblanc M., (1980): The late Proterozoic ophiolites of Bou Azzer (Morocco): evidence for Pan-african plate tectonics, in *"Precambrian Plate tectonics"*, KRONER ed., 435–451, Elsevier publ. Amsterdam
- Leblanc, M., 1991. Platinum–group elements and gold in ophiolitic complexes: distribution and fractionation from mantle to oceanic floor. In: Tj. Peters et al. (Editors), *Ophiolite Genesis and Evolution of the Oceanic Lithosphere, Oman*. Kluwer, Dordrecht, pp. 231–260
- Lorand J.P. (1987): Cu–Fe–Ni–S mineral assemblages in upper–mantle peridotites from Table Mountain and Blow–Me–Down Mountain ophiolite massifs (Bay of Islands area Newfoundland): their relationships with fluids and silicate melts. *Lithos* 20:59–76
- Lorand J.P. (1989a): Abundance and distribution of Cu–Fe–Ni sulfides, sulfur, copper and platinum group elements in orogenic–type spinel ilmenite massifs of Ariège (northeastern Pyrenees, France). *Earth Planet Sci Lett* 93:50–64
- Lorand J.P. (1989b): Mineralogy and chemistry of Cu–Fe–Ni sulfides in orogenic–type spinel peridotite bodies from Ariège (Northeastern Pyrenees, France). *Contrib Mineral Petrol* 103(3):335–345
- Lorand, J.P., Schmidt, G. Palme, H. and Kratz K–L., 2000. Highly siderophile element geochemistry of the Earth's mantle: new data for the Lanzo (Italy) and Ronda (Spain) orogenic peridotite bodies. *Lithos*, 53: 149–164.
- Maksimovic, Z., (1975): The geochemical study of alpine – type ultramafic rocks of Yugoslavia. *Ann. Geol. De la Pen. Balk.*, 29, 231–302.
- Michailidis, K., (1990): Zoned chromites with high Mn–contents in the Fe–Ni–Cr–laterite ore deposits from Edessa area in Northern Greece. *Mineral Deposita*, 25, 190–197.
- Michailidis, K., (1991): Fe–Cr spinel and ilmenite massive mineralization in metamorphic ultramafic from the Askos area, Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXV (2), 203–224.
- Michailidis, K.M., (1993): Ferritechromite – chromian chlorite (kaemmererite) association in the podiform Chromite ores of the Chalkidiki ophiolites in Macedonia, Northern Greece. Τριμηνιαία έκδοση για τον Α.Γ. Πανάγο καθηγητή του Ε.Μ Πολυτεχνείου. Αθήνα.
- Michailidis, K., (1995): Compositional variations in chromian spinels in serpentinites from the Kilkis area, Northern Greece, *Ch. Erde*, 55, 81–96.
- Michailidis K., Vavelidis M., Tarkian M., (1995): Platinum–group minerals in chromites from the Chalkidiki Ophiolite Complex, Northern Greece, In Pasava et al. (Eds): *Mineral deposits: From their origin to their environmental impacts*, Balkema, Rotterdam, 157–160.
- Michailidis, K.M. and Soldatos, T.C., (1995): Ultramafic rocks and associated chromite mineralization from Nea Roda (Eastern Chalkidiki peninsula, Northern Greece). *Ophiolite*, 20 (2), 81–96.

- Michailidis, K.M. Sklavounos, S.A., and Plimer I., (1995): Chromian dravite from the chromite ores of Vavdos area, Chalkidiki peninsula, Northern Greece. *N. Jb. Miner. Mh.*, H.11, 513–528, Stuttgart
- Michailidis, K.M. and Sklavounos, S.A., (1996): Chromite ores in the Gerakini – Ormylia ophiolites, Chalkidiki peninsula, Northern Greece. *Chem. Erde*, 56, 97–115.
- Moody JB (1976): Serpentinization—review. *Lithos* 9(2):125–138.
- Naldrett, A.J., Brugmann, G.E and Wilson A.H, 1990. Models for the concentration of PGE in layered intrusions. *Can. Mineral.* 28: 389–408.
- O’Hanley, D. S., Schandl, E. S. & Wicks, F. J. (1992): The origin of rodingites from Cassiar, British Columbia and their use to estimate T and P (H₂O) during serpentinization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 97–108.
- O’Hanley, D. S. and Wicks, F. J. (1995): Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *Can. Mineral.*, 33: 753–773.
- Palandri J.L., Reed M.H., (2003): Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. U.S. Geol. Survey, 345 Middlefield Rd., MS 427., Pergamon.
- Panagos, A.G. and Otteman, J., (1966): Chemical differentiation in the chromite grains in the nodular chromite from Rodiani (Greece). *Mineral. Deposita*, 1, 72–75.
- Panayiotou, A. (1978): The mineralogy and chemistry of the podiform chromite deposits in the serpentinites of the Limassol forest, Cyprus. *Mineral. Deposita*, 13, 259–274.
- Panagos, A. And Varnavas, S., (1986): Chromites of Greece. In. *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks*. Theophrastus, Athens, 251–307.
- Papadakis, A., (1977): Formation, geology and geochemistry of Chromite deposits of Triadion Thessaloniki (Greece). *Sci. Annals. Fac. Phys. And Mathem.*, Univ. Thessaloniki, 17, 299–322.
- Pasteris, J. D., (1984): Further interpretation of the Cu–Fe–Ni sulfide mineralization in the Duluth Complex, northeastern Minnesota: *Can. Mineral.*, 22: 39–53.
- Pavlon, N.V. and the Chuprynina. I. I., (1967): The composition of Chrome–spinellids and genetic types of Chromite mineralization in the Kempirsay plutonic body. *Geochemistry Int.*, 4 214–229. (Trans. From: *Geology of Ore Deposits*, p. 79–93, 1967).
- Rankama, K. and Sahama, G., (1950): *Geochemistry*. The University of Chicago press.
- Ramdohr, P., 1967. A widespread mineral association, connected with serpentinization, with notes on some new or insufficiently defined minerals. *Neues Jahrb. Mineral., Abhandl.*
- Schwarzenbach E.M., Früh–Green G.L., Bernasconi S.M., Alt J.C, Shanks W.C. III, Gaggero L., Crispini L. (2012): Sulfur geochemistry of peridotite hosted hydrothermal systems: comparing the Ligurian ophiolites with oceanic serpentinites. *Geochim Acta* 91:283–395. Doi: 10.1016/j.gca.2012.05.02

- Schwarzenbach E.M., Gazel E., Caddick M.J., (2014): Hydrothermal processes in partially serpentinized peridotites from Costa Rica: evidence from native copper and complex sulfide assemblages. *Contrib Mineral Petrol* 168:1079, DOI 10.1007/s00410-014-1079-2.
- Seccombe, P.K., Groves, D. I., Marston, R. J. and Barrett, E. M., (1981): Sulfide paragenesis and sulfur mobility in Fe–Ni–Cu sulfide ores at Lunnun and Juan Main shoots, Kambalda: textural and Sulfur isotopic evidence. *Econ. Geol.*, 76: 1675–1685.
- Simpson, P. R. and Chamberlain, J.A., (1967): Nickel distribution in serpentinites from Puddy Lake, Ontario. *Proc. Geol. Assoc. Can.*, 18, 67–91.
- Shiga, Y. (1987): Behavior of iron, nickel, cobalt and sulfur during serpentinization, with reference to Hayachine ultramafic rocks of the Kamaishi mining district, Northeastern Japan. *Can. Mineral.*, 25: 611–624.
- Shive, P.N., Frost, B.R. & Peretti, A. (1988): The magnetic properties of metaperidotitic rocks as a function of metamorphic grade: implication for crustal magnetic anomalies. *Journal of Geophysical Research* 93, 12187–12195
- Song Y., Moon H–S. and Chon H–T., (1995): New occurrence and characterization of Ni serpentines in the Kwangcheon area, Korea. Yonsei Un., Seoul National Un., Clay minerals.
- Spangenberg, K., (1943): Die chromitlagerstätte von Tampadel am Zobte, Z. Prakt. Geol., v.51, p.13–35. 107,241–265.
- Stevens, R.E., (1944): Composition of some chromites of the Western hemisphere. *Amer. Mineral.*, 29, 1–34.
- Thayer, T. P., (1970): Chromite segregations as petrogenetic indicators. *Geol. Soc. South Africa: Symposium on the Bushveld igneous complex and other layered intrusions. Spec. Publ.*, 1, 380–390.
- Wenner, D. B., Taylor, H. P. (1974): D/H and O 18/O 16 studies of serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 38, Issue 8, p. 1255–1286.
- Whittaker E.J. W., Wicks F.J.. (1970): Chemical differences among the serpentine "polymorphs": a discussion. *Amer, Mineral.* 65, 1025–1047.
- Wicks F.J., Whittaker E.J.W. (1977): Serpentine textures and serpentinization. *Can Mineral* 15:459–488
- Wicks F J.(1969): X–ray and Optical Studies on Serpentine Minerals. Ph.D.Thesis Oxford University, Oxford,England.

Ελληνική Βιβλιογραφία

Καλίτση, (2000): Το υπερβασικό σώμα της Πρώτης Σερρών και η μεταλλοφορία ζωνώδους χρωμίτη και ιλμενίτη που συνδέεται με αυτό. Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2000).

Μιχαηλίδης, Κ.Μ., (1982): Κοιτασματολογική μελέτη των σιδηρονικελιούχων με χρώμιο λατεριτών της περιοχής Έδεσσας. Διδακτορική διατριβή Α.Π.Θ.

Μουντράκης, Δ. (1985): Γεωλογία της Ελλάδας, University Studio, Θεσσαλονίκη.

Μπαντή, Α.Χ., (2002): Κοιτασματολογική μελέτη των χρωμιτών της περιοχής Έδεσσας. Διδακτορική διατριβή Α.Π.Θ.

Παπαοικονόμου, Κ., (2000): Μελέτη του οφειολιθικού σώματος Τριαδίου Θεσσαλονίκης και των μεταλλοφοριών που συνδέονται με αυτό. Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2000).