

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Αλεξάνδρα Χ. Πατσιούρη
Γεωλόγος

Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη μεταλλοφόρων εμφάνισεων στα μεταμορφωμένα πετρώματα της περιοχής Κολχικού Θεσσαλονίκης



Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης

Θεσσαλονίκη
2017



Αλεξάνδρα Χ. Πατσιούρη

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ)
Τμήμα Γεωλογίας
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών: Γεωλογία-Γεωπεριβάλλον
Ειδίκευση: Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

1. Κλεόπας Μιχαηλίδης*

Καθηγητής. Τομέας Ορυκτολογίας-
Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας,
Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ

2. Βασίλειος Μέλφος

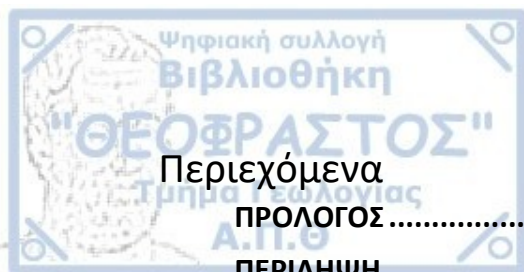
Επίκουρος Καθηγητής. Τομέας
Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-
Κοιτασματολογίας,
Τμήμα Γεωλογίας,
ΑΠΘ

3. Λαμπρινή Παπαδοπούλου

Επίκουρη Καθηγήτρια. Τομέας
Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-
Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ

* Υπεύθυνος Καθηγητής

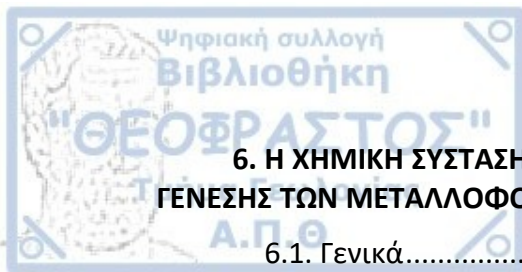
Φωτογραφία εξωφύλλου: Οξειδωμένη μεταλλοφορία μέσα στο γνεύσιο της περιοχής Κολχικού.



Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
SUMMARY	12
1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	16
1.1. Δομή ευρύτερης περιοχής – Γεωτεκτονική θέση – Μεταμόρφωση – Μαγματισμός	16
1.2. Μεταμόρφωση της σειράς Βερτίσκου	19
1.3. Μαγματισμός της Σερβομακεδονικής μάζας	21
1.4. Τεκτοορογενετική εξέλιξη της Σερβομακεδονικής	23
2. ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟ - ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	25
2.1. Γνευσιακά πετρώματα	25
2.1.1. Μιγματιτικοί γνεύσιοι	25
2.1.2. Μεταψαμμίτες	26
2.1.3. Σχιστόλιθοι Κολχικού - Ανάληψης	28
2.2. Πηγματίτες	31
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	32
3.1. Δειγματοληψία	32
3.2. Παρασκευή λεπτών και στιλπνών τομών	32
3.3. Μελέτη στο μικροσκόπιο	32
3.4. Χημικές αναλύσεις ορυκτών με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή	32
3.5. Μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων	33
4. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	34
4.1. Γενικά	34
4.2. Τύποι μεταλλοφορίας	39
4.2.1. Πρώτος τύπος μεταλλοφορίας	39
(Py+Arg+Cpy+Ga+Po±Bi±GaBi±Cov)	39
4.2.1.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)	39
4.2.1.2. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)	41
4.2.1.3. Αρσеноπυρίτης (Arsenopyrite: Arg)	41
4.2.1.4. Γαληνίτης (Galena: Ga)	42
4.2.1.5. Αυτοφύες Βισμούθιο (Bismuth: Bi)	42
4.2.1.6. Μαγνητοπυρίτης (Pyrrhotite: Po)	43
4.2.1.7. Κοβελλίνης (Covellite: Cov)	45
4.2.1.8. Γαληνοβισμούθινης (PbBiS ₄ : GaBi)	45
4.2.2. Δεύτερος τύπος μεταλλοφορίας	45
(Arg+Py+Cpy+Po±Ga±Au±Cov)	45
4.2.2.1. Αρσеноπυρίτης (Arsenopyrite: Arg)	46
4.2.2.2. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)	46
4.2.2.3. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)	48

4.2.2.4. Μαγνητοπυρίτης (Pyrotite: Po).....	48
4.2.2.5. Γαληνίτης (Galena: Ga).....	48
4.2.2.6. Κοβελλίνης (Covellite: Con)	48
4.2.2.7. Αυτοφυής χρυσός (Gold: Au)	48
4.2.3. Τρίτος τύπος μεταλλοφορίας (Py+Po ±Ga)	50
4.2.3.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)	50
4.2.3.2. Μαγνητοπυρίτης (Pyrotite: Po).....	50
4.2.3.3. Γαληνίτης (Galena: Ga).....	50
4.2.3.4. Τιτανιούχα ορυκτά	50
4.2.4. Τέταρτος τύπος μεταλλοφορίας (Py+Cpy+Ga+Po+Bi±Sph)	52
4.2.4.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)	52
4.2.4.2. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)	52
4.2.4.3. Γαληνίτης (Galena: Ga).....	53
4.2.4.4. Μαγνητοπυρίτης (Pyrotite: Po).....	53
4.2.4.5. Σφαλερίτης (Sphalerite: Sph)	53
4.2.4.6. Αυτοφύες Βισμούθιο (Bismuth: Bi).....	53
4.2.5. Πέμπτος τύπος μεταλλοφορίας (Apy+Py+Cpy).....	55
4.2.5.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)	55
4.2.5.2. Αρσеноπυρίτης (Arsenopyrite, FeAsS)	56
4.2.5.3. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)	56
4.2.5.4. Τιτανιούχα ορυκτά	56
4.2.5.6. Άλλες φάσεις	56
5. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΡΥΚΤΩΝ	58
5.1. Γενικά.....	58
5.2. Χημικές αναλύσεις σιδηροπυρίτη (FeS ₂).....	58
5.3. Χημικές αναλύσεις αρσеноπυρίτη (FeAsS)	60
5.4. Χημικές αναλύσεις χαλκοπυρίτη (CuFeS ₂)	62
5.5. Χημικές αναλύσεις μαγνητοπυρίτη (FeS)	63
5.6. Χημικές αναλύσεις γαληνίτη (PbS).....	64
5.7. Χημικές αναλύσεις αυτοφυούς βισμούθιου (Bi)	65
5.8. Χημικές αναλύσεις σφαλερίτη (ZnS)	66
5.9. Χημικές αναλύσεις κοβελλίνη (CuS)	66
5.10. Χημικές αναλύσεις γαληνοβισμούθινη (PbBiS ₄)	67
4.11. Χημικές αναλύσεις μεικτής φάσης Cu-Pb-Ag-S	67
5.12. Χημικές αναλύσεις αυτοφυούς χρυσού (Au).....	69
5.13. Τιτανιούχα ορυκτά	72
5.13.1. Χημικές αναλύσεις ρουτιλίου (TiO ₂ .)	72
5.13.2. Χημικές αναλύσεις ιμμενίτη (FeTiO ₃)	73
5.13.3. Χημικές αναλύσεις τιτανίτη (CaTi[SiO ₄] (O,OH,F))	74
5.14. Άλλες φάσεις (Ουρανίο U)	75



6. Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ.....	76
6.1. Γενικά.....	76
6.2. Η χημική σύσταση του σιδηροπυρίτη στον προσδιορισμό γένεσης των μεταλλοφοριών.....	76
6.3. Η χημική σύσταση του αρσеноπυρίτη στον προσδιορισμό γένεσης των μεταλλοφοριών.....	78
6.4. Η χημική σύσταση του χλωρίτη στον προσδιορισμό γένεσης των μεταλλοφοριών.....	81
7. ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ	84
7.1. Αποτελέσματα μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων	84
8. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΡΟΠΟΥ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ	88
8.1. Γενικά.....	88
8.2. Κοιτάσματα ορογενετικού χρυσού σε μεταμορφωμένα πετρώματα	90
8.3. Συνθήκες γένεσης της μεταλλοφορίας στην περιοχή Κολχικού	92
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	100
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΡΥΚΤΩΝ).....	108



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών, «Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον», του Τμήματος Γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών (Σ.Θ.Ε.) του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης (Α.Π.Θ.). Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των μεταλλοφόρων εμφανίσεων, που φιλοξενούνται μέσα σε χαλαζιακούς σωρούς και χαλαζιακές φλέβες εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της περιοχής Κολχικού του νομού Θεσσαλονίκης.

Αρχικά γίνεται μία γενική αναφορά στη γεωλογία της ευρύτερης περιοχής, καθώς και μία αναλυτική περιγραφή των πετρωμάτων της περιοχής και των αντίστοιχων ορυκτολογικών συστάσεων.

Στο κοιτασματολογικό μέρος περιλαμβάνεται η μελέτη της μεταλλοφορίας ως προς τη θέση, τη μορφή, την έκταση και την ορυκτολογία της. Γίνεται επίσης μία λεπτομερής αναφορά στην περιγραφή των οπτικών χαρακτηριστικών των ορυκτών στο μικροσκόπιο. Στη συνέχεια δίνονται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των μεταλλικών ορυκτών, καθώς τα αποτελέσματα της μελέτης των ρευστών εγκλεισμάτων, γίνεται η αξιολόγησή τους και η εξαγωγή συμπερασμάτων.

Τέλος με βάση και στοιχεία από σχετική βιβλιογραφία γίνεται μία προσπάθεια για την ερμηνεία του τρόπου γένεσης της μεταλλοφορίας.

Η πραγματοποίηση της έρευνας έγινε στα εξής στάδια:

- α) Γεωλογική αναγνώριση της περιοχής μελέτης
- β) Δειγματοληψία
- γ) Κατασκευή λεπτών και στιλπνών τομών
- δ) Μελέτη των παρασκευασμάτων στο πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλώμενου φωτός
- ε) Μικροαναλύσεις των μεταλλικών ορυκτών
- στ) Μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων
- ζ) Αξιολόγηση αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων

Σ' αυτό το σημείο επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους βοήθησαν και συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην περάτωση της μεταπτυχιακής αυτής διατριβής. Κατ' αρχάς, ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον επιβλέποντα Καθηγητή κ.

Κλ. Μιχαηλίδη, τότε Διευθυντή του Εργαστηρίου Κοιτασματολογίας και του Τομέα Ορυκτολογίας - Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, που τώρα έχει αφυπηρετήσει, για την ανάθεση του θέματος και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για δεύτερη φορά, την ουσιαστική επιστημονική του βοήθεια, το ενδιαφέρον και τις χρήσιμες υποδείξεις του και κυρίως για την αμέριστη ενθάρρυνση και συμπαράσταση σε όλα τα στάδια αυτής της εργασίας, καθώς και σε όλο τον κύκλο των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Ειλικρινείς ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Λ. Παπαδοπούλου, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για την βοήθειά της στις χημικές αναλύσεις και την άμεση ανταπόκριση και κατανόηση σε κάθε μορφής δυσκολία που παρουσιάστηκε στη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

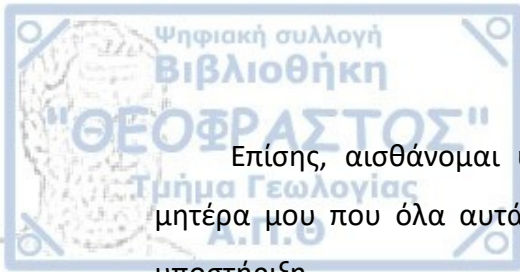
Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Β. Μέλφο, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για τη βοήθεια και τις μετρήσεις στα ρευστά εγκλείσματα, για το πλήθος των πληροφοριών που μου πρόσφερε, τις εύστοχες παρατηρήσεις και τις υποδείξεις του, όχι μόνο στο πλαίσιο αυτής της διατριβής, αλλά σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Δρ. Εμ. Σοφιάνσκα για τη βοήθειά της στην υπαίθρια παρατήρηση και δειγματοληψία, καθώς και για τις υποδείξεις της στην επεξεργασία των φωτογραφιών.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω ακόμη όλους τους συναδέλφους-συμφοιτητές και τους Καθηγητές στο Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Ορυκτοί Πόροι-Περιβάλλον, για την συνεργασία που είχαμε. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον MSc Γεωλόγο Χ. Στεργίου για τη βοήθειά του σε θέματα ηλεκτρονικού υπολογιστή, τις συζητήσεις και την ανταλλαγή απόψεων, καθώς και την άμεση ανταπόκριση σε κάθε είδους πληροφορία που χρειάστηκα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικονομολόγο MSc, PhD, Χ. Μπαμπάτσου για τη βοήθειά της σε θέματα ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Το σύζυγό μου Γ. Πασχαλάκη ευχαριστώ θερμά για την αμέριστη συμπαράσταση και την κατανόηση που έδειξε σε όλα τα στάδια της εκπόνησης αυτής της διατριβής.



Επίσης, αισθάνομαι υποχρέωση να ευχαριστήσω τον πατέρα μου και τη μητέρα μου που όλα αυτά τα χρόνια μου παρείχαν ανεκτίμητη ηθική και υλική υποστήριξη.

Στα παιδιά μου, Άγγελο και Μυρτώ, στα οποία αφιερώνω τη διατριβή αυτή, εκφράζω ένα θερμό ευχαριστώ και παράλληλα μία τεράστια συγγνώμη για τις ώρες που στερήθηκαν την παρουσία και την βοήθειά μου καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Οι μεταλλοφόρες εμφανίσεις της περιοχής μελέτης εντοπίζονται στα μεταμορφωμένα πετρώματα της σειράς Βερτίσκου, η οποία μαζί με την κατά πολύ μικρότερη σε έκταση σειρά των Κερδυλλίων αποτελούν την αποκαλούμενη Σερβομακεδονική μάζα. Η περιοχή μελέτης υπάγεται στην κοινότητα Κολχικού του δήμου Λαγκαδά, 28km ΒΑ της Θεσσαλονίκης. Η αναζήτηση των μεταλλοφοριών έγινε κατά μήκος του ρέματος του Κολχικού.

Όλο το σύστημα των μεταμορφωμένων πετρωμάτων παρουσιάζει έντονη τεκτονική καταπόνηση, καθώς και ανάπτυξη μεταλλοφόρων ή όχι χαλαζιακών σχηματισμών. Σε πάρα πολλές θέσεις παρατηρούνται μικρά ή μεγάλα σώματα χαλαζία με μορφή σωρών ή φακών, καθώς και τυπικές χαλαζιακές φλέβες συνήθως κάθετες στη σχιστότητα είτε παράλληλες. Παράλληλα με τη δράση των παραμορφωτικών φαινομένων παρατηρούνται εικόνες κυκλοφορίας ρευστών και απόθεσης ορυκτών σε αρκετές θέσεις των πετρωμάτων, αποτέλεσμα υδροθερμικής δραστηριότητας που επηρέασε το σύστημα.

Οι μεταλλοφορίες, συναντώνται κυρίως μέσα σε χαλαζιακές φλέβες ή χαλαζιακούς σωρούς. Βρέθηκε επίσης μικρή παρουσία μεταλλοφορίας διάσπαρτη μέσα στα μεταμορφωμένα πετρώματα. Η μικροσκοπική έρευνα έδειξε ότι πρόκειται για θειούχες μεταλλοφορίες, τοπικά χρυσοφόρες.

Διακρίθηκαν πέντε τύποι μεταλλοφορίας σε διαφορετικές θέσεις, στο σύνολό τους φλεβικού τύπου, με συμπαγές έως διάσπαρτο μετάλλευμα που συνοδεύονται κυρίως από χαλαζία ή/και αστρίους.

Στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας έχουν βρεθεί ως κύρια ορυκτά ο σιδηροπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο γαληνίτης, ο αρσеноπυρίτης και το βισμούθιο, ενώ σε μικρές ποσότητες παρατηρήθηκαν ο μαγνητοπυρίτης, ο κοβελλίνης και ο γαληνοβισμούθίνης. Ο σιδηροπυρίτης είναι το ορυκτό που κυριαρχεί ποσοτικά σε αυτόν τον τύπο μεταλλοφορίας και παρατηρήθηκε σε δύο μορφές. Η μία μορφή αναπτύσσεται κυρίως σε ιδιόμορφους ισοδιαμετρικούς ή αποστρογγυλεμένους κρυστάλλους ή σε εκτεταμένα συσσωματώματα κρυστάλλων. Σε αυτούς εντοπίζεται η παρουσία εγκλεισμάτων μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Η δεύτερη μορφή του σιδηροπυρίτη παρουσιάζεται ακανόνιστη, με σχισμό και με φαινόμενα

παραμόρφωσης. Ο χαλκοπυρίτης εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή ακανόνιστης μάζας που αναπτύσσεται στα διάκενα των κρυστάλλων του σιδηροπυρίτη. Σε ορισμένες θέσεις παρατηρήθηκε χαρακτηριστική σύμφυση του χαλκοπυρίτη με γαληνίτη και βισμούθιο. Ο αρσеноπυρίτης αναπτύσσεται σε μεμονωμένους ιδιόμορφους ή αποστρογγυλεμένους κρυστάλλους και κατά θέσεις παρουσιάζεται, όπως και ο σιδηροπυρίτης, έντονα τεκτονισμένος με χαρακτήρα λατυποπαγούς. Ο γαληνίτης και το βισμούθιο αναπτύσσονται κυρίως με τη μορφή ακανόνιστων κόκκων διάσπαρτων στα άλλα ορυκτά της μεταλλοφορίας.

Ο δεύτερος τύπος μεταλλοφορίας παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω της παρουσίας σε αυτόν αυτοφυούς χρυσού. Περιλαμβάνει ως κύριο ορυκτό τον αρσеноπυρίτη που αναπτύσσεται κυρίως σε συμπαγή μορφή ή σε κοκκώδη συσσωματώματα. Τοπικά αναπτύσσεται σε ιδιόμορφους αυτοτελείς κρυστάλλους και σε πολλές θέσεις βρέθηκε έντονα τεκτονισμένος με χαρακτήρα λατυποπαγούς. Παρατηρήθηκαν επίσης μικρές ποσότητες σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη και ακόμα μικρότερες ποσότητες αυτοφυή χρυσού, μαγνητοπυρίτη, γαληνίτη και κοβελλίνη. Ο αυτοφυής χρυσός βρέθηκε στα διάκενα θραυσμάτων του αρσеноπυρίτη μαζί με χαλκοπυρίτη.

Στον τρίτο τύπο μεταλλοφορίας ως κύριο ορυκτό παρουσιάζεται ο σιδηροπυρίτης που εγκλείει μικρές ποσότητες μαγνητοπυρίτη και σε ίχνη γαληνίτη. Παρατηρήθηκαν επίσης τιτανιούχα ορυκτά, σε αρκετή ποσότητα, όπως ο τιτανίτης, ο ιλμενίτης και το ρουτίλιο.

Ο τέταρτος τύπος μεταλλοφορίας έχει ως κύριο ορυκτό το σιδηροπυρίτη που συνοδεύεται από αρκετή ποσότητα χαλκοπυρίτη, λιγότερη από γαληνίτη, βισμούθιο και μαγνητοπυρίτη και ίχνη σφαλερίτη και κοβελλίνη. Ο σιδηροπυρίτης αναπτύσσεται σε ιδιόμορφους κρυστάλλους που σε πολλές θέσεις εγκλωβίζει άλλα ορυκτά και κατά θέσεις είναι έντονα τεκτονισμένος. Παρατηρήθηκαν δύο διαφορετικές μορφές του ορυκτού, η μία με σχισμό και με παραμόρφωση και η άλλη να δημιουργεί αυτοτελείς κρυστάλλους και συσσωματώματα κρυστάλλων. Παρατηρήθηκε επίσης και μία τρίτη, νεότερη μορφή του σιδηροπυρίτη που μαζί με τον χαλκοπυρίτη επιφλοιώνουν σύνδρομα ορυκτά. Ο χαλκοπυρίτης αναπτύσσεται κυρίως σε ακανόνιστες μορφές. Παρατηρήθηκε επίσης σύμφυσή του χαλκοπυρίτη με σφαλερίτη καθώς και με βισμούθιο και γαληνίτη.

Ο πέμπτος τύπος μεταλλοφορίας είναι μία σχετικά συμπαγής, φλεβικού τύπου μεταλλοφορία με κύρια ορυκτά το σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη, με μικρές ποσότητες χαλκοπυρίτη. Ο σιδηροπυρίτης αναπτύσσεται σε ιδιόμορφους κρυστάλλους κατά θέσεις έντονα τεκτονισμένους. Σε αρκετές θέσεις συνυπάρχουν οι δύο διαφορετικές μορφές του ορυκτού, η μία με σχισμό και με παραμόρφωση και η άλλη με συσσωματώματα κρυστάλλων. Συχνά εγκλωβίζει μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη, καθώς και ιδιόμορφους κρυστάλλους αρσеноπυρίτη. Ο αρσеноπυρίτης αναπτύσσεται σε ιδιόμορφους κρυστάλλους κατά θέσεις με σπασίματα. Ο χαλκοπυρίτης αναπτύσσεται κυρίως με μορφή ακανόνιστης μάζας. Βρέθηκε επίσης σε πολύ μικρή ποσότητα ρουτίλιο και τιτανίτης.

Χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή στα ορυκτά συστατικά των μεταλλοφοριών έδειξαν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

α. Ο σιδηροπυρίτης έχει περιεκτικότητες σε Fe και S που κυμαίνονται από 42,24% έως 46,07% και από 51,27% έως 55,94%, αντίστοιχα. Περιέχει επίσης μικρές ποσότητες Bi (έως 2,87%) και Pb (έως 1,69%) και ίχνη από Co (έως 0,86%), Ni (έως 0,51%), Cu και Ag.

β. Στη σύσταση του αρσеноπυρίτη το As κυμαίνεται από 40,76% έως 45,31%, ο Fe από 32,22% έως 35,93%, ενώ το S από 20,18% έως 23,11%. Ανιχνεύθηκαν επίσης τα στοιχεία Bi (έως 2,17%) και Pb (έως 2,09%) και σε ίχνη τα στοιχεία Cu, Co, Ni και Ag.

γ. Ο χαλκοπυρίτης έχει περιεκτικότητες σε Fe, Cu και S που κυμαίνονται από 28,68% έως 38,52%, από 22,07% έως 33,33% και από 35,11% έως 38,87%, αντίστοιχα. Περιέχει επίσης μικρές ποσότητες Bi (έως 2,63%) και σε ίχνη As, Ag, Ni, Co, Pb, και Sn.

δ. Οι περιεκτικότητες του μαγνητοπυρίτη σε Fe και S κυμαίνονται από 56,44% έως 58,94% και από 39,12% έως 42,38% αντίστοιχα. Ανιχνεύθηκαν επίσης τα στοιχεία Bi (έως 2,49%) και Pb (έως 1,32%) και σε ίχνη Ag, As, Cu, Ni και Co.

ε. Οι περιεκτικότητες του γαληνίτη σε Pb κυμαίνονται από 76,97% έως 84,59%, ενώ οι περιεκτικότητες σε S κυμαίνονται από 13,43% έως 16,15%. Στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας η περιεκτικότητα του γαληνίτη σε Ag είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται από 0.10% ως 4.43%. Ανιχνεύθηκαν επίσης τα στοιχεία Bi (έως 4,74%), As (έως 1,90%), Cu (έως 2,12%), Fe (έως 4,17%) και σε ίχνη Co και Ni.

στ. Η παρουσία του αργύρου εντοπίστηκε και στο γαληνοβισμούθινη (έως 9,85% Ag) και σε μια απροσδιόριστη ορυκτολογική φάση (έως 11,54% Ag).

ζ. Οι περιεκτικότητες του αυτοφυούς βισμούθιου σε Bi κυμαίνονται από 95,10% έως 99,39%, με μέσο όρο 98,16%, ενώ ανιχνεύθηκαν επίσης τα στοιχεία Pb, Ag, As, Cu, Co, Ni και Fe.

η. Ο αυτοφυής χρυσός έχει σύσταση ήλεκτρου με περιεκτικότητα σε Au από 56,30% έως 65,76% (μέσος όρος 60,94%) και σε Ag από 34,13% ως 42,96% (μέσος όρος 38,46%). Σε ίχνη μετρήθηκαν τα στοιχεία Cu (0,10 έως 1,09%), Bi (0,28% έως 0,54%), Pt (έως 0,70%) και Pd (έως 0,30%).

θ. Το ποσοστό του TiO_2 στις χημικές αναλύσεις του ρουτιλίου κυμαίνεται από 95,28% μέχρι 99,81%. Μετρήθηκαν επίσης μικρές ποσότητες στοιχείων όπως Nb (0,14-1,43%), Ta (1,14-1,23%) και W (0,36-0,72%).

Χρησιμοποιώντας το λόγο Co/Ni για τους σιδηροπυρίτες προσδιορίστηκε ως πιθανό περιβάλλον γένεσης των μεταλλοφοριών ένα από τα εξής: υδροθερμικό, ηφαιστειοϊζηματογενές, σκαρν, ή μεταμορφωμένο ιζηματογενές.

Από το διάγραμμα σύστασης του αρσеноπυρίτη, προσδιορίστηκαν ως μέσες θερμοκρασίες έναρξης σχηματισμού των μεταλλοφοριών της περιοχής Κολχικού οι εξής: Για τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας 387 °C, για τον δεύτερο τύπο 402°C, ενώ για τον πέμπτο τύπο 407°C.

Οι μικροθερμομετρικές μετρήσεις των ρευστών εγκλεισμάτων σε χαλαζία που συνοδεύει τις μεταλλοφορίες έδειξαν ότι τα περισσότερα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 188°C και 246°C με ένα μέγιστο στους 240°C.

Από τη μορφή των μεταλλοφόρων σωμάτων και την ορυκτολογική σύσταση, τις χημικές αναλύσεις των ορυκτών, τη φύση των ρευστών εγκλεισμάτων της μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού, καθώς και από τη σύγκρισή της με άλλα κοιτάσματα, προκύπτει η συνδυαστική δράση μαγματισμού και μεταμόρφωσης για την προέλευση και τη σημερινή μορφή των μεταλλοφοριών.

Η έστω τοπική παρουσία του αυτοφυούς χρυσού στην περιοχή θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο για παραπέρα μελλοντική έρευνα.

SUMMARY

Alexandra C. Patsiouri (2017). Mineralogy and Geochemistry of ore occurrences in the metamorphic rocks of the Kolchiko area, Thessaloniki district.

The ore mineralizations of the study area are located within the metamorphic rocks of Vertiskos Unit, which together with the much smaller Kerdylion Unit constitute the so-called Serbo-Macedonian Massif. The study area is located in the municipality of Kolchiko of Lagada, 28km northeast from the city of Thessaloniki. The study for the ore mineralization took place along the Kolchiko stream.

The entire system of the metamorphic rocks shows intense tectonic strain and the development of metalliferous or non-metalliferous is connected with quartz formations. At many sites there are small or large quartz bodies in the form of stacks or lenses and typical quartz veins usually perpendicular to the schistosity or parallel. Along with the action of deformation phenomena, there are signs of fluid circulation and deposition of minerals in several positions of rocks, resulting from hydrothermal activity that affected the system.

Ore mineralizations are mainly found in quartz veins or stocks. A limited presence of mineralization in the metamorphic rocks was also found. Ore microscopic study revealed that it is a sulphide mineralization which is locally auriferous.

Five types of ore mineralization were distinguished in different locations. All are of vein type, with massive to disseminated ore accompanied mainly by quartz and / or feldspars.

In the first type of mineralization pyrite, chalcopyrite, galena, arsenopyrite and native bismuth have been found as main minerals, while pyrrhotite, covellite and galenobismuthinite have been observed in small amounts. Pyrite dominates quantitatively in this type of mineralization and was observed in two forms. One form develops mainly in euhedral isodimetric or rounded crystals or in extended crystal aggregates. Pyrite crystals are characterized by the presence of pyrrhotite, and chalcopyrite inclusions. The second form of pyrite is irregular in shape and displays deformation. Chalcopyrite occurs mainly in the form of irregular masses interstitial to the pyrite crystals. Locally, associations of chalcopyrite with galena and

bismuth were observed. Arsenopyrite forms individual euhedral or rounded crystals. Pyrite and arsenopyrite are also found in brecciated forms due to brittle deformation. Galena and bismuth are mainly in the form of irregular scattered granules within the associated minerals.

The second type of mineralization is the most interesting due to the presence of native gold in it. The main mineral is arsenopyrite, which develops mainly in massive form or in grainular aggregates. Locally it develops in discrete euhedral crystals, and usually displays brecciated form. Minor pyrite and chalcopyrite and traces of native gold, pyrrhotite, galena and covellite were also observed. Native gold was found in healing fragments of arsenopyrite.

In the third type of mineralization, the main mineral is pyrite, which encloses small quantities of pyrrhotite and traces of galena. Titanium minerals such as titanite, ilmenite and rutile were also observed in sufficient quantities.

The fourth type of mineralization has as main mineral the pyrite, accompanied by a sufficient amount of chalcopyrite, minor galena, bismuth and pyrrhotite and traces of sphalerite and covellite. Pyrite forms euhedral crystals that including other minerals and displaying locally strong tectonism. Two different forms of mineral were observed, one having cleavage and deformation, and the other creating discrete crystals and crystal aggregates. A third, more recent form of the mineral was observed, which together with chalcopyrite are encrusting the gangue minerals. Chalcopyrite is mainly irregular in shape. Chalcopyrite is also observed with associated sphalerite as well as with bismuth and galena.

The fifth type of mineralization is a relatively massive vein type mineralization consisting of pyrite and arsenopyrite, with minor chalcopyrite. Pyrite forms euhedral crystals in places with strong cataclastic texture. The two different forms of the mineral coexist, the one with cleavage and deformation, the other with aggregates of crystals. Inclusions of pyrrhotite and chalcopyrite, as well as euhedral arsenopyrite crystals are usually found. Discrete chalcopyrite forms irregular mass. Small amounts of rutile and titanite were also observed.

Electron microprobe analyzes of the mineral constituents showed the following characteristics:

I. In pyrite the amounts of Fe and S vary from 42.24% to 46.07% and from 51.27% to 55.94%, respectively. Minor amounts of Bi (up to 2.87%) and Pb (up to 1.69%) and traces of Co (up to 0.86%), Ni (up to 0.51%), Cu and Ag are also present in the mineral.

II. The compositional variation of arsenopyrite is 32.22% to 35.93% Fe, 40.76% to 45.31% As and 20.18% to 23.11% S. Minor amounts of Bi (up to 2.17%) and Pb (up to 2.09%) and traces of Cu, Co, Ni and Ag were also detected.

III. Chalcopyrite has Fe, Cu and S contents ranging from 28.68% to 38.52%, from 22.07% to 33.33% and from 35.11% to 38.87%, respectively. Minor amounts of Bi (up to 2.63%) and traces of As, Ag, Ni, Co, Pb and Sn were also detected.

IV. The compositional variation of pyrrhotite is 56.44% to 58.94% Fe and 39.12% to 42.38% S. Minor amounts of Bi (up to 2.49%) and Pb (up to 1.32%) and traces of Ag, Cu, Ni, Co and As were also detected.

V. In galena the amounts of Pb and S vary from 76.97% to 84.59% and from 13.43% to 16.15%, respectively. In the first type of mineralization the amounts of Ag in galena is quite high and vary from 0.10% to 4.43%. Minor amounts of Bi (up to 4.74%), As (up to 1.90%), Cu (up to 2.12%), Fe (up to 4.17%) and traces of Co, Ni were also detected.

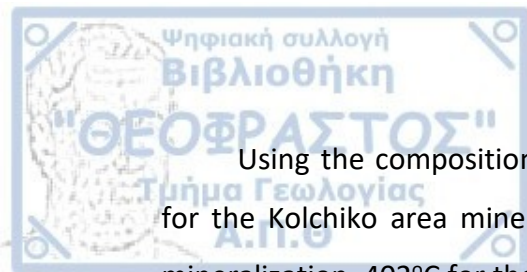
VI. The presence of silver was also detected in galenobismuthite (up to 9.85% Ag) and in an unknown mineral phase (up to 11.54% Ag).

VII. The contents of native bismuth in Bi ranged from 95.10% to 99.39%, with an average of 98.16%, while Pb, Ag, As, Cu, Co, Ni and Fe were also detected.

VIII. Native gold has an electrum composition with Au contents ranging from 57.65% to 67.52% (on average 66.8%) and Ag ranging from 34.68% to 46.33% (on average 39.76%). Traces of Cu (0.10 to 1.09%), Bi (0.29% to 0.55%), Pt (up to 0.72%) and Pd (up to 0.31%) were also measured in gold.

XIII. The TiO_2 contents in rutile range from 95.28% to 99.81%. Minor amounts of Nb (0.14% to 1.43%), Ta (1.14% to 1.23%) and W (0.36% to 0.72%) were also detected in the mineral.

Using the Co / Ni ratio of the pyrite composition, one of the following environments hydrothermal or volcano sedimentary, skarn, or a metamorphosed sedimentary can be ascribed to the formation of the ore mineralization.



Using the compositional of arsenopyrite, the following average temperatures for the Kolchiko area mineralizations were as follows: 387 °C for the first type of mineralization, 402°C for the second type and 407°C for the fifth type.

Microthermometric measurements of fluid inclusions in quartz associated with mineralization showed that most fluid inclusions were homogenized in a temperature range of 188 to 246 ° C with a maximum at 240 ° C.

From the morphology of ore bodies, the mineral association, the mineral chemical composition and the nature of the fluid inclusions of the Kolchiko area mineralizations, along with the comparison with other deposits, a combined action of magmatism and metamorphosis is attributed to their formation. Even the local presence of native gold in the area would constitute a target for a further research in the future.

1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Δομή ευρύτερης περιοχής – Γεωτεκτονική θέση – Μεταμόρφωση – Μαγματισμός

Οι μεταλλοφόρες εμφανίσεις της περιοχής Κολχικού εντοπίζονται στα μεταμορφωμένα πετρώματα της σειράς Βερτίσκου. Αυτή, μαζί με την κατά πολύ μικρότερη σε έκταση σειρά των Κερδυλλίων αποτελεί την αποκαλούμενη Σερβομακεδονική μάζα, που εκτείνεται από τη Σερβία και την Βουλγαρία στα βόρεια, ως τη χερσόνησο της Χαλκιδικής στα νότια (Kockel et al. 1977, Burg et al. 1995, Kiliyas et al. 1999), (Σχ. 1.). Η τεκτονική δομή της Σερβομακεδονικής μάζας είναι πολύπλοκη με ετερογενές σύνολο μεταμορφωμένων λιθολογικών ενοτήτων, Παλαιοζωικής ή παλαιότερης ηλικίας, που διακόπτονται από Μεσοζωικά και Κενοζωικά γρανιτοειδή (Kockel et al. 1971, 1977, Jacobshagen et al. 1978, Sakelariou 1989, Chatzidimitriadis et al. 1989, Κούρου 1991, Σιδηρόπουλος 1991).

Η κατώτερη και αρχαιότερη σειρά των Κερδυλλίων καταλαμβάνει το ανατολικό τμήμα της Χαλκιδικής και εκτείνεται από τις εκβολές του ποταμού Στρυμώνα μέχρι το Στρατώνι. Στη σειρά αυτή κυριαρχούν οι σκούροι βιοτιτικοί γνεύσιοι, οι οποίοι διακόπτονται από ενστρώσεις μαρμάρων, καθώς και οι αμφιβολίτες.

Σύμφωνα με τον Δημητριάδη (1974), η μεταμόρφωση αυτών των πετρωμάτων έγινε σε συνθήκες κορδιεριτικής - αμφιβολιτικής φάσης και ειδικά για τους βαθύτερους ορίζοντες η μεταμόρφωση έγινε σε συνθήκες σιλλιμανίτη - κορδιερίτη - καλιοαστριούχου - αλμανδινικής φάσης, σε θερμοκρασία 670°-680°C και πίεση 3.5Kbar. Διαπιστώθηκαν ακόμη φαινόμενα μερικής τήξης με σχηματισμό μιγματιτικών πετρωμάτων (Kockel et al. 1971, Δημητριάδης 1974).

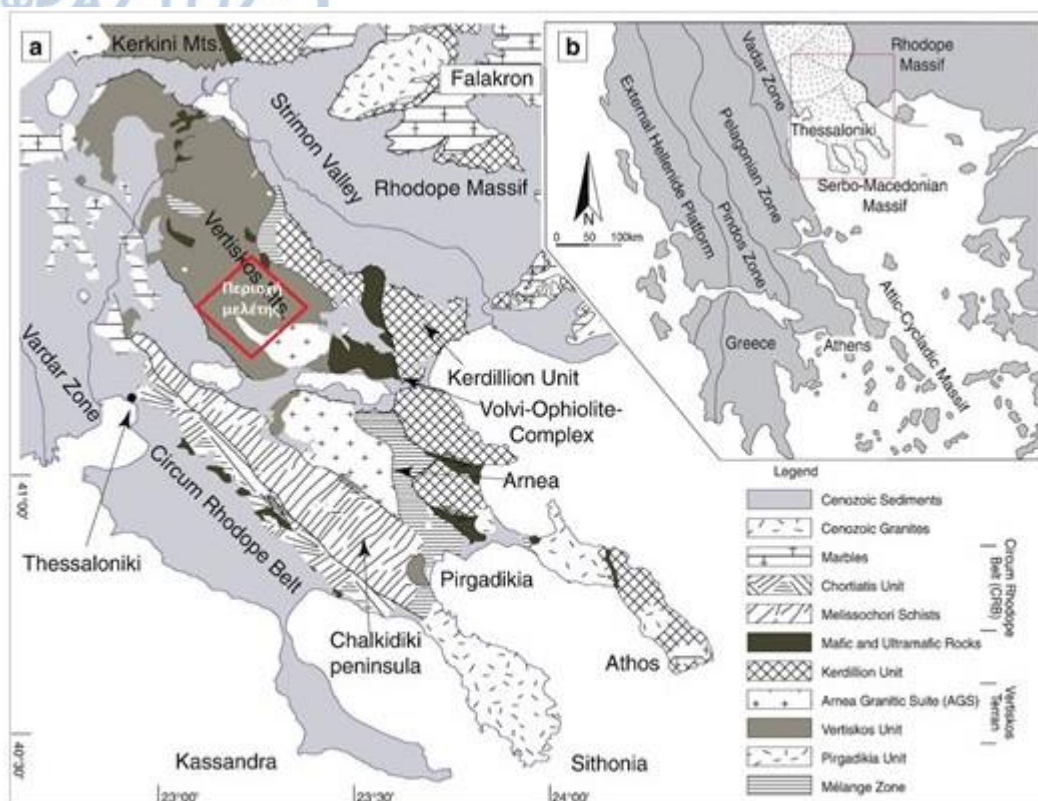
Νεότερες έρευνες δείχνουν ότι η σειρά των Κερδυλλίων έχει ομοιότητες με την παρακείμενη μάζα της Ροδόπης, ως προς τη λιθολογία, τη δομή και την ηλικία κρυστάλλωσης. Έτσι τα τελευταία χρόνια έχει επικρατήσει η άποψη ότι η σειρά των Κερδυλλίων ανήκει στη μάζα της Ροδόπης και η Σερβομακεδονική μάζα αποτελείται αποκλειστικά από τη σειρά του Βερτίσκου (Burg et al. 1993, Turpaud 2006, Himmerkus et al. 2006).

Η ανώτερη και νεότερη σειρά του Βερτίσκου βρίσκεται δυτικά της σειράς των Κερδυλλίων και προς Βορρά εκτείνεται μέχρι τα σύνορα με την FYROM. Περιλαμβάνει κυρίως γνευσίους, μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους, αμφιβολίτες και ασήμαντες ενστρώσεις μαρμάρων. Διακρίνονται επίσης σερπεντινιτικά σώματα τα οποία είναι τεκτονικά τοποθετημένα μέσα στα άλλα πετρώματα.

Οι συνθήκες μεταμόρφωσης της σειράς Βερτίσκου αναφέρονται αναλυτικότερα σε ξεχωριστό κεφάλαιο παρακάτω, λόγω της πιθανής σχέσης της μεταμορφικής διαδικασίας, είτε με τη γένεση της μεταλλοφορίας της περιοχής μελέτης (προέλευση ρευστών ή/και μεταλλικών στοιχείων), είτε με μεταγενετική τροποποίησή της.

Το όριο μεταξύ των δύο σειρών της Σερβομακεδονικής ορίζεται από την οφειολιθική συρραφή Άθω-Βόλβης (Athos-Volvi zone: AVZ, Kockel et al. 1977, Himmerkus et al. 2006), και περιλαμβάνει βασικά και υπερβασικά πετρώματα (Dixon & Dimitriadis, 1984, Bonev & Dileck 2010), καθώς και μεταϊζήματα και γνευσίους, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν τεκτονικά τεμάχια του υποβάθρου (Himmerkus et al. 2009).

Η άποψη που επικρατούσε παλιότερα, ήταν πως η Σερβομακεδονική μάζα αποτελούσε τμήμα της μάζας της Ροδόπης. Οι Dimitrijevic (1959, 1963), Jaranov (1960) και Arsonski (1961) όμως με έρευνες στην πρώην Γιουγκοσλαβία και στη Βουλγαρία, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το τμήμα που περιλαμβάνεται μεταξύ της ζώνης Αξιού και του ποταμού Στρυμώνα είναι ανεξάρτητο από τη μάζα της Ροδόπης και το



Σχ.1. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της Σερβομακεδονικής Μάζας (SMM) του ελληνικού χώρου (Kockel et al. 1977), όπου σε πλαίσιο φαίνεται η περιοχή μελέτης.

ονόμασαν Σερβομακεδονική μάζα. Αργότερα οι Kockel & Walther διαχώρισαν στον ελληνικό χώρο το αντίστοιχο τμήμα της Σερβομακεδονικής μάζας, δηλαδή την περιοχή δυτικά του ποταμού Στρυμώνα από τα σύνορα μέχρι τη Χαλκιδική και την καθιέρωσαν ως ανεξάρτητη γεωτεκτονική ζώνη. Μεταγενέστερες έρευνες (Kauffmann et al. 1976, Kockel et al. 1977) διαχώρισαν το τμήμα ανάμεσα στη Σερβομακεδονική και στη ζώνη Αξιού ως μια επιπλέον ζώνη που ονομάστηκε Περιοδοπική (Circum Rhodope Belt: CRB) και αποτελεί την ηπειρωτική κατωφέρεια της Σερβομακεδονικής.

Η ζώνη “ολίσθησης” του Αξιού οριοθετεί το δυτικό σύνορο της Σερβομακεδονικής μάζας με την Πελαγονική ζώνη.

Το ανατολικό όριο της Σερβομακεδονικής μάζας με τη μάζα της Ροδόπης αποτέλεσε σημείο αντιπαράθεσης για πολλούς ερευνητές. Παλαιότερες έρευνες (Kockel & Walther 1965) πρότειναν ότι το όριο της Σερβομακεδονικής μάζας με τη μάζα της Ροδόπης καθορίζεται από την εφίππευση ή και επώθηση της Σερβομακεδονικής πάνω στη Ροδόπη κατά μήκος της “γραμμής του Στρυμώνα”

δηλαδή της τεκτονικής γραμμής που ακολουθεί την κοιλάδα του ποταμού Στρυμόνα. Την άποψη αυτή υιοθετούν και οι Koukouvelas et al. (2010).

Ο Καρυστιναίος (1984) υποστήριξε πως η γραμμή του Στρυμόνα αποτελεί ρήγμα οριζόντιας μετατόπισης με ανώμαλη επιφάνεια, έτσι ώστε κατά την κίνησή του να προκαλεί σε ορισμένες θέσεις συνθήκες συμπίεσης και σε άλλες θέσεις συνθήκες εφελκυσμού. Το ρήγμα αυτό επαναπροσδιορίστηκε ως ένα μεγάλης κλίμακας ΝΔ ρήγμα εκτατικής αποκόλλησης (Strymon Valley Detachment Fault), (Dinter & Royden 1993, Sokoutis et al. 1993, Dinter 1998, Kiliass et al. 1999).

Πρόσφατα οι Brun & Sokoutis (2007) υποστήριξαν ότι το ρήγμα του Στρυμόνα είναι στην πραγματικότητα μια αποκόλληση του άνω εύθραυστου φλοιού της Ροδόπης, που συνέβη κατά τη διάρκεια του Πλειο-Πλειστόκαινου. Έτσι η Σερβομακεδονική μάζα δεν υπέρκειται δομικά της μάζας της Ροδόπης στο ρήγμα του Στρυμόνα. Σύμφωνα με τους Brun & Sokoutis (2007), το όριο μεταξύ Σερβομακεδονικής μάζας και μάζας της Ροδόπης αντιπροσωπεύεται από το ΔΝΔ βύθισμα αποκόλλησης των Κερδυλλίων, το οποίο διαχωρίζει την ενότητα των Κερδυλλίων από αυτή του Βερτίσκου.

Αρκετοί ερευνητές θεωρούν ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ της Σερβομακεδονικής μάζας και της μάζας της Ροδόπης. Έτσι οι Ricou et al. (1998) και Lips et al. (2000), αναφέρουν ότι η μάζες Ροδόπης και Σερβομακεδονικής μπορούν να θεωρηθούν ως μία ενιαία ζώνη με κοινή γεωτεκτονική εξέλιξη και όρια που προσδιορίζονται δυτικότερα στο χώρο της ζώνης του Αξιού.

Πρόσφατα οι Himmerkus et al. (2006, 2009), με βάση γεωχημικές και ισοτοπικές μελέτες στο γρανίτη της Αρναίας, ταυτοποίησαν το δυτικό και κεντρικό τμήμα της Σερβομακεδονικής μάζας ως ανεξάρτητο σχηματισμό, το σχηματισμό Βερτίσκου, και τον όρισαν ως το όριο μεταξύ της Σερβομακεδονικής μάζας και της μάζας της Ροδόπης.

1.2. Μεταμόρφωση της σειράς Βερτίσκου

Η μεταμόρφωση των πετρωμάτων της σειράς Βερτίσκου έγινε γενικά σε συνθήκες αλμανδινικής-αμφιβολιτικής φάσης. Οι Papadopoulos & Kiliass (1985) υποστηρίζουν ότι στα πετρώματα αυτά έχουν επιδράσει τρία μεταμορφικά επεισόδια. Το παλαιότερο, ηλικίας παλαιότερης της Κρητιδικής, αμφιβολιτικής

φάσης, ακολουθείται από ένα δεύτερο επεισόδιο Κρητιδικής ηλικίας και πρασινοσχιστολιθικής φάσης, ενώ το νεότερο αποτελεί το τελικό στάδιο της πρασινοσχιστολιθικής φάσης.

Κατά τους Kassoli-Fournaraki et al. (1986) οι αμφιβολίτες που διατρέχουν τη σειρά Βερτίσκου έχουν πυριγενή προέλευση και θολεϊτική σύσταση.

Οι Veranis et al. (1987) δέχονται δύο μεταμορφικά επεισόδια, ένα παλιότερο μέσου βαθμού κι ένα νεότερο, ανάδρομο, χαμηλού βαθμού.

Σύμφωνα με τους Dixon & Dimitriadis (1987) διακρίνονται τρία μεταμορφικά επεισόδια. Το πρώτο Ερκύνιας ηλικίας, σε συνθήκες μετάβασης από το πεδίο του κυανίτη στο πεδίο του σιλλιμανίτη και τα δύο επόμενα Μεσοζωικής και Τριτογενούς ηλικίας, ως αποτέλεσμα των εφελκυστικών φαινομένων που έδρασαν στα πετρώματα του υποβάθρου. Το δεύτερο επεισόδιο πραγματοποιήθηκε σε στατικές συνθήκες ή συνοδεύτηκε από έντονη έκταση και κατάκλαση, ηλικίας Κάτω Μεσοζωϊκής, ενώ το τρίτο επεισόδιο είναι υψηλής θερμοκρασίας - χαμηλής πίεσης, Τριτογενούς ηλικίας και παρατηρήθηκε μόνο στο ανατολικό τμήμα της σειράς Βερτίσκου.

Η Κούρου (1991) υποστηρίζει ότι διακρίνονται πέντε τουλάχιστον μεταμορφικά επεισόδια, που κατά χρονική σειρά συμβολίζονται ως M_1 , M_2 , M_3 , M_4 και M_5 .

Το M_1 επεισόδιο είναι υψηλής πίεσης - χαμηλής έως μέσης θερμοκρασίας ($T = 400 - 550^\circ\text{C}$, $P > 10\text{Kb}$), Προ-Ερκύνιας πιθανόν ηλικίας και κατά τη διάρκεια του σχηματίστηκαν τα εκλογιτικά πετρώματα.

Το M_2 επεισόδιο είναι μέσης πίεσης - μέσης έως υψηλής θερμοκρασίας ($T = 650-750^\circ\text{C}$, $P = 3.5 - 8.5 \text{ Kb}$) και κατά τη διάρκεια του δημιουργήθηκαν οι μιγματίτες. Στο M_2 επεισόδιο αποδίδεται Ερκύνια ηλικία.

Το M_3 επεισόδιο είναι μέσης πίεσης - μέσης θερμοκρασίας ($T = 500 - 640^\circ\text{C}$, $P = 5.3 - 8 \text{ Kb}$) και πιθανόν να έλαβε χώρα κατά το Περμο-Τριαδικό.

Κατά τη διάρκεια του M_4 επεισοδίου, μέσης πίεσης - μέσης θερμοκρασίας ($T = 440-520^\circ\text{C}$, $P = 5-6\text{Kb}$), σχηματίστηκε και διείσδυσε ο γρανίτης του Πολυδενδρίου. Η ηλικία του M_4 επεισοδίου είναι μάλλον Υστερο-Ιουρασική.

Τέλος το M_5 επεισόδιο χαρακτηρίζεται ως επεισόδιο χαμηλής πίεσης - χαμηλής θερμοκρασίας ($T = 300-500^\circ\text{C}$, $P < 5\text{Kb}$) και είναι Μετα-Ιουρασικό.

Σύμφωνα με τους Dewet (1989) και Kostopoulos et al. (2001), ο γρανίτης της Αρναίας που ανήκει αποκλειστικά στη σειρά Βερτίσκου, μεταμορφώθηκε επίσης σε συνθήκες αμφιβολιτικής φάσης.

Κατά τους Himmerkus et al. (2009) η ένταση της μεταμόρφωσης αυξάνεται γενικά από τα ΝΔ προς τα ΒΑ της Σερβομακεδονικής μάζας και στο όρος Βερτίσκος το μεταμορφικό επεισόδιο ίσως είναι Άνω Τριαδικής ηλικίας, καθώς μια σειρά από Τριαδικούς λευκοκρατικούς γρανίτες εισχωρούν στο υπόβαθρο, υποδηλώνοντας ένα θερμικό γεγονός.

Σχετικά με τους πρωτόλιθους των μεταμορφωμένων πετρωμάτων έχουν προταθεί τα παρακάτω:

Οι Veranis et al. (1990) υποστηρίζουν ότι οι πρωτόλιθοι των διμαρμαρυγιακών γνευσίων του δυτικού ορίου της σειράς Βερτίσκου πρέπει να ήταν καλιούχοι αρκόζες ή γραουβάκες μικτής πυριγενούς και ιζηματογενούς προέλευσης.

Ο Χατζηδημητριάδης (1990), υποστηρίζει ότι στη σειρά Βερτίσκου επικρατούσαν πριν το πρώτο μεταμορφικό γεγονός γραουβάκες και ψαμμίτες με ενστρώσεις μαργών.

Κατά τους Kassoli-Fournaraki et al. (1986) οι αμφιβολίτες που διατρέχουν τη σειρά Βερτίσκου έχουν πυριγενή προέλευση και θολεϊτική σύσταση.

1.3. Μαγματισμός της Σερβομακεδονικής μάζας

Χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη μεγάλων όγκων πυριγενών πετρωμάτων που έχουν διεισδύσει ή βρίσκονται συμπτυχωμένα με τα κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα του υποβάθρου της Σερβομακεδονικής.

Σύμφωνα με τους Kockel et al. (1977) στη Σερβομακεδονική μάζα διακρίνονται οι παρακάτω φάσεις μαγματισμού:

- Οι μετα-οφειόλιθοι αλπικής ηλικίας που βρίσκονται στην επαφή των σειρών Βερτίσκου και Κερδυλλίων.
- Οι οθογενέσιοι Άνω Παλαιοζωικής ηλικίας στην περιοχή των Κερδυλλίων.
- Οι γρανιτικοί όγκοι της Αρναίας, του Αγίου Όρους, του Μονοπήγαδου, του Λαχανά και ο χαλαζιακός διορίτης του Φλαμουρίου. Ο γρανίτης του Μονοπήγαδου έχει Άνω Ιουραϊκή ηλικία (Mussallam & Jung, 1986), ενώ κατά τους Himmerkus et

al. (2009), έχει Κάτω Τριαδική ηλικία. Ο γρανίτης της Αρναίας σύμφωνα με τους Himmerkus et al. (2009) έχει Άνω Τριαδική ηλικία.

- Τα μετα-ορογενετικά όξινα πλουτωνικά σώματα στο Νότιο τμήμα της Σερβομακεδονικής μάζας, Τριτογενούς ηλικίας.

Ο Μουντράκης (1985) κατατάσσει συμβατικά τα πυριγενή αυτά πετρώματα σε τρεις μαγματικές φάσεις:

- Η πρώτη μαγματική φάση Άνω Παλαιοζωϊκής ηλικίας έδωσε τους σημερινούς μικροκλινικούς - πλαγιокλαστικούς γνεύσιους των Κερδυλλίων, Ολυμπιάδας και Βερτίσκου που ήταν παλιοί γρανίτες.

- Η δεύτερη μαγματική φάση που έλαβε χώρα στο Κάτω Κρητιδικό - Άνω Κρητιδικό δημιούργησε τους μεγάλους γρανιτικούς όγκους της Αρναίας, του Αγίου Όρους, του Μονοπήγαδου, του Λαχανά, του χαλαζιακού διορίτη του Φλαμουρίου που βρίσκεται στο όρος Βερτίσκος και ίσως ορισμένους από τους πλαγιокλαστικούς-μικροκλινικούς γνευσίους.

- Τέλος η τρίτη μαγματική φάση Τριτογενούς ηλικίας που συνδέεται στενά με την ανάπτυξη μεταλλοφορίας σε αρκετές περιοχές της ζώνης, δημιούργησε το γρανίτη της Ιερισσού, τον γρανοδιορίτη του Στρατωνίου, τους χαλαζιακούς διορίτες Μεγάλης Παναγιάς, Στεφανινών και Στρυμώνα, καθώς και το γρανίτη της Σιθωνίας.

Επίσης, στη Σερβομακεδονική μάζα εντοπίζονται διάσπαρτες ρυολιθικές εμφανίσεις, ηλικίας Πλειο-Τεταρτογενούς. Ο Μελιδώνης (1972) υποστηρίζει ότι μεταξύ των χωριών Στρυμονικό και Ποντοκερασιά εκτείνεται ένα τόξο 15 ηφαιστειακών κέντρων, με γενική διεύθυνση ΝΔ-ΒΑ. Η διείσδυση του όξινου μάγματος αυτών των κέντρων πιθανώς είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό μεταλλοφοριών.

Κατά τους Χατζηδημητριάδη & Παπασταύρου (1975), τα όξινα πλουτωνικά σώματα της Σερβομακεδονικής μάζας θεωρούνται γενικά ως γρανιτοειδή Τριτογενούς ηλικίας, που προέρχονται από την ανάττηξη προϋπαρχόντων πετρωμάτων.

Επίσης οι Christofides et al. (2000) βρήκαν για το γρανιτικό σύμπλεγμα της Κερκίνης (γρανίτης Μουριών, γρανίτης Μυριόφυτου και γρανίτης Καστανούσας), ότι έχει ηλικία περίπου 247 εκατομμυρίων χρόνων.

Στη σειρά Βερτίσκου εισχώρησαν κατά το Τριαδικό λευκοκρατικοί γρανίτες (τύπου Αρναίας), (Himmerkus et al. 2007, 2009). Αυτοί οι γρανίτες εμφανίζονται στη Σερβομακεδονική μάζα μόνο στη σειρά Βερτίσκου και δεν υπάρχουν στη σειρά των Κερδυλλίων (Kockel et al. 1977). Οι Dewet (1989) και Kostopoulos et al. (2001), πιστεύουν πως οι συνθήκες μεταμόρφωσης του γρανίτη της Αρναίας, δηλώνουν ότι στη Σερβομακεδονική μάζα έδρασε πολυφασική μεταμόρφωση κατά τη διάρκεια του Μεσοζωικού.

1.4. Τεκτοορογενετική εξέλιξη της Σερβομακεδονικής

Η Σερβομακεδονική είναι μια μάζα κρυσταλλικών πετρωμάτων η οποία έχει υποστεί επανειλημμένες τεκτονικές επιδράσεις μέχρι την τελική της διαμόρφωση (Μουντράκης 1985).

Οι Kockel et al. (1977), διακρίνουν κυρίως δύο ορογενετικές περιόδους με αντίστοιχες φάσεις πτυχώσεων:

Προ-Πέρμιος κύρια τεκτονική δράση με ταυτόχρονη πρώτη φάση πτυχώσεων και αμφιβολιτικής φάσης μεταμόρφωση.

Δεύτερη ορογενετική περίοδος, Άνω Ιουρασικού-Κάτω Κρητιδικού, με ανάδρομη μεταμόρφωση πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Σε αυτήν την περίοδο εκδηλώνεται η τρίτη μαγματική φάση και η δεύτερη φάση πτυχώσεων. Μεταξύ τέλους Κρητιδικού και Ολιγοκαίνου προκαλείται και η εφίππευση της Σερβομακεδονικής μάζας επί των μαρμάρων της μάζας της Ροδόπης στα Ανατολικά και επί των Περιοδοπικών μετα-ιζημάτων της Περιοδοπικής Ζώνης στα Δυτικά.

Σύμφωνα με το Μουντράκη (1985), οι ορογενετικές περίοδοι ήταν εξίσου δύο:

Η πρώτη κύρια τεκτονική δράση ήταν προ - Άνω Παλαιοζωική (τουλάχιστον προ-Πέρμιος). Για τον ελληνικό χώρο οι ραδιοχρονολογικές ενδείξεις που υπάρχουν, δείχνουν ότι η ορογενετική αυτή περίοδος πρέπει να είναι Ερκύνια, 300 εκ. ετών. Κατά την ορογένεση αυτή δημιουργήθηκαν ισοκλινείς πτυχές συμμεταμορφικές ως προς την πρώτη κύρια αμφιβολιτική μεταμόρφωση, οι άξονες των οποίων έχουν γενική διεύθυνση και βύθιση προς Βορρά.

Η δεύτερη ορογενετική περίοδος είναι Αλπική και τοποθετείται μεταξύ Ανώτερου Ιουρασικού και Κάτω Κρητιδικού. Κατά την περίοδο αυτή έλαβε χώρα η δεύτερη ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση και η δεύτερη φάση

πτυχώσεων που ήταν συµµεταµορφική και προκάλεσε υποϊσοκλινείς πτυχές. Στην ίδια περίοδο εκδηλώθηκε και η τρίτη (Μεσοζωϊκή) φάση μαγματισµού που δημιούργησε τους µεγάλους γρανιτικούς όγκους της Σερβοµακεδονικής µάζας.

Μεταξύ τέλους Κρητιδικού και Ολιγοκαίνου έλαβαν χώρα οι Τριτογενείς Αλπικές φάσεις πτυχώσεων, οι οποίες δημιούργησαν λεπιώσεις των στρωµάτων, τοπικές και µεγάλες επωθήσεις, καθώς και µια αναστροφή των στρωµάτων, στο δυτικό περιθώριο της ζώνης. Οι πτυχές που προκλήθηκαν κατά τη διάρκεια των τελευταίων Τριτογενών πτυχώσεων είναι ανοιχτές πτυχές και πτυχές τύπου knick.

Οι Πάτρας κ.ά. (1988) και ο Σιδηρόπουλος (1991) προτείνουν πέντε κύρια παραµορφωτικά επεισόδια για την ευρύτερη περιοχή της Σερβοµακεδονικής µάζας, ενώ η Κούρου (1991) διακρίνει τέσσερα παραµορφωτικά και ιστολογικά επεισόδια εξέλιξης των πετρωµάτων.

Οι Chatzidimitriadis et al. (1990), δέχονται την ύπαρξη µιας ζώνης υποβύθισης (ζώνη Σιθωνίας-Δοϊράνης), κατά το Μέσο Ιουρασικό µε γενική κατεύθυνση προς τα Δυτικά, παράλληλη µε το Δυτικό Όριο της Σερβοµακεδονικής.

Σύµφωνα µε τους Sokoutis et al. (1993), στο Ανατολικό περιθώριο της Σερβοµακεδονικής µάζας, η εφίππευση της Σερβοµακεδονικής µάζας επί της µάζας της Ροδόπης, συντελέστηκε κατά το Ολιγόκαινο.

Τελευταία ύστερα από λιθολογικές, γεωχηµικές και γεωχρονολογικές έρευνες οι Himmerkus et al. (2007, 2009) υποστηρίζουν ότι το Δυτικό τμήµα της Σερβοµακεδονικής µάζας, η σειρά Βερτίσκου, είναι ένας σχηµατισµός µε προέλευση το Βόρειο τμήµα της Γκοντβάνα που έδρασε ως ένα ενεργό ηπειρωτικό περιθώριο στις αρχές του Παλαιοζωικού και αποκολλήθηκε στη διάρκεια του Σιλουρίου. Στο υπόβαθρο αυτό του Σιλουρίου διείσδυσαν τα γρανιτοειδή κατά τη διάρκεια του Τριαδικού.

2. ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟ - ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στην περιοχή μελέτης υπάρχουν διάφοροι τύποι πετρωμάτων, που οι κυριότεροι είναι: γνευσιακά πετρώματα, μεταβασίτες, υπερβασικά πετρώματα, πηγματίτες και γρανίτες. Η αναλυτική μελέτη τους έγινε από την Κούρου (1991). Στη συνέχεια γίνεται αναφορά και περιγραφή μόνο των τύπων πετρωμάτων που βρίσκονται σε άμεση σχέση με την παρουσία των μεταλλοφοριών της παρούσης μελέτης. Στις φωτογραφίες χρησιμοποιήθηκε συμβολισμός των ορυκτών (πετρογενετικών ή μεταλλικών) με βάση την Αγγλική ορολογία.

2.1. Γνευσιακά πετρώματα

Τα χαλαζιοαστριούχα και σχιστολιθικά πετρώματα της περιοχής μελέτης διακρίθηκαν σε διαφορετικούς λιθολογικούς τύπους, που αναφέρονται με το γενικό όρο γνευσιακά πετρώματα. Οι λιθολογικοί αυτοί τύποι είναι οι εξής:

2.1.1. Μιγματιτικοί γνεύσιοι

Είναι στρωματώδεις ή οφθαλμοειδείς γνεύσιοι, ανάλογα με το αν τα λευκοσώματά τους είναι είτε συνεχείς ανοιχτόχρωμες στρώσεις (Εικ.2.1.α), είτε οφθαλμοειδείς ή κονδυλώδεις χαλαζιοαστριούχες συγκεντρώσεις (Εικ.2.1.β). Οι μιγματιτικοί γνεύσιοι επικρατούν στις περιοχές Κολχικού, Ανάληψης, Δρακοντίου, Ασσήρου και Ευαγγελισμού (Κούρου 1991).

Βρίσκονται σε εναλλαγές με μαρμαρυγιακούς σχιστολίθους και λεπτόκοκκα μεταψαμμιτικά πετρώματα.

Τα λευκοσώματα των πετρωμάτων αυτών συνίστανται από χαλαζία και πλαγιόκλαστο και σε μερικές περιπτώσεις και από περθιτικό καλιούχο άστροιο. Τα πλαγιόκλαστα εμφανίζονται σερικιτιωμένα και κατά θέσεις παραμορφωμένα, με χαρακτηριστική "σιγμοειδή" διάταξη πολυδυμίων, ως αποτέλεσμα τεκτονικής καταπόνησης (Εικ.2.2.α,β,γ).

Στα πετρώματα αυτά, ως αποτέλεσμα παραμορφωτικών επιδράσεων παρατηρείται η εμφάνιση λατυποπαγών ζωνών που περιέχουν χαλαζία σε θραύσματα, αλλά και σε ιδιόμορφους κρυστάλλους, μέσα σε συνδετική ύλη ασβεστίτη. Αυτό υποδηλώνει ότι τον τεκτονισμό και την παραμόρφωση των

πετρωμάτων ακολούθησε η κυκλοφορία ρευστών από τα οποία έγινε η αποβολή του χαλαζία σε κρυσταλλική μορφή και του ασβεστίτη ως συνδετικής ύλης μέσα στις μικροδιαρρήξεις των πετρωμάτων (Εικ.2.2.δ).

2.1.2. Μεταψαμμίτες

Τα μεταψαμμιτικά πετρώματα συναντώνται κυρίως στις περιοχές Κολχικού, Ανάληψης, Δρακοντίου, και Ευαγγελισμού, σε εναλλαγές με τους μιγματιτικούς γνευσίους.

Είναι λεπτόκοκκα, συμπαγή, γκριζόχρωμα πετρώματα με ιστό γρανοβλαστικό έως βλαστοψαμμιτικό.

Αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστο, βιοτίτη, λευκό μαρμαρυγία και σε μικρά ποσοστά από χλωρίτη, ζοϊσίτη, επίδοτο, απατίτη, τιτανίτη και αδιαφανή.

Ο βιοτίτης είναι το κυριότερο από τα φεμικά συστατικά των μεταψαμμιτών αυτών και συχνά αλλοιώνεται σε χλωρίτη (Εικ.2.3.α,β).

Ο χαλαζίας έχει υποστεί πλήρη ανακρυστάλλωση, ενώ τα πλαγιόκλαστα είναι σερικιτιωμένα και σωσσυριτιωμένα.

Ο τιτανίτης συχνά εμφανίζεται ως προϊόν μετατροπής αρχικού ιλμενίτη και παρατηρείται στα περιθώρια κόκκων με πυρήνα ιλμενίτη (Εικ.2.3.γ-στ).

Ο χλωρίτης δημιουργεί τοπικά συγκεντρώσεις από υποπράσινα φυλλάρια (Εικ.2.4.α).



Εικόνα 2.1. α) Στρωματώδεις μιγματιτικοί γνεύσιοι της περιοχής Κολχικού με τα λευκοσώματά τους σε συνεχείς ανοιχτόχρωμες στρώσεις. Θέση από GPS: N 40° 46' 186", E 023° 08' 592", h=172m.

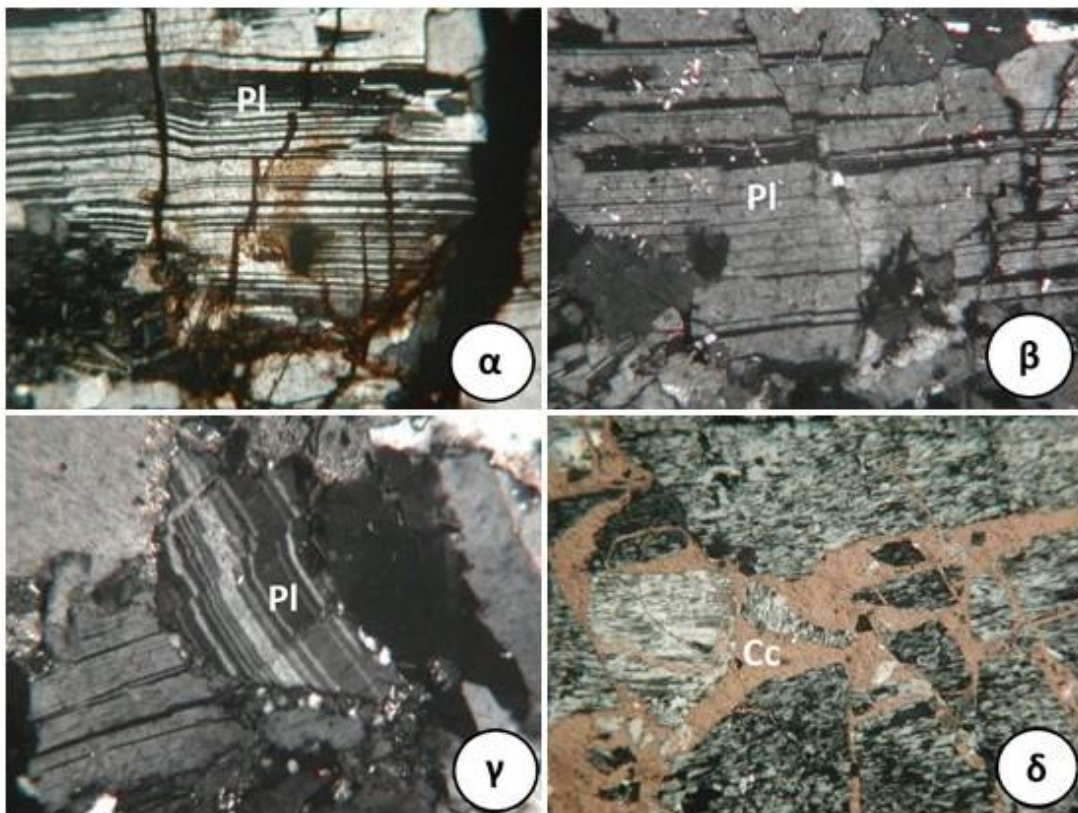
β) Χαρακτηριστικός οφθαλμογνεύσιος της περιοχής Κολχικού με οφθαλμοειδείς χαλαζιοαστριούχες συγκεντρώσεις.

2.1.3. Σχιστόλιθοι Κολχικού - Ανάλυσης

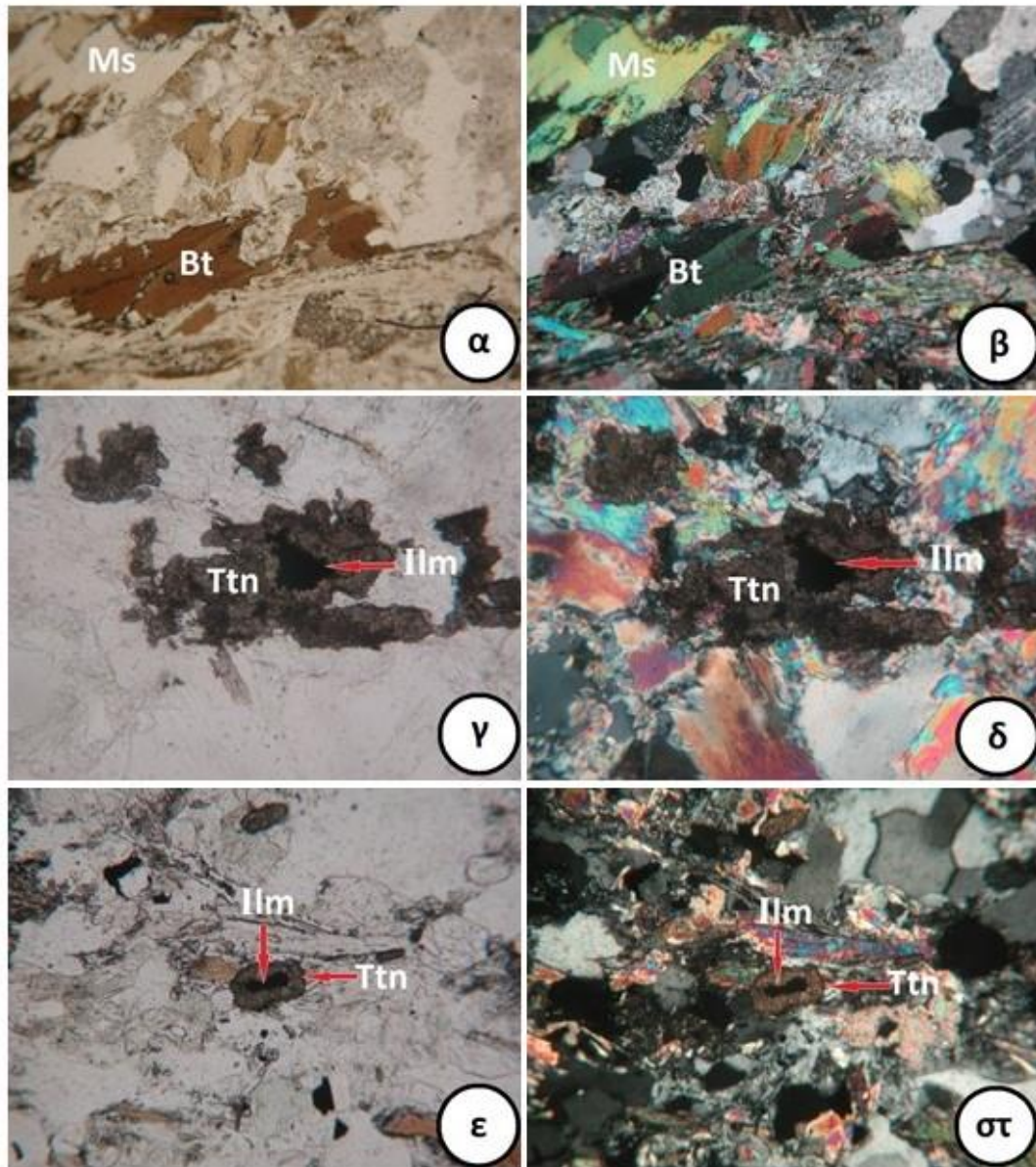
Τα σχιστολιθικά αυτά πετρώματα βρίσκονται σε εναλλαγές με τους μιγματιτικούς γνευσίους και τους μεταψαμμίτες.

Είναι ομογενή, αδρόκοκκα, γκριζόχρωμα πετρώματα με κυριότερα ορυκτά συστατικά χαλαζία, πλαγιόκλαστο, βιοτίτη, επίδοτο, ζοϊσίτη, απατίτη, χλωρίτη, μοσχοβίτη ± αδιαφανή ± γρανάτη ± τουρμαλίνη.

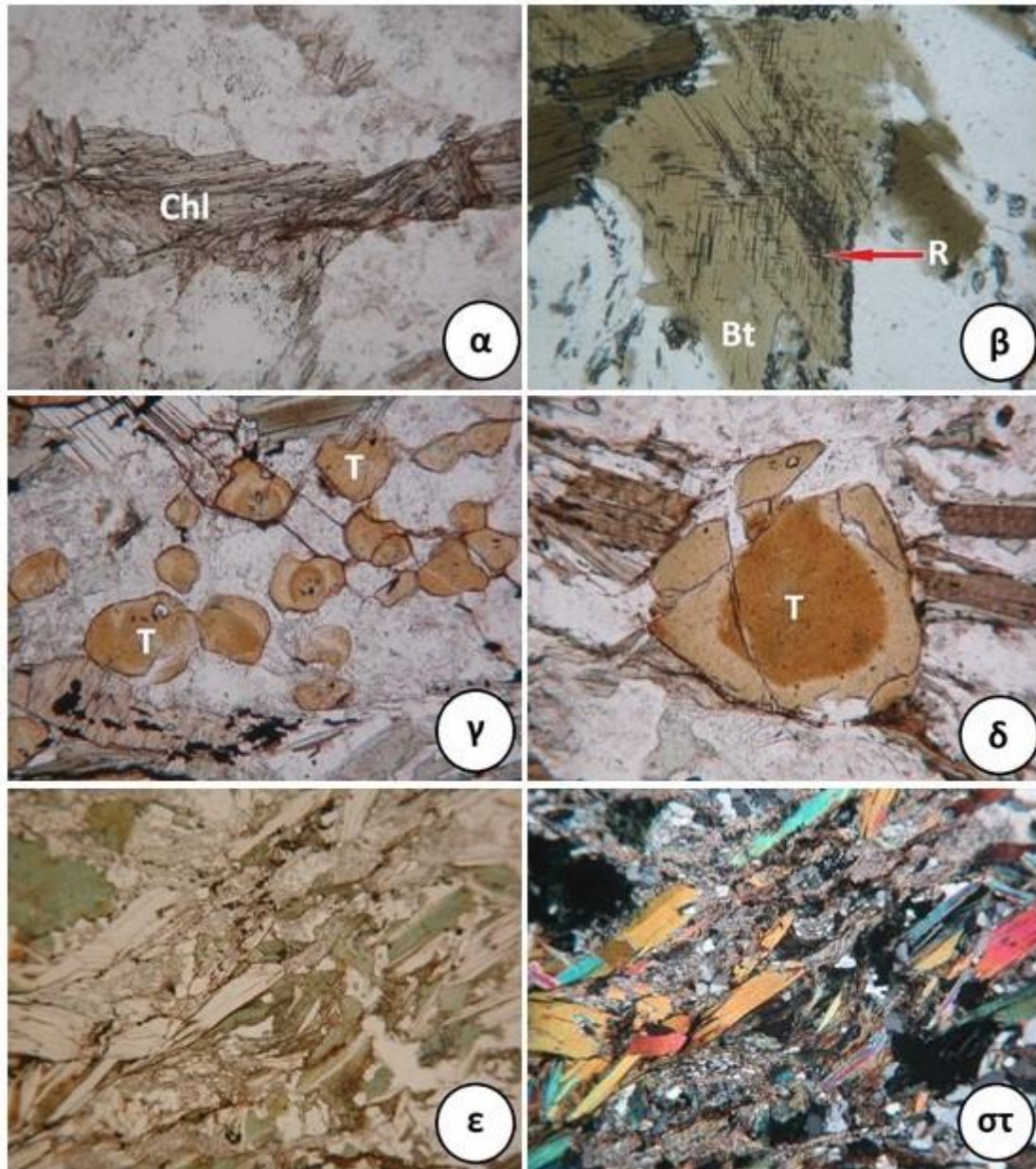
Ο βιοτίτης είναι καστανωπός και αποτελεί το κυριότερο φεμικό συστατικό αυτών των πετρωμάτων. Συχνά φιλοξενεί πολύ μικρού μεγέθους κρυστάλλους ζirkονίου. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του είναι ότι σε αυτόν απομιγνύονται οξείδια Τι που συγκεντρώνονται είτε στο κέντρο, είτε στη περιφέρεια των κρυστάλλων του (Εικ.2.4.β). Κατά θέσεις ο βιοτίτης μετατρέπεται σε χλωρίτη.



Εικόνα 2.2. α-γ) Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός πλαγιοκλάστων (Pl) με χαρακτηριστική "σιγμοειδή" διάταξη πολυδυμιών ως αποτέλεσμα τεκτονικής καταπόνησης, (Nicols +). δ) Μικροφωτογραφία σε πολωτικό μικροσκόπιο απόθεσης νεότερου ασβεστίτη (Cc) στα διάκενα, λόγω τεκτονισμού του πετρώματος. Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: δ) 2mm.



Εικόνα 2.3. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός πετρωμάτων της περιοχής Κολχικού: **α)** Διμαρμαρυγιακός γνεύσιος με βιοσίτη (Bt) και μοσχοβίτη (Ms), (Nicols //). **β)** Διμαρμαρυγιακός γνεύσιος με βιοσίτη (Bt) και μοσχοβίτη (Ms), (Nicols +). **γ), ε)** Τιτανίτης (Ttn) ως προϊόν μετατροπής αρχικού ιλμενίτη (Ilm), (Nicols //). **δ), στ)** Τιτανίτης (Ttn) ως προϊόν μετατροπής αρχικού ιλμενίτη (Ilm), (Nicols +). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α-β) 0,8mm.



Εικόνα 2.4. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός μεταμορφωμένων πετρωμάτων της περιοχής Κολχικού: **α)** Χλωρίτης (Chl) που δημιουργεί τοπικά συγκεντρώσεις από υποπράσινα φυλλάκια, (Nicols //). **β)** Βελόνες οξειδίων του Ti (R) σε απόμειξη μέσα σε βιοτίτη (Bt), (Nicols //). **γ)** Αυξημένη παρουσία τουρμαλίνη στους σχιστόλιθους του Κολχικού, (Nicols //). **δ)** Τουρμαλίνης με χαρακτηριστική οπτική ζώνωση, (Nicols //). **ε), στ)** Χαρακτηριστικός λεπιδοβλαστικός ιστός στα πετρώματα της περιοχής Κολχικού, (Nicols //), (Nicols +). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α)-δ) 1 mm, ε-στ) 0,8mm.

Τα πλαγιόκλαστα είναι συνήθως έντονα σερικιτιωμένα και σωσσυριτιωμένα. Παρατηρήθηκε επίσης η παρουσία τουρμαλίνη σε αρκετή ποσότητα κατά θέσεις με χαρακτηριστική οπτική ζώνωση (Εικ.2.4.γ,δ), του οποίου η χημική σύσταση μελετήθηκε από τους Michailidis & Kassoli-Fournaraki (1994) και Michailidis et al. (1996).

Ο ιστός των πετρωμάτων αυτών είναι λεπιδοβλαστικός (Εικ.2.4.ε,στ) και σε ορισμένες θέσεις γρανοβλαστικός.

Οι σχιστόλιθοι Κολχικού-Ανάληψης εμφανίζουν μεγάλη ομοιότητα στην ορυκτολογία με τους μιγματίτες, γεγονός που φανερώνει μια πιθανή γενετική σχέση με αυτούς.

2.2. Πηγματίτες

Οι πηγματίτες που συναντώνται στην περιοχή μελέτης παρεμβάλλονται με τη μορφή κοιτών ή διεισδύουν με τη μορφή φλεβών στα γνευσιακά πετρώματα και στους στρωματώδεις αμφιβολίτες.

Οι πηγματίτες αυτοί δεν είναι μόνο μιας γενιάς. Υπάρχουν κάποιες παλιές πηγματιτικές ενστρώσεις μικρού μεγέθους που πιθανότατα αποτελούν τις λευκοσωματικές συγκεντρώσεις των μιγματιτών που έχουν ήδη αναφερθεί. Οι περισσότεροι όμως πηγματίτες είναι νεότεροι από τους προηγούμενους και το πιο πιθανό είναι ότι σχετίζονται γενετικά με το γρανίτη του Πολυδενδρίου. Υπάρχουν όμως και πολύ νεότερες, χωρίς παραμόρφωση, καθαρά χαλαζιακές υδροθερμικές φλέβες και κοίτες.

Τα ορυκτά συστατικά των παλαιότερων πηγματιτικών ενστρώσεων είναι κυρίως χαλαζίας και πλαγιόκλαστα, ενώ των νεότερων πηγματιτικών φλεβών είναι χαλαζίας, περθιτικοί καλιούχοι άστριοι, πλαγιόκλαστα, απατίτης, $\pm$ λευκός μαρμαρυγίας $\pm$ βιοτίτης $\pm$ χλωρίτης.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

3.1. Δειγματοληψία

Η υπαίθρια έρευνα για την αναζήτηση των μεταλλοφοριών καθώς και η συλλογή των δειγμάτων έγινε κατά μήκος του ρέματος του Κολχικού του δήμου Λαγκαδά Θεσσαλονίκης.

3.2. Παρασκευή λεπτών και στιλπνών τομών

Για την παρατήρηση των πετρογενετικών και μεταλλικών ορυκτών παρασκευάστηκαν λεπτές και στιλπνές τομές από χαρακτηριστικά δείγματα της περιοχής μελέτης. Η παρασκευή έντεκα λεπτών και δεκαπέντε στιλπνών τομών έγινε στα Εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

3.3. Μελέτη στο μικροσκόπιο

Για τη μικροσκοπική μελέτη των στιλπνών και λεπτών τομών, έγινε χρήση μεταλλογραφικού μικροσκοπίου ανακλώμενου φωτός, τύπου Leitz (Laborlux 12 Pol) του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Συνολικά μελετήθηκαν είκοσι έξι λεπτές και στιλπνές τομές.

3.4. Χημικές αναλύσεις ορυκτών με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή

Οι χημικές αναλύσεις των ορυκτών έγιναν στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σαρώσεως τύπου JEOL JSM-840 συνδεδεμένου με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive Spectrometer: EDS) OXFORD INCA. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: 20KV τάση επιτάχυνσης, 0,4 μ A ρεύμα δείγματος σε πρότυπο Co, διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων 1 μ m και χρόνος μέτρησης 80sec. Η επεξεργασία των αναλύσεων έγινε με τη χρήση λογισμικού ZAF-4/FLS.

Πριν από τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η εικόνα οπισθοδιασκεδάζουσας δέσμης ηλεκτρονίων (backscattered electron image: BSEI), για τη διάκριση φάσεων ή διαφορών στη σύσταση της ίδιας φάσης.

Επίσης, για ορισμένες ορυκτολογικές φάσεις πάρθηκαν στοιχειακά φάσματα ακτίνων-Χ για αποτύπωση της χημικής τους σύστασης.

3.5. Μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων πραγματοποιήθηκε σε μικροθερμομετρική τράπεζα Linkam THM 600 με δυνατότητα ψύξης και θέρμανσης του δείγματος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από -180° έως $+600^{\circ}\text{C}$. Η τράπεζα αυτή είναι προσαρμοσμένη σε μικροσκόπιο τύπου Leitz SM-LUX-POL και στο σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Linkam TMS 90. Για τη μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων στην περιοχή έρευνας κατασκευάστηκαν 2 διπλά στιλβωμένες τομές (ΚΟ2 και ΚΟ4) από τα σύνδρομα ορυκτά (χαλαζίας-ασβεστίτης) που σχετίζονται με την μεταλλοφορία, πάχους 150 μm . Αρχικά έγινε πετρογραφική μελέτη των παρασκευασμάτων ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή των ρευστών εγκλεισμάτων στο χώρο και η χρονική σχέση μεταξύ τους, και στη συνέχεια ακολούθησε η μικροθερμομετρική μελέτη. Για τον υπολογισμό των διαφόρων παραμέτρων που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό SoWat των Driesner & Heinrich (2007).

4. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Γενικά

Η περιοχή μελέτης ανήκει διοικητικά στην κοινότητα Κολχικού του Δήμου Λαγκαδά και βρίσκεται 28km ΒΑ της Θεσσαλονίκης. Το ρέμα Κολχικού, που διατρέχει με κατεύθυνση ΒΑ-ΝΔ σε μεγάλη έκταση τα πετρώματα της σειράς του Βερτίσκου (Εικ.4.1.), αποκάλυψε σε πολλές θέσεις την παρουσία μεταλλοφοριών σουλφιδίων, συχνά έντονα οξειδωμένων. Αυτές αποτέλεσαν το αντικείμενο έρευνας της παρούσας εργασίας.



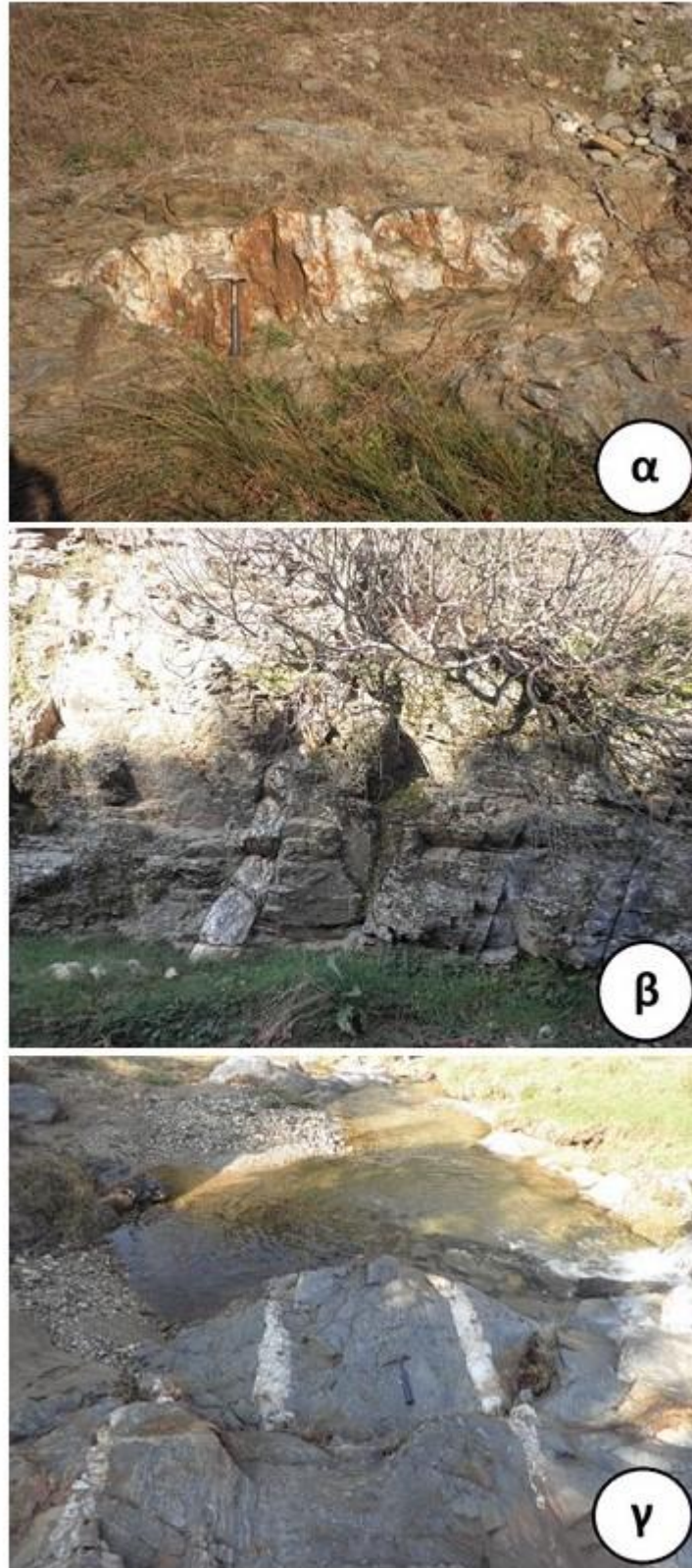
Εικόνα 4.1. Χάρτης της περιοχής έρευνας (πηγή: Google earth)

Από την υπαίθρια έρευνα παρατηρήθηκε πως όλο το σύστημα των μεταμορφωμένων πετρωμάτων που φιλοξενεί τη μεταλλοφορία παρουσιάζει έντονη τεκτονική καταπόνηση. Σε πάρα πολλές θέσεις παρατηρούνται μικρά ή μεγάλα σώματα χαλαζία με μορφή σωρών ή φακών (Εικ.4.2.α), καθώς επίσης και τυπικές χαλαζιακές φλέβες (Εικ.4.2.β).

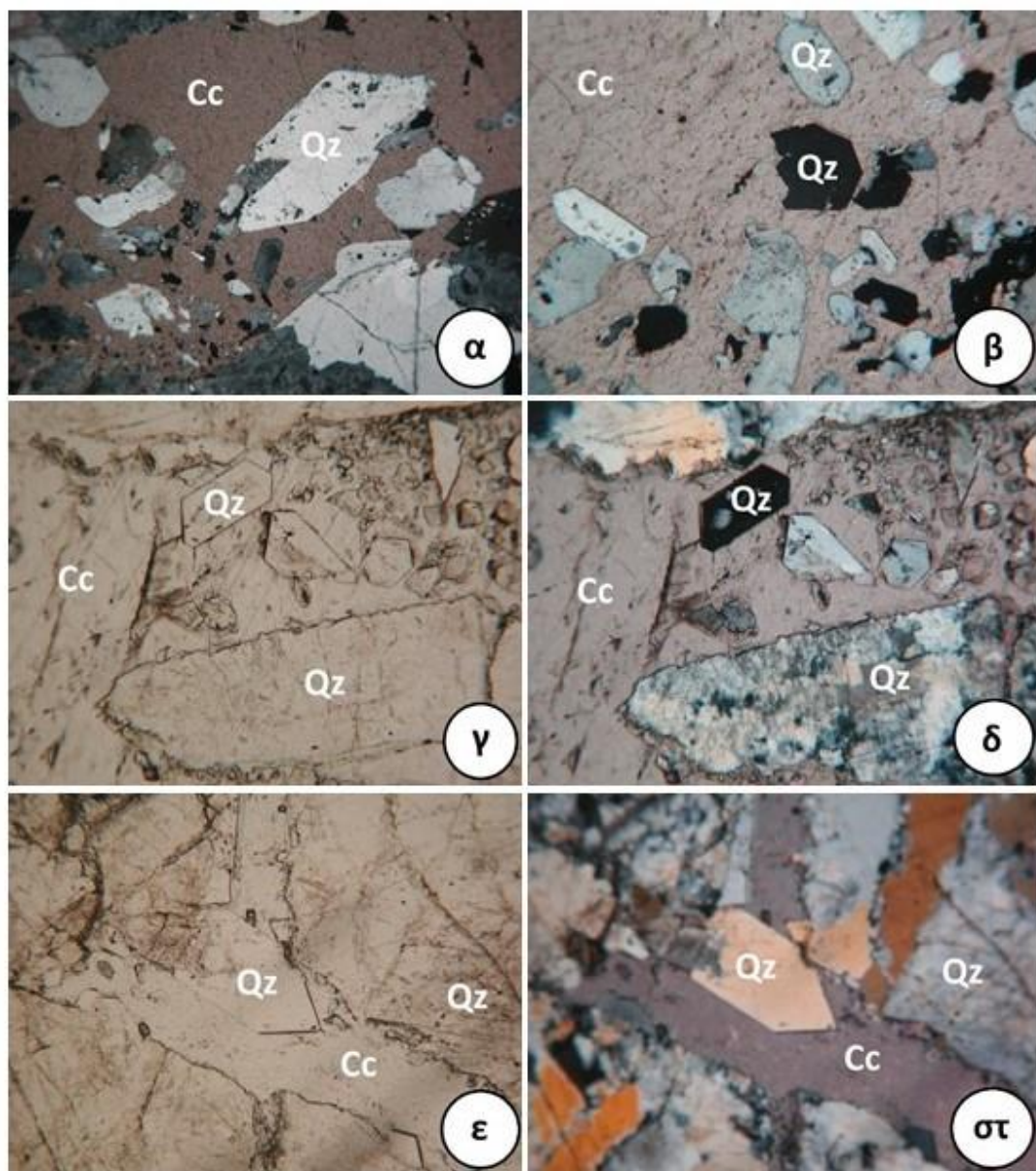
Οι χαλαζιακοί σωροί στις πιο πολλές περιπτώσεις έχουν διάταξη παράλληλη στη σχιστότητα του πετρώματος. Αντίθετα οι χαλαζιακές φλέβες μπορεί να είναι είτε παράλληλες (Εικ.4.2.γ), είτε συνήθως κάθετες στη σχιστότητα (Εικ.4.2.β), ή ακόμα μπορεί να την τέμνουν υπό γωνία. Όλα αυτά τα συστήματα του χαλαζιακού υλικού δείχνουν ότι έχουν υποστεί μετά τη γένεσή τους, φαινόμενα τεκτονικής καταπόνησης.

Παράλληλα όμως με τη δράση των παραμορφωτικών φαινομένων στην περιοχή παρατηρούνται εικόνες κυκλοφορίας ρευστών και απόθεσης νεότερων ορυκτών. Έτσι, από την εξέταση τομών των πετρωμάτων της περιοχής στο μικροσκόπιο, διαπιστώνεται η ανάπτυξη κατά θέσεις κρυστάλλων χαλαζία σε περιβάλλον ασβεσίτη. Στις εικόνες αυτές αποτυπώνεται η διακίνηση ρευστών στα τελευταία στάδια υδροθερμικής δραστηριότητας που διατρέχει το σύστημα (Εικ.4.3.).

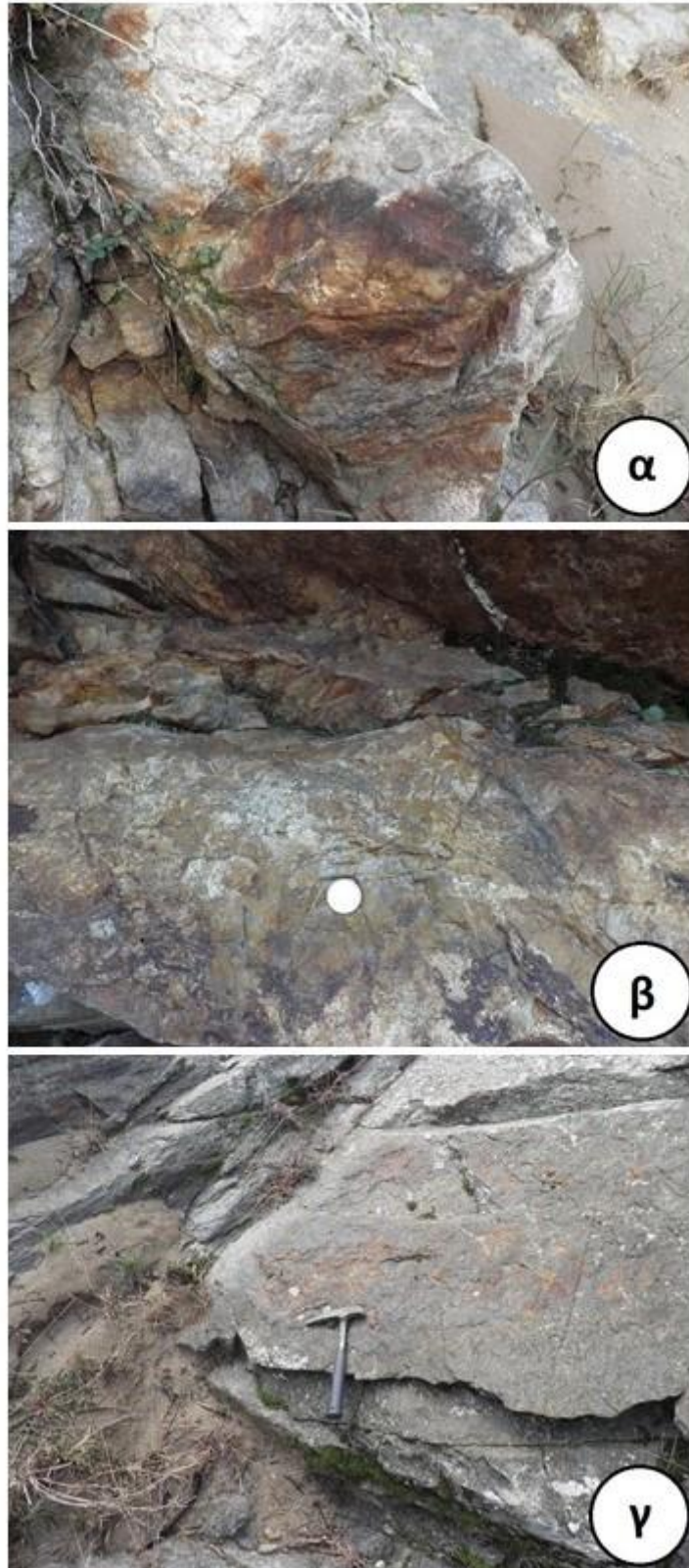
Σε πολλές θέσεις το χαλαζιακό υλικό είναι καθαρό, χωρίς ίχνη μεταλλοφορίας. Σε άλλες θέσεις υπάρχει μικρή παρουσία μεταλλοφορίας που εκδηλώνεται με κίτρινα ή κόκκινα χρώματα λόγω της επιφανειακής οξείδωσης των σουλφιδίων, κυρίως του σιδηροπυρίτη (Εικ.4.4.α), ενώ υπάρχουν επίσης περιπτώσεις μεταλλοφόρων χαλαζιακών φλεβών (Εικ.4.4.β) ή σωρών. Σε άμεση γειτονία με αυτούς τους τελευταίους σχηματισμούς (μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες και σωροί), μπορεί να παρουσιάζεται διάσπαρτη μεταλλοφορία μέσα στο πέτρωμα (Εικ.4.4.γ). Ακόμη παρατηρούνται μέσα στο πέτρωμα, σε ορισμένες περιπτώσεις, λειμωνιτιωμένοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη, που έχουν χρωματίσει σε κάποια ακτίνα το πέτρωμα. Τέλος μέσα στο ρέμα του Κολχικού βρίσκονται απολυμένα αρκετά δείγματα με μεταλλοφορία, που έχουν αποκοπεί από τις μεταλλοφόρες θέσεις και συναντιούνται σε διάφορες αποστάσεις από αυτές. Τα δείγματα αυτά αποτέλεσαν συχνά τον οδηγό για τον εντοπισμό των μεταλλοφόρων θέσεων.



Εικόνα 4.2. Μακροσκοπικές εικόνες από την περιοχή του ρέματος Κολχικού: **α)** Χαλαζιακός φακός. Θέση από GPS: N 40° 46' 285", E 023° 08' 807", h=173m. **β)** Χαλαζιακές φλέβες που είναι κάθετες στη σχιστότητα του πετρώματος έντονα τεκτονισμένες. **γ)** Παράλληλες χαλαζιακές φλέβες που τέμνουν τους γνεύσιους της περιοχής. Θέση από GPS: N 40° 46' 355", E 023° 08' 923", h=185m.



Εικόνα 4.3. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο χαλαζία (Qz) σε θραύσματα, αλλά και σε ιδιόμορφους κρυστάλλους μέσα σε συνδετική ύλη ασβεστίτη (Cc) όπου αποτυπώνεται η διακίνηση ρευστών α), β), δ), στ) (Nicols +), γ), ε) (Nicols //). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α-δ) 2mm, ε), στ) 0,8mm



Εικόνα 4.4. Μακροσκοπικές εικόνες από την περιοχή του Κολχικού: **α)** Οξειδωμένη μεταλλοφορία που εκδηλώνεται με κίτρινα ή κόκκινα χρώματα λόγω λειμωνιτίωσης κυρίως του σιδηροπυρίτη. Θέση από GPS: N 40° 46' 206", E 023° 08' 503". **β)** Χαλαζιακή μεταλλοφόρα φλέβα έντονα οξειδωμένη. Θέση από GPS: N 40° 46' 154", E 023° 08' 742", h=170m. **γ)** Διάσπαρτη οξειδωμένη μεταλλοφορεία μέσα στο γνεύσιο της περιοχής. Θέση από GPS: N 40° 46' 175", E 023° 08' 602", h=166m.

4.2. Τύποι μεταλλοφορίας

Ο τρόπος παρουσίας των μεταλλοφοριών στην περιοχή μελέτης δεν αφήνει καμία αμφιβολία ότι η μεταλλογενετική διεργασία ήταν επιγενετική, δηλαδή νεότερη της δημιουργίας των πετρωμάτων ξενιστών. Η ανάπτυξη ρηγμάτων και ο τεκτονισμός των πετρωμάτων δημιούργησε χώρους διακίνησης μεταλλοφόρων ρευστών και απόθεσης ορυκτών σε αυτούς. Έτσι, στο σύνολό τους οι μεταλλοφορίες είναι κυρίως φλεβικού τύπου με συμπαγές έως διάσπαρτο μετάλλευμα που συνοδεύεται κυρίως από χαλαζία ή/και αστρίους ως σύνδρομα ορυκτά. Ένα άλλο επίσης χαρακτηριστικό των μεταλλοφοριών είναι η επικράτηση του αρσеноπυρίτη ή/και του σιδηροπυρίτη σε όλες τις θέσεις, με μικρότερες ποσότητες από τα οικονομικής σημασίας ορυκτά: αυτοφυής χρυσός, χαλκοπυρίτης, γαληνίτης, βισμούθιο και κοβελλίνης. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η ορυκτολογία, σε συνδυασμό με τη θέση παρουσίας της μεταλλοφορίας, για τη διάκριση σε επιμέρους τύπους. Διακρίθηκαν λοιπόν πέντε τύποι μεταλλοφορίας, οι οποίοι αναλύονται στη συνέχεια. Χρησιμοποιήθηκε ο συμβολισμός με βάση την αγγλική ονομασία των ορυκτών για λόγους συντομίας.

4.2.1. Πρώτος τύπος μεταλλοφορίας

(Py+Arpy+Cpy+Ga+Po±Bi±GaBi±Cov)

Στη σύστασή του έχουν βρεθεί ως κύρια ορυκτά ο σιδηροπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο γαληνίτης, ο αρσеноπυρίτης και το βισμούθιο, ενώ σε μικρές ποσότητες παρατηρήθηκαν ο μαγνητοπυρίτης, ο κοβελλίνης και ο γαληνοβισμούθίνης.

4.2.1.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)

Στο μικροσκόπιο έχει χρώμα φωτεινό λευκοκίτρινο έως λευκό. Δεν παρουσιάζει διπλοανακλαστικότητα, ενώ η ανακλαστικότητά του είναι αρκετά υψηλή. Σε αρκετές περιπτώσεις αναγνωρίστηκε η παρουσία αδύνατης ανισοτροπίας στο ορυκτό, που μπορεί να αποδοθεί στην παραμόρφωση που έχει δεχθεί.

Ο σιδηροπυρίτης είναι το ορυκτό που κυριαρχεί ποσοτικά σε αυτόν τον τύπο μεταλλοφορίας. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η παρατήρηση δύο διαφορετικών

μορφών σιδηροπυρίτη. Η μία μορφή αναπτύσσεται κυρίως σε ιδιόμορφους ισοδιαμετρικούς ή αποστρογγυλεμένους κρυστάλλους, διάσπαρτους στην πυριτική μάζα, το μέγεθος των οποίων ποικίλει ή σε εκτεταμένα συσσωματώματα κρυστάλλων. Σε αυτούς εντοπίζεται η παρουσία εγκλεισμάτων μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη (Εικ.4.5.α,β,ε). Η δεύτερη μορφή του σιδηροπυρίτη παρουσιάζεται ακανόνιστη, με σαφή σχισμό και με φαινόμενα παραμόρφωσης (Εικ.4.5.γ). Η δεύτερη αυτή μορφή του σιδηροπυρίτη με το σχισμό, υποδεικνύει πιθανή προέλευση του σιδηροπυρίτη από αρχικό μαγνητοπυρίτη. Ο μαγνητοπυρίτης είναι το πρώτο ορυκτό που αποβάλλεται σε ένα τέτοιο σύστημα και στη συνέχεια μεταβάλλεται διατηρώντας την εικόνα του μέσα στο σιδηροπυρίτη ως υπόλλειμα.

Κατά θέσεις έχει παρατηρηθεί έντονη κατάκλαση του σιδηροπυρίτη και δημιουργία λατυποπαγούς μορφής από θραύσματα διαφορετικού μεγέθους (Εικ.4.5.δ).

Παρατηρήθηκαν μέσα στο σιδηροπυρίτη, μερικές φορές και σύνθετα (δύο φάσεων) εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη (Εικ.4.5.ε). Στην περίπτωση των εγκλεισμάτων έχουμε συνήθως απλή σύμφυση ορυκτών με τυχαίο προσανατολισμό των εγκλεισμάτων στον κρύσταλλο ξενιστή. Τέτοιες μορφές εγκλεισμάτων δεν αποκλείουν και μια νεότερη γένεσή τους. Πιθανόν από μικρά σπασίματα στους κρυστάλλους του σιδηροπυρίτη, διείσδυσαν λόγω της μεγάλης πλαστικότητας που παρουσιάζουν ο χαλκοπυρίτης και ο μαγνητοπυρίτης. Βρέθηκε σε κάποιες θέσεις να συνυπάρχει ο σιδηροπυρίτης με γαληνίτη και βισμούθιο σε χαρακτηριστική σύμφυση (Εικ.4.5.στ), ενώ σε κάποιες άλλες να συνυπάρχει επίσης με μαρκασίτη.

Μερικοί κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό σπασμάτων, τα οποία όμως δεν έχουν διευρυνθεί ώστε να εισχωρήσουν αλλά ορυκτά. Αυτό δείχνει ότι την τελευταία παραμόρφωση και κατάκλαση των κρυστάλλων του σιδηροπυρίτη πιθανόν να μην ακολούθησε απόθεση νέων ορυκτών.

4.2.1.2. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)

Το χρώμα του στο μικροσκόπιο είναι ορειχάλκινο κίτρινο, με πρασινοκίτρινη χροιά. Παρουσιάζει αρκετά υψηλή ανακλαστικότητα και σχετικά πολύ αδύνατη ανισοτροπία.

Εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή ακανόνιστης μάζας, που αναπτύσσεται στα διάκενα των κρυστάλλων του σιδηροπυρίτη (Εικ.4.6.α,β). Σε μερικές περιπτώσεις φαίνεται να αντικαθιστά περιφερειακά το σιδηροπυρίτη. Σε ορισμένες θέσεις παρατηρήθηκε χαρακτηριστική σύμφυση του χαλκοπυρίτη με γαληνίτη και βισμούθιο (Εικ.4.6.γ), καθώς και σύμφυσή του με γαληνίτη και σιδηροπυρίτη. Σε σύμφυσή του με σιδηροπυρίτη, βρέθηκε επίσης κοβελλίνης προερχόμενος από τον χαλκοπυρίτη.

Με τη μορφή επίσης ακανόνιστης μάζας, παρατηρήθηκε στα περιθώρια κρυστάλλων αρσеноπυρίτη (Εικ.4.6.δ), υποδηλώνοντας το νεότερο της γένεσής του. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως παρατηρήθηκε μαζί με μαγνητοπυρίτη σε μορφή εγκλεισμάτων στο σιδηροπυρίτη.

4.2.1.3. Αρσеноπυρίτης (Arsenopyrite: Apy)

Το χρώμα του μακροσκοπικά είναι αργυρόλευκο, με μεταλλική λάμψη, ενώ στο μικροσκόπιο είναι λευκός με πολύ αδύνατη κίτρινη ή κυανή χροιά.

Η ανακλαστικότητά του είναι υψηλή έως πολύ υψηλή, ενώ παρουσιάζει αδύνατη διπλοανακλαστικότητα. Η ανισοτροπία του είναι ευδιάκριτη με χαρακτηριστικά κυανά και κιτρινοκαστάνινα χρώματα.

Αναπτύσσεται σε μεμονωμένους ιδιόμορφους ή αποστρογγυλεμένους κρυστάλλους των οποίων το μέγεθος ποικίλλει (Εικ.4.6.ε). Παρατηρήθηκαν συμφύσεις του ορυκτού με χαλκοπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, ενώ βρέθηκε κατά θέσεις να εγκλωβίζεται από σιδηροπυρίτη. Αρκετά συχνά μέσα στον αρσеноπυρίτη παρατηρούνται εγκλείσματα σύνδρομων ορυκτών, καθώς και εγκλείσματα σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, ενώ βρέθηκε κρύσταλλος αρσеноπυρίτη στον οποίο έχει εισχωρήσει βισμούθιο με μορφή φλεβιδίων, γεγονός που δείχνει νεότερη αποβολή του βισμούθιου. Κατά θέσεις παρουσιάζεται, όπως και ο σιδηροπυρίτης, έντονα τεκτονισμένος με χαρακτήρα λατυποπαγούς. Η παραμόρφωση των μεταλλοφόρων σχηματισμών είχε ως αποτέλεσμα τα σκληρά

ορυκτά, όπως ο σιδηροπυρίτης και ο αρσеноπυρίτης, να υποστούν έντονα φαινόμενα κατάκλασης.

4.2.1.4. Γαληνίτης (Galena: Ga)

Στο μικροσκόπιο το χρώμα του είναι φωτεινό τεφρόλευκο. Η ανακλαστικότητα του είναι υψηλή, ενώ δεν παρουσιάζει διπλοανακλαστικότητα. Ο γαληνίτης είναι τυπικά ισότροπο ορυκτό. Παρατηρήθηκε σε αρκετές θέσεις σε χαρακτηριστική σύμφυση με βισμούθιο (Εικ.4.6.στ,ζ).

Αναπτύσσεται κυρίως με τη μορφή ακανόνιστων κόκκων διάσπαρτων ή στα περιθώρια σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, καθώς επίσης και μέσα στα σύνδρομα ορυκτά, σε μικρότερη αναλογία από τα υπόλοιπα ορυκτά της μεταλλοφορίας. Όταν βρίσκεται σε έκταση εμφανίζεται με το χαρακτηριστικό του γνώρισμα, τα σκοτεινά τριγωνάκια, λόγω κυβικού σχισμού (100).

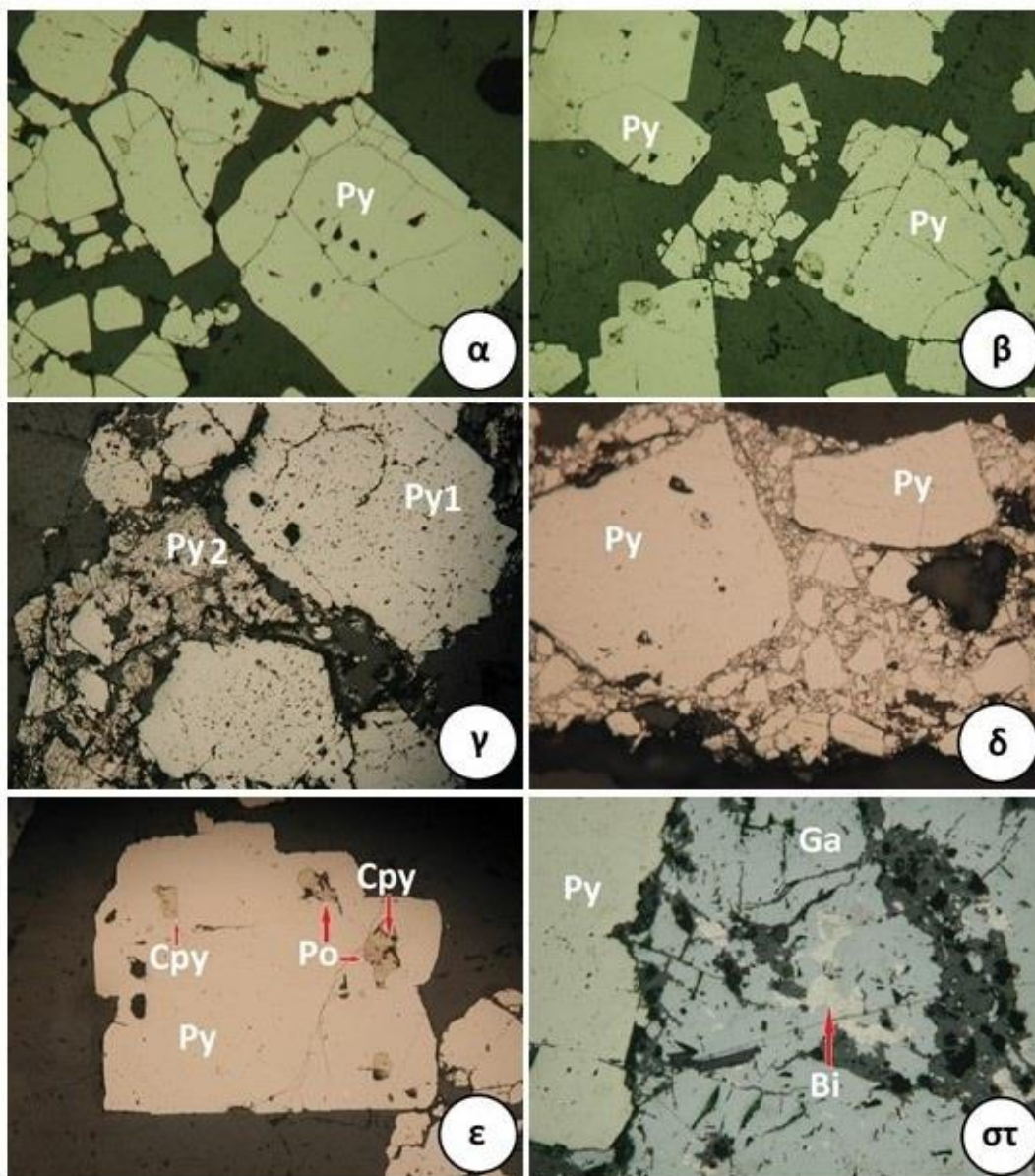
4.2.1.5. Αυτοφύες Βισμούθιο (Bismuth: Bi)

Στο μικροσκόπιο το χρώμα του είναι λαμπερό λευκοκίτρινο, με γαλακτώδη χροιά, που εύκολα μετατρέπεται σε ερυθροκίτρινο στις παλαιές τομές, λόγω αλλοίωσης. Παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή ανακλαστικότητα, αδύνατη διπλοανακλαστικότητα και έντονη ανισοτροπία. Τα γνωρίσματα αυτά το κάνουν να ξεχωρίζει εύκολα από το χρυσό που βρέθηκε σε άλλη θέση.

Αναπτύσσεται κυρίως με τη μορφή ακανόνιστων κόκκων διάσπαρτων ή στα περιθώρια σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη, καθώς επίσης και μέσα στα σύνδρομα ορυκτά, (Εικ.4.6.στ,ζ). Σε μικρές ποσότητες παρατηρήθηκε σε σύμφυση με χαλκοπυρίτη, που εγκλωβίζεται στο σιδηροπυρίτη, καθώς και στα περιθώρια εκτεταμένων μαζών του χαλκοπυρίτη. Επίσης με μορφή μικροφλεβιδίων, όπως αναφέρθηκε, έχει βρεθεί μέσα σε αρσеноπυρίτη. Σε όλες τις περιπτώσεις η σχέση του με τα υπόλοιπα ορυκτά της παραγένεσης δείχνει ότι αποτελεί το νεότερο ορυκτό.

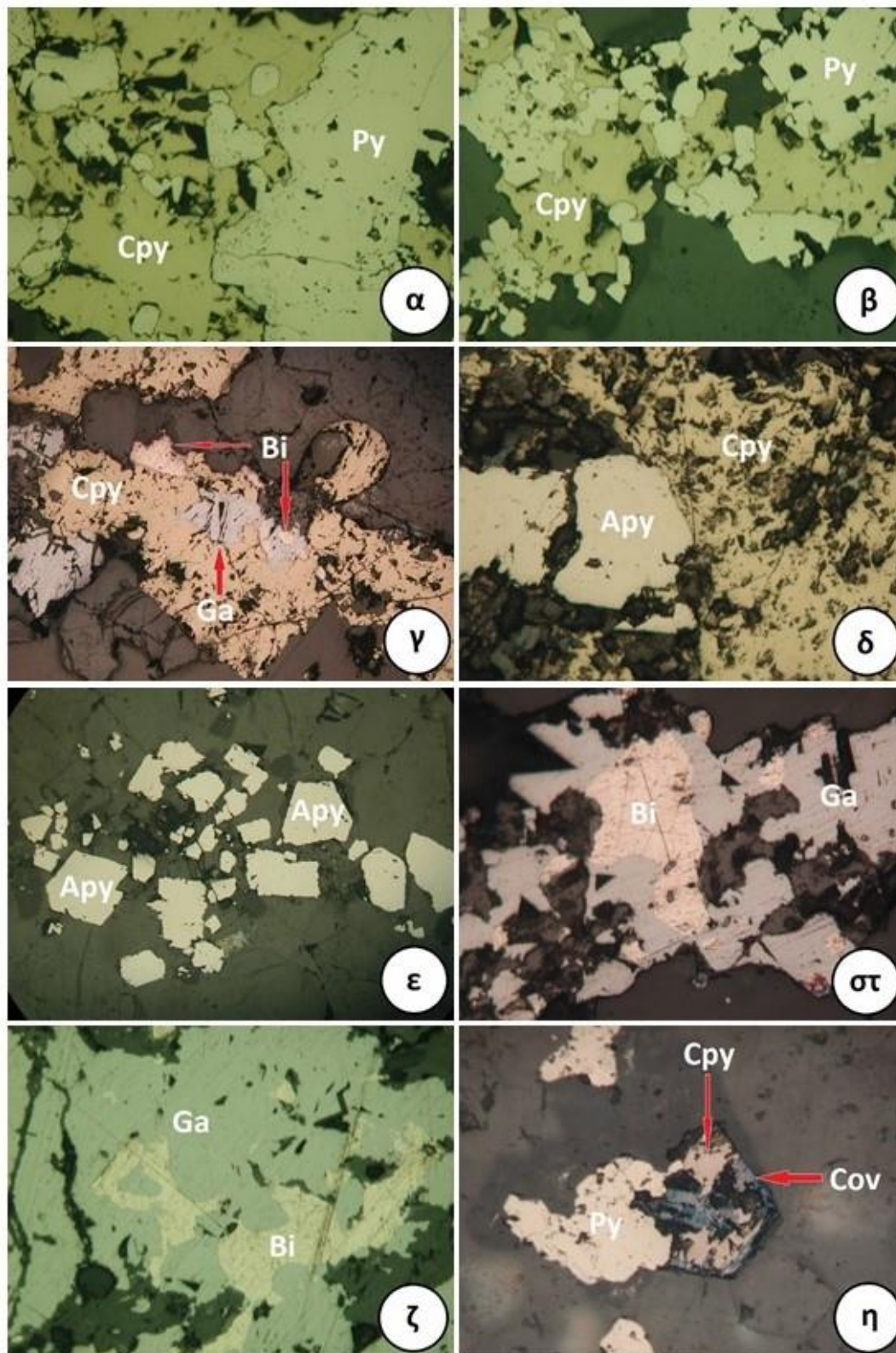
4.2.1.6. Μαγνητοπυρίτης (Pyrrhotite: Po)

Το χρώμα του στο μικροσκόπιο είναι φωτεινό ροδοκαστάνινο. Παρουσιάζει ευκρινή διπλοανακλαστικότητα ενώ η ανακλαστικότητά του είναι αρκετά υψηλή και ανισοτροπία του πολύ ισχυρή.



Εικόνα 4.5. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού, (Nicols //): **α-β)** Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη διάσπαρτοι στην πυριτική μάζα, **γ)** Δύο διαφορετικές μορφές του σιδηροπυρίτη (Py1 και Py2) με ιδιόμορφο σχήμα και με σχισμό και παραμόρφωση αντίστοιχα, **δ)** Έντονη κατακλαστική υφή σε κρυστάλλους σιδηροπυρίτη και δημιουργία λατυποπαγούς μορφής, **ε)** Ακανόνιστα εγκλείσματα χαλκοπυρίτη και μαγνητοπυρίτη μέσα σε κρύσταλλο σιδηροπυρίτη, **στ)** Χαρακτηριστική σύμφυση σιδηροπυρίτη με γαληνίτη και βισμούθιο. (Παρατήρηση με μόνο τον πολωτή).

Συμβολισμός: Σιδηροπυρίτης (Py), χαλκοπυρίτης (Cpy), μαγνητοπυρίτης (Po), γαληνίτης (Ga) και βισμούθιο (Bi).



Εικόνα 4.6. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού, (Nicols //): **α-β)** Χαλκοπυρίτης αναπτύσσεται στα διάκενα των κρυστάλλων του σιδηροπυρίτη. **γ)** Σύμφυση χαλκοπυρίτη με γαληνίτη και βισμούθιο. **δ)** Χαλκοπυρίτης στα διάκενα κρυστάλλων αρσеноπυρίτη. **ε)** Ιδιόμορφοι και αποστρογγυλεμένοι κρύσταλλοι αρσеноπυρίτη. **στ-ζ)** Ακανόνιστοι κόκκοι βισμούθιου περικλείονται μέσα σε γαληνίτη. **η)** Σιδηροπυρίτης και κοβελλίνης που αντικαθιστά χαλκοπυρίτη. Συμβολισμός: Σιδηροπυρίτης (Py), χαλκοπυρίτης (Cpy), γαληνίτης (Ga), βισμούθιο (Bi), αρσеноπυρίτης (Apy) και κοβελλίνης (Cov).

Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α-β, δ-η) 1 mm, γ) 2mm.

Ο μαγνητοπυρίτης εμφανίζεται αποκλειστικά με μορφή ακανόνιστων έως αποστρογγυλεμένων κόκκων διαφόρων μεγεθών, που εγκλωβίζονται κυρίως από σιδηροπυρίτη (Εικ.4.5.ε). Βρέθηκε επίσης, λιγότερο συχνά, μαγνητοπυρίτης μέσα σε κρυστάλλους αρσеноπυρίτη.

4.2.1.7. Κοβελλίνης (Covellite: Cov)

Σε μικροσκοπική παρατήρηση έχει χρώμα βαθύ κυανό προς κυανόλευκο. Η ανακλαστικότητά του είναι μέτρια και η διπλοανακλαστικότητά του πολύ ισχυρή. Έχει πάρα πολύ έντονη ανισοτροπία με φωτεινά πορτοκαλί έως καστανέρυθρα χρώματα. Βρέθηκε τοπικά μαζί με σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη (Εικ.4.6.η) και λιγότερο συχνά μαζί με χαλκοπυρίτη και βισμούθιο. Η σχέση του με τα άλλα ορυκτά δείχνει προέλευσή του από το χαλκοπυρίτη.

4.2.1.8. Γαληνοβισμούθίνης (PbBiS₄: GaBi)

Σε δύο περιπτώσεις δειγμάτων αυτού του τύπου μεταλλοφορίας, εντοπίστηκε με τη βοήθεια του SEM το ορυκτό γαληνοβισμούθίνης, το οποίο είναι φορέας υψηλών ποσοστών αργύρου (Ag). Βρίσκεται ως έγκλεισμα μέσα σε κρύσταλλο σιδηροπυρίτη μαζί με χαλκοπυρίτη.

4.2.2. Δεύτερος τύπος μεταλλοφορίας (Ag_γ+Py+Cpy+Po±Ga±Au±Cov)

Αυτός ο τύπος μεταλλοφορίας παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, λόγω της παρουσίας σε αυτόν αυτοφυούς χρυσού. Περιλαμβάνει ως κύριο ορυκτό τον αρσеноπυρίτη με μικρές ποσότητες σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη και ακόμα μικρότερες ποσότητες αυτοφυή χρυσού, μαγνητοπυρίτη, γαληνίτη και κοβελλίνη. Η παρουσία χρυσού και σε άλλο τύπο μεταλλοφορίας της περιοχής δεν αποκλείεται αλλά δεν έχει εντοπιστεί στα πλαίσια της παρούσας έρευνας.

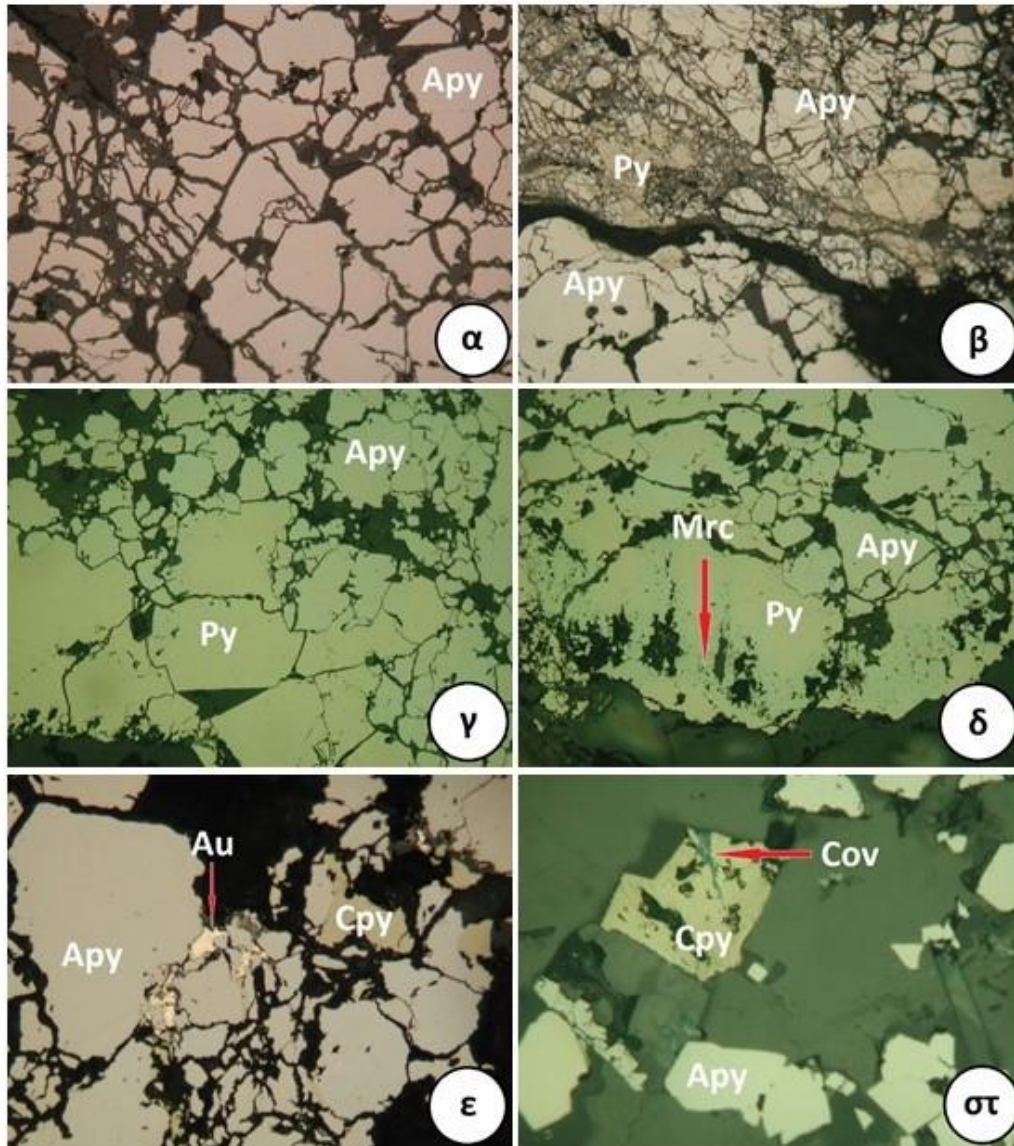
4.2.2.1. Αρσеноπυρίτης (Arsenopyrite: Apy)

Είναι το ορυκτό που κυριαρχεί ποσοτικά σε αυτό τον τύπο μεταλλοφορίας. Παρουσιάζει τα ίδια οπτικά χαρακτηριστικά, όπως αυτά έχουν περιγραφεί στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας. Αναπτύσσεται κυρίως σε συμπαγή μορφή ή σε κοκκώδη συσσωματώματα. Τοπικά μπορεί να αναπτύσσεται σε ιδιόμορφους αυτοτελείς κρυστάλλους, πολλές φορές χαρακτηριστικής ρομβικής τομής, μέσα στην πυριτική μάζα, των οποίων το μέγεθος ποικίλλει. Σε πολλές θέσεις βρέθηκε έντονα τεκτονισμένος με χαρακτήρα λατυποπαγούς και σε άλλες θέσεις με χαρακτηριστικό αλλοτριόμορφο ιστό. Συνήθως όμως δημιουργεί συσσωματώματα, όπου παρατηρείται χαρακτηριστικός πολυγωνικός ιστός και διεύρυνση των περιθωρίων των κόκκων λόγω αλλοίωσης σε δευτερογενή ορυκτά ή αντικατάστασης από νεότερα ορυκτά (Εικ.4.7.α) Παρατηρήθηκε επίσης διαλυτικός ιστός.

Η παρουσία των άλλων ορυκτών της παραγένεσης ανάμεσα στα συσσωματώματα του αρσеноπυρίτη δηλώνει μεταγενέστερη απόθεσή τους (Εικ.4.7.β,ε). Κατά θέσεις ο αρσеноπυρίτης βρέθηκε να αντικαθίσταται από σιδηροπυρίτη (Εικ.4.7.γ), ενώ βρέθηκε επίσης σταδιακή αντικατάσταση αρσеноπυρίτη από σιδηροπυρίτη και στη συνέχεια αντικατάσταση σιδηροπυρίτη από μαρκασίτη (Εικ.4.7.δ).

4.2.2.2. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)

Εμφανίζεται σε λίγες θέσεις με μορφή ιδιόμορφων κρυστάλλων διαφόρων μεγεθών. Μερικές φορές φαίνεται να μετατρέπεται σε μαρκασίτη. Παρατηρήθηκε ότι οι κρύσταλλοι του σιδηροπυρίτη αναπτύσσονται στα περιφερειακά τμήματα των συμπαγών μαζών του αρσеноπυρίτη ή στην πυριτική ύλη στο μεσοδιάστημα των συσσωματωμάτων του αρσеноπυρίτη, γεγονός που δείχνει νεότερη απόθεσή του (Εικ.4.7.β-δ). Και σε αυτό τον τύπο μεταλλοφορίας παρατηρήθηκε αδύνατη ανισοτροπία στο ορυκτό. Κατά θέσεις ο σιδηροπυρίτης βρέθηκε να αντικαθιστά τον αρσеноπυρίτη, ενώ βρέθηκε επίσης συνύπαρξη αρσеноπυρίτη, σιδηροπυρίτη και μαρκασίτη στον ίδιο κρύσταλλο.



Εικόνα 4.7. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του δεύτερου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού, (Nicols //): **α)** Διεύρυνση των περιθωρίων κρυστάλλων του αρσеноπυρίτη λόγω δευτερογενούς αλλοίωσης. **β)** Ανάπτυξη νεότερου σιδηροπυρίτη στα διάκενα παλαιότερου αρσеноπυρίτη. Τα δύο ορυκτά παρουσιάζονται έντονα τεκτονισμένα. **γ)** Αρσеноπυρίτης αντικαθίσταται από σιδηροπυρίτη. **δ)** Σταδιακή αντικατάσταση αρσеноπυρίτη από σιδηροπυρίτη και στη συνέχεια αντικατάσταση του σιδηροπυρίτη από μαρκασίτη. **ε)** Παρουσία αυτοφυούς χρυσού στα διάκενα του αρσеноπυρίτη, (παρατήρηση σε ελαιοκατάδυση). **στ)** Αρσеноπυρίτης και χαλκοπυρίτης που διατρέχεται από κοβελλίνη. Συμβολισμός: Αρσеноπυρίτης (Apy), σιδηροπυρίτης (Py), μαρκασίτης (Mrc), χαλκοπυρίτης (Cpy), Αυτοφυής χρυσός (Au) και κοβελλίνης (Cov). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α-β) 2 mm, γ-στ) 1mm.

4.2.2.3. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)

Βρέθηκε σε λίγες θέσεις να έχει αποτεθεί στα διάκενα του αρσеноπυρίτη μαζί με χρυσό. Επίσης αναπτύσσεται και σε διακρυσταλλικές θέσεις, όπου επικρατούν τα πυριτικά ορυκτά, δηλώνοντας νεότερη γένεση σε σχέση με αυτά. Σε μερικές περιπτώσεις κρύσταλλοι του ορυκτού διατρέχονται από φλεβίδια κοβελλίνη (Εικ.4.7.στ).

4.2.2.4. Μαγνητοπυρίτης (Pyrotite: Po)

Εμφανίζεται μόνο με μορφή διαφορετικού μεγέθους ακανόνιστων κόκκων να περικλείεται μέσα στο σιδηροπυρίτη και αναγνωρίζεται εύκολα χάρη στο ροδοκαστάνινο χρώμα και την ισχυρή ανισοτροπία του.

4.2.2.5. Γαληνίτης (Galena: Ga)

Εντοπίστηκε σε ελάχιστες θέσεις μέσα σε αρσеноπυρίτη με τη μορφή μικρών εγκλεισμάτων.

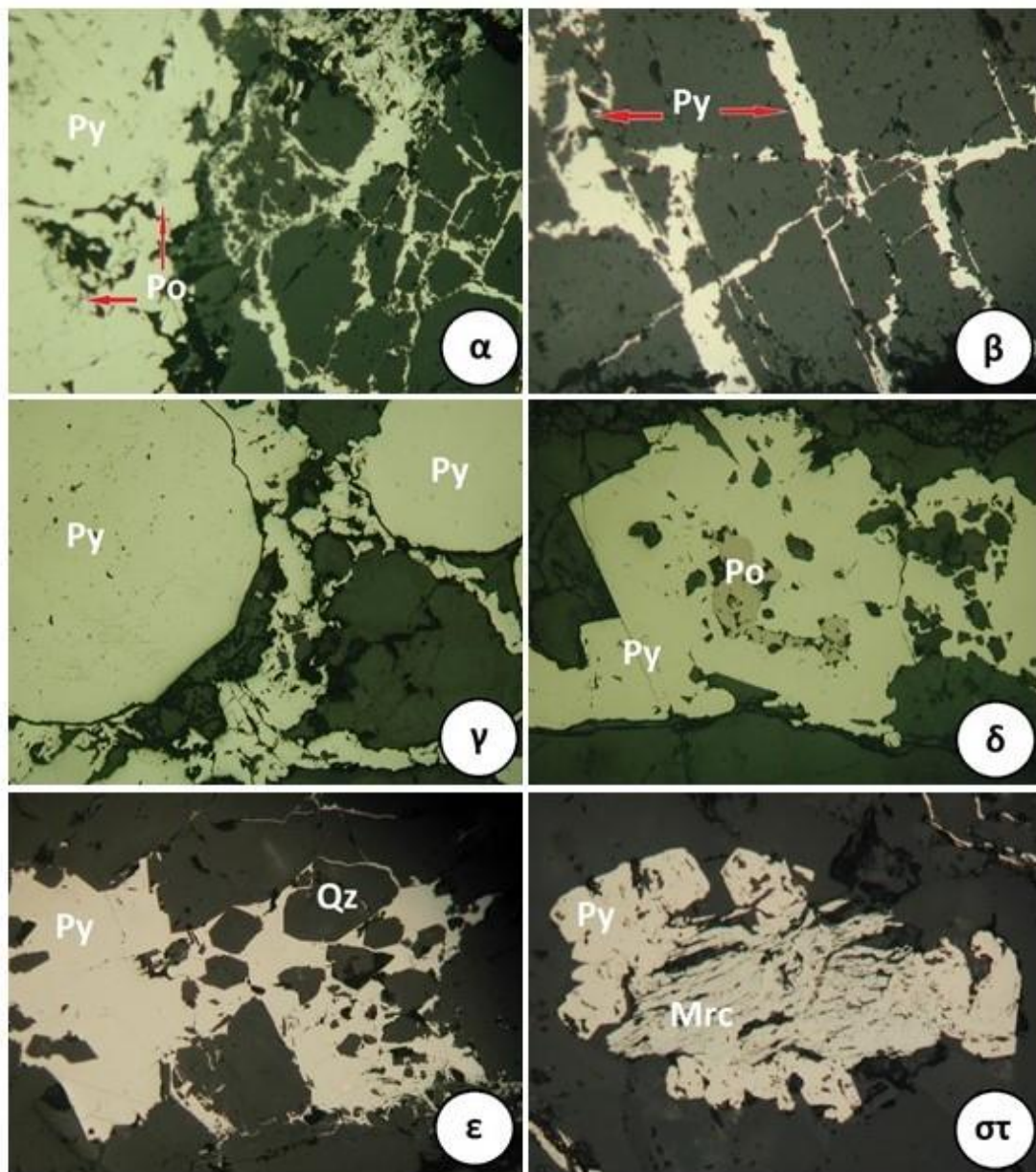
4.2.2.6. Κοβελλίνης (Covellite: Cov)

Βρέθηκε, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, με τη μορφή φλεβιδίων μέσα σε χαλκοπυρίτη σε ελάχιστες θέσεις, ως προϊόν αλλοίωσής του.

4.2.2.7. Αυτοφυής χρυσός (Gold: Au)

Ο τύπος αυτός μεταλλοφορίας φιλοξενεί, έστω και σε μικρές ποσότητες, αυτοφυή χρυσό, γεγονός που προσδίδει μεγάλο ενδιαφέρον για αυτό τον τύπο και ανάγκη για παραπέρα έρευνα. Ο αυτοφυής χρυσός βρέθηκε στα διάκενα θραυσμάτων του αρσеноπυρίτη μαζί με χαλκοπυρίτη ως νεότερες φάσεις (Εικ.4.7.ε).

Στο μικροσκόπιο ο χρυσός παρουσιάζει χρώμα πολύ φωτεινό βαθύ κίτρινο ως λευκόκίτρινο. Η ανακλαστικότητα του είναι εξαιρετικά υψηλή, ενώ δεν παρουσιάζει διπλοανακλαστικότητα και είναι τυπικά ισότροπο ορυκτό.



Εικόνα 4.8. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού, (Nicols //): **α)** Σιδηροπυρίτης σε συμπαγή μορφή, αλλά και με τη μορφή μικροφλεβιδίων που διεισδύουν στην πυριτική μάζα. **β)** Φλεβίδια σιδηροπυρίτη διεισδύουν στην πυριτική μάζα. **γ)** Αποστρογγυλεμένοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη περιβάλλονται από νεότερης γενεάς και ακανόνιστης μορφής σιδηροπυρίτη. **δ)** Κόκκοι μαγνητοπυρίτη εντός σιδηροπυρίτη. **ε)** Σιδηροπυρίτης περικλείει κρυστάλλους χαλαζία. **στ)** Σιδηροπυρίτης συνυπάρχει με μαρκασίτη. Συμβολισμός: Σιδηροπυρίτης (Py), μαγνητοπυρίτης (Po), χαλαζίας (Qz) και μαρκασίτης (Mrc).

Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α-γ) 2 mm, δ-στ) 1mm.

4.2.3. Τρίτος τύπος μεταλλοφορίας (Py+Po ±Ga)

Στον τύπο αυτό ως κύριο ορυκτό παρουσιάζεται ο σιδηροπυρίτης που εγκλείει μικρές ποσότητες μαγνητοπυρίτη και σε ίχνη γαληνίτη.

4.2.3.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)

Εμφανίζεται τοπικά σε συσσωματώματα κρυστάλλων, που δημιουργούν συμπαγή μορφή, αλλά και με τη μορφή μικροφλεβιδίων που διατρέχουν την πυριτική

μάζα (Εικ.4.8.α,β). Παρατηρήθηκαν επίσης μεμονωμένοι, μεγάλοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη, παλαιότεροι, πολλές φορές αποστρογγυλεμένοι να περιβάλλονται από ακανόνιστης μορφής νεότερο σιδηροπυρίτη (Εικ.4.8.γ). Πολύ συχνά ο σιδηροπυρίτης περικλείει διαφορετικού μεγέθους και σχήματος κόκκους μαγνητοπυρίτη (Εικ.4.8.δ), καθώς και κρυστάλλους χαλαζία (Εικ.4.8.ε), Σε μερικές περιπτώσεις φαίνεται να τον αντικαθιστά τοπικά ο μαρκασίτης (Εικ.4.8.στ).

4.2.3.2. Μαγνητοπυρίτης (Pyrotite: Po)

Εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή διαφορετικού μεγέθους ακανόνιστων κόκκων που εγκλωβίζονται από το σιδηροπυρίτη (Εικ.4.8.δ).

4.2.3.3. Γαληνίτης (Galena: Ga)

Εντοπίστηκε μεμονωμένα ως έγκλεισμα σε κρύσταλλο σιδηροπυρίτη.

4.2.3.4. Τιτανιούχα ορυκτά

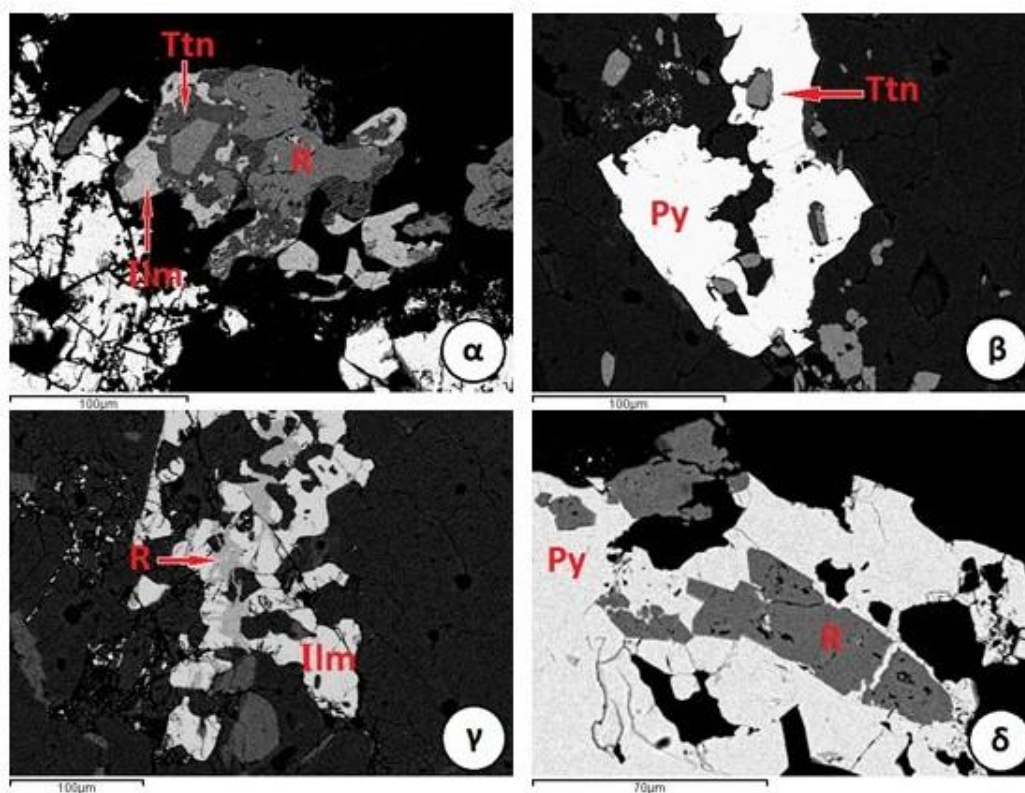
Στη μεταλλοφορία της θέσης αυτής παρατηρήθηκαν τιτανιούχα ορυκτά, σε αρκετή ποσότητα, όπως ο τιτανίτης, ο ιλμενίτης και το ρουτίλιο. Πρόκειται πιθανότερον για πετρογενετικά ορυκτά, αλλά λόγω της στενής σχέσης που παρουσιάζουν με τα μεταλλικά μελετήθηκαν τόσο οπτικά όσο και χημικά. Ο τρόπος με τον οποίο συμφύονται οι τιτανιούχες φάσεις δείχνει προέλευση της μιας από την άλλη στα πλαίσια της μεταμορφικής διεργασίας ή/και της υδροθερμικής δράσης.

Ο τιτανίτης βρέθηκε κατά θέσεις να εγκλωβίζει ή να περιβάλλει τοπικά ρουτίλιο και ιλμενίτη (Εικ.4.9.α), καθώς και σε μεμονωμένους κρυστάλλους ως

έγκλεισμα στο σιδηροπυρίτη (Εικ.4.9.β). Η πρώτη περίπτωση δείχνει σαφώς προέλευση του τιτανίτη από τις άλλες δύο φάσεις.

Ο ιλμενίτης βρέθηκε σε αρκετές θέσεις σε μικρή ποσότητα σε σύμφυση με ρουτίλιο κατά τρόπο που μαρτυρά ότι αντικαθίσταται από αυτό (Εικ.4.9.γ).

Το ρουτίλιο βρέθηκε επίσης και σε μεμονωμένους ιδιόμορφους κρυστάλλους να περικλείεται μέσα σε πυριτικά ορυκτά ή και σε σιδηροπυρίτη (Εικ.4.9.δ).



Εικόνα 4.9. Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM) των τιτανιούχων ορυκτών του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού: **α)** Τιτανίτης σε σύμφυση με ρουτίλιο και ιλμενίτη. **β)** Εγκλείσματα Τιτανίτη στο σιδηροπυρίτη. **γ)** Ιλμενίτης σε σύμφυση με ρουτίλιο. **δ)** Κρύσταλλοι ρουτιλίου εντός σιδηροπυρίτη.
Συμβολισμός: Τιτανίτης (Ttn), Ρουτίλιο (R), ιλμενίτης (Ilm) και σιδηροπυρίτης (Py)

4.2.4. Τέταρτος τύπος μεταλλοφορίας (Py+Cpy+Ga+Po+Bi±Sph)

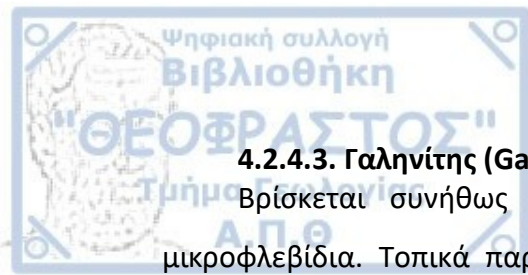
Στον τύπο αυτό μεταλλοφορίας το κύριο ορυκτό που είναι ο σιδηροπυρίτης συνοδεύεται από αρκετή ποσότητα χαλκοπυρίτη, λιγότερη από γαληνίτη, βισμούθιο και μαγνητοπυρίτη και ίχνη σφαλερίτη και κοβελλίτη.

4.2.4.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)

Ο σιδηροπυρίτης αναπτύσσεται σε ιδιόμορφους κρυστάλλους διαφορετικών μεγεθών (Εικ.4.10.α), είτε τετραγωνισμένους είτε αποστρογγυλεμένους και συχνά παρουσιάζει χαρακτηριστικό πολυγωνικό ιστό (Εικ.4.10.β). Σε πολλές θέσεις εγκλωβίζει σύνδρομα ορυκτά, καθώς και ακανόνιστους κόκκους μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Σε ορισμένες θέσεις παρατηρήθηκε ο εγκλεισμός του μαγνητοπυρίτη μέσα στο σιδηροπυρίτη με μορφή κυκλική, που υποδεικνύει ότι ο σιδηροπυρίτης παρουσιάζει ζώνωση και πως κατά ένα μέρος ο σιδηροπυρίτης είναι το νεότερο από τα δύο ορυκτά (Εικ.4.10.ζ). Παρατηρήθηκε επίσης σε αρκετές θέσεις να συνυπάρχουν δύο διαφορετικές μορφές του ορυκτού, ο ένας με σχισμό και με παραμόρφωση και ο άλλος να δημιουργεί αυτοτελείς κρυστάλλους και συσσωματώματα κρυστάλλων (Εικ.4.10.γ). Ως σκληρό ορυκτό, λόγω θραυσιγενούς συμπεριφοράς κατά την παραμόρφωση, ο σιδηροπυρίτης εμφανίζεται κατά θέσεις έντονα τεκτονισμένος σχηματίζοντας μικρολατυποπαγή. Η παραμόρφωση θα πρέπει να θεωρείται και η πιθανότερη αιτία για την παρατηρούμενη ανισοτροπία του ορυκτού. Είναι χαρακτηριστικό ότι εκτός από τις δύο μορφές σιδηροπυρίτη που αναφέρθηκαν παρατηρείται και μια τρίτη, νεότερη που μαζί με χαλκοπυρίτη επιφλοιώνουν σύνδρομα ορυκτά (Εικ.4.10.δ).

4.2.4.2. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)

Τοπικά ο χαλκοπυρίτης αναπτύσσεται σε αρκετή ποσότητα, σε ακανόνιστες μορφές στα διάκενα του σιδηροπυρίτη (Εικ.4.10.ε). Με μορφή επίσης ακανόνιστων κόκκων εγκλωβίζεται από τον σιδηροπυρίτη (Εικ.4.11.α) ενώ ο ίδιος εμφανίζεται μεμονωμένα να εγκλωβίζει μαγνητοπυρίτη και γαληνίτη. Παρατηρήθηκε επίσης σύμφυσή του χαλκοπυρίτη με σφαλερίτη καθώς και με βισμούθιο και γαληνίτη μαζί.



4.2.4.3. Γαληνίτης (Galena: Ga)

Βρίσκεται συνήθως μέσα στα διάκενα των πυριτικών ορυκτών ή σε μικροφλεβίδια. Τοπικά παρουσιάζεται σε αρκετή έκταση μαζί με βισμούθιο, σε χαρακτηριστική σύμφυση, καθώς και με βισμούθιο και μαγνητοπυρίτη (Εικ.4.10.στ) ή χαλκοπυρίτη μαζί. Παρατηρήθηκε επίσης μεμονωμένα να εγκλωβίζεται από χαλκοπυρίτη.

4.2.4.4. Μαγνητοπυρίτης (Pyrotite: Po)

Αναπτύσσεται με μορφή ακανόνιστων κόκκων που εγκλείονται στον σιδηροπυρίτη, ενώ βρέθηκε μεμονωμένα να εγκλωβίζεται και από χαλκοπυρίτη. Ακανόνιστοι κόκκοι μαγνητοπυρίτη βρέθηκαν είτε μεμονωμένοι είτε, όπως αναφέρθηκε, σε σύμφυση με γαληνίτη και βισμούθιο (Εικ.4.10.στ).

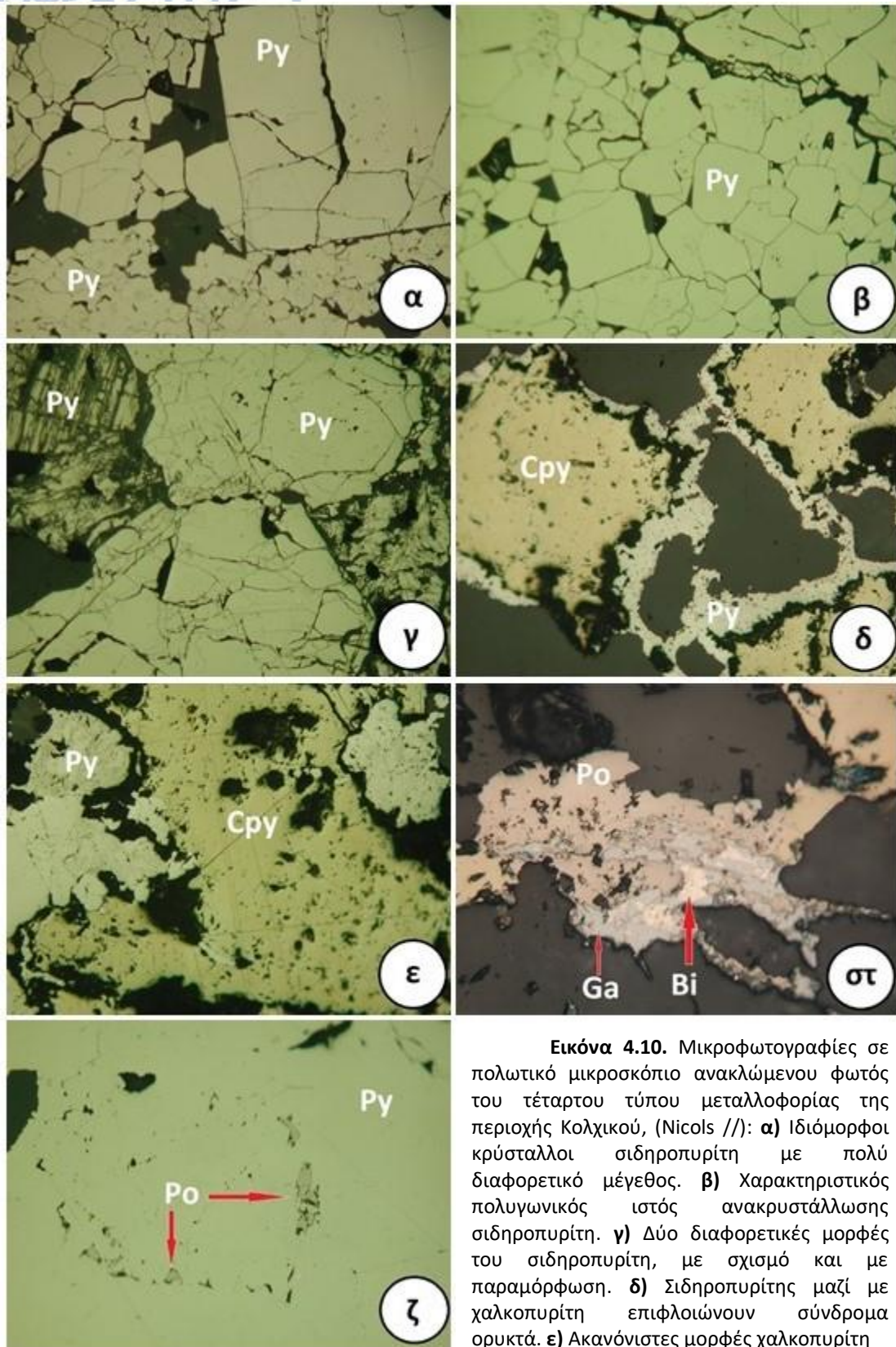
4.2.4.5. Σφαλερίτης (Sphalerite: Sph)

Παρατηρήθηκε αποκλειστικά και μόνο σε αυτό τον τύπο μεταλλοφορίας και μάλιστα σε ίχνη.

Στο μικροσκόπιο το χρώμα του είναι φωτεινό τεφρό με κυανωπή ή καστανωπή χροιά. Έχει τη χαμηλότερη ανακλαστικότητα από όλα τα σουλφίδια. Σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά της μεταλλοφορίας, βρέθηκε αποκλειστικά να σχηματίζει συμφύσεις με χαλκοπυρίτη (Εικ.4.11.β).

4.2.4.6. Αυτοφύες Βισμούθιο (Bismuth: Bi)

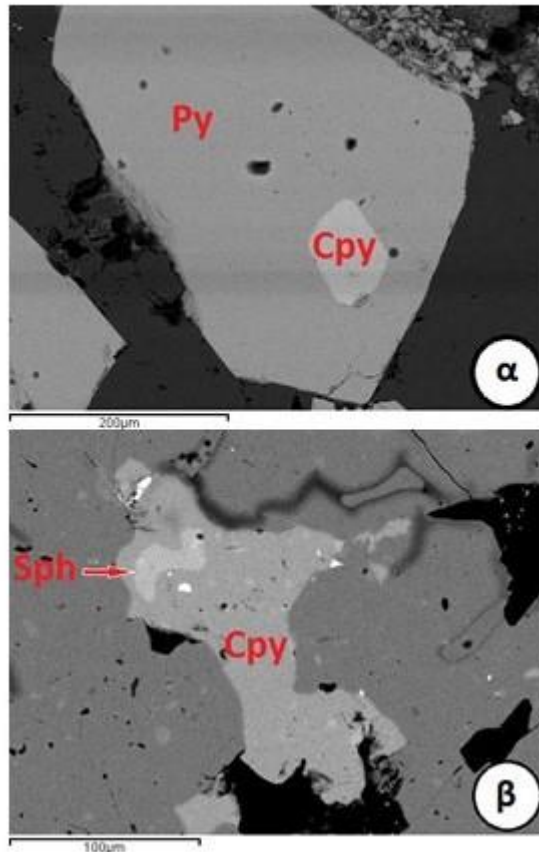
Εμφανίζεται με τη μορφή στενών συμφύσεων με γαληνίτη που περικλείονται μέσα σε μαγνητοπυρίτη (Εικ.4.10.στ), καθώς και στα περιθώρια του χαλκοπυρίτη.



Εικόνα 4.10. Μικροφωτογραφίες σε πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του τέταρτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού, (Nicols //): **α)** Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη με πολύ διαφορετικό μέγεθος. **β)** Χαρακτηριστικός πολυγωνικός ιστός ανακρυστάλλωσης σιδηροπυρίτη. **γ)** Δύο διαφορετικές μορφές του σιδηροπυρίτη, με σχισμό και με παραμόρφωση. **δ)** Σιδηροπυρίτης μαζί με χαλκοπυρίτη επιφλοιώνουν σύνδρομα ορυκτά. **ε)** Ακανόνιστες μορφές χαλκοπυρίτη

σε σύμφυση με σιδηροπυρίτη. **στ)** Σύμφυση γαληνίτη με μαγνητοπυρίτη και βισμούθιο. **ζ)** Εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη μέσα στο σιδηροπυρίτη. Συμβολισμός: Σιδηροπυρίτης (Py), χαλκοπυρίτης (Cpy), μαγνητοπυρίτης (Po), γαληνίτης (Ga), βισμούθιο (Bi).

Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α, γ-ε) 2 mm, β, στ), ζ) 1mm.



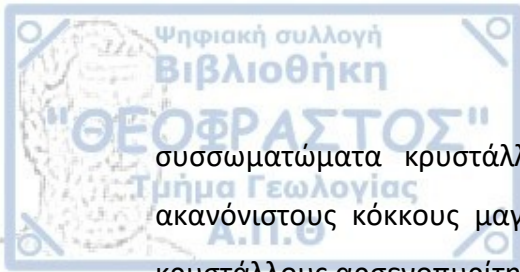
Εικόνα 4.11. Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM) συμφύσεων ορυκτών του τέταρτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού: **α)** Χαλκοπυρίτης (Cpy) με μορφή ακανόνιστων κόκκων εγκλωβίζεται από σιδηροπυρίτη (Py). **β)** Σφαλερίτης (Sph) σε σύμφυση με χαλκοπυρίτη (Cpy).

4.2.5. Πέμπτος τύπος μεταλλοφορίας (Agpy+Py+Cpy)

Πρόκειται για σχετικά συμπαγή, φλεβικού τύπου μεταλλοφορία με κύρια ορυκτά το σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη, με μικρές ποσότητες χαλκοπυρίτη.

4.2.5.1. Σιδηροπυρίτης (Pyrite: Py)

Ο σιδηροπυρίτης αναπτύσσεται σε ιδιόμορφους κρυστάλλους διαφορετικών μεγεθών, κατά θέσεις έντονα τεκτονισμένους και συχνά παρουσιάζει χαρακτηριστικό πολυγωνικό ιστό (Εικ.4.12.α). Σε αρκετές θέσεις συνυπάρχουν οι δύο διαφορετικές μορφές του ορυκτού, που αναφέρθηκαν και σε άλλους τύπους μεταλλοφορίας, η μία με σχισμό και με παραμόρφωση και η άλλη με



συσσωματώματα κρυστάλλων (Εικ.4.12.β). Συχνά παρατηρείται να εγκλωβίζει ακανόνιστους κόκκους μαγνητοπυρίτη και χαλκοπυρίτη, καθώς και ιδιόμορφους κρυστάλλους αρσеноπυρίτη (Εικ.4.12.γ).

4.2.5.2. Αρσеноπυρίτης (Arsenopyrite, FeAsS)

Ποσοτικά συμμετέχει σ' αυτό τον τύπο μεταλλοφορίας, με την ίδια περίπου αναλογία που συμμετέχει και ο σιδηροπυρίτης. Αναπτύσσεται σε μεγάλους ιδιόμορφους κρυστάλλους αυτοτελείς ή να δημιουργούν πολυγωνικά συσσωματώματα μόνοι τους (Εικ.4.12.δ), καθώς και με σιδηροπυρίτη (Εικ.4.12.ε). Κατά θέσεις εμφανίζει σπασίματα στους κρυστάλλους του στα οποία έχουν διεισδύσει σύνδρομα ορυκτά (Εικ.4.12.στ).

4.2.5.3. Χαλκοπυρίτης (Chalcopyrite: Cpy)

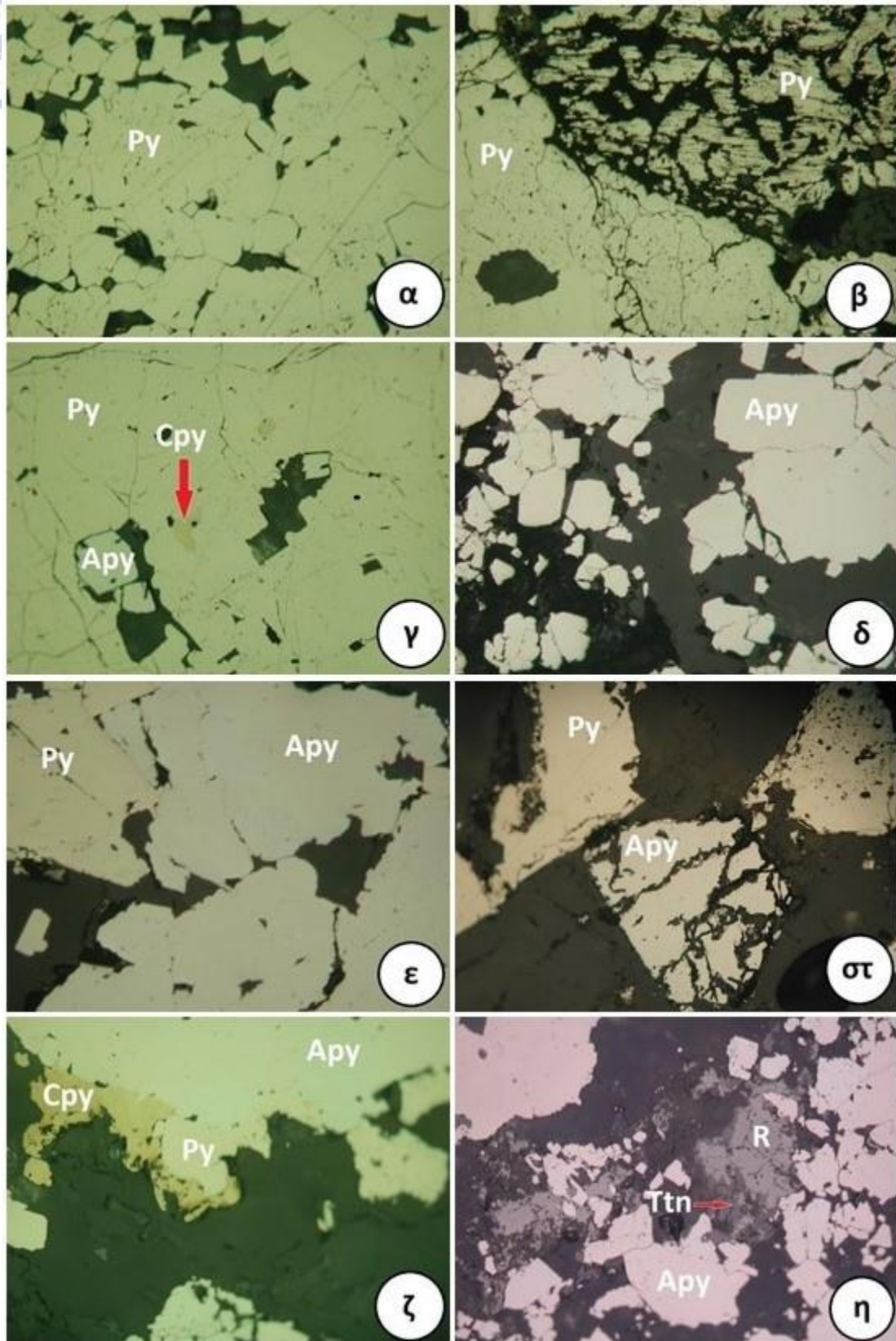
Αναπτύσσεται τοπικά με μορφή ακανόνιστης μάζας, κυρίως σε σύμφυση με σιδηροπυρίτη. Βρέθηκε στα περιθώρια αρσеноπυρίτη μαζί με σιδηροπυρίτη (Εικ.4.12.ζ), καθώς και ως έγκλεισμα σε κρυστάλλους σιδηροπυρίτη.

4.2.5.4. Τιτανιούχα ορυκτά

Στον τύπο αυτό βρέθηκε επίσης ρουτίλιο σε πολύ μικρή ποσότητα με τη μορφή ακανόνιστων κόκκων, που έχουν αντικατασταθεί περιφερειακά ή κατά μήκος μικρών φλεβιδίων από τιτανίτη (Εικ.4.12.η). Τα ορυκτά αυτά βρίσκονται μαζί με τα πυριτικά ανάμεσα στα συσσωματώματα των κρυστάλλων του αρσеноπυρίτη.

4.2.5.6. Άλλες φάσεις

Εντοπίστηκαν μικροί κόκκοι μέσα στον αρσеноπυρίτη με εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ουράνιο (U), που όμως δεν έγινε δυνατός ο προσδιορισμός του ορυκτού.



Εικόνα 4.12. Μικροφωτογραφίες από πολωτικό μικροσκόπιο ανακλώμενου φωτός του πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού, (Nicols //): **α)** Χαρακτηριστικός πολυγωνικός ιστός σιδηροπυρίτη. **β)** Δύο διαφορετικές μορφές του σιδηροπυρίτη, με σχισμό και με παραμόρφωση. **γ)** Σιδηροπυρίτης εγκλείει ιδιόμορφους κρυστάλλους αρσеноπυρίτη και ακανόνιστης μορφής σώματα χαλκοπυρίτη. **δ)** Ανάπτυξη αρσеноπυρίτη σε μεγάλους ιδιόμορφους κρυστάλλους. **ε)** Αρσеноπυρίτης και σιδηροπυρίτης με μορφή συμπαγούς μάζας. **στ)** Διείσδυση σύνδρομων ορυκτών στα σπασίματα του αρσеноπυρίτη. **ζ)** Χαλκοπυρίτης και σιδηροπυρίτης στα περιθώρια αρσеноπυρίτη. **η)** Ρουτίλιο με μορφή ακανόνιστης μάζας, μαζί με τιτανίτη και αρσеноπυρίτη. Συμβολισμός: Σιδηροπυρίτης (Py), αρσеноπυρίτης (Apy), χαλκοπυρίτης (Cpy), τιτανίτης (Ttn), ρουτίλιο (R). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α, γ, στ-η) 1 mm, β, δ-ε) 2mm.

5. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΡΥΚΤΩΝ

5.1. Γενικά

Από τη μικροσκοπική μελέτη των διαφορετικών τύπων μεταλλοφορίας έγινε γνωστό ότι στη σύνθεσή τους μετέχουν σε γενικές γραμμές τα ίδια ορυκτά, αλλά σε πολύ διαφορετικές αναλογίες. Για την αναγνώριση λοιπόν ομοιοτήτων ή διαφορών στη σύστασή τους έπρεπε να αναλυθούν όλα τα μεταλλικά ορυκτά σε όλους τους τύπους που βρέθηκαν στην περιοχή μελέτης. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν δείγματα και από τις πέντε μεταλλοφόρες θέσεις από τα οποία έγιναν αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 10 λεπτές στιλπνές και 15 στιλπνές τομές.

Στους Πίνακες 5.1 έως 5.12 δίνονται οι χημικές αναλύσεις κάθε ενός ορυκτού από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας με τη μορφή ορίων μεταβολής για κάθε στοιχείο, ώστε να είναι δυνατή η σύγκρισή τους. Επίσης, στους Πίνακες 1 έως 16 του Παραρτήματος δίνονται το σύνολο των αναλύσεων κάθε ορυκτού στους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας.

5.2. Χημικές αναλύσεις σιδηροπυρίτη (FeS_2)

Για τη χημική σύσταση του σιδηροπυρίτη πραγματοποιήθηκαν έντεκα αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας, τέσσερις από το δεύτερο τύπο, οκτώ από τον τρίτο τύπο, τρεις από τον τέταρτο τύπο και οκτώ από τον πέμπτο τύπο μεταλλοφορίας για τα στοιχεία S, Fe, Ag, As, Cu, Ni, Co, Pb και Bi. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των μικροαναλύσεων αυτών παρατίθενται στον πίνακα 5.1. Στο Παράρτημα και στους Πίνακες 1-4 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.

Ο σιδηροπυρίτης έχει στοιχειομετρικό τύπο FeS_2 . Στο πλέγμα του μπορεί να υπάρχουν ως ολιγοστοιχεία ή ιχνοστοιχεία Ni (σε μικρές έως πολύ μεγάλες ποσότητες), Co, Cu, As (μέχρι και 5%), Pb, V, Sb, Zn, Mn, Ag, Au, Se και Sn (Vaughan & Craig 1978). Οι περιεκτικότητες σε Au στον σιδηροπυρίτη συνήθως δεν ξεπερνούν τα 0,10% (Ramdohr 1980).

Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι σε μεγάλους κρυστάλλους του ορυκτού, έγιναν περισσότερες αναλύσεις από τον πυρήνα προς την περιφέρεια, με σκοπό να

ελεγχθεί πιθανή χημική ζώνωση. Από τις αναλύσεις αυτές των κρυστάλλων σιδηροπυρίτη δεν παρατηρήθηκε συγκεκριμένη τάση μεταβολής των ολιγοστοιχείων που αναλύθηκαν, ώστε να γίνει παραδεκτή η παρουσία χημικής ζώνωσης στο ορυκτό.

Οι περιεκτικότητες του σιδηροπυρίτη σε Fe κυμαίνονται από 42,24% έως 44,92% και σε S από 51,27% έως 55,94%. Το As κυμαίνεται από 0,00% έως 0,45%. Ο Cu στο σιδηροπυρίτη κυμαίνεται από 0,02% έως 0,82%. Το Co βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,02% έως 0,86%. Το Ni ανέρχεται έως 0,51%. Όσον αφορά τις περιεκτικότητες του σιδηροπυρίτη σε Ag, αυτές φτάνουν μέχρι 0,65%. Τέλος το Bi κυμαίνεται από 0,23% έως 2,87% και ο Pb από 0,04% έως 1,69%.

Αν συγκρίνουμε τις περιεκτικότητες σε Ni και Co του σιδηροπυρίτη με εκείνες του χαλκοπυρίτη προκύπτει ότι ο σιδηροπυρίτης έχει σχετικά υψηλότερες τιμές Co από το χαλκοπυρίτη, ενώ το Ni παρουσιάζει περίπου τις ίδιες τιμές στα δύο ορυκτά. Συνεπώς η πρώτη μόνο παρατήρηση επιβεβαιώνει την άποψη ότι, όπου συνυπάρχουν τα δύο ορυκτά, τότε κατά προτίμηση ο σιδηροπυρίτης είναι εμπλουτισμένος σε Co και Ni σε σχέση με το χαλκοπυρίτη.

Πίνακας 5.1. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του σιδηροπυρίτη (FeS₂) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	1 ^{ος} τύπος	2 ^{ος} τύπος	3 ^{ος} τύπος	4 ^{ος} τύπος	5 ^{ος} τύπος
S	51.27 - 55.81	55.17 - 55.85	53.08 - 55.94	52.71 - 53.93	53.58 - 54.95
Fe	42.24 - 44.92	43.92 - 44.65	43.06 - 44.55	43.85 - 44.03	43.10 - 46.07
Co	0.14 - 0.86	0.20 - 0.34	0.04 - 0.60	0.25 - 0.61	0.02 - 0.50
Ni	0.05 - 0.51	bdl - 0.22	0.01 - 0.36	0.18 - 0.29	0.05 - 0.33
Cu	0.02 - 0.82	0.19	0.04 - 0.37	0.15 - 0.32	0.04 - 0.11
As	0.05 - 0.41	bdl - 0.37	0.03 - 0.45	0.01 - 0.28	0.03 - 0.28
Ag	0.05 - 0.65		0.31 - 0.41	0.48 - 0.58	0.04 - 0.24
Pb			0.11 - 0.67	0.28 - 0.95	0.04 - 1.69
Bi	0.99 - 2.87		0.59 - 2.72	0.58 - 1.79	0.23 - 2.14

5.3. Χημικές αναλύσεις αρσеноπυρίτη (FeAsS)

Ο αρσеноπυρίτης έχει στοιχειομετρικό τύπο FeAsS. Ο καθαρός αρσеноπυρίτης περιέχει από ένα ιόν Fe, As και S. Στο πλέγμα του όμως πολύ συχνά μπορεί να βρεθεί Co, από ίχνη έως και 12%, Ni, Sb και Au (Vaughan & Craig 1978, Ramdohr 1980).

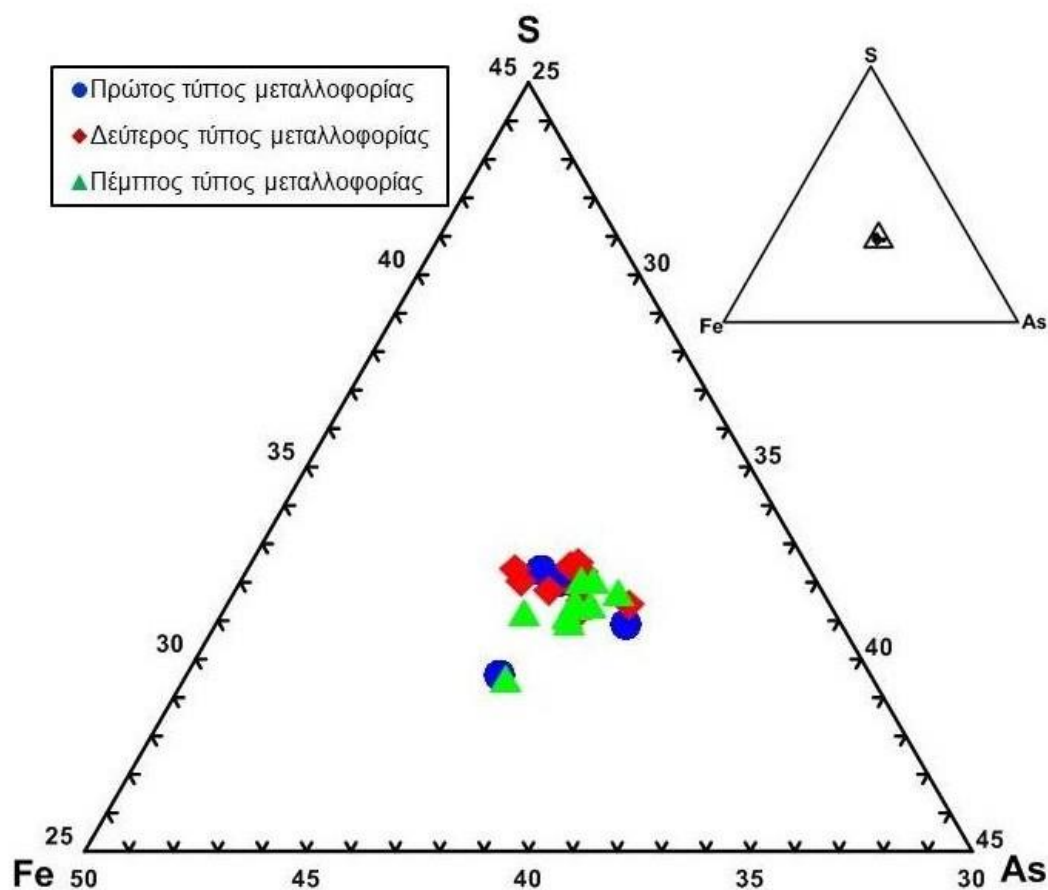
Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των μικροαναλύσεων με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή στον αρσеноπυρίτη δίνονται στον Πίνακα 5.2. Στο Παράρτημα και στους Πίνακες 5-7 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού. Για τη χημική σύσταση του αρσеноπυρίτη πραγματοποιήθηκαν τέσσερις αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας, δέκα από το δεύτερο τύπο και δέκα από τον πέμπτο τύπο μεταλλοφορίας για τα στοιχεία S, Fe, Ag, As, Cu, Ni, Co, Pb και Bi.

Οι περιεκτικότητες του αρσеноπυρίτη σε As κυμαίνονται από 40,76% έως 45,31%, οι περιεκτικότητές του σε Fe από 32,22% έως 35,93%, ενώ σε S κυμαίνονται από 20,18% έως 23,11%. Ο Cu στους αρσеноπυρίτες ανιχνεύθηκε σε ποσοστό μέχρι 0,64%. Το Co βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,01% έως 0,71%, ενώ το Ni από 0,02% έως 0,65%. Το Bi ανιχνεύθηκε σε ποσοστό μέχρι 2,17%. Για το στοιχείο Pb προσδιορίστηκαν στον αρσеноπυρίτη περιεκτικότητες που ανέρχονται μέχρι 2,09%, ενώ ο Ag βρέθηκε να κυμαίνεται από 0,02% έως 0,45%.

Οι αρσеноπυρίτες της περιοχής Κολχικού προβάλλονται σε τριγωνικό διάγραμμα Fe-As-S (Σχ. 5.1.). Από το διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι και στους τρεις τύπους μεταλλοφορίας δεν υπάρχει μεγάλη διασπορά, η σύσταση του αρσеноπυρίτη δηλαδή είναι η ίδια και για τους τρεις τύπους μεταλλοφορίας όπου εμφανίζεται. Το στοιχείο αυτό συνηγορεί υπέρ της κοινής προέλευσης του αρσеноπυρίτη της περιοχής Κολχικού.

Πίνακας 5.2. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του αρσеноπυρίτη (FeAsS) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	1 ^{ος} τύπος	2 ^{ος} τύπος	5 ^{ος} τύπος
S	21.00 - 23.11	20.18 - 21.89	20.19 - 22.61
Fe	33.06 - 35.93	32.22 - 34.63	33.01 - 34.37
Co	0.07 - 0.18	0.03 - 0.70	0.01 - 0.71
Ni	0.50 - 0.55	0.06 - 0.65	0.02 - 0.52
Cu	0.16 - 0.32	0.01 - 0.50	0.09 - 0.64
As	41.68 - 45.31	42.86 - 45.18	40.76 - 43.76
Ag		0.02 - 0.21	0.12 - 0.45
Pb	0.19 - 0.73	0.06 - 0.85	0.09 - 2.09
Bi	0.12	0.13 - 2.14	0.25 - 2.17



Σχήμα 5.1. Προβολή αρσеноπυριτών της περιοχής Κολχικού σε τριγωνικό διάγραμμα Fe-As-S.

5.4. Χημικές αναλύσεις χαλκοπυρίτη (CuFeS_2)

Ο χαλκοπυρίτης έχει στοιχειομετρικό τύπο CuFeS_2 και είναι από τα μεταλλικά ορυκτά που έχουν τη δυνατότητα να φιλοξενήσουν στο πλέγμα τους ένα σημαντικό αριθμό από άλλα στοιχεία. Τα στοιχεία όπως Zn, Co, Ni, Mn, As, Ag, V, Pb, Sb, Sn, μπορούν να φιλοξενηθούν στο πλέγμα του χαλκοπυρίτη, τόσο στη θέση του Cu όσο και του Fe. Από όλα αυτά τα στοιχεία το Mn μπορεί να φτάσει το 1% και ο Zn το 0.65%. (Vaughan & Craig 1978, Ramdhor 1980). Στις πιο πολλές όμως περιπτώσεις τα στοιχεία αυτά αποδίδονται στην παρουσία εγκλεισμάτων ορυκτών φορέων των στοιχείων αυτών.

Για τη χημική σύσταση του χαλκοπυρίτη στην περιοχή έρευνας αναλύθηκαν επτά κόκκοι από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας, ένας κόκκος από το δεύτερο και έξι κόκκοι από τον τέταρτο τύπο μεταλλοφορίας για τα στοιχεία S, Fe, Ag, As, Cu, Ni, Co, Pb, Bi και Sn. Τα όρια διακύμανσης των αποτελεσμάτων των μικροαναλύσεων αυτών παρατίθενται στον Πίνακα 5.3. Στο Παράρτημα και στους Πίνακες 8-9 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.

Οι περιεκτικότητες του χαλκοπυρίτη σε Fe κυμαίνονται από 28,68% έως 38,52%. Ο Cu κυμαίνεται από 22,07% έως 33,33% και το S από 35,11% έως 38,87%. Οι περιεκτικότητες του χαλκοπυρίτη σε As κυμαίνονται από 0,02% έως 0,76%.

Για τα στοιχεία Ni και Co προσδιορίστηκαν στο χαλκοπυρίτη περιεκτικότητες που ανέρχονται μέχρι 0,39% για το Ni και μέχρι 0,99% για το Co. Η σχέση περιεκτικότητας σε Co και Ni, μεταξύ χαλκοπυρίτη και σιδηροπυρίτη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο του σιδηροπυρίτη.

Ο Pb και ο Sn ανιχνεύθηκαν μόνο μία φορά στο χαλκοπυρίτη σε ποσοστό 0,09% και 0,36% αντίστοιχα. Τέλος ανιχνεύθηκε Bi σε ποσοστό που κυμαίνεται από 1,02% μέχρι 2,63% καθώς και Ag σε ποσοστό έως 0,70%.

Πίνακας 5.3. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του χαλκοπυρίτη (CuFeS_2) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	1 ^{ος} τύπος	2 ^{ος} τύπος	4 ^{ος} τύπος
S	36.43 - 38.87	36.21	35.11 - 37.11
Fe	28.68 - 38.52	30.17	29.02 - 30.15
Co	0.08 - 0.99	0.20	0.10 - 0.69
Ni	0.06 - 0.24	0.33	0.01 - 0.39
Cu	29.34 - 33.33	31.84	30.89 - 33.04
As	0.07 - 0.33		0.02 - 0.76
Ag	0.31		0.34 - 0.70
Pb		0.09	
Bi	1.02 - 2.57	1.33	1.49 - 2.63
Sn	0.36		

5.5. Χημικές αναλύσεις μαγνητοπυρίτη (FeS)

Ο χημικός τύπος του μαγνητοπυρίτη είναι FeS . Ο μαγνητοπυρίτης συνήθως είναι ελλειμματικός ως προς το σίδηρο, με έλλειμμα Fe χαμηλότερο από αυτό που απαιτείται για τη στοιχειομετρική δομή FeS , έτσι ώστε η σύστασή του να περιγράφεται από το γενικό τύπο Fe_{1-x}S , όπου το x κυμαίνεται από 0 μέχρι 0.2.

Μικρές ποσότητες Ni, Co, και Cu μπορεί να αντικαταστήσουν το Fe, αλλά στα περισσότερα δείγματα μαγνητοπυρίτη, αυτά τα στοιχεία βρίσκονται πιθανότατα με τη μορφή προσμείξεων, πχ. ο Cu στο χαλκοπυρίτη (Kissin & Scott, 1982).

Πραγματοποιήθηκαν πέντε αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας, δύο από το δεύτερο τύπο και τέσσερις από τον τέταρτο τύπο μεταλλοφορίας για τα στοιχεία S, Fe, Ag, As, Cu, Ni, Co, Pb και Bi. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών δίνονται στον πίνακα 5.4. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 13 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.

Από τις αναλύσεις προέκυψε ότι οι περιεκτικότητες του μαγνητοπυρίτη σε Fe κυμαίνονται από 56,44% έως 58,94% και σε S από 39,12% έως 42,38%. Το Co κυμαίνεται από 0,08% έως 0,79% και το Ni από 0,04% έως 0,64%. Τα στοιχεία Cu και As ανιχνεύθηκαν σε ποσοστό μέχρι 0,42% και 0,57% αντίστοιχα. Το στοιχείο Pb ανιχνεύθηκε σε ποσοστό μέχρι 1,32%, ενώ τα στοιχεία Ag και Bi, σε ποσοστό μέχρι 0,56% και 2,49% αντίστοιχα.

Πίνακας 5.4. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του μαγνητοπυρίτη (FeS) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	1 ^{ος} τύπος	3 ^{ος} τύπος	4 ^{ος} τύπος
S	41.22 - 42.38	40.61 - 40.86	39.12 - 40.39
Fe	56.68 - 58.01	56.84 - 56.85	56.44 - 58.94
Co	0.36 - 0.61	0.08 - 0.41	0.26 - 0.79
Ni	0.04 - 0.44	0.05 - 0.50	0.07 - 0.64
Cu	0.06 - 0.42	0.15 - 0.19	0.07 - 0.31
As	0.06 - 0.57	0.03	0.55
Ag		0.12	0.12 - 0.56
Pb	1.32	1.04	0.08
Bi		0.74 - 1.92	0.19 - 2.49

5.6. Χημικές αναλύσεις γαληνίτη (PbS)

Ο γαληνίτης έχει χημικό τύπο PbS, αν και μπορεί στο πλέγμα του να βρίσκονται αρκετά στοιχεία και σχεδόν πάντα συνυπάρχει με άργυρο. Το Se και το Te αντικαθιστούν το S, σε ποσοστά που φτάνουν μέχρι και 18%. Άλλα στοιχεία που συμμετέχουν ως κατιόντα στη θέση του Pb είναι ο Ag, Sb, Bi και As. Επίσης, τα στοιχεία Fe (έως 1000ppm), Cu (έως 3000ppm), Mn, Sn, Zn, Cd, Tl, Ni και Hg έχουν ανιχνευτεί σε ίχνη στο γαληνίτη (Ramdohr 1980, Vaughan and Craig 1981).

Συνολικά έγιναν δεκατέσσερις μικροαναλύσεις στους γαληνίτες της περιοχής έρευνας, δεκατρείς για τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας και μία για τον δεύτερο τύπο, στα στοιχεία Bi, Pb, Ag, As, Cu, Co, Ni, Fe, και S. Οι μικροαναλύσεις αυτές παρατίθενται στον Πίνακα 5.5. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 10 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.

Οι περιεκτικότητες του γαληνίτη σε Pb κυμαίνονται από 76,97% έως 84,59%, ενώ οι περιεκτικότητες σε S κυμαίνονται από 13,43% έως 16,15%.

Οι περιεκτικότητες σε As κυμαίνονται από 0,01% έως 1,90%, ενώ σε Fe κυμαίνονται από 0,05% έως 4,17%. Ο Cu στους γαληνίτες κυμαίνεται από 0,03% έως 2,12%, το Bi ανιχνεύθηκε μόνο δύο φορές με περιεκτικότητες 1,33% και 4,74%, ενώ το Co και το Ni βρέθηκαν να κυμαίνονται από 0,20% έως 0,69% και από 0,31% έως 0,99% αντίστοιχα.

Στις αναλύσεις του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας η περιεκτικότητα του γαληνίτη σε Ag είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται από 0,10% ως 4,43%, ενώ στο δεύτερο τύπο δεν ανιχνεύθηκε με το μικροαναλυτή.

Πίνακας 5.5. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του γαληνίτη (PbS) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	1 ^{ος} τύπος	2 ^{ος} τύπος
S	13.43 - 16.00	16.15
Fe	0.05 - 4.17	0.68
Co	0.20 - 0.69	0.37
Ni	0.31 - 0.99	
Cu	0.03 - 2.12	0.30
As	0.01 - 1.90	
Ag	0.10 - 4.43	
Pb	76.97 - 84.59	83.31
Bi	1.33 - 4.74	

5.7. Χημικές αναλύσεις αυτοφυούς βισμούθιου (Bi)

Για τη χημική σύσταση του αυτοφυούς βισμούθιου της περιοχής έρευνας αναλύθηκαν εννέα κόκκοι του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας, για τα στοιχεία Bi, Pb, Ag, As, Cu, Co, Ni και Fe. Οι μικροαναλύσεις αυτές παρατίθενται στον πίνακα 5.6. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 11 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού. Πρόκειται για μεγάλης καθαρότητας ορυκτό με ελάχιστες προσμίξεις Fe, Co, Ni, Cu, As και Ag.

Οι περιεκτικότητες του αυτοφυούς βισμούθιου σε Bi της περιοχής έρευνας κυμαίνονται από 95,10% έως 99,39%, με μέσο όρο 98,16% και σε Fe από 0,24% έως 3,61%, με μέσο όρο 1,38%. Το Co κυμαίνεται από 0,10% έως 0,70%, με μέσο όρο 0,15% και το Ni από 0,17% έως 0,20%, με μέσο όρο 0,06%. Οι μέσες περιεκτικότητες σε Cu και As είναι αντίστοιχα 0,17% και 0,19%, ενώ η μέση περιεκτικότητα σε Ag είναι 0,16%. Το στοιχείο Pb, δεν ανιχνεύθηκε με το μικροαναλυτή.

5.8. Χημικές αναλύσεις σφαλερίτη (ZnS)

Ο καθαρός σφαλερίτης με χημικό τύπο ZnS είναι σπάνιος στη φύση. Ο Zn μπορεί να αντικατασταθεί από Fe, σε ποσοστό μέχρι και 12%, αλλά και από Mn και Cd σε ποσοστά που φτάνουν αντίστοιχα μέχρι 5,4% και 4,4%. Άλλα ιχνοστοιχεία που μπορεί να συμμετέχουν στο πλέγμα του σφαλερίτη αντικαθιστώντας το Fe, είναι το Sb, Ba, In, Tl, Ge, Ga και Hg (Ramdohr 1980).

Έγινε μόνο μία ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή σε σφαλερίτη από δείγμα της περιοχής μελέτης. Στον πίνακα 5.6. δίνονται τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης. Η περιεκτικότητα του Zn στο σφαλερίτη βρέθηκε 54,24%, ενώ οι περιεκτικότητες σε S και Fe βρέθηκαν 35,34% και 6,89%, αντίστοιχα.

Πίνακας 5.6. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του αυτοφυούς βισμούθιου (Bi) και σφαλερίτη (ZnS) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	Αυτοφύες Βισμούθιο (Bi)	Σφαλερίτης (ZnS)
	1 ^{ος} τύπος	4 ^{ος} τύπος
S		35.34
Fe	0.24 - 3.61	6.89
Co	0.10 - 0.70	
Ni	0.17 - 0.20	
Cu	0.12 - 1.01	0.73
Zn		54.24
As	0.03 - 0.51	0.14
Ag	0.29 - 0.38	
Pb		0.19
Bi	95.10 - 99.39	2.46

5.9. Χημικές αναλύσεις κοβελλίνη (CuS)

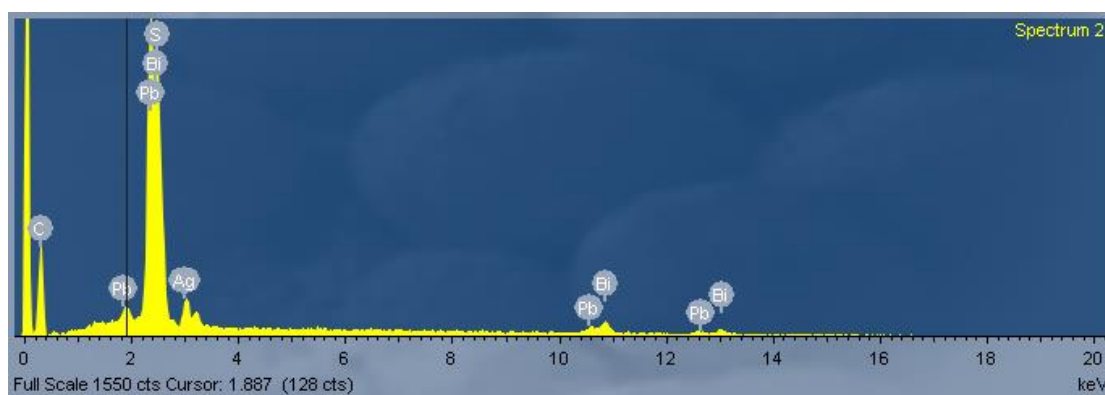
Στις δύο θέσεις του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας που εντοπίστηκε ο κοβελλίνης πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες αναλύσεις, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στον πίνακα 5.7. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 12 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.

Οι περιεκτικότητες του κοβελλίνη σε S είναι 36,68% και 36,98%, ενώ οι περιεκτικότητες σε Cu 57,61% και 60,75% αντίστοιχα. Ανιχνεύθηκαν επίσης τα στοιχεία As, Co, Bi, Pb και Fe. Το στοιχείο Ni δεν ανιχνεύθηκε με το μικροαναλυτή.

5.10. Χημικές αναλύσεις γαληνοβισμούθινη ($PbBiS_4$)

Όπως αναφέρθηκε, σε δύο θέσεις του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας, εντοπίστηκε το ορυκτό γαληνοβισμούθινη, το οποίο είναι φορέας αργύρου (Ag).

Στα δύο δείγματα της περιοχής μελέτης που αναλύθηκαν οι περιεκτικότητες σε Ag που μετρήθηκαν στο γαληνοβισμούθινη είναι 9,48% και 9,85%. Οι περιεκτικότητες σε S είναι 17,11% και 16,11%, ενώ οι περιεκτικότητες σε Pb είναι 25,33% και 26,78% αντίστοιχα. Οι περιεκτικότητες σε Bi είναι 45,37% και 45,52%. Ανιχνεύθηκαν επίσης As, Cu, Co, Ni και Fe. Αναλυτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων του ορυκτού δίνονται στον πίνακα 5.7, ενώ στο Σχ. 5.2. δίνεται στοιχειακό φάσμα ακτίνων-X στο SEM του ορυκτού. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 12 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.



Σχήμα 5.2. Στοιχειακό φάσμα ακτίνων-X σε ηλεκτρονικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS), γαληνοβισμούθινη

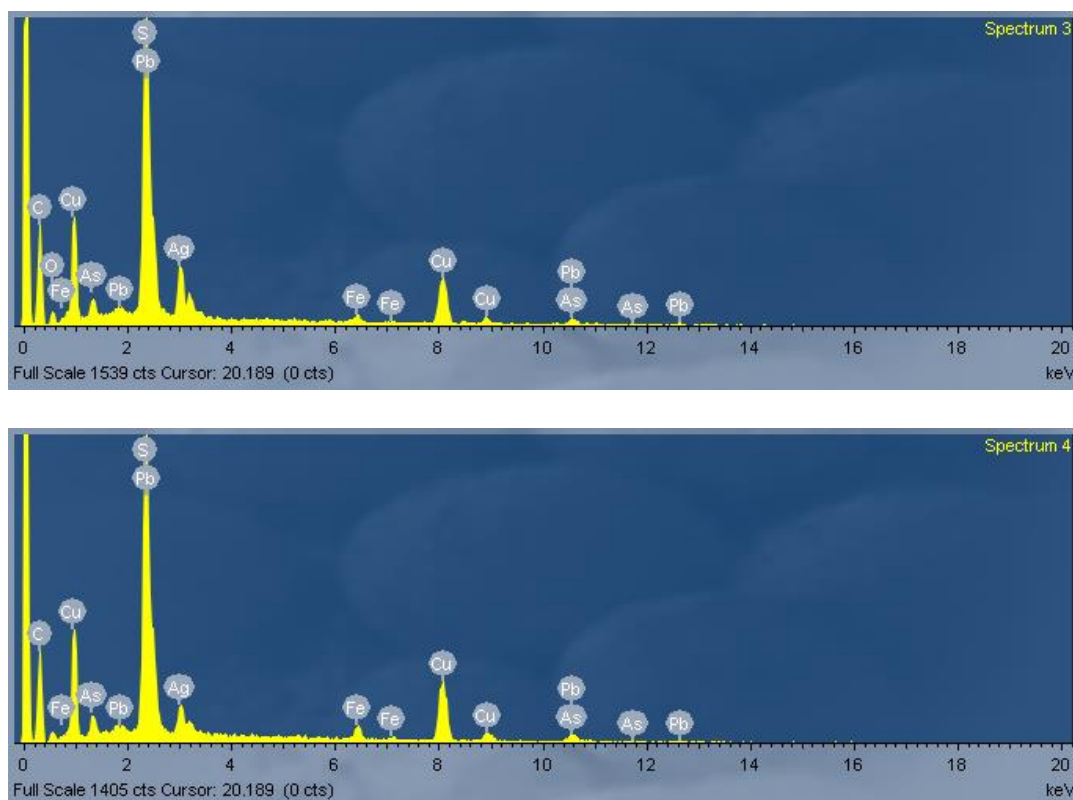
4.11. Χημικές αναλύσεις μεικτής φάσης Cu-Pb-Ag-S

Στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας της περιοχής μελέτης βρέθηκε επίσης μία μεικτή φάση με αυξημένη συμμετοχή αργύρου (Ag) στη σύστασή της. Οι μεικτοί κρύσταλλοι αυτής της φάσης εντοπίστηκαν στα περιθώρια κρυστάλλων σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη.

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά δύο αναλύσεις με ηλεκτρονικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS), ενώ στο Σχ. 5.3. δίνονται στοιχειακά φάσματα ακτίνων-X των φάσεων αυτών.

Οι περιεκτικότητες σε Ag που μετρήθηκαν είναι 5,43% και 11,54%. Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν είναι S, Fe, Cu, As και Pb. Ενδεικτικά οι

αναλύσεις δίνονται στον πίνακα 5.7., έχουν χαμηλό σύνολο και δεν επιτρέπουν τον προσδιορισμό τους.



Σχήμα 5.3. Στοιχειακά φάσματα ακτίνων-X σε ηλεκτρονικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS), μεικτής φάσης Cu-Pb-Ag-S

Πίνακας 5.7. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του κοβελλίνη (CuS), γαληνοβισμούθιν (PbBiS₄) και της μεικτής φάσης Cu-Pb-Ag-S από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

	Κοβελλίνης (CuS)	Γαληνοβισμούθιν (PbBiS ₄)	μεικτή φάση Cu-Pb-Ag-S
wt%	1 ^{ος} τύπος	1 ^{ος} τύπος	1 ^{ος} τύπος
S	36.68 - 36.98	16.11 - 17.11	17.02 - 18.62
Fe	0.24 - 2.97	0.24 - 2.93	1.36 - 3.57
Co	0.25	0.04 - 0.37	
Ni		0.23	
Cu	57.61 - 60.75	0.17 - 0.62	23.90 - 28.44
As	0.02	0.29	2.92 - 3.11
Ag	1.94	9.48 - 9.85	5.43 - 11.54
Pb		25.33 - 26.78	15.25 - 11.54
Bi	3.36	45.37 - 45.52	

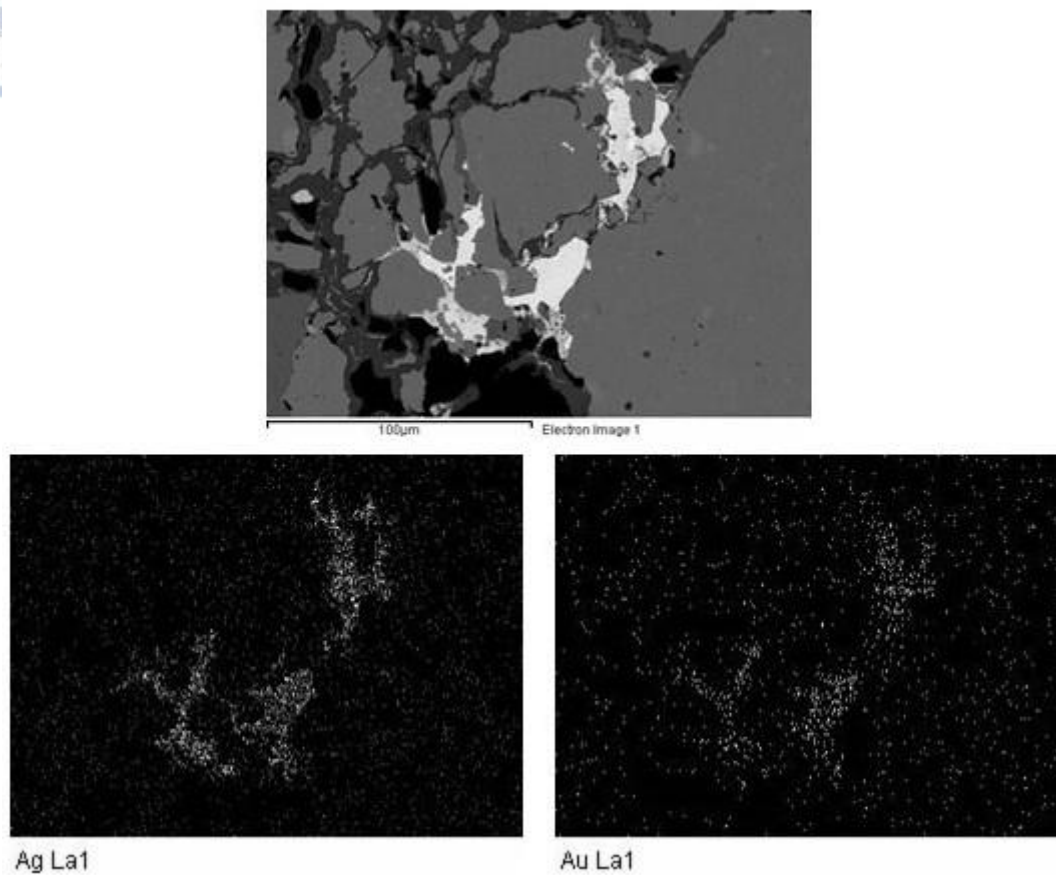
5.12. Χημικές αναλύσεις αυτοφυούς χρυσού (Au)

Ο χρυσός βρίσκεται στη φύση αυτοφυής ή υπό μορφή ενώσεων. Στο πλέγμα του συμμετέχουν κυρίως τα στοιχεία Ag και Cu (Ramdohr 1980). Όταν η περιεκτικότητά του σε Ag κυμαίνεται από 30 έως 45%, ονομάζεται ήλεκτρο, ενώ όταν σε Cu φτάνει μέχρι 20% ονομάζεται χαλκούχος (cuprian). Στο πλέγμα του χρυσού μπορεί να υπάρχουν σε μικρές ποσότητες τα στοιχεία Bi, Pt, Os, Ir, Pd, Hg, Rh και Sb. Επίσης, ο χρυσός σχηματίζει ενώσεις με Cu (auricupride), με Bi (μαλδονίτης), με Te (πετσίτης) και με Se (Palache et al. 1966, Ramdohr 1980 και Vaughan & Craig 1981).

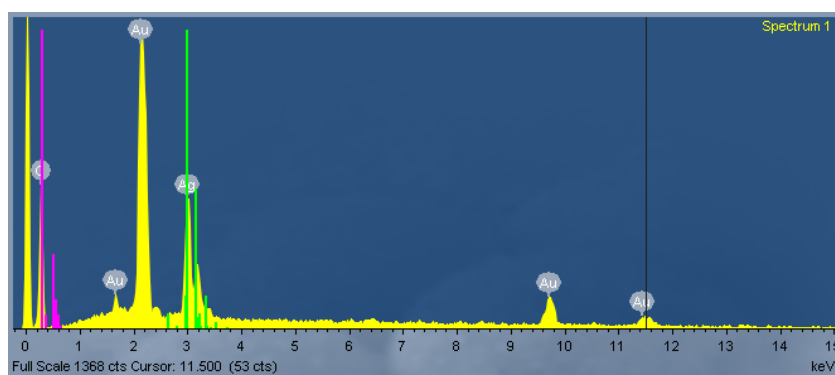
Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 10 μικροαναλύσεις σε χρυσό της περιοχής μελέτης. Οι χημικές αναλύσεις του ορυκτού έδειξαν ότι η περιεκτικότητά του σε χρυσό έχει τιμές από 56,30% ως 65,87%, με μέσο όρο 60,94%. Στη σύσταση του χρυσού περιέχονται επίσης μεγάλα ποσοστά αργύρου (Ag), που κυμαίνονται από 34,13% ως 42,96% με μέσο όρο 38,46%. Η περιεκτικότητα του Bi κυμαίνεται από 0,28% έως 0,54%. Για τα στοιχεία Pt και Pd προσδιορίστηκαν περιεκτικότητες που ανέρχονται μέχρι 0,70% για το Pt και μέχρι 0,30% για το Pd. Τέλος, το στοιχείο Hg ανιχνεύθηκε μία φορά με περιεκτικότητα 0,15%. Η παρουσία χρυσού με υψηλά ποσοστά αργύρου στη σύστασή του δεν αποτελεί σύνηθες φαινόμενο σε μια μεταλλοφορία. Μία άλλη περίπτωση που έχει βρεθεί μεταλλοφορία με παρόμοια σύσταση χρυσού με υψηλά ποσοστά αργύρου είναι το κοίτασμα της Ιβηρικής Ζώνης στο μεταλλείο Lousal στην Πορτογαλία, όπου ο χρυσός συνδέεται με την υδροθερμική εξαλλοίωση των σουλφιδίων και το τελικό στάδιο μετακίνησης ζώνης διάτμησης. Επίσης στο επιθερμικό μέσης θείωσης χρυσοφόρο κοίτασμα El Dorado στην περιοχή El Sauce της Χιλής, βρέθηκαν παρόμοιες συστάσεις, καθώς και στο επιθερμικό κοίτασμα Khan Krum στη ΝΑ Βουλγαρία (Marinova I. 2012, 2015)

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων του αυτοφυούς χρυσού που βρέθηκε στην περιοχή μελέτης καθώς και οι τιμές καθαρότητάς του, παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 5.8.

Στο Σχ.5.4. δίνεται η εικόνα της μορφής του χρυσού στο SEM (πάνω), καθώς και η χαρτογράφηση των στοιχείων Au και Ag (κάτω), ενώ στο Σχ.5.5. δίνεται το στοιχειομετρικό φάσμα ακτίνων X σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS), Au-Ag.



Σχήμα 5.4. Εικόνα της μορφής του χρυσού στο SEM (πάνω) και χαρτογράφηση των στοιχείων Au και Ag (κάτω)



Σχήμα 5.5. Στοιχειακό φάσμα ακτίνων-X σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS), Au-Ag

Πίνακας 5.8. Μικροαναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) αυτοφυούς χρυσού της περιοχής Κολχικού

w/w%	1 _{KXS3}	2 _{KXS3}	3 _{KXS3}	4 _{KXS3}	5 _{KXS3}	6 _{KXS3}	7 _{KXS3}	8 _{KXS3}	9 _{KXS3}	10 _{KXS3}
S										
Cu	1.09	0.31	0.10	0.42	0.54	0.12		0.21	0.82	
Pd			0.30			0.19				
Ag	34.23	40.64	42.96	43.16	43.16	37.41	34.13	33.96	38.73	36.26
Pt			0.24					0.06	0.70	
Au	64.68	59.05	56.40	56.42	56.30	62.28	65.87	65.76	59.46	63.19
Hg							0.15			
Bi		0.38							0.28	0.54
Σύνολο	100.00	100.38	100.00	100.00	100.00	100.00	100.15	99.99	99.99	99.99
Μοριακές αναλογίες %										
	1 _{KXS3}	2 _{KXS3}	3 _{KXS3}	4 _{KXS3}	5 _{KXS3}	6 _{KXS3}	7 _{KXS3}	8 _{KXS3}	9 _{KXS3}	10 _{KXS3}
S										
Cu	2.60	0.71	0.23	0.95	1.22	0.27		0.52	1.90	
Pd			0.42			0.27				
Ag	47.86	55.14	57.69	57.72	57.62	52.03	47.90	48.26	52.90	50.98
Pt			0.18					0.05	0.54	
Au	49.54	43.88	41.48	41.33	41.15	47.44	51.62	51.18	44.48	48.64
Hg							1.48			
Bi		0.26							0.20	0.39
Σύνολο	100.00	99.99	100.00	100.00	99.99	100.01	100.00	100.01	100.01	100.01
Au *	1 _{KXS3}	2 _{KXS3}	3 _{KXS3}	4 _{KXS3}	5 _{KXS3}	6 _{KXS3}	7 _{KXS3}	8 _{KXS3}	9 _{KXS3}	10 _{KXS3}
	653.93	592.34	567.63	566.58	566.06	624.74	658.70	659.45	605.56	635.39

* Au = [Au/(Au+Ag)]*1000

5.13. Τιτανιούχα ορυκτά

5.13.1. Χημικές αναλύσεις ρουτιλίου (TiO_2 .)

Το ρουτίλιο έχει στοιχειομετρικό τύπο TiO_2 και αποτελεί την σταθερή μορφή TiO_2 σε σχεδόν όλες τις θερμοκρασίες και πιέσεις, σε σχέση με τις δύο άλλες μορφές TiO_2 , ανατάση και μπρουκίτη, των οποίων δεν είναι ξεκάθαρες οι συνθήκες σταθερότητας.

Πραγματοποιήθηκαν επτά αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) σε ρουτίλια της περιοχής μελέτης από τον τρίτο τύπο μεταλλοφορίας και δύο από τον πέμπτο.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 14 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού. Το ποσοστό του TiO_2 κυμαίνεται από 95,28% μέχρι 99,81%.

Στη σύσταση των ορυκτών της περιοχής μελέτης έχουν παρατηρηθεί μικρές ποσότητες στοιχείων όπως Nb, Ta, W και Fe. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν τιμές έως 1,47% Nb_2O_5 , 1,23% Ta_2O_5 , 0,72% WO_3 και 2,58% FeO .

Ο Michailidis (1997) μέτρησε σε ρουτίλια που φιλοξενούνται σε απλιτικό γρανίτη στο Φανό της Κεντρικής Μακεδονίας τις εξής περιεκτικότητες: Nb_2O_5 : 1.87-16.81 wt%, FeO_t : 1.40-7.48 wt%, WO_3 : 0.0-7.16 wt% και Ta_2O_5 : 0.07-1.46 wt%. Ο σίδηρος (δισθενής και τρισθενής) πολλές φορές μπορεί να βρίσκεται σε αξιοσημείωτες ποσότητες, αλλά η θέση του μέσα στο πλέγμα δεν είναι ξεκάθαρη.

Πίνακας 5.9. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του ρουτιλίου (TiO_2 .) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	3 ^{ος} τύπος	5 ^{ος} τύπος
Al_2O_3	0.05 - 0.58	
SiO_2	0.17 - 1.03	0.82
CaO	0.01 - 0.17	0.05
TiO_2	95.28 - 99.81	99.46 - 99.52
MnO	0.03 - 0.36	0.12
FeO	0.01 - 2.58	0.44 - 0.47
Nb_2O_5	0.14 - 1.43	0.50
Ta_2O_5	1.14 - 1.23	0.27
WO_3	0.36 - 0.72	0.02 - 0.59

5.13.2. Χημικές αναλύσεις ιλμενίτη (FeTiO_3)

Συνολικά έγιναν 6 αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) σε ιλμενίτη από δείγματα του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 5.10. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 15 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.

Ο ιλμενίτης έχει στοιχειομετρικό τύπο FeTiO_3 και αποτελεί σειρά μεικτών κρυστάλλων των ακραίων μελών FeTiO_3 (ιλμενίτης), MgTiO_3 (γκεϊκελίτης) και MnTiO_3 (πυροφανίτης).

Σύμφωνα με τον πίνακα 5.10. τα ποσοστά των οξειδίων των oligoστοιχείων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον έχουν τα παρακάτω όρια κυμάνσεων: Το V_2O_5 από 0,06% έως 1,09%, το MnO από 2,20% έως 6,41%, το MgO από 0,13% έως 0,32%, το Rb_2O από 0,23% έως 0,67%, το SrO από 0,02% έως 0,72%, το Y_2O_3 από 0,05% έως 0,66%, το ThO_2 από 0,17% έως 1,20% και το UO_3 από 0,52% έως 1,07%. Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύθηκαν είναι Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Ba και Cs.

Πίνακας 5.10. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του ιλμενίτη (FeTiO_3) από τον τρίτο τύπο μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	3 ^{ος} τύπος
MgO	0.13 - 0.32
Al₂O₃	0.01 - 0.18
SiO₂	0.01 - 0.67
CaO	0.14
TiO₂	52.16 - 56.98
V₂O₅	0.06 - 1.09
Cr₂O₃	0.13 - 0.18
MnO	2.20 - 6.41
FeO	36.17 - 40.09
NiO	0.19 - 0.56
SrO	0.02 - 0.72
Y₂O₃	0.05 - 0.66
BaO	0.84 - 2.27
Rb₂O	0.23 - 0.67
Cs₂O	0.56
ThO₂	0.17 - 1.20
UO₃	0.52 - 1.07

5.13.3. Χημικές αναλύσεις τιτανίτη ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4] (\text{O}, \text{OH}, \text{F})$)

Ο τιτανίτης έχει στοιχειομετρικό τύπο ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4] (\text{O}, \text{OH}, \text{F})$). Αξιοσημείωτο είναι ότι το Ca του τιτανίτη μπορεί να αντικατασταθεί μερικώς από Υ, σπάνιες γαίες και Th, ενώ το Ti μπορεί να αντικατασταθεί από τρισθενή Fe.

Πραγματοποιήθηκαν πέντε αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM-EDS) σε τιτανίτη που βρέθηκε σε δείγματα του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας και μόνο μία ανάλυση σε τιτανίτη που βρέθηκε σε δείγματα του πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας της περιοχής μελέτης. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών δίνονται στον πίνακα 5.11. Σύμφωνα με τον πίνακα 5.11. τα ποσοστά των οξειδίων των ολιγοστοιχείων που μετρήθηκαν έχουν τα παρακάτω όρια κυμάνσεων: Το SiO_2 από 27,23% έως 34,12%, το MnO από 0,18% έως 1,98%, το Al_2O_3 από 1,84% έως 7,62%, το CaO από 20,76% έως 27,98%, το TiO_2 από 30,63% έως 46,76%, το FeO από 0,13% έως 7,56%. Στη δομή του τιτανίτη της περιοχής μελέτης ανιχνεύθηκαν επίσης ιόντα Mg, K και V. Στο Παράρτημα και στον Πίνακα 16 δίνεται το σύνολο των αναλύσεων του ορυκτού.

Πίνακας 5.11. Όρια διακύμανσης στη σύσταση του τιτανίτη ($\text{CaTi}[\text{SiO}_4] (\text{O}, \text{OH}, \text{F})$) από τους διαφορετικούς τύπους μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

wt%	3 ^{ος} τύπος	5 ^{ος} τύπος
SiO₂	27.23 - 34.12	28.62
Al₂O₃	2.27 - 7.62	1.84
CaO	20.76 - 27.98	24.28
TiO₂	30.63 - 37.11	46.76
MnO	0.18 - 1.98	0.19
FeO	0.13 - 7.56	0.31

5.14. Άλλες φάσεις (Ουράνιο-Ζιρκόνιο)

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο της περιγραφής των ορυκτών, εντοπίστηκαν κόκκοι με εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε ουράνιο (U: 93.45%) μέσα στον αρσеноπυρίτη του πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας, χωρίς όμως να γίνει δυνατός ο προσδιορισμός του ορυκτού. Πραγματοποιήθηκε μία ανάλυση σε κόκκο δείγματος, τα αποτελέσματα της οποίας δίνονται στον πίνακα 5.12. Στην ίδια θέση βρέθηκε μικροσκοπικός κρύσταλλος ζιρκονίου, η χημική σύσταση του οποίου φαίνεται επίσης στον πίνακα 5.12.

Πίνακας 5.12. Χημική ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή ουρανίου U (1) και ζιρκονίου Zr (2) της περιοχής Κολχικού

wt%	1 κx251	2 κx251
SiO ₂		28.29
CaO		
TiO ₂		
FeO		
ZrO ₂		67.52
HfO ₂		4.20
ThO ₂	6.55	
UO ₃	93.45	
Σύνολο	100.00	100.01

6. Η ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ

6.1. Γενικά

Η χημική σύσταση διάφορων ορυκτών χρησιμοποιήθηκε από πολλούς ερευνητές για τον προσδιορισμό των συνθηκών γένεσης μιας μεταλλοφορίας. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η χημική σύσταση του σιδηροπυρίτη και του αρσеноπυρίτη για τον προσδιορισμό των συνθηκών γένεσης των μεταλλοφοριών της περιοχής Κολχικού. Έγινε επίσης προσπάθεια να προσδιορισθεί και η χημική σύσταση του χλωρίτη για τον ίδιο σκοπό.

6.2. Η χημική σύσταση του σιδηροπυρίτη στον προσδιορισμό γένεσης των μεταλλοφοριών

Ο λόγος Co/Ni στους σιδηροπυρίτες χρησιμοποιήθηκε από πολλούς ερευνητές για τη διάκριση του τρόπου και του περιβάλλοντος γένεσης του ορυκτού. Σύμφωνα με τους Filippidis (1992) και Filippidis et al. (1993), οι τιμές του λόγου αυτού και τα αντίστοιχα περιβάλλοντα γένεσης δίνονται στον πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Συνθήκες περιβάλλοντος γένεσης σιδηροπυρίτη με βάση τους λόγους Co/Ni

	Co/Ni	Συνθήκες περιβάλλοντος γένεσης σιδηροπυρίτη
1	<0.5-0.8	Ιζηματογενές περιβάλλον
2	0.8-5.0	Υδροθερμικό, ηφαιστειοϊζηματογενές, σκαρν, μεταμορφωμένο ιζηματογενές περιβάλλον
3	>5.0	Ηφαιστειογενές περιβάλλον

Για να χρησιμοποιηθούν οι λόγοι Co/Ni για το σκοπό αυτό, πρέπει φυσικά οι αναλύσεις με μικροαναλυτή να γίνονται με ακρίβεια, ή να υπάρχουν αναλύσεις συνολικού καθαρού δείγματος και πάλι με μεγάλη ακρίβεια. Σε αντίθετη περίπτωση μπορεί να μην αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές συνθήκες γένεσης του ορυκτού.

Στην παρούσα μελέτη οι λόγοι Co/Ni χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συνθηκών γένεσης της μεταλλοφορίας για τον πρώτο, τρίτο και πέμπτο τύπο

μεταλλοφορίας. Στον Πίνακα 6.2. δίνονται τα όρια διακύμανσης των λόγων Co/Ni, καθώς και η μέση τιμή τους για τους τρεις αυτούς τύπους μεταλλοφορίας. Οι

λόγοι Co/Ni δεν μπορεί να χρησιμοποιηθούν για το δεύτερο και τέταρτο τύπο μεταλλοφορίας για τη διάκριση του τρόπου και του περιβάλλοντος γένεσης του ορυκτού, λόγω μικρού αριθμού αναλύσεων.

Πίνακας 6.2. Ο λόγος Co/Ni για τους σιδηροπυρίτες της μεταλλοφορίας της περιοχής Κολχικού

	Co/Ni	Μέση τιμή
1 ^{ος} τύπος μεταλλοφορίας	0.91 - 2.39	1.53
2 ^{ος} τύπος μεταλλοφορίας	1.04 - 4.00	1.99
3 ^{ος} τύπος μεταλλοφορίας	0.82 - 3.4	1.63

Στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας ο λόγος αυτός κυμαίνεται από 0,91 έως 2,39, με μέση τιμή 1,53, κάτι που υποδεικνύει την δεύτερη κατηγορία περιβάλλοντος, δηλαδή υδροθερμικό, ηφαιστειοϊζηματογενές, σκαρν, ή μεταμορφωμένο ιζηματογενές περιβάλλον. Αυτό όπως θα αναφερθεί παρακάτω, συμπίπτει με την ερμηνεία του τρόπου γένεσης του σιδηροπυρίτη της μεταλλοφορίας της περιοχής μελέτης.

Χρησιμοποιώντας το λόγο Co/Ni για τους σιδηροπυρίτες του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας παίρνουμε τιμές που κυμαίνονται από 1,04 έως 4,00 (με μία μόνο μέτρηση να παίρνει την τιμή 39), με μέση τιμή 1,99. Οι τιμές αυτές υποδεικνύουν, όπως στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας που αναφέρθηκε παραπάνω, την δεύτερη κατηγορία περιβάλλοντος.

Στον πέμπτο τύπο μεταλλοφορίας ο λόγος Co/Ni κυμαίνεται από 0,82 έως 3,4, με μέση τιμή 1,63. Από τις 8 μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, δύο έχουν τιμές λόγου Co/Ni κάτω από 0,8 (0,06 και 0,16) και μόνο μία τιμή πάνω από 5,00 (10) και δεν χρησιμοποιήθηκαν. Έτσι και σε αυτήν την περίπτωση (με επιφύλαξη) μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο λόγος Co/Ni υποδεικνύει την δεύτερη κατηγορία περιβάλλοντος, δηλαδή υδροθερμικό, ηφαιστειοϊζηματογενές, σκαρν, ή μεταμορφωμένο ιζηματογενές περιβάλλον.

6.3. Η χημική σύσταση του αρσеноπυρίτη στον προσδιορισμό γένεσης των μεταλλοφοριών

Η σύσταση του αρσеноπυρίτη χρησιμοποιήθηκε από πολλούς ερευνητές για τον προσδιορισμό των συνθηκών γένεσης μιας αρσενικούχου μεταλλοφορίας (Kretschmar & Scott 1976, Berglund & Ekstrom 1980, Lowelly & Gasparini 1982, Kay & Strong 1983, Sundblad et al. 1984, Kalogeropoulos 1984, Sharp et al. 1985, Bortnikov 1993, Θυμιατής 1995). Μια επιτυχής εφαρμογή του αρσеноπυρίτη ως γεωθερμόμετρο είναι πιθανή μόνο όπου ο αρσеноπυρίτης και τα άλλα σουλφίδια του σιδήρου αποτέθηκαν σε συνθήκες ισορροπίας και η σύσταση του αρσеноπυρίτη δεν αλλάζει με μεταγενέστερες διαδικασίες. Πλήθος μετρήσεων έχουν δείξει ότι αύξηση της πίεσης αυξάνει τη σταθερότητα του αρσеноπυρίτη που συνυπάρχει με σιδηροπυρίτη κατά προσέγγιση $14^{\circ}\text{C}/\text{kbar}$ και έχει ασήμαντη επίδραση στην σύσταση του αρσеноπυρίτη. Η μέγιστη σταθερότητα συνύπαρξης των δύο ορυκτών (αρσеноπυρίτης και σιδηροπυρίτης) είναι κατά προσέγγιση στους 490°C σε πίεση 1 bar, αλλά εκτείνεται στους 520°C στ 2 bar (Clark 1960 a,b).

Από το διάγραμμα των Kretschmar & Scott, (1976), προσδιορίστηκε η θερμοκρασία σχηματισμού του αρσеноπυρίτη της περιοχής Κολχικού αξιοποιώντας τη σύστασή του. Στον Πίνακα 6.3. δίνονται οι μοριακές αναλογίες του αρσеноπυρίτη της περιοχής μελέτης, ενώ στο Σχ. 6.1. δίνεται η προβολή των ατόμων As% του αρσеноπυρίτη στο διάγραμμα των Kretschmar & Scott, (1976).

Στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας της περιοχής μελέτης η περιεκτικότητα σε Co και Ni δεν υπερβαίνει το 1% της σύστασης κατά βάρος, κάτι που αποτελεί μια επίσης προϋπόθεση για να χρησιμοποιηθεί ο αρσеноπυρίτης ως γεωθερμόμετρο. Από το διάγραμμα των Kretschmar & Scott, (1976), προσδιορίστηκε η θερμοκρασία χρησιμοποιώντας τη γραμμή $asp + py + po$ (Σχ. 6.1.α). Το εύρος των θερμοκρασιών που υπολογίστηκε για τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας της περιοχής μελέτης είναι από 344°C έως 437°C , με μέση τιμή 387°C .

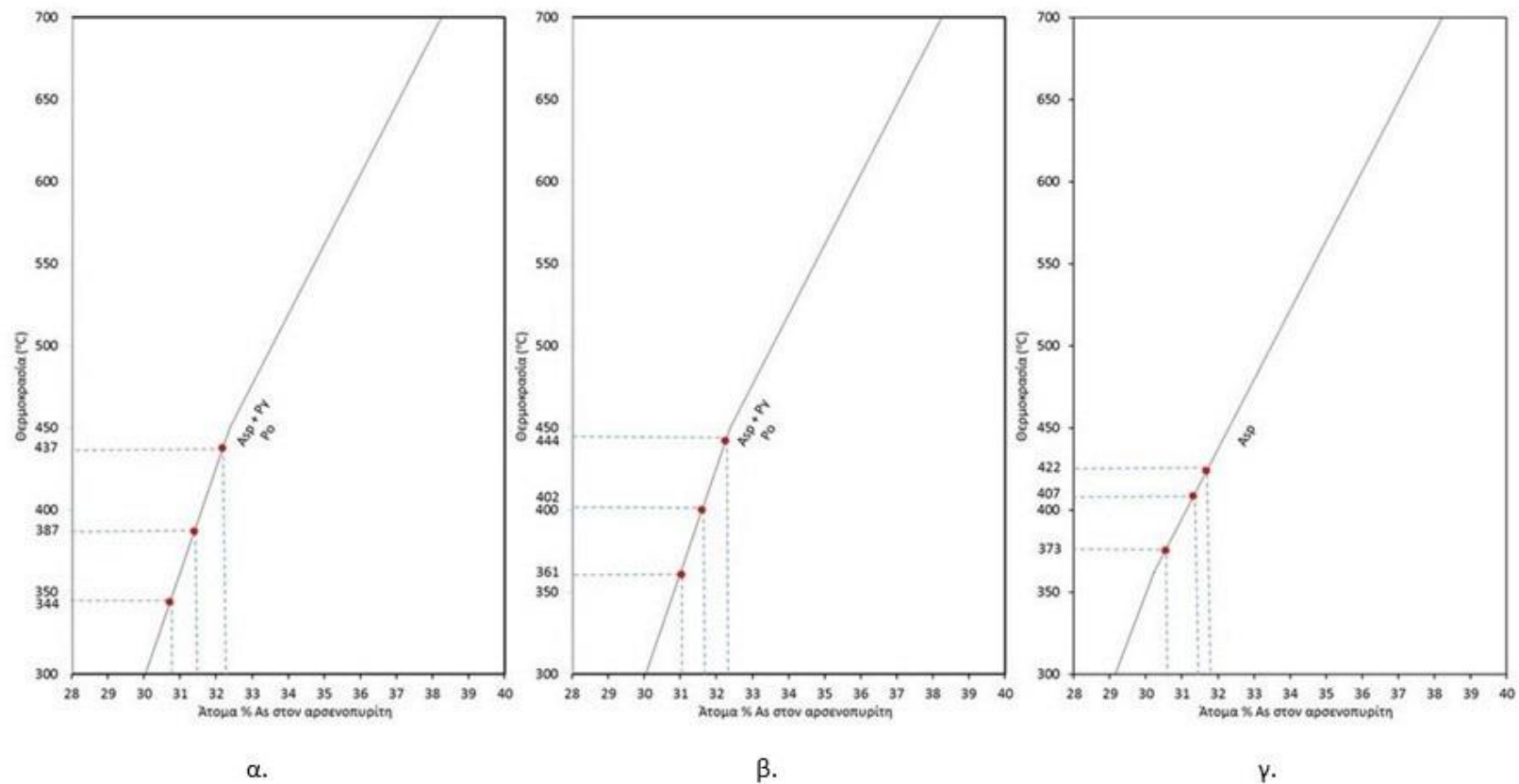
Η περιεκτικότητα σε Co και Ni στο δεύτερο τύπο μεταλλοφορίας, δεν υπερβαίνει επίσης το 1% της σύστασης κατά βάρος (μόνο σε δύο μετρήσεις έχουμε άθροισμα 1.02% και 1.17%), κάτι που επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί ο αρσеноπυρίτης ως γεωθερμόμετρο. Από το διάγραμμα των Kretschmar and Scott, (1976), προσδιορίστηκε η θερμοκρασία χρησιμοποιώντας τη γραμμή $asp + py + po$

(Σχ. 6.1.β). Το εύρος των θερμοκρασιών που υπολογίστηκε αξιοποιώντας τη σύσταση του αρσеноπυρίτη για τον δεύτερο τύπο μεταλλοφορίας είναι από 361°C μέχρι 444°C και με μέση τιμή 402°C.

Η περιεκτικότητα σε Co και Ni στον πέμπτο τύπο μεταλλοφορίας έχει τιμές από 0.03% έως 0.78% (μόνο σε δύο μετρήσεις έχουμε άθροισμα 1.23% και 1.17%), άρα δεν υπερβαίνει το 1% της σύστασης κατά βάρος και επιτρέπει να χρησιμοποιηθεί ο αρσеноπυρίτης ως γεωθερμόμετρο. Από το διάγραμμα των Kretschmar & Scott, (1976), προσδιορίστηκε η θερμοκρασία χρησιμοποιώντας τη γραμμή $asp (+ py + As)$ (Σχ. 6.1.γ). Το εύρος των θερμοκρασιών που υπολογίστηκε αξιοποιώντας τη σύσταση του αρσеноπυρίτη για τον πέμπτο τύπο μεταλλοφορίας είναι από 373°C μέχρι 422°C και με μέση τιμή 407°C.

Πίνακας 6.3. Μοριακές αναλογίες του αρσеноπυρίτη της περιοχής Κολχικού

Μοριακές αναλογίες % στον Argy	1 ^{ος} τύπος μεταλλοφορίας	2 ^{ος} τύπος μεταλλοφορίας	5 ^{ος} τύπος μεταλλοφορίας
As	29.34 - 32.84 (M.T. 31.13)	31.05 – 32.34 (M.T. 31.68)	29.11 – 31.81 (M.T. 30.98)
Fe	31.63 – 34.37 (M.T. 32.44)	30.79 – 33.76 (M.T. 32.17)	31.52 – 33.35 (M.T. 32.44)
S	34.99 – 38.01 (M.T. 36.16)	34.25 – 36.39 (M.T. 35.37)	34.33 – 37.74 (M.T. 35.53)



Σχήμα 6.1. Προβολή των ατόμων As% του αρσеноπυρίτη της περιοχής Κολχικού στο διάγραμμα των Kretchmar and Scott, 1976 (τροποποιημένο).

6.4. Η χημική σύσταση του χλωρίτη στον προσδιορισμό γένεσης των μεταλλοφοριών

Εκτός από τα μεταλλικά ορυκτά που αναλύθηκαν από την περιοχή του Κολχικού, έγινε προσπάθεια να προσδιορισθεί η χημική σύσταση του χλωρίτη, με σκοπό την χρήση της για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας σχηματισμού του ορυκτού αυτού. Έγιναν συνολικά 6 αναλύσεις σε χλωρίτες της περιοχής μελέτης.

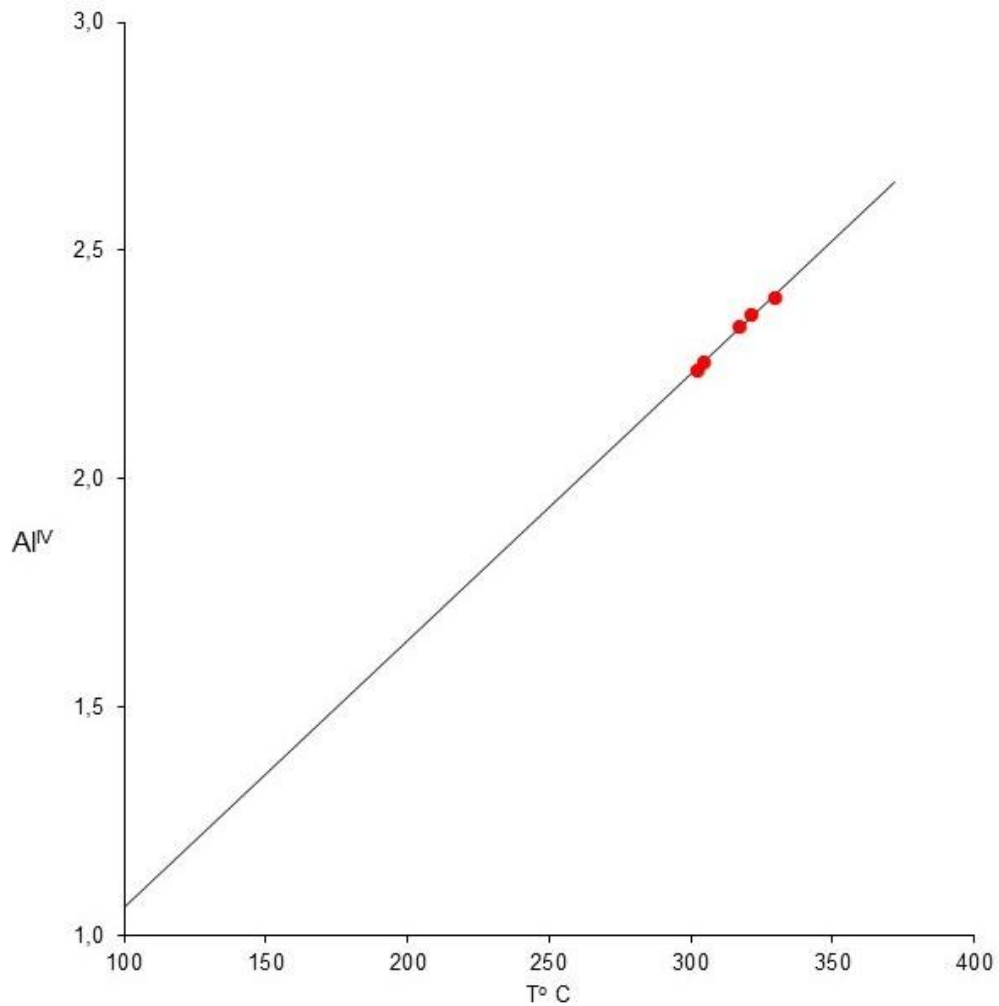
Οι περιεκτικότητες των αναλυθέντων χλωριτών και η συμμετοχή των κατιόντων στον μοριακό τύπο του χλωρίτη με βάση 28 οξυγόνα δίνονται στον Πίνακα 6.4. Η ποσότητα $[Fe/(Fe+Mg)]$ παίρνει τιμές που κυμαίνονται από 0.423 μέχρι 0.668. Με βάση την ταξινόμηση του Hey (1954), προκύπτει ότι η σύσταση του χλωρίτη είναι πυκνοχλωρίτης.

Το γεωθερμόμετρο του χλωρίτη βασίζεται στη μεταβολή της χημικής σύστασής του με τη θερμοκρασία. Σύμφωνα με τον Cathelineau (1988), για την εφαρμογή του χλωρίτη ως γεωθερμόμετρο, θα πρέπει οι χλωρίτες να είναι διαγενετικής, υδροθερμικής ή μεταμορφικής προέλευσης, να είναι καθαροί και να μην έχουν υποστεί μηχανική ή χημική μίξη με άλλα ορυκτά. Επίσης θα πρέπει οι χλωρίτες να έχουν κρυσταλλωθεί με την παρουσία υψηλών ποσοτήτων νερού. Όπως προκύπτει από τις μικροαναλύσεις που έγιναν στο χλωρίτη της περιοχής έρευνας η συμμετοχή του Al^{IV} κυμαίνεται μεταξύ 2.220 και 2.400 και με βάση αυτές υπολογίστηκαν οι θερμοκρασίες σχηματισμού του χλωρίτη, οι οποίες κυμαίνονται από 304°C έως 328°C (Σχ. 6.2.).

Πίνακας 6.4. Χημικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή χλωριτών της περιοχής Κολχικού

w/w%	1 κκ20	2 κκ20	3 κκ20	4 κκ20	5 κκ0
SiO ₂	31.06	31.28	31.89	32.18	27.24
Al ₂ O ₃	24.47	25.34	24.34	23.71	20.23
TiO ₂	0.45	0.21	0.48	1.26	0.50
Cr ₂ O ₃	0.09	0.07	0.23	0.22	0.13
FeO	24.74	25.63	24.45	23.59	34.51
MnO	0.48		0.53	0.51	0.98
MgO	18.92	17.67	17.50	18.01	8.81
Na ₂ O			0.54	0.33	0.12
K ₂ O			0.13	0.23	0.15
CaO	0.08	0.42			
Σύνολο	100.29	100.62	100.09	100.04	92.67

Αριθμός κατιόντων με βάση 28 [O]					
	1 κκ20	2 κκ20	3 κκ20	4 κκ20	5 κκ0
Na			0.175	0.105	0.05
Mg	5.075	4.760	4.690	4.830	2.740
Al ^{IV}	2.40	2.365	2.220	2.225	2.310
Al ^{VI}	2.815	3.025	2.920	2.780	2.670
Si	5.60	5.635	5.74	5.775	5.69
K			0.035	0.035	0.04
Ca	0.00	0.07			
Ti	0.07	0.035	0.07	0.175	0.08
Cr	0.00	0.00	0.035	0.035	0.02
Mn	0.07		0.07	0.07	0.17
Fe	3.745	3.85	3.675	3.535	6.03



Σχήμα 6.2. Διάγραμμα θερμοκρασίας και αριθμού ατόμων του Al^{IV} που συμμετέχουν στο χλωρίτη (κατά Cathelineau 1988), τροποποιημένο

7. ΡΕΥΣΤΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

7.1. Αποτελέσματα μελέτης ρευστών εγκλεισμάτων

Τα δείγματα που μελετήθηκαν περιέχουν διαφανή χαλαζία, χλωρίτη και ασβεστίτη, αλλά ρευστά εγκλείσματα εντοπίστηκαν μόνο στον χαλαζία και όχι στον ασβεστίτη, πιθανώς λόγω των παραμορφωτικών γεγονότων που έχει υποστεί η μεταλλοφορία του Κολχικού και μαζί και τα συνοδά ορυκτά. Τα περισσότερα εγκλείσματα μελετήθηκαν στο δείγμα ΚΟ4 ενώ ελάχιστα εγκλείσματα κατάλληλα για μέτρηση υπήρχαν στο δείγμα ΚΟ2. Παρατηρήθηκαν πλήθος επουλωμένων διακλάσεων (healed cracks) κατά μήκος των οποίων αναπτύσσονται μικροσκοπικά ρευστά εγκλείσματα, που θεωρούνται δευτερογενή (Σχ. 7.1.Α) και που λόγω του μικρού μεγέθους τους δεν ήταν δυνατή η μικροθερμομετρική τους μελέτη. Σε πολλές περιπτώσεις τα εγκλείσματα αυτά περιέχουν μόνο την αέρια φάση λόγω της διαφυγής της υγρής φάσης από τον έντονο παραμορφωτικό τεκτονισμό (Σχ. 7.1.Β).

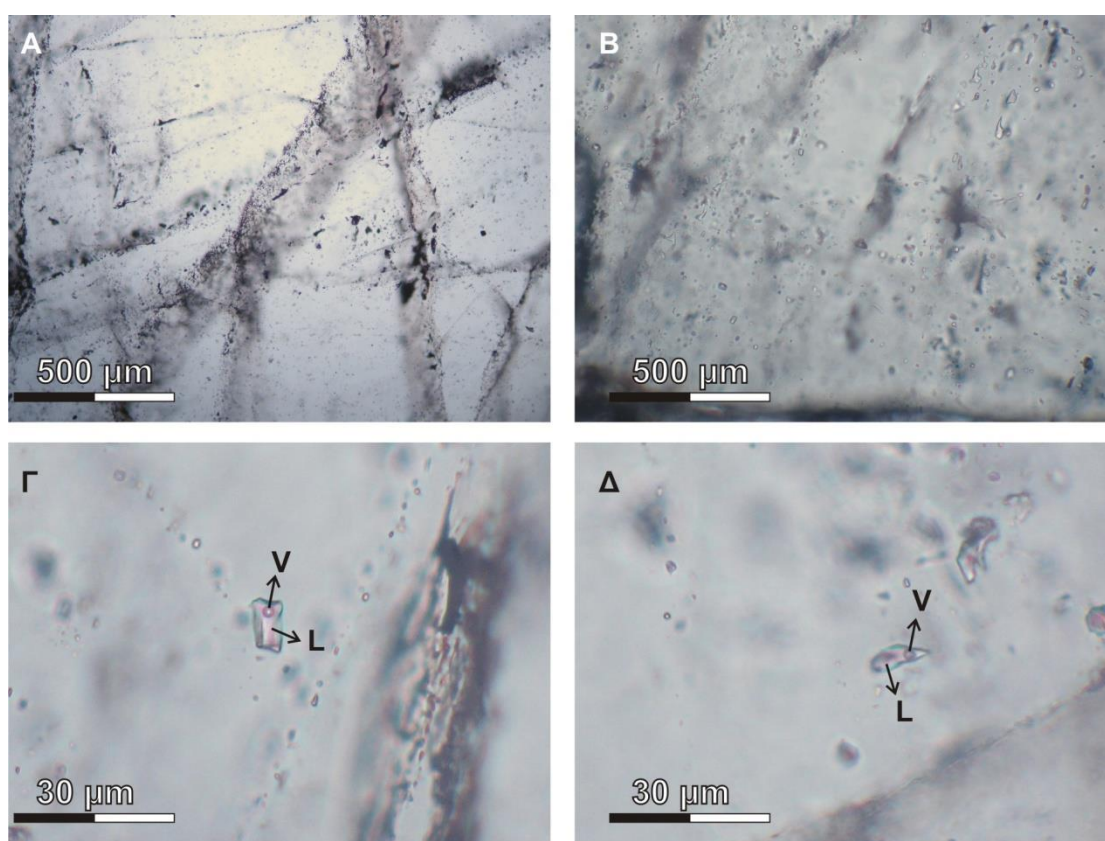
Η κατανομή των πρωτογενών ρευστών εγκλεισμάτων στον χαλαζία είναι σχετικά αραιή και ακανόνιστη και εντοπίζονται είτε σε μικρές ομάδες είτε απομονωμένα. Η διάκρισή τους ως πρωτογενή εγκλείσματα στηρίχτηκε στα κριτήρια των Goldstein and Reynolds (1994). Τα ρευστά εγκλείσματα περιέχουν δύο φάσεις, μία υγρή υδάτινη φάση (L) και μία αέρια φάση (V) με μορφή αέριας φυσαλίδας (Σχ. 7.2.Γ,Δ) που καταλαμβάνει όγκο από 10 έως 20% του εγκλείσματος. Τα ρευστά εγκλείσματα που μελετήθηκαν έχουν μέγεθος από 9 έως 30 μm και το σχήμα τους είναι ακανόνιστο. Σπανίως παρατηρούνται επιμηκυσμένα και ελλειψοειδή εγκλείσματα.

Η κρυοσκοπική μελέτη έδειξε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου κυμαίνονται από $-35,1^{\circ}\text{C}$ έως $-33,5^{\circ}\text{C}$, κάτι που δείχνει ότι το NaCl και το CaCl_2 αποτελούν τα κύρια συστατικά των διαλυμάτων (Oakes et al., 1990). Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) που κυμαίνονται από $-10,2^{\circ}\text{C}$ έως $-3,1^{\circ}\text{C}$, δείχνουν μέτριες αλατότητες από 5,1 έως 14,2 κβ% ισοδ. NaCl (Σχ. 7.2.) στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, σύμφωνα με τον Bodnar (1993).

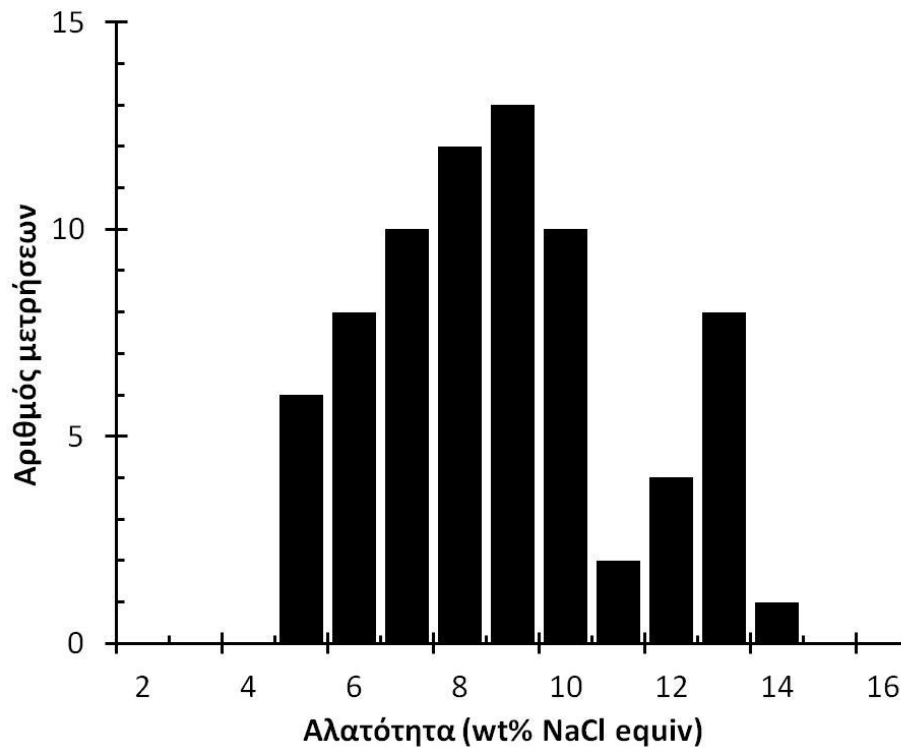
Συνολικά έγιναν 88 μικροθερμομετρικές μετρήσεις από τις οποίες προέκυψε ότι τα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης κυμαίνονται από 162°C έως 284°C (Σχ. 7.3.). Από το ισόγραμμα

φαίνεται ότι τα περισσότερα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 188°C και 246°C με ένα μέγιστο στους 240°C. Στο σχήμα 7.4. διακρίνεται το διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασίας ομογενοποίησης και αλατότητας από το οποίο δεν φαίνεται κάποια τάση των μετρήσεων και που να δείχνει κάποια συσχέτιση.

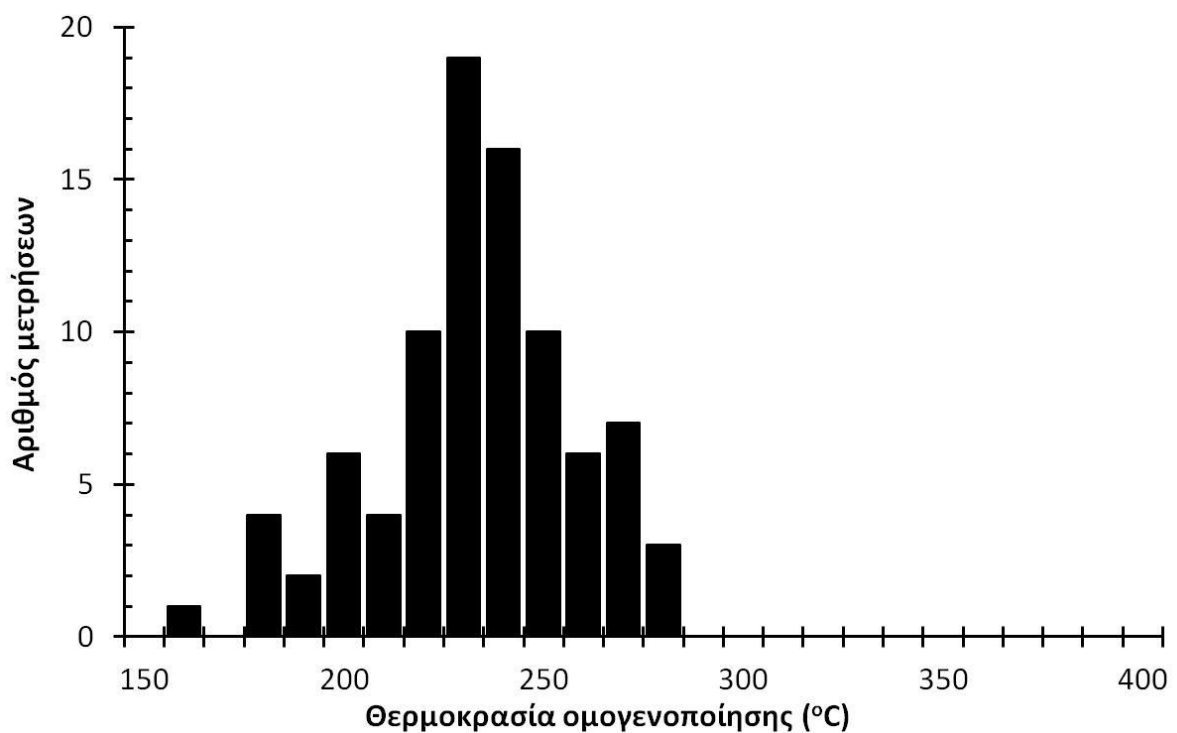
Η φύση των ρευστών εγκλεισμάτων δεν δικαιολογεί μια απευθείας μαγματική προέλευση των μεταλλοφοριών της περιοχής του Κολχικού, που όπως αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο, πιθανόν να προέρχονται από μία συνδιαστική δράση μαγματισμού και μεταμόρφωσης.



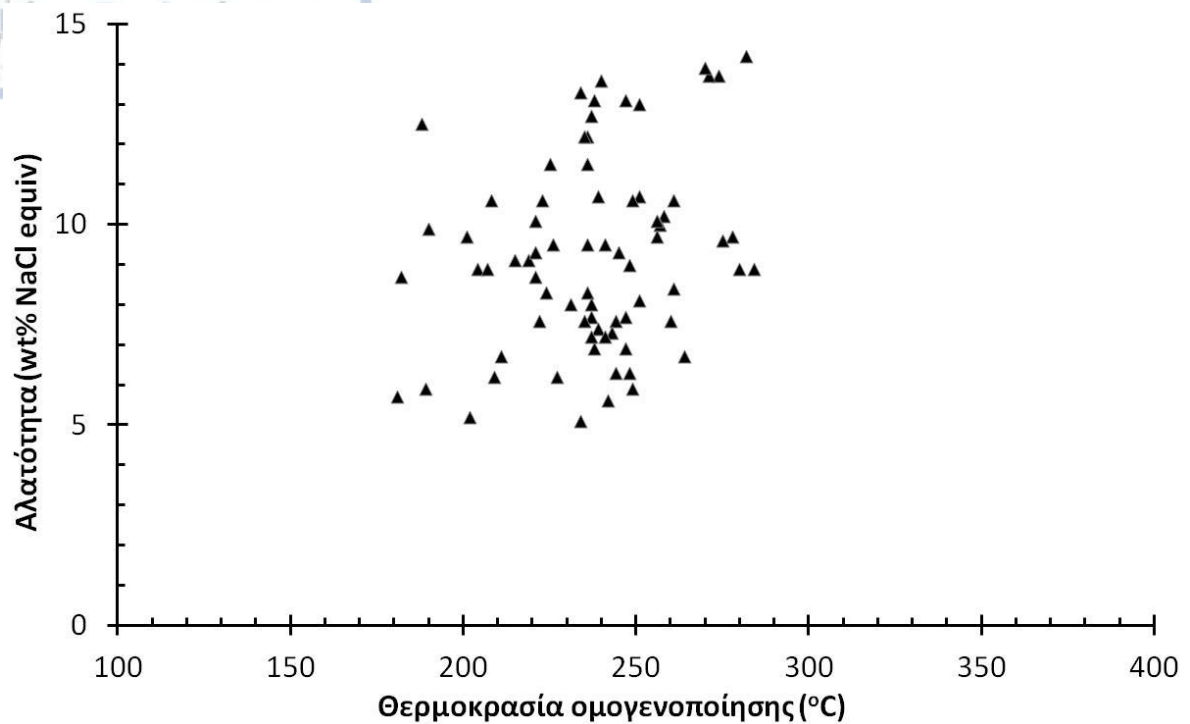
Σχήμα 7.1. Φωτογραφίες ρευστών εγκλεισμάτων σε χαλαζία από την μεταλλοφορία στην περιοχή Κολχικού. Α. Δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα κατά μήκος επουλωμένων διακλάσεων. Β. Δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα που περιέχουν μόνον αέρια φάση λόγω των έντονων παραμορφωτικών γεγονότων που επηρέασαν τον χαλαζία που συνοδεύει την μεταλλοφορία. Γ, Δ. Πρωτογενές διφασικό (L: υγρή φάση, V: αέρια φάση) ρευστό έγκλεισμα πλούσιο στην υγρή φάση.



Σχήμα 7.2. Ιστόγραμμα που δείχνει τις αλατότητες των ρευστών εγκλεισμάτων στον χαλαζία από τις μεταλλοφόρες φλέβες στην περιοχή Κολχικού



Σχήμα 7.3. Ιστόγραμμα που δείχνει τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στον χαλαζία από τις μεταλλοφόρες φλέβες στην περιοχή Κολχικού



Σχήμα 7.4. Διάγραμμα συσχέτισης των θερμοκρασιών ομογενοποίησης και της αλατότητας των ρευστών εγκλεισμάτων στον χαλαζία από τις μεταλλοφόρες φλέβες στην περιοχή Κολχικού

8. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΡΟΠΟΥ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ

8.1. Γενικά

Τα προβλήματα που υπάρχουν στην προσπάθεια ερμηνείας της γένεσης μιας επιγενετικής ή μη μεταλλοφορίας που φιλοξενείται μέσα σε πολυ-μεταμορφωμένα πετρώματα, ιδιαίτερα αν έχει και η ίδια υποστεί την επίδραση κάποιου μεταμορφικού επεισοδίου, είναι πολλά. Αυτό οφείλεται στις τροποποιήσεις: ιστολογικές, ορυκτολογικές, ορυκτοχημικές, που παθαίνουν τόσο ο ξενιστής της μεταλλοφορίας, όσο και η ίδια η μεταλλοφορία.

Η επίδραση της μεταμόρφωσης πάνω στα μεταλλικά ορυκτά αναγνωρίζεται από τη δημιουργία ορισμένων χαρακτηριστικών ιστών, τη δημιουργία νέων ορυκτολογικών φάσεων με μετατροπή των προϋπαρχουσών, την εξαφάνιση ορισμένων φάσεων και την αλλαγή του μεγέθους των κόκκων των ορυκτών (Kallioski 1965, McDonald 1967, 1970, Vokes 1971, Stanton 1972, Mookherjee 1971 & 1976, McClay & Ellis 1983, Cook et al. 1994). Αναμετακίνηση συστατικών, διάχυση ύλης σε στερεή ή και υγρή φάση, ανακρυστάλλωση, φαινόμενα ανόπτησης (annealing) και επαναφοράς (recovery) της δομικής κατάστασης του πλέγματος των ορυκτών και κατακλαστικές υφές, είναι μερικές από τις πιο κοινές φυσικοχημικές διεργασίες που μπορούν να συμβούν κατά την επίδραση μιας μεταμόρφωσης ή/και παραμόρφωσης (Mookherjee 1971, Craig & Vokes 1993).

Ένα χαρακτηριστικό που εξετάζεται στις περιπτώσεις που έχουμε μεταμόρφωση κοιτασμάτων είναι το μέγεθος του σιδηροπυρίτη. Η σχέση του μεγέθους των κόκκων και του βαθμού μεταμόρφωσης έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό. Η αύξηση του βαθμού μεταμόρφωσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κόκκων (Templeman – Kluit 1970, Vokes 1971, Mookherjee 1976, McClay and Ellis 1983, Craig and Vokes 1993).

Στα μεταλλοφόρα σώματα σουλφιδίων που έχουν υποστεί παραμόρφωση, σκληρά ορυκτά όπως ο σιδηροπυρίτης εμφανίζονται με κατακλαστικές παραμορφωτικές υφές ή υφές θερμικής επούλωσης των ανωμαλιών του πλέγματος (Vokes 1969, Vokes 1976, Davies 1972, Lawrence 1972, Ramdohr 1980).

Οι μεγάλοι σε μέγεθος ανακρυσταλλωμένοι κόκκοι των σκληρών ορυκτών αντιδρούν σε παραμορφωτικές τάσεις με σπάσιμο σε μικρότερα αλλοτριόμορφα τμήματα, δίνοντας τις χαρακτηριστικές για την επίδραση της παραμόρφωσης, εικόνες με κατακλαστικούς ιστούς. Ο σιδηροπυρίτης συμπεριφέρεται σαν εύθραυστο υλικό σε συνθήκες παραμόρφωσης στο φλοιό παρά σαν εύπλαστο υλικό (Graf & Skinner 1970, Mookherjee 1971, McClay & Ellis 1983, Siemes et al. 1991, Craig & Vokes 1993). Στο σιδηροπυρίτη σε ορισμένες περιπτώσεις οι κατακλάσεις λόγω παραμορφωτικών τάσεων τείνουν να σχηματίζουν σχισμό (England 1979). Τέτοιου είδους εικόνες παρατηρήθηκαν και στις μεταλλοφορίες της περιοχής μελέτης.

Τέλος, η ανάδρομη μεταμόρφωση μπορεί να μεταβάλλει τις περισσότερες δομές και τα ιστολογικά χαρακτηριστικά που έχουν προκύψει από μεταμόρφωση ανώτερου βαθμού. Οι χαρακτήρες που προκύπτουν από την ανάδρομη μεταμόρφωση δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως. Οι λόγοι είναι πολλοί και ο σπουδαιότερος είναι βέβαια η επικάλυψή τους από άλλους νεότερους και η αδυναμία εξεύρεσής τους.

Η βασική όμως δυσκολία στην προσπάθεια ερμηνείας του τρόπου γένεσης μιας μεταλλοφορίας, εντοπίζεται στο εάν το μέταλλευμα συνδέεται με την αρχική ιζηματογενή διεργασία, που ευθύνεται και για την απόθεση του πρωτόλιθου του πετρώματος ξενιστή ή είναι μεταγενέστερη και για το σχηματισμό της ευθύνεται είτε μαγματική δράση είτε κάποια μεταμορφική διεργασία (Patwardhan & Oka 1984).

Εδώ και αρκετά χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα στην έρευνα χρυσοφόρων χαλαζιακών φλεβών που συνδέονται με ζώνες διάτμησης σε μεταμορφωμένα πετρώματα και χαρακτηρίζονται ως ορογενετικού ή επιθερμικού τύπου με σημαντική οικονομική σημασία (Groves et al. 1984, Hodgson 1986, Roberts 1987, Eisenlohr et al. 1989, Bonmanson & Marcoux 1990, Ciobanu et al. 2005, Cook et al. 2009, 2013). Στα κοιτάσματα αυτά ο χρυσός συνοδεύεται κυρίως από σιδηροπυρίτη ή/και αρσеноπυρίτη και με μικρότερες ποσότητες από άλλα θειούχα ορυκτά.

Με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μεταλλοφοριών του Κολχικού και της ορυκτολογικής τους σύστασης θα μπορούσαν να υπαχθούν στην κατηγορία

των ορογενετικών/επιθερμικού χρυσού. Για το λόγο αυτό γίνεται στη συνέχεια παρουσίαση μερικών απόψεων που αφορούν στην ερμηνεία γένεσης αυτού του τύπου κοιτασμάτων.

8.2. Κοιτάσματα ορογενετικού χρυσού σε μεταμορφωμένα πετρώματα

Τα κοιτάσματα ορογενετικού Au που συναντώνται σε μεταμορφωμένα πετρώματα σε όλο τον κόσμο και έχουν ιδιαίτερη οικονομική σημασία, παρουσιάζουν αρκετές δυσκολίες στην ερμηνεία της γένεσής τους (Groves et al. 1988, Goldfarb et al. 2005). Ο μεγαλύτερος προβληματισμός υπάρχει σε ό,τι αφορά την φύση και προέλευση των μεταλλοφόρων ρευστών αλλά και την προέλευση των μετάλλων.

Έχουν διατυπωθεί πάρα πολλές απόψεις στο θέμα της προέλευσης των ρευστών που θα μπορούσαν να διακριθούν στις παρακάτω περιπτώσεις:

α) μαγματικά υδροθερμικά ρευστά (Burrows et al. 1986, Pattrick et al. 1988, de Ronde et al. 2000)

β) υδατικά διαλύματα που ελευθερώνονται από αφυδάτωση κατά τη μεταμόρφωση (Henley et al. 1976, Peterson 1986, Phillips 1993, Mc Guaing & Kerrich 1998)

γ) βαθεία κυκλοφορία μετεωρικού νερού (Nesbitt et al. 1989, Hagemann et al. 1998, Jenkin et al. 1994)

δ) πλούσια σε CO₂ ρευστά που ελευθερώνονται από το μανδύα (Cameron 1988, 1989, Colvine 1989)

ε) ρευστά από εξωτερική πηγή όπως αυτά που απελευθερώνονται από την υποβύθιση ωκεάνιου φλοιού (Breeding & Ague 2002).

Σε ό,τι αφορά επίσης την προέλευση των μετάλλων δύο απόψεις έχουν διατυπωθεί:

α) εσωτερική προέλευση από τα ίδια τα μεταμορφωμένα πετρώματα που φιλοξενούν τα κοιτάσματα.

β) εξωτερικές πηγές όπου ένα πλούσιο σε μέταλλα ρευστό εισέρχεται στα μεταμορφωμένα πετρώματα και σχηματίζει τα κοιτάσματα.

Στην πρώτη περίπτωση τα μέταλλα προέρχονται είτε από μία ομοιόμορφη και ευρείας κλίμακας έκπλυση πετρωμάτων είτε από έκπλυση μιας μεμονωμένης

πλούσιας σε μέταλλα πηγής, όπως ενός βασάλτη ή μεταλλοφόρων ιζημάτων (Henley et al. 1976, Mc Keag et al. 1989).

Οι Pitcairn et al. (2006) στην έρευνά τους σε αναλύσεις ολικού πετρώματος, έδειξαν ότι τα στοιχεία Au, Ag, As, Sb, Hg, Cd, Mo και W παρουσιάζουν κινητικότητα ανάλογα με το βαθμό μεταμόρφωσης και εκπλένονται από τα πετρώματα που έχουν υποστεί μεταμόρφωση άνω πρασινοσχιστολιθικής-αμφιβολιτικής φάσης σε σχέση με μή μεταμορφωμένα, ενώ τα Hg, Cd, Au και Sb, εκπλένονται από πετρώματα στη χαμηλή πρασινοσχιστολιθική φάση.

Εξετάζοντας την περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία μεταλλικών φάσεων σουλφιδίων που ήταν οι κύριοι φορείς σε μη μεταμορφωμένα πετρώματα, παρατήρησαν αύξηση και συγκεκριμένα των As, Sb στο σιδηροπυρίτη, Ag, Au, Hg, Sb, Se στο γαληνίτη και Hg στο σφαλερίτη στην υποπρασινοσχιστολιθική φάση πιθανόν με τοπική κινητοποίηση.

Με την ανακρυστάλλωση και μετάβαση από την υποπρασινοσχιστολιθική στην πρασινοσχιστολιθική φάση ελαττώνεται η περιεκτικότητα των σουλφιδίων σε Au, Hg και Sb.

Η παρατηρούμενη παραπέρα μείωση σε ιχνοστοιχεία στην αμφιβολιτική φάση οφείλεται στην εξαφάνιση των περισσότερων σουλφιδίων στη μεταμορφική αυτή φάση. Από αυτά που μένουν, κυρίως μαγνητοπυρίτης και ελάχιστος χαλκοπυρίτης δεν φιλοξενούν τα ιχνοστοιχεία.

Τα στοιχεία που ξεπλύθηκαν από τα πετρώματα που υποβλήθηκαν σε υψηλό βαθμό μεταμόρφωσης στο βάθος είναι σχεδόν τα ίδια με αυτά που εντοπίζονται σε ορογενετικά κοιτάσματα Au στα ρηχότερα σημεία σε πολλές περιοχές.

Τα σταδιακά ελευθερούμενα ρευστά (κυρίως νερό) με την πρόοδο του βαθμού μεταμόρφωσης θα μπορούσαν να προκαλούν την έκπλυση μετάλλων εφόσον περιείχαν παράγοντες συμπλοκοποίησής τους (O, OH, S, S₂: Barnes et al. 1967, Wood & Samson 1998).

Τα μεταμορφικά ρευστά είναι ως επί το πλείστον υδατικά και η διαθεσιμότητα S σ' αυτά μπορεί να προάγει την μετακίνηση Ag, Au, Hg. Η διάθεση S μπορεί να προκύψει από διαδικασία αποθείωσης προϊούσας της μεταμόρφωσης που αποτυπώνεται στη μετατροπή σιδηροπυρίτη σε μαγνητοπυρίτη (Carpenter 1974, Fyfe et al. 1978).

Τα αρχικά υλικά ως ιζήματα έχουν πολύ υψηλότερα ποσοστά S από ότι μεταλλικά στοιχεία, το οποίο εισέρχεται στα μεταμορφικά ρευστά. Η αλατότητα των μεταμορφικών ρευστών μπορεί να καθορίζει τη μετακίνηση στοιχείων όπως Cu, Zn, Pb που δημιουργούν κυρίως σύμπλοκα με Cl.

Οι Bonnetmaison & Marcoux (1990) στη μελέτη τους σε χρυσοφόρες χαλαζιακές φλέβες ζωνών διάτμησης εισηγούνται τρία στάδια μεταλλογένεσης με διαφορετικό τρόπο ποσοτικής εμφάνισης του χρυσού με την πρόοδο της εξέλιξης της διάτμησης:

α. Πρώιμο στάδιο με μη ορατό χρυσό που ουσιαστικά είναι η έναρξη της διάτμησης και η δυνατότητα κυκλοφορίας ρευστών.

β. Ενδιάμεσο στάδιο με λεπτόκοκκο χρυσό.

γ. Όψιμο στάδιο με μαζώδη χρυσό (nugget).

Ένα άλλο πρόβλημα που χρειάζεται επίλυση είναι το γεγονός ότι η δημιουργία των κοιτασμάτων είναι μεταγενέστερη της μεταμόρφωσης των πετρωμάτων ξενιστών. Απάντηση σε αυτό αποτελεί η αποδοχή πολλών ερευνητών ότι τα μεταλλοφόρα ρευστά που δημιουργήθηκαν κατά την προϊούσα μεταμόρφωση με διεργασίες αφυδάτωσης μπορεί να έχουν παγιδευτεί στο βάθος μέχρις ότου εκατομμύρια χρόνια μετά ελευθερώθηκαν, αποτέλεσμα της τεκτονικής ανύψωσης (Goldfarb et al. 1991).

8.3. Συνθήκες γένεσης της μεταλλοφορίας στην περιοχή Κολχικού

Προβλήματα παρόμοια με αυτά που αναφέρθηκαν πιο πάνω, συναντάμε και στην μεταλλοφορία της περιοχής μελέτης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί πρόκειται για θειούχες μεταλλοφορίες και τοπικά χρυσοφόρες, που φιλοξενούνται σε χαλαζιακές φλέβες ή σωρούς που εμφανίζονται μέσα στα μεταμορφωμένα πετρώματα της σειράς Βερτίσκου.

Οι χαλαζιούχοι αυτοί μεταλλοφόροι σχηματισμοί άλλοτε βρίσκονται σε συμφωνία με τη σχιστότητα των πετρωμάτων που τους φιλοξενούν και άλλοτε την τέμνουν. Η μορφή αυτή των μεταλλοφόρων σχηματισμών δείχνει έναν καθαρά επιγενετικό χαρακτήρα σε σχέση με τα πετρώματα ξενιστές. Τα ιστολογικά χαρακτηριστικά της μεταλλοφορίας σε πολλές περιπτώσεις δείχνουν σαφώς μια αναμόρφωσή της κατά τη διάρκεια κάποιου μεταμορφικού επεισοδίου. Έτσι στις

μεταλλοφόρες εμφανίσεις της περιοχής μελέτης όπως έχει προαναφερθεί, υπάρχει ένα ευρύ πεδίο διακύμανσης στο μέγεθος του σιδηροπυρίτη.

Επιπλέον είναι σαφές ότι η μεταλλοφορία έχει υποστεί παραμορφωτικά φαινόμενα. Η ανάπτυξη της κατακλαστικής υφής στις μεταλλοφορίες της περιοχής Κολχικού είναι έντονη και έχει αποτυπωθεί στα σκληρά ορυκτά σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη. Η μετακίνηση μεγάλων σε μέγεθος κρυστάλλων με την επίδραση των τεκτονικών δυνάμεων τους φέρνει σε σύγκρουση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικροτεκτονικών λατυποπαγών ανάμεσα στους συγκρουόμενους κρυστάλλους. Η δημιουργία των μικρολατυποπαγών έπεται της ανακρυστάλλωσης και πρέπει να είναι το τελευταίο τεκτονικό στάδιο που έχει επιδράσει στις μεταλλοφορίες της περιοχής.

Η συνύπαρξη των σφαλερίτη, αρσеноπυρίτη, μαγνητοπυρίτη και σιδηροπυρίτη παρέχει περιορισμούς στις συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και θείωσης, έτσι η συγκέντρωσή τους επιτρέπει την καταγραφή κύριων και ανάδρομων φαινομένων κάτω από συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης, τα οποία τυπικά είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν Lynch & Mengel (1995).

Η επίδραση της μεταμόρφωσης πάνω στις μεταλλοφορίες του Κολχικού είναι εμφανής ακόμα και μακροσκοπικά. Βλαστοπορφύρες σιδηροπυρίτη βρίσκονται διεσπαρμένοι μέσα στη μεταλλοφορία, στοιχείο που φανερώνει την επίδραση της μεταμόρφωσης στις μεταλλοφορίες.

Από παρατηρήσεις που έγιναν στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, έγινε επίσης φανερό πως το μέταλλευμα έχει υποστεί ανακρυστάλλωση. Η ανακρυστάλλωση που προκαλείται από την επίδραση της μεταμόρφωσης, εμφανίζεται κυρίως με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων των ορυκτών και με ανάπτυξη ιστών ανόπτησης (Templeman – Kluit 1970, Vokes 1976, Mookherjee 1976, McClay & Ellis 1983, Craig & Vokes 1993).

Η ανάπτυξη κρυστάλλων σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη με γωνιώδεις χαρακτηριστικούς ιστούς ανακρυστάλλωσης, όπου οι κρύσταλλοι εφάπτονται μεταξύ τους σχηματίζοντας γωνία 120° (βλέπε Εικ. 12. β) με τριπλά σημεία επαφής είναι αποτέλεσμα της ανόπτησης (Stanton & Gorman 1968, Stanton 1972, Lawrence 1972).

Η μικροδομή επίσης του πετρώματος ξενιστή και των φακών των σουλφιδίων, καθώς και η κατά διαστήματα κατανομή των σουλφιδίων ερμηνεύονται ως προϊόντα κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια διάτμησης και μεταμόρφωσης (Lynch & Mengel 1995).

Επίσης συγκεντρώσεις αρσеноπυρίτη και αρσενικούχου σιδηροπυρίτη είναι συνηθισμένες σε χρυσοφόρα ορογενετικά κοιτάσματα, που σχηματίζονται σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Griffin et al. 1991, Cook & Ciobanu 2004).

Ο χαλκοπυρίτης είναι ένα συνηθισμένο ορυκτό στη μεταλλοφορία της περιοχής. Πειραματικά στοιχεία (Yund & Kullerud, 1966) έχουν αποδείξει, ότι ο χαλκοπυρίτης δεν είναι σταθερός σε θερμοκρασίες πάνω από 334°C όταν συνυπάρχει με σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, λόγω της δημιουργίας κουβανίτη. Οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν με βάση τη σύσταση του αρσеноπυρίτη για την περιοχή μελέτης, όπως προαναφέρθηκε στην παράγραφο 4.7.2. είναι μεγαλύτερες των 334°C, χωρίς να έχει εντοπισθεί κουβανίτης στην παραγένεση.

Ο Barton (1970) έχει αποδείξει, ότι ο κουβανίτης είναι πολύ ευαίσθητος στην ανάδρομη μεταμόρφωση και μετατρέπεται σε χαλκοπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, ορυκτά που είναι συνήθη στη θειούχο μεταλλοφορία της περιοχής. Τα στοιχεία αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα, ότι η μεταλλική παραγένεση αποτελεί πιθανόν το τελικό προϊόν που έχει προκύψει από την επίδραση της ανάδρομης μεταμόρφωσης.

Σύμφωνα με τους Afifi et al. (1988) και Eric et al. (2015) η παρουσία μαγνητοπυρίτη και βισμούθινίτη δηλώνει ελάχιστη θερμοκρασία 235°C. Το αυτοφυές βισμούθιο (Bi) που βρέθηκε στη μεταλλοφορία του Κολχικού δείχνει θερμοκρασίες <271,5°C που είναι η θερμοκρασία τήξης του στοιχείου, ενώ η ύπαρξη του γαληνίτη δείχνει θερμοκρασίες <400°C. Έτσι, η συγγενετική τοποθέτηση των μεταλλοφοριών αυτών, όπως έχει ήδη αναφερθεί, θα πρέπει να απορριφθεί με το σκεπτικό της μεγάλης μεταμόρφωσης που έχει δεχθεί η σειρά Βερτίσκου (εκλογιτική φάση μεταμόρφωσης, Σακελλαρίου 1989, Σιδηρόπουλος 1991, Κούρου 1991, Dimitriadis & Gondelitsas 1991). Η επίδραση αυτής της μεταμόρφωσης θα εξάλειφε εξ ολοκλήρου τους πρωτογενείς ιστούς απόθεσης - κάτι το οποίο δεν συμβαίνει - και θα μετέβαλλε σημαντικά την ορυκτολογική σύσταση (μετατροπή σιδηροπυρίτη σε μαγνητοπυρίτη, απουσία ορυκτών μέσων και χαμηλών θερμοκρασιών, όπως γαληνίτης και βισμούθιο). Δεν υπάρχει κανένα στοιχείο στις

μεταλλοφορίες που να μαρτυρεί την επίδραση υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Έτσι η συγγενετική απόθεση των μεταλλοφοριών αποκλείεται τόσο για τις μεταλλοφορίες με μορφή σωρού όσο και για τις χαλαζιακές μεταλλοφόρες φλέβες. Η προέλευση των μεταλλοφόρων ρευστών σε μια περιοχή που χαρακτηρίζεται από την παρουσία μαγματικών διεισδύσεων μπορεί να είναι καθαρά μαγματική ή η μαγματική διείσδυση να κινητοποιήσει υπολειμματικά μεταμορφικά ρευστά του φλοιού (Eldursi et al. 2009, Eric et al. 2015), χωρίς να αποκλείεται ένας συνδυασμός των δύο. Εξάλλου οι μεταλλοφόρες χαλαζιακές φλέβες είναι τοποθετημένες μεταγενέστερα, όπως φαίνεται καθαρά από τις υπαίθριες παρατηρήσεις, εφόσον τέμνουν την κύρια σχιστότητα των μεταμορφωμένων πετρωμάτων.

Σε σύγκριση με άλλα κοιτάσματα με παρόμοια μεταλλοφορία, ιστολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά, μπορούμε να πούμε ότι η μεταλλοφορία της περιοχής του Κολχικού παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την μεταλλοφορία του ορυχείου Lousal στην Ιβηρική ζώνη σιδηροπυρίτη στην Πορτογαλία (Oliveira et al. 2013) καθώς και με το επιθερμικού χρυσού κοίτασμα στην περιοχή El Sauce της Χιλής (Carrillo-Rosúa et al. 2008). Επίσης θα μπορούσαμε να πούμε ότι προσομοιάζει με το χρυσοφόρο κοίτασμα Dublin Gulch της περιοχής Yukon στον Καναδά, όπου μέσα σε χαλαζιακές φλέβες συνυπάρχουν εκτός των άλλων, σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, μαγνητοπυρίτης, γαληνίτης και βισμούθιο (Malooof et al. 2001), καθώς και με το κοίτασμα στο νησί Cape Breton, της Νέας Σκωτίας στον Καναδά, με μεταλλοφορία που βρίσκεται μέσα σε φακούς που αποτελούνται κυρίως από αρσеноπυρίτη και σιδηροπυρίτη (50-80%), σφαλερίτη, γαληνίτη, χαλκοπυρίτη, μαγνητοπυρίτη (Lynch & Mengel 1995).

Τόσο η μορφή, όσο και η ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται πιθανόν για μεταλλοφορία υδροθερμικών συνθηκών γένεσης. Η υδροθερμική διαδικασία γένεσης της μεταλλοφορίας μπορεί να αποδοθεί σε τρεις πιθανές διεργασίες:

α) Τα υδροθερμικά διαλύματα σχετίζονται με μαγματική δράση στην περιοχή και στη συνέχεια η μεταλλοφορία δέχεται την επίδραση της μεταμόρφωσης.

Σε κοντινή σχετικά απόσταση από την περιοχή μελέτης βρίσκεται ο γρανίτης του Πολυδενδρίου. Ο γρανίτης του Πολυδενδρίου φαίνεται ότι σχετίζεται γενετικά με το γρανίτη της Αρναίας ή με την πιθανή προς Βορρά συνέχειά του, το γρανίτη του

Ασκού (Kockel et al. 1977, de Wet 1989), συνεπώς έχει Μεσοζωική ηλικία (Frei 1989), Υστερο-Ιουρασική κατά την Κούρου (1991) ή Τριαδική κατά Himmerkus et al. (2009). Η μεταλλοφορία λοιπόν είναι δυνατόν να προέρχεται από υδροθερμικά διαλύματα που αποβλήθηκαν από το γρανίτη του Πολυδενδρίου μετά τη διείσδυσή του.

Μετά την τοποθέτηση των φλεβών στα περιβάλλοντα πετρώματα, οι παραμορφωτικές και μεταμορφικές φάσεις που έχουν επιδράσει σ'αυτά, θα έχουν αποτυπώσει τα αποτελέσματα της επίδρασής τους και στις μεταλλοφορίες.

Η τελευταία παραμορφωτική φάση που έχει επιδράσει στην περιοχή είναι Ολιγοκαινικής ηλικίας σύμφωνα με τους Πάτρας κ.ά. (1988), Μετα-Ηωκαινικής, κατά τον Σακελλαρίου (1989) και Μεσο-Ηωκαινικής σύμφωνα με την Κούρου (1991) και τον Σιδηρόπουλο (1991). Η παραμορφωτική αυτή φάση D4 ή κατά άλλους Sm5, συνοδεύεται από φαινόμενα ανάδρομης μεταμόρφωσης (M5), η οποία μπορεί να συνεχίζεται και μετά την κατάπαυση των παραμορφωτικών δράσεων. Η ανάδρομη μεταμόρφωση γίνεται σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $P<5\text{Kb}$) σύμφωνα με τους Κούρου (1991) και Σιδηρόπουλο (1991).

Έτσι οι ιστολογικές μεταβολές των μεταλλοφοριών μετά την απόθεσή τους έχουν προέλθει από τη μεταμόρφωση του Ηωκαίνου (M5) σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης, καθώς και από την παραμορφωτική φάση (D4 ή Sm5) που τις συνοδεύει.

β) Τα υδροθερμικά διαλύματα σχετίζονται με τη διεργασία της μεταμόρφωσης, δηλαδή πρόκειται για μεταμορφωσιγενή μεταλλοφορία.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η τελευταία μεταμορφική φάση (M5) που έχει επιδράσει στην περιοχή είναι Ηωκαινικής ηλικίας, ενώ η παραμορφωτική φάση (D4 ή Sm5) που τις συνοδεύει τοποθετείται στο Ηώκαινο ή κατά άλλους στο Ολιγόκαινο. Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, η γένεση των μεταλλοφοριών με τη διεργασία της μεταμόρφωσης, θα πρέπει να σχετίζεται με κάποιον προγενέστερο του M5, μεταμορφικού επεισοδίου.

Το προηγούμενο από αυτό μεταμορφικό επεισόδιο M4, είναι άνω πρασινοσχιστολιθικής φάσης ($T=440\text{ }^{\circ}\text{C}-520\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=5-6\text{Kb}$) σύμφωνα με τους Κούρου (1991) και Σιδηρόπουλο (1991) και είναι κατά ένα μέρος συντεκτονικό και κατά ένα μέρος μετατεκτονικό ως προς το D3 ή Sm4 παραμορφωτικό επεισόδιο.

Έτσι αν δεχτούμε ότι η διαδικασία γένεσης της μεταλλοφορίας σχετίζεται με τη διεργασία της μεταμόρφωσης, τότε αυτή θα πρέπει να έλαβε χώρα κατά τη διάρκεια του M4 μεταμορφικού επεισοδίου, κατά το οποίο ρευστή φάση που ελευθερώνεται, εμπλουτίζεται σε μεταλλικά στοιχεία τα οποία ανερχόμενα αποθέτονται σε ανοικτούς χώρους μικρών ή μεγάλων διαστάσεων.

Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, οι ιστολογικές μεταβολές των μεταλλοφοριών αυτών μετά την απόθεσή τους (ανακρυστάλλωση-παραμόρφωση), έχουν προκύψει κατά το μεταμορφικό επεισόδιο του Ηωκαίνου (M5) σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης, καθώς και από το παραμορφωτικό επεισόδιο (D4 ή Sm5) που το συνοδεύει.

γ) Τα υδροθερμικά διαλύματα, που μπορεί να έχουν διαφορετική προέλευση, παγιδεύονται μέσα σε τεκτονικές δομές που σχηματίζονται μέσα σε ζώνες διάτμησης (shear zones) και στη συνέχεια η σχηματιζόμενη μεταλλοφορία δέχεται την επίδραση της μεταμόρφωσης.

Μέσα στις ζώνες διάτμησης, πιέσεις και παραμορφώσεις συγκεντρώνονται σε περιορισμένες ζώνες στις οποίες τα πετρώματα μετατρέπονται σε σχιστώδη πετρώματα ή μυλονίτες. Αυτές οι τεκτονικές δομές που σχηματίζονται παρουσιάζουν μία περιοδικότητα που τις επιτρέπει να δρουν ως συλλέκτες των υδροθερμικών ρευστών. Η συνδυαστική δράση της παραμόρφωσης και της υδροθερμικής κυκλοφορίας προκαλεί σημαντικές μεταβολές στην ορυκτολογική και γεωχημική σύσταση του πετρώματος. Μείγμα υδροθερμικών ρευστών διαφορετικής προέλευσης (μεταμορφικής, μαγματικής ή/και μετεωρικής), μπορεί να εξηγήσει τις διάφορες παραγενέσεις σε ένα μεγάλο αριθμό κοιτασμάτων μέσα σε ζώνες διάτμησης. Στο αρχικό στάδιο της εξέλιξης μιας ζώνης διάτμησης (shear zone) δημιουργούνται και οι σχηματισμοί που θα φιλοξενήσουν τη μεταλλοφορία, που για την περιοχή του Κολχικού είναι οι χαλαζιακές φλέβες και οι χαλαζιακοί φακοί.

Οι ζώνες διάτμησης σε πολλές περιπτώσεις έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην απόθεση και άρα στον εντοπισμό σημαντικών κοιτασμάτων χρυσού ανά τον κόσμο (Groves et al. 1984, Hadgson 1986, Roberts 1987, Eisenlohr et al. 1989, Bonnemaison & Marcoux 1990).

Οι Cook et al. (2013) αναφέρουν ότι σε ορογενετικής προέλευσης χρυσό που έχει υποστεί παραμορφωτικά γεγονότα μετά το σχηματισμό του, το μεγαλύτερο μέρος του αόρατου χρυσού που πιθανόν υπήρχε στα σουλφίδια στο χρόνο αρχικού σχηματισμού τους, εκδιώκεται από αυτά και δημιουργεί ορατό χρυσό (Mumin et al. 1994, Large et al. 2007, 2009). Σε πολλά κοιτάσματα ορογενετικού και επιθερμικού τύπου ο χρυσός βρίσκεται στον σιδηροπυρίτη και στον αρσеноπυρίτη, τόσο ως ορατά μερίδια αλλά και ως αόρατος (νανοσωματίδια), με μεγαλύτερα ποσοστά στον αρσеноπυρίτη σε σχέση με τον σιδηροπυρίτη (Cook & Chryssoulis 1990, Reich et al. 2005). Η παρουσία ορατού χρυσού στα διάκενα των ορυκτών μπορεί να αποδοθεί σε επανακινητοποίησή του από τα παλαιότερα ορυκτά σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη, όπως αναφέρουν και οι Morey et al. (2008), Cook et al. (2012). Ο τρόπος κατανομής του χρυσού σε αρσеноπυρίτη και σιδηροπυρίτη, π.χ. έκπλυση στα περιθώρια μπορεί να αποδοθεί σε διάχυση από τα σουλφίδια προς τα έξω. Αντίθετα η παρουσία υψηλότερων περιεκτικοτήτων χρυσού στα περιθώρια ή νανοσωματιδίων χρυσού σ' αυτά μπορεί να αποδοθεί σε υποβοηθούμενη από ρευστά αντικατάσταση.

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων στις χαλαζιακές φλέβες από την μεταλλοφορία του Κολχικού, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, έδειξε ότι οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης έχουν ένα μέγιστο στους 240°C και οι αλατότητες από 5,1 έως 14,2 κβ% ισοδ. NaCl. Στα ρευστά εγκλείσματα δεν εντοπίστηκαν μη αναμιγνυόμενα ρευστά όπως CO₂ ή CH₄. Σύμφωνα με τους Sisson and Hollister (1990) τα μεταμορφικά ρευστά περιέχουν στην αέρια φάση διάφορες ποσότητες σε πτητικά όπως H₂O, CO₂, CH₄, N₂ τόσο στο πρώιμο όσο και στο ανάδρομο στάδιο.

Τα ρευστά εγκλείσματα από την μεταλλοφορία στο Κολχικό δείχνουν σημαντικές ομοιότητες ως προς τα χαρακτηριστικά τους καθώς και τις θερμοκρασίες ομογενοποίησης και αλατότητες με την μεταλλοφορία Cu–Au–Bi–Te που σχετίζεται με τη ζώνη διάτμησης (shear-zone) στον Στανό Χαλκιδικής. Στην μεταλλοφορία αυτή οι Bristol et al. (2015) διαπίστωσαν θερμοκρασίες ομογενοποίησης με ένα μέγιστο στους 230°C και αλατότητες από 4 έως 12 κβ% ισοδ. NaCl. Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς οι συνθήκες αυτές οφείλονται στις μεταμορφικές διεργασίες κατά την ανώτερη πρασινοσχιστολιθική έως

κατώτερη αμφιβολιτική φάση που δημιουργήθηκαν λόγω της ζώνης διάτμησης και που επηρέασαν και την μεταλλοφορία. Η μεταλλοφορία στον Στανό πιθανώς να οφείλεται στην άνοδο κάποιου μαγματικού πετρώματος κατά την ανάδυση της Σερβμακεδονικής μάζας (e.g., Gilg 1993, Wütrich 2009), της οποίας η ηλικία είναι 19 Ma.

Η χρονική διάρκεια ανάπτυξης των ζωνών διάτμησης στην περιοχή μελέτης, καθώς και της απόθεσης της μεταλλοφορίας δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Με βάση τα στοιχεία που υπάρχουν μέχρι τώρα μπορεί να ειπωθεί ότι η απόθεση των ορυκτών καλύπτει τιμές θερμοκρασίας από λίγο πάνω από τους 400°C, όπως έδωσε η εφαρμογή του γεωθερμομέτρου του αρσеноπυρίτη, έως και κάτω από 240°C, που προκύπτουν από τα ρευστά εγκλείσματα στο χαλαζία που η απόθεσή του κλείνει την υδροθερμική δράση. Οπωσδήποτε η χρήση ισοτοπικών αναλύσεων θα βοηθούσε περισσότερο στο πρόβλημα της ερμηνείας των μεταλλοφοριών στην περιοχή.

Τέλος θα πρέπει να επισημάνουμε ότι είναι πολύ πιθανό η γένεση της μεταλλοφορίας να προέκυψε σε διαδοχικά στάδια κατά κάποιο πολύπλοκο τρόπο.

Σημαντική βοήθεια στην ερμηνεία της γένεσης της μεταλλοφορίας θα μπορούσαν να προσφέρουν η μικροτεκτονική των μεταλλοφόρων σωμάτων, ώστε να εξακριβωθεί με ποιο ακριβώς παραμορφωτικό επεισόδιο συνδέεται.

- Barley, M. E., Eisenlohr, B. N., Groves, D. I., Perring, C. S., & Vearncombe, J. R. (1989). Late Archean convergent margin tectonics and gold mineralization: a new look at the Norseman-Wiluna Belt, Western Australia. *Geology*, 17(9), 826-829.
- Berglund, S., & Ekström, T. K. (1980). Arsenopyrite and sphalerite as TP indicators in sulfide ores from northern Sweden. *Mineralium Deposita*, 15(2), 175-187.
- Bodnar, R. J. (1993). Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3), 683-684.
- Bonev, N., & Dilek, Y. (2010). Geochemistry and tectonic significance of proto-ophiolitic metamafic units from the Serbo-Macedonian and western Rhodope massifs (Bulgaria-Greece). *International Geology Review*, 52(2-3), 298-335.
- Bonev, N., Dilek, Y., Hanchar, J. M., Bogdanov, K., & Klain, L. (2012). Nd-Sr-Pb isotopic composition and mantle sources of Triassic rift units in the Serbo-Macedonian and the western Rhodope massifs (Bulgaria-Greece). *Geological Magazine*, 149(01), 146-152.
- Bonnemaison, M., & Marcoux, E. (1990). Auriferous mineralization in some shear-zones: A three-stage model of metallogenesis. *Mineralium Deposita*, 25(2), 96-104.
- Breeding, C. M., & Ague, J. J. (2002). Slab-derived fluids and quartz-vein formation in an accretionary prism, Otago Schist, New Zealand. *Geology*, 30(6), 499-502.
- Bristol S.K., Spry P.G., Voudouris P.C., Melfos V., Mathur R.D., Fornadel A.P., Sakellaris G.A. (2015). Geochemical and geochronological constraints on the formation of shear-zone hosted Cu-Au-Bi-Te mineralization in the Stanos area, Chalkidiki, northern Greece. *Ore Geology Reviews*, 66, 266-282.
- Brun, J.P., and Sokoutis, D., 2007, Kinematics of the southern Rhodope Core Complex (North Greece), *International Journal of Earth Sciences*, v. 99, p. 109–138.
- Burg, J. P., Godfriaux, I., & Ricou, L. E. (1995). Extension of the Mesozoic Rhodope thrust units in the Vertiskos-Kerdilion Massifs (northern Greece). *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 320(9), 889-896

Burg, J.P., (2012). Rhodope: From Mesozoic convergence to Cenozoic extension, Review of petro-structural data in the geochronological frame, *Journal of the Virtual Explorer*, v. 39, p. 1–44.

Cabri, L. J., Newville, M., Gordon, R. A., Crozier, E. D., Sutton, S. R., McMahon, G., & Jiang, D. T. (2000). Chemical speciation of gold in arsenopyrite. *Canadian Mineralogist*, 38, 1265-1281.

Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Morata, D., Boyce, A. J., Belmar, M., Fallick, A. E., & Hach-Alí, P. F. (2008). Mineralogy and geochemistry of El Dorado epithermal gold deposit, El Sauce district, central-northern Chile. *Mineralogy and Petrology*, 92(3-4), 341-360.

Chatzidimitriadis, E., Adamandios, K., & Staikopoulos, G. (1985). Nuovi aspetti petrologici e tettonici del massiccio Serbomacedone e delle regioni adiacenti della Grecia del Nord. *Bollettino della Societa Geologica Italiana*, 104(4), 515-526.

Christofides, G., Koroneos, A., Soldatos, T., & Eleftheriadis, G. (2000). Mesozoic magmatism in the area between the Vardar (Axios) zone and the Serbo-Macedonian massif (Northern Greece). *International Symposium on Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar Zone, Banja Luka, Serbian Serajevo. Bulletin de Académie Serbe des Sciences et des Arts, Classe des sciences mathématiques et naturelles-Sciences naturelles*, 111-120.

Cook, N. J., & Chrysoulis, S. L. (1990). Concentrations of invisible gold in the common sulfides. *The Canadian Mineralogist*, 28(1), 1-16.

Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Meria, D., Silcock, D., & Wade, B. (2013). Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: tracing mineralization history from textures and trace elements. *Economic Geology*, 108(6), 1273-1283.

Craig, J. R., Vaughan, D. J., & Hagni, R. D. (1981). *Ore microscopy and ore petrography* (Vol. 406). New York: Wiley.

Craig, J. R., & Vokes, F. M. (1993). The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. *MINERALOGICAL MAGAZINE-LONDON*, 57, 3-3.

De Wet, A. P., Miller, J. A., Bickle, M. J., & Chapman, H. J. (1989). Geology and geochronology of the Arnea, Sithonia and Ouranopolis intrusions, Chalkidiki Peninsula, northern Greece. *Tectonophysics*, 161(1-2), 65-79.

Dimitriadis, S., 1974, Petrological studies of the migmatitic gneisses and amphibolites from the Redina-Asprovalta areas: Unpub. Ph.D. thesis, Thessaloniki, Greece, Univ. Thessaloniki, 168p., (in Greek with English abs)

Dimitriadis, S., & Godelitsas, A. (1991). Evidence for high pressure metamorphism in the Vertiskos Group of the Serbomacedonian Massif: The eclogite of Nea Roda, Chalkidiki. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 25(2), 67-80.

Dinter, D. A., & Royden, L. (1993). Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon Valley detachment system and Rhodope metamorphic core complex. *Geology*, 21(1), 45-48.

Dinter, D. A. (1998). Late Cenozoic extension of the Alpine collisional orogen, northeastern Greece: origin of the north Aegean basin. *Geological Society of America Bulletin*, 110(9), 1208-1230.

Dixon, J. E., & Dimitriadis, S. (1984). Metamorphosed ophiolitic rocks from the Serbo-Macedonian Massif, near Lake Volvi, north-east Greece. *Geological Society, London, Special Publications*, 17(1), 603-618.

Dixon, J. E., & Dimitriadis, S. (1987). The metamorphic evolution of the Serbomacedonian Massif in Greece. *Terra Cognita*, 7, 106.

Driesner T. and Heinrich C.A. (2007). The system $H_2O-NaCl$. I. Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 degrees C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 X-NaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4880–4901.

Dumpich, G., Wassermann, E. F., Manns, V., Keune, W., Murayama, S., & Miyako, Y. (1987). Structural and magnetic properties of $Ni \times Fe \ 1-x$ evaporated thin films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 67(1), 55-64.

Eisenlohr, B. N., Groves, D., & Partington, G. A. (1989). Crustal-scale shear zones and their significance to Archaean gold mineralization in Western Australia. *Mineralium Deposita*, 24(1), 1-8.

Eldursi, K., Branquet, Y., Guillou-Frottier, L., & Marcoux, E. (2009). Numerical investigation of transient hydrothermal processes around intrusions: Heat-transfer and fluid-circulation controlled mineralization patterns. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1), 70-83.

Gilg, H.A., 1993. Geochronology (K–Ar), fluid inclusion, and stable isotope (C, O, H) studies of skarn, porphyry copper, and carbonate hosted Pb–Zn (Ag–Au) replacement deposits in the Kassandra mining district (eastern Chalkidiki, Greece). Unpublished Ph.D. thesis, Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule 153 pp.

Goldstein, R.H. and Reynolds T.J. (1994). Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course* 31, Tulsa, 199 p.

Hagemann, S. G., Brown, P. E., Ridley, J., Stern, P., & Fournelle, J. (1998). Ore petrology, chemistry, and timing of electrum in the Archean hypozonal



Transvaal lode gold deposit, Western Australia. *Economic Geology*, 93(3), 271-291.

Harre, W., Kockel, F., Kreuzer, H., Lenz, H., Müller, P., & Walther, H. W. (1968). Über Rejuvenationen im Serbo-Mazedonischen Massif (Deutung radiometrischer Altersbestimmungen). *Geol Palaeontol*, 2, 193-194.

Himmerkus, F., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2006). Late Proterozoic and Silurian basement units within the Serbo-Macedonian Massif, northern Greece: the significance of terrane accretion in the Hellenides. *Geological Society, London, Special Publications*, 260(1), 35-50.

Himmerkus, F., Anders, B., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2007). Gondwana-derived terranes in the northern Hellenides. *Geological Society of America Memoirs*, 200, 379-390.

Himmerkus, F., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2009a). Serbo-Macedonian revisited: a Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece. *Tectonophysics*, 473(1), 20-35.

Himmerkus, F., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2009b). Triassic rift-related meta-granites in the Internal Hellenides, Greece. *Geological Magazine*, 146(2), 252-265.

Jacobshagen, V., Dürr, S., Kockel, F., Kopp, K. O., Kowalczyk, G., Berckhemer, H., & Büttner, D. (1978). Structure and geodynamic evolution of the Aegean region. *Alps, Apennines, Hellenides*, 537-564.

Jaranov D (1960) *Tectonics of Bulgaria*. Technica, Sofia, 283p (in Bulgarian, French abstract)

Kauffman G., Kockel f., Mollat H., (1976) Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece) *Bull Soc Geol France* 18 : 225–230

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). *International Journal of Earth Sciences*, 88(3), 513-531.

Kissin, S. A., & Scott, S. D. (1982). Phase relations involving pyrrhotite below 350 degrees C. *Economic Geology*, 77(7), 1739-1754.



Kockel, F., & Walther, H. W. (1965). Die Strimonlinie als Grenze zwischen Serbo-Mazedonischem und Rila-Rhodope-Massiv in Ost-Mazedonien. *Geologisches Jahrbuch*, 83, 575-602.

Kockel, F., Mollat, H., & Walther, H. W. (1971). Geologie des Serbo-Mazedonischen Massivs und seines mesozoischen Rahmens (Nordgriechenland). *Geologisches Jahrbuch*, 89(1), 529-551.

Kockel, F. (1977). Erläuterungen zur Geologischen Karte der Chalkidhiki und angrenzender Gebiete 1: 100 000 (Nord-Griechenland). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.

Kostopoulos, D., Reischmann, T., Sklavounos, S. (2001). Palaeozoic and Early Mesozoic magmatism and metamorphism in the Serbomacedonian massif, Central Macedonia, Northern Greece. jour. Conf. Abstracts of EUG 11. April 8-12-2001. Strasbourg

Kretschmar U. and Scott S. D. (1976). Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Canadian Mineralogist* Vol. 14, pp. 364-386.

Large, R. R., Danyushevsky, L., Hollit, C., Maslennikov, V., Meffre, S., Gilbert, S., ... & Singh, B. (2009). Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5), 635-668.

Lips, A. L., White, S. H., & Wijbrans, J. R. (2000). Middle-late Alpine thermotectonic evolution of the southern Rhodope Massif, Greece. *Geodinamica Acta*, 13(5), 281-292.

Lynch G. and Mengel F., (1995). Metamorphism of arsenopyrite-pyrite-sphalerite-pyrhotite lenses, western Cape Breton Island, Nova Scotia. *The Canadian Mineralogist* vol. 33, pp. 105-114.

Maloof, T. L., Baker, T., & Thompson, J. F. (2001). The Dublin gulch intrusion-hosted gold deposit, Tombstone plutonic suite, Yukon territory, Canada. *Mineralium Deposita*, 36(6), 583-593.

Mountrakis D.M., 1985. *Geology of Greece*, University Studio Press Thessaloniki (in Greek)

Éric, M., Khadija, N., Yannick, B., Claire, R., Gilles, R., Jean-Jacques, P., ... & Michel, J. (2015). Late-Hercynian Intrusion-related gold deposits: an integrated model on the Tighza polymetallic district, central Morocco. *Journal of African Earth Sciences*, 107, 65-88.

Marinova Irina, (2012). Composition of electrum from different styles of epithermal mineralization in the Au-Ag Khan Krum deposit, SE Bulgaria. Bulgarian Geological Society, National Conference with international participation "GEOSCIENCES 2012".

Marinova Irina, (2015). Colloidal and physical transport textures of electrum in a sinusoidal-walled veinlet from the Khan Krum gold deposit, Eastern Rhodopes Mountains, Bulgaria. Geosciences 2015 Nat. conf. with internat. participation, 10-11 Dec., Sofia, 25-26.

McClay, K. R., & Ellis, P. G. (1983). Deformation and recrystallization of pyrite. Mineralogical Magazine, 47(4), 527-538.

Michailidis, K., & Kassoli-Fournaraki, A. (1994). Tourmaline concentrations in migmatitic metasedimentary rocks of the Riziana and Kolchiko areas in Macedonia, Northern Greece. European Journal of Mineralogy, 6, 557-569.

Michailidis, K., Kassoli-Fournaraki, A., & Dietrich, R. V. (1996). Origin of zoned tourmalines in graphite-rich metasedimentary rocks from Macedonia, northern Greece. European Journal of Mineralogy, 8, 393-404.

Michailidis M. K. (1997). An EPMA and SEM study of niobian-tungstenian rutile the Fanos aplitic granite, Central Macedonia, Northern Greece. N. Jb. Miner. Mh. H. 12, 549-563.

Mumin, A. H., Fleet, M. E., & Chrysosoulis, S. L. (1994). Gold mineralization in As-rich mesothermal gold ores of the Bogosu-Prestea mining district of the Ashanti Gold Belt, Ghana: remobilization of "invisible" gold. Mineralium Deposita, 29(6), 445-460.

Mussallam, K., & Jung, D. (1986). Petrology and geotectonic significance of salic rocks preceding ophiolites in the Eastern Vardar Zone, Greece. Mineralogy and Petrology, 35(4), 217-242.

Oakes C.S., Bodnar R.J., Simonson J.M. (1990). The system NaCl-CaCl₂-H₂O: I. The ice liquidus at 1 atm pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 603-610.

Oliveira, D. P., Rosa, C. J., Guimarães, F. M., Matos, J. X., Rosa, D., Pereira, Z., & Frias, V. (2013). Late-stage gold (Electrum) in the Lousal Mine, Iberian Pyrite Belt, Portugal. In 12th SGA Biennial Meeting.

Ostwald, J., & England, B. M. (1979). The relationship between euhedral and framboidal pyrite in base-metal sulphide ores. Mineral. Mag, 43, 297-300.

Papadopoulos C, Kiliass A (1985) Altersbeziehungen zwischen Metamorphose und Deformation im zentralen Teil des Serbomazedonischen Massivs (Vertiskos Gebirge, Nord-Griechenland). Geol Rundsch 74:77-85

- Patras, D., Kiliyas, A., Chatzidimitriadis, E., & Mountrakis, D. (1989). Structural analysis of deformation episodes and correlation with metamorphic events in the Rhodope massif and the phyllitic series of Alexandroupolis area, North Greece. *Geologica Rhodopica*, 1, 131-138
- Plant, J. A., Forrest, M. D., Hodgson, J., Smith, R. T., & Stevenson, A. G. (1986). Regional geochemistry in the detection and modelling of mineral deposits. *Applied Geochemistry in the 1980's*. Graham and Trotman, London, 103-139.
- Ricou, L. E., Burg, J. P., Godfriaux, I., & Ivanov, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodinamica Acta*, 11(6), 285-309.
- Sakellariou D. (2001). Geodynamic evolution and setting of the North Aegean Sea. INTERREG Meeting - North Aegean System Functioning and Inter-Regional Pollution Kavala, Greece, 28-30 May 2001.
- Seon-Gyu Choi and Seung-Jun Youm, (2000). Compositional variation of arsenopyrite and fluid evolution at the Usan deposit, southeastern Korea: a low-sulfidation porphyry system. *The Canadian Mineralogist* Vol. 38, pp. 567-583.
- Sharp, Z. D., Essene, E. J., & Kelly, W. C. (1985). A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Journal of the Mineralogical Association of Canada*, 23(Part 4).
- Sokoutis, D., Brun, J. P., Van Den Driessche, J., & Pavlides, S. (1993). A major Oligo-Miocene detachment in southern Rhodope controlling north Aegean extension. *Journal of the Geological Society*, 150(2), 243-246.
- Turpaud, P. (2006). Characterization of igneous terranes by zircon dating: implications for the UHP relicts occurrences and suture identification in the Central Rhodope, Northern Greece. Unpublished Ph. D. thesis, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, 107pp.
- Vaughan, D. J., & Craig, J. R. (1978). *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambridge University Press.
- Wütrich, 2009. Low temperature thermochronology of the northern Aegean Rhodope Massif. Unpublished Ph.D. thesis, Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule 210 pp.
- ΘΥΜΙΑΤΗΣ, Γ. (1995). ΜΕΤΑΛΛΟΓΕΝΕΣΗ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΛΑΟΔΙΚΙΝΟΥ-ΛΕΙΨΥΔΡΙΟΥ, Ν. ΚΙΛΚΙΣ, ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ, Β. ΕΛΛΑΔΑ (Doctoral dissertation, Αριστοτέλειο



Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ). Σχολή Θετικών Επιστημών. Τμήμα Γεωλογίας).

Κούρου Α. (1991). Λιθολογία, Τεκτονική, Γεωχημεία και μεταμόρφωση μέρους του δυτικού τμήματος της ομάδας Βερτίσκου. Η περιοχή Β.Α. από τη λίμνη Αγίου Βασιλείου (Κορώνεια). Διδακτορική διατριβή που υποβλήθηκε στο τμήμα γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ.

Σακελλαρίου, Δ. Θ. (1989). Παραμόρφωση και μεταμόρφωση των πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής μάζας στην ΒΑ Χαλκιδική= Deformation and metamorphism of the Serbomacedonian massif in NE Chalkidiki (Nothern Greece). *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, 23(1), 47-61.

Σιδηρόπουλος Ν. (1991). Λιθολογία, γεωχημεία, τεκτονική και μεταμόρφωση του βορειοδυτικού τμήματος της ομάδας Βερτίσκου . Η περιοχή του όρους Δύσωρο (Κρουσιά), Βόρεια από το Κιλκίς. Διδακτορική διατριβή που υποβλήθηκε στο τμήμα γεωλογίας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ.

Χατζηδημητριάδης, Ε. Α., Κίλιας, Α. Α., Κωστόπουλος, Δ., & Κελεπερτζής, Α. (1990). Geological observations and a possible subduction zone along the Sithonia-Doirani belt, Nothern Greece= Γεωλογικές παρατηρήσεις και μια πιθανή ζώνη βύθισης κατά μήκος της λωρίδας Σιθωνίας-Δοϊράνης, Βόρεια Ελλάδα. *Δελτίον της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας*, 21, 15-25.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΟΡΥΚΤΩΝ)

Α. Χημικές αναλύσεις ορυκτών πρώτου τύπου μεταλλοφορίας

Στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας αναλύθηκαν τα ορυκτά σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, αρσеноπυρίτης, γαληνίτης, αυτοφυές βισμούθιο, μαγνητοπυρίτης, κοβελλίνης και γαληνοβισμούθινης.

Β. Χημικές αναλύσεις ορυκτών δεύτερου τύπου μεταλλοφορίας

Στο δεύτερο τύπο μεταλλοφορίας αναλύθηκαν τα ορυκτά αρσеноπυρίτης, σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, αυτοφυής χρυσός και γαληνίτης.

Γ. Χημικές αναλύσεις ορυκτών τρίτου τύπου μεταλλοφορίας

Στον τρίτο τύπο μεταλλοφορίας αναλύθηκαν τα ορυκτά σιδηροπυρίτης, μαγνητοπυρίτης, ρουτίλιο, ιλμενίτης, τιτανίτης.

Δ. Χημικές αναλύσεις ορυκτών τέταρτου τύπου μεταλλοφορίας

Στον τέταρτο τύπο μεταλλοφορίας αναλύθηκαν τα ορυκτά σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητοπυρίτης και σφαλερίτης.

Ε. Χημικές αναλύσεις ορυκτών πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας

Στον πέμπτο τύπο μεταλλοφορίας αναλύθηκαν τα ορυκτά αρσеноπυρίτης, σιδηροπυρίτης, ρουτίλιο, τιτανίτης και ουράνιο.

Παρακάτω παραθέτονται οι χημικές αναλύσεις των ορυκτών της περιοχής Κολχικού ταξινομημένες ανά ορυκτό.



Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις με SEM σε σιδηροπυρίτη FeS₂ του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 κχο	2 κχο	3 κχο	4 κχο	5 κχο	6 κχ18	7 κχ18	8 κχ18	9 κχ18	10 κχ18	11 κχ18b
S	54.20	55.41	53.75	53.65	53.87	55.12	55.58	53.63	55.81	54.54	51.27
Fe	43.96	43.32	42.24	43.40	43.49	44.39	44.09	44.67	43.50	44.92	44.25
Co	0.30	0.86	0.51	0.39	0.15	0.24	0.14	0.42	0.36		0.52
Ni	0.33	0.36	0.35	0.35	0.11	0.17	0.06	0.18	0.36	0.05	0.51
Cu	0.82	0.22	0.32	0.26			0.04		0.02	0.22	0.44
As	0.39		0.41	0.05	0.23	0.14	0.10	0.10		0.28	0.17
Ag			0.65	0.29	0.05						0.67
Bi				0.99	1.67						2.87
Σύνολο	100.00	100.17	100.00	99.99	100.12	100.06	100.01	100.00	100.05	100.01	100.70

Μοριακές αναλογίες %

	1 κχο	2 κχο	3 κχο	4 κχο	5 κχο	6 κχ18	7 κχ18	8 κχ18	9 κχ18	10 κχ18	11 κχ18b
S	67.44	68.36	68.06	67.52	68.20	68.16	68.57	67.74	68.73	67.68	65.58
Fe	31.41	30.68	30.68	31.36	31.15	31.52	31.23	31.80	30.76	32.00	32.51
Co	0.21	0.58	0.35	0.27	0.10	0.16	0.09	0.29	0.24		0.36
Ni	0.23	0.24	0.24	0.24	0.08	0.11	0.04	0.12	0.25	0.03	0.35
Cu	0.51	0.14	0.20	0.17			0.02		0.02	0.14	0.29
As	0.21		0.22	0.02	0.13	0.07	0.05	0.05		0.15	0.09
Ag			0.24	0.11	0.02						0.26
Bi				0.19	0.32						0.56
Σύνολο	100.01	100.00	99.99	100.00	100.00	100.02	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις με SEM σε σιδηροπυρίτη FeS₂ του δεύτερου τύπου μεταλλοφορίας (1-4) και του τέταρτου τύπου μεταλλοφορίας (5-7)

wt%	1 KX516	2 KX516	3 KX516	4 KX516	5 KX242	6 KX264	7 KX264
S	55.43	55.39	55.85	55.17	53.62	53.93	52.71
Fe	44.32	43.92	43.90	44.65	43.85	43.93	44.03
Co	0.26	0.34		0.29	0.25	0.61	0.51
Ni	0.04	bdl	0.07	0.22		0.29	0.18
Cu			0.19		0.15	0.32	
As	0.20	0.37	bdl	0.16	0.28	0.01	0.15
Ag					0.58		0.48
Pb					0.95		0.28
Bi					0.58	1.79	1.75
Σύνολο	100.25	100.02	100.01	100.49	100.26	100.88	100.09

Μοριακές αναλογίες %

	1 KX516	2 KX516	3 KX516	4 KX516	5 KX242	6 KX264	7 KX264
S	68.31	68.43	68.79	67.99	67.42	67.34	66.52
Fe	31.37	31.14	31.05	31.58	31.66	31.50	31.90
Co	0.18	0.23		0.19	0.17	0.41	0.35
Ni	0.03	bdl	0.05	0.15		0.20	0.13
Cu			0.12		0.09	0.20	0.46
As	0.11	0.20	bdl	0.09	0.15	0.01	0.08
Ag					0.22		0.18
Pb					0.18		0.05
Bi					0.11	0.34	0.34
Σύνολο	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 3. Χημικές αναλύσεις με SEM σε σιδηροπυρίτη FeS₂ του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 KX23	2 KX23	3 KX24	4 KX24	5 KX24	6 KX24	7 KX24	8 KX24
S	55.94	53.99	54.59	53.61	53.30	54.49	53.08	55.29
Fe	43.06	44.43	44.43	43.16	44.55	43.36	43.77	44.41
Co	0.46	0.60	0.28	0.39	0.04	0.38	0.24	0.12
Ni	0.24	0.36	0.15	0.01	0.02	0.28	0.23	0.03
Cu	0.26	0.19			0.04	0.12	0.37	
As	0.04	0.43	0.40	0.45	0.03	0.08		0.08
Ag				0.41	0.31			
Pb			0.11	0.66	0.67	0.53		
Bi			0.59	1.35	1.03	0.80	2.72	0.60
Σύνολο	100.00	100.00	100.55	100.04	99.99	100.04	100.41	100.53

Μοριακές αναλογίες %

	1 KX23	2 KX23	3 KX24	4 KX24	5 KX24	6 KX24	7 KX24	8 KX24
S	68.90	67.24	67.73	67.68	67.21	68.09	67.12	68.27
Fe	30.45	31.77	31.64	31.28	32.25	31.11	31.78	31.48
Co	0.31	0.40	0.19	0.27	0.03	0.26	0.17	0.08
Ni	0.16	0.24	0.10	0.00	0.01	0.19	0.16	0.02
Cu	0.16	0.12			0.02	0.07	0.24	
As	0.02	0.23	0.21	0.24	0.02	0.04		0.04
Ag				0.15	0.12			
Pb			0.02	0.13	0.13	0.10		
Bi			0.11	0.26	0.20	0.15	0.53	0.11
Σύνολο	100.00	100.00	100.00	100.01	99.99	100.01	100.00	100.00

Πίνακας 4. Χημικές αναλύσεις με SEM σε σιδηροπυρίτη FeS₂ του πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 _{KX232}	2 _{KX232}	3 _{KX232}	4 _{KX232}	5 _{KX232}	6 _{KX251}	7 _{KX251}	8 _{KX251}
S	53.58	54.17	54.04	54.95	53.88	54.79	54.16	54.29
Fe	43.56	43.31	46.07	44.85	44.76	44.29	43.10	44.27
Co	0.30	0.50	0.17	0.02	0.14	0.05	0.40	0.23
Ni	0.24	0.05	0.05	0.33	0.17	0.31	0.25	0.21
Cu				0.04	0.11	0.09		
As	0.28	0.03	0.08		0.16		0.11	0.12
Ag	0.04	0.24	0.12					
Pb	0.37	1.69			1.17	0.13	0.16	0.04
Bi	1.91	0.19	0.23	0.73	0.30	0.60	2.14	1.67
Σύνολο	100.28	100.18	100.76	100.92	100.69	100.26	100.32	100.83

Μοριακές αναλογίες %

	1 _{KX232}	2 _{KX232}	3 _{KX232}	4 _{KX232}	5 _{KX232}	6 _{KX251}	7 _{KX251}	8 _{KX251}
S	67.51	67.96	66.97	67.82	67.26	68.00	67.99	67.64
Fe	31.51	31.19	32.77	31.78	32.08	31.57	31.07	31.67
Co	0.21	0.34	0.11	0.01	0.09	0.03	0.27	0.15
Ni	0.16	0.03	0.03	0.22	0.12	0.21	0.17	0.14
Cu				0.03	0.07	0.05		
As	0.15	0.02	0.04		0.09		0.06	0.07
Ag	0.02	0.09	0.04					
Pb	0.07	0.33			0.23	0.03	0.03	0.01
Bi	0.37	0.04	0.04	0.14	0.06	0.11	0.41	0.32
Σύνολο	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 5. Χημικές αναλύσεις με SEM σε αρσеноπυρίτη FeAsS του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 κκ0	2 κκ01	3 κκ18	4 κκ18
S	21.00	23.11	21.32	21.65
Fe	35.93	33.67	33.39	33.06
Co	0.15	0.07		0.18
Ni		0.55	0.50	
Cu		0.16	0.32	
As	43.49	41.68	44.60	45.31
Ag				
Pb	0.19	0.73		
Bi		0.12		
Σύνολο	100.76	100.09	100.13	100.20

Μοριακές αναλογίες %

	1 κκ0	2 κκ01	3 κκ18	4 κκ18
S	34.80	37.99	35.53	36.01
Fe	34.18	31.77	31.94	31.58
Co	0.13	0.07		0.16
Ni		0.50	0.45	
Cu		0.13	0.27	
As	30.84	29.32	31.81	32.26
Ag				
Pb	0.05	0.19		
Bi		0.03		
Σύνολο	100.00	100.00	100.00	100.01

Πίνακας 6. Χημικές αναλύσεις με SEM σε αρσеноπυρίτη FeAsS του δεύτερου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 KXS3	2 KXS3	3 KXS3	4 KXS3	5 KXS16	6 KXS16	7 KXS16	8 KXS16	9 KXS16	10 KXS16
S	20.71	20.18	20.92	20.42	21.45	20.81	21.89	21.57	21.09	21.86
Fe	33.43	34.63	33.61	32.96	34.39	33.38	32.59	33.33	33.47	32.22
Co	0.50	0.37	0.70	0.34	0.34	0.37	0.35	0.49	0.03	0.22
Ni		0.65	0.47	0.63		0.29	0.22	0.06	0.20	0.13
Cu	0.01			0.25		0.23	0.26	0.20	0.03	0.50
As	42.86	42.87	43.80	43.80	43.58	45.04	44.69	44.36	45.18	45.08
Ag	0.21			0.20	0.02					
Pb	0.23	0.85	1.06	0.27	0.11					
Bi	2.14	1.40	0.25	1.12	0.13					
Σύνολο	100.09	100.95	100.81	99.99	100.02	100.12	100.27	100.01	100.00	100.01

Μοριακές αναλογίες %

	1 KXS3	2 KXS3	3 KXS3	4 KXS3	5 KXS16	6 KXS16	7 KXS16	8 KXS16	9 KXS16	10 KXS16
S	35.13	34.01	34.99	34.60	35.71	34.88	36.39	35.90	35.28	36.37
Fe	32.56	33.53	32.26	32.07	32.86	32.12	31.10	31.85	32.15	30.79
Co	0.46	0.34	0.64	0.31	0.31	0.34	0.31	0.44	0.02	0.20
Ni		0.60	0.43	0.58		0.15	0.20	0.05	0.18	0.12
Cu	0.01			0.21		0.20	0.22	0.17	0.02	0.42
As	31.12	30.94	31.35	31.76	31.05	32.31	31.79	31.60	32.34	32.11
Ag	0.10			0.10	0.01					
Pb	0.06	0.22	0.28	0.07	0.03					
Bi	0.56	0.36	0.06	0.29	0.03					
Σύνολο	100.00	100.00	100.01	99.99	100.00	100.00	100.01	100.01	99.99	100.01

Πίνακας 7. Χημικές αναλύσεις με SEM σε αρσеноπυρίτη FeAsS του πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 _{KX232}	2 _{KX232}	3 _{KX232}	4 _{KX232}	5 _{KX232}	6 _{KX251}	7 _{KX251}	8 _{KX251}	9 _{KX251}	10 _{KX251}
S	20.61	21.15	22.61	20.32	20.19	21.37	22.06	21.35	20.60	21.12
Fe	33.67	33.92	33.22	34.37	33.10	33.94	33.01	33.83	33.20	33.78
Co	0.71	0.71		0.49	0.11	0.13	0.59	0.30	0.14	0.01
Ni	0.52	0.07	0.44		0.38	0.24		0.15	0.09	0.02
Cu	0.28		0.25	0.21	0.11	0.37	0.09	0.30	0.21	0.64
As	42.76	43.48	40.76	43.52	43.22	42.90	43.52	43.15	43.76	43.54
Ag	0.45		0.20		0.27	0.12	0.12	0.19		0.36
Pb	0.23	0.09	0.39	0.56	0.84	0.70	0.35	0.17	2.09	
Bi	0.77	0.90	2.17	0.64	1.79	0.25	0.31	0.55	0.34	1.14
Σύνολο	100.00	100.32	100.04	100.11	100.01	100.02	100.05	99.99	100.43	100.61

Μοριακές αναλογίες %

	1 _{KX232}	2 _{KX232}	3 _{KX232}	4 _{KX232}	5 _{KX232}	6 _{KX251}	7 _{KX251}	8 _{KX251}	9 _{KX251}	10 _{KX251}
S	34.73	35.36	37.72	34.30	34.52	35.75	36.69	35.70	34.92	35.34
Fe	32.58	32.57	31.81	33.32	32.49	32.60	31.51	32.48	32.31	32.45
Co	0.65	0.65		0.45	0.10	0.12	0.53	0.27	0.13	0.01
Ni	0.48	0.07	0.40		0.35	0.22		0.13	0.08	0.02
Cu	0.24		0.21	0.18	0.09	0.31	0.07	0.26	0.18	0.54
As	30.84	31.11	29.10	31.44	31.62	30.71	30.97	30.87	31.74	31.17
Ag	0.23		0.10		0.14	0.06	0.06	0.10		0.18
Pb	0.06	0.02	0.10	0.15	0.22	0.18	0.09	0.04	0.55	
Bi	0.20	0.23	0.56	0.17	0.47	0.06	0.08	0.14	0.09	0.29
Σύνολο	100.01	100.01	100.00	100.01	100.00	100.01	100.00	99.99	100.00	100.00

Πίνακας 8. Χημικές αναλύσεις με SEM σε χαλκοπυρίτη CuFeS₂ του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 κκ0	2 κκ01	3 κκ01	4 κκ01	5 κκ01	6 κκ18	7 κκ18
S	36.81	35.95	36.43	38.87	37.16	37.06	36.86
Fe	29.83	38.52	29.14	30.37	28.68	29.32	29.55
Co	0.08	0.99	0.34	0.36	0.35		
Ni	0.16	0.07	0.24	0.06			
Cu	33.05	22.07	31.53	29.34	32.21	33.33	33.05
As	0.07		0.33		0.30		0.28
Ag				0.31			
Bi		1.54	2.57	1.45	1.02		
Sn						0.36	
Σύνολο	100.00	100.28	100.58	100.76	100.42	100.07	100.32

Μοριακές αναλογίες %

	1 κκ0	2 κκ01	3 κκ01	4 κκ01	5 κκ01	6 κκ18	7 κκ18
S	52.01	51.35	52.10	54.25	52.81	52.33	52.19
Fe	24.19	31.58	23.93	24.33	23.41	23.78	24.02
Co	0.06	0.77	0.26	0.27	0.27		
Ni	0.12	0.05	0.19	0.05			
Cu	2.57	15.91	22.76	20.66	23.11	23.76	23.61
As	0.04		0.20		0.18		0.17
Ag				0.13			
Bi		0.34	0.56	0.31	0.22		
Sn						0.14	
Σύνολο	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	99.99

Πίνακας 9. Χημικές αναλύσεις με SEM σε χαλκοπυρίτη CuFeS₂ του δεύτερου τύπου μεταλλοφορίας (1) και του τέταρτου τύπου μεταλλοφορίας (2-7)

wt%	1 KX53	2 KX242	3 KX242	4 KX264	5 KX264	6 KX264	7 KX264
S	36.21	37.11	35.13	36.28	35.11	35.62	35.37
Fe	30.17	29.68	29.02	30.14	30.15	30.04	29.72
Co	0.20	0.22	0.55	0.10	0.22	0.69	0.12
Ni	0.33	0.14	0.05	0.25	0.39	0.30	0.01
Cu	31.84	30.89	33.04	32.91	32.02	32.22	32.76
As		0.02	0.31	0.76	0.07	0.20	
Ag		0.36		0.70	0.34		
Pb	0.09						
Bi	1.33	2.63	2.09	1.49	1.73	1.80	2.87
Σύνολο	100.17	101.05	100.19	102.63	100.03	100.87	100.85

Μοριακές αναλογίες %

	1 KX53	2 KX242	3 KX242	4 KX264	5 KX264	6 KX264	7 KX264
S	51.65	52.67	50.73	51.00	50.66	50.86	50.91
Fe	24.71	24.19	24.07	24.32	24.98	24.56	24.56
Co	0.15	0.17	0.44	0.08	0.17	0.54	0.09
Ni	0.26	0.11	0.04	0.19	0.31	0.24	0.01
Cu	22.92	22.13	24.08	23.35	23.31	23.22	23.79
As		0.01	0.19	0.46	0.04	0.12	
Ag		0.15		0.29	0.15		
Pb	0.02						
Bi	0.29	0.57	0.46	0.32	0.38	0.40	0.64
Σύνολο	100.00	100.00	100.01	100.01	100.00	100.01	100.00

Πίνακας 10. Χημικές αναλύσεις με SEM σε γαληνίτη PbS του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας (1-14) και του δεύτερου τύπου μεταλλοφορίας (15)

wt%	1 κκ0	2 κκ0	3 κκ0	4 κκ18	5 κκ18	6 κκ18	7 κκ18	8 κκ18	9 κκ18	10 κκ18	11 κκ18b	12 κκ18b	13 κκ18b	14 κκ18b	15 κκ53
S	14.80	13.56	13.43	15.00	15.28	16.00	14.76	14.41	14.78	15.35	14.74	13.64	15.25	13.59	16.15
Fe	1.55	3.80	4.17					1.55	2.85	0.63	0.05	0.79			0.68
Co	0.13	0.18									0.69	0.44	0.37	0.20	0.37
Ni	0.66	0.43	0.31											0.99	
Cu	1.57	0.48	2.12						0.02		0.20	0.70	0.83	0.40	0.30
As	0.18	0.03	0.01					1.20	1.90		0.12	0.22	0.17	0.33	
Ag			0.16	0.79	1.02	0.10	1.01	4.43	0.86	0.64	1.54	0.24	1.80	0.78	
Pb	81.42	82.16	79.96	84.21	83.70	83.90	84.23	79.01	80.48	83.56	81.40	84.27	76.97	84.59	83.31
Bi											1.33		4.74		
Σύνολο	100.31	100.64	100.16	100.00	100.00	100.00	100.00	100.60	100.89	100.18	100.07	100.30	100.13	100.88	100.81

Μοριακές αναλογίες %

	1 κκ0	2 κκ0	3 κκ0	4 κκ18	5 κκ18	6 κκ18	7 κκ18	8 κκ18	9 κκ18	10 κκ18	11 κκ18b	12 κκ18b	13 κκ18b	14 κκ18b	15 κκ53
S	50.01	46.69	45.54	53.07	53.55	55.14	52.53	49.14	49.35	53.23	51.61	48.90	52.37	48.69	54.32
Fe	3.00	7.50	8.12					3.04	5.47	1.26	0.11	1.61			1.12
Co	0.25	0.33									1.32	0.87	0.69	0.40	0.68
Ni	1.22	0.81	0.58											1.94	
Cu	2.68	0.82	3.63						0.04		0.36	1.26	1.45	0.72	0.51
As	0.27	0.04	0.01					1.75	2.72		0.19	0.33	0.25	0.52	
Ag			0.16	0.83	1.06	0.10	1.07	4.40	0.85	0.66	1.60	0.26	1.84	0.83	
Pb	42.57	43.80	41.96	46.10	45.39	44.75	46.40	41.68	41.58	44.84	44.10	46.77	40.91	46.90	43.37
Bi											0.72		2.49		
Σύνολο	100.00	99.99	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	100.01	100.01	99.99	100.01	100.00	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 11. Χημικές αναλύσεις με SEM σε βισμούθιο Bi του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 κκ0	2 κκ01	3 κκ18b	4 κκ18b	5 κκ18b	6 κκ18b	7 κκ18b	8 κκ18b	9 κκ18b
Fe	0.67	2.94	3.61	0.24	0.40	0.44			
Co				0.70	0.15			0.44	0.10
Ni							0.19	0.17	0.20
Cu		1.01			0.19	0.12			0.28
As				0.43	0.41	0.31	0.51		0.03
Ag	0.36				0.38		0.29		0.37
Pb									
Bi	98.29	95.10	96.39	98.64	98.49	99.13	99.01	99.39	99.02
Σύνολο	99.32	99.05	100.00	99.38	99.66	100.00	100.00	100.00	100.00

Μοριακές αναλογίες %

	1 κκ0	2 κκ01	3 κκ18b	4 κκ18b	5 κκ18b	6 κκ18b	7 κκ18b	8 κκ18b	9 κκ18b
Fe	2.48	10.06	29.19	0.86	1.64				
Co				2.39	0.52			1.53	0.36
Ni							0.67	0.60	0.70
Cu		3.05			0.61	0.38			0.90
As				1.15	1.10	0.85	1.39		0.09
Ag	0.68				0.71		0.56		0.70
Pb									
Bi	96.83	86.88	70.81	95.60	95.43	97.16	97.38	97.88	97.25
Σύνολο	99.99	99.99	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	100.01	100.00

Πίνακας 12. Χημικές αναλύσεις με SEM σε κοβελλίνη CuS (1-2) και γαληνοβισμούθινη PbBiS₄ (3-4) του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 κκ0	2 κκ18	3 κκ01	4 κκ01
S	36.68	36.98	17.11	16.11
Fe	0.24	2.97	2.93	0.24
Co	0.25		0.04	0.37
Ni				0.23
Cu	57.61	60.75	0.17	0.62
As	0.02			0.29
Ag	1.94		9.48	9.85
Pb			25.33	26.78
Sb				
Bi	3.36		45.37	45.52
Σύνολο	100.10	100.70	100.43	100.01

Μοριακές αναλογίες %

	1 κκ0	2 κκ18	3 κκ01	4 κκ01
S	53.67	53.33	52.49	51.85
Fe	0.23	2.47	5.15	0.44
Co	0.23		0.07	0.65
Ni				0.40
Cu	44.02	44.20	0.27	1.01
As	0.01			0.40
Ag	0.97		8.64	9.43
Pb			12.03	13.34
Sb				
Bi	0.87		21.35	22.48
Σύνολο	100.00	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 13. Χημικές αναλύσεις με SEM σε μαγνητοπυρίτη FeS του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας (1-5), του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας (6-7) και του τέταρτου τύπου μεταλλοφορίας (8-11)

wt%	1 ΚΧ01	2 ΚΧ18	3 ΚΧ18	4 ΚΧ18	5 ΚΧ18	6 ΚΧ24	7 ΚΧ24	8 ΚΧ242	9 ΚΧ242	10 ΚΧ264	11 ΚΧ264
S	41.22	42.03	41.61	41.40	42.38	40.61	40.86	39.12	39.77	39.20	40.39
Fe	56.68	57.34	57.65	58.01	57.19	56.84	56.85	56.44	58.94	58.14	58.42
Co	0.36	0.61		0.50	0.42	0.41	0.08	0.36	0.79	0.36	0.26
Ni	0.17	0.44	0.31		0.04	0.08	0.50	0.64	0.20	0.52	0.07
Cu			0.42	0.18	0.06	0.15	0.19	0.31	0.23	0.05	0.07
As	0.57		0.06				0.03	0.55			
Ag						0.12		0.12	0.33	0.56	0.33
Pb	1.32						1.04	0.08			
Bi						1.92	0.74	1.20	0.19	2.49	1.18
Σύνολο	100.32	100.42	100.05	100.09	100.09	100.13	100.29	98.82	100.45	101.32	100.72

Μοριακές αναλογίες %

wt%	1 ΚΧ01	2 ΚΧ18	3 ΚΧ18	4 ΚΧ18	5 ΚΧ18	6 ΚΧ24	7 ΚΧ24	8 ΚΧ242	9 ΚΧ242	10 ΚΧ264	11 ΚΧ264
S	55.32	55.64	55.40	55.15	56.14	54.94	55.07	53.68	53.45	53.23	55.32
Fe	43.68	43.60	44.07	44.37	43.49	44.15	43.99	44.47	45.49	45.33	43.68
Co	0.26	0.44		0.36	0.30	0.30	0.06	0.27	0.58	0.27	0.26
Ni	0.13	0.32	0.22		0.03	0.06	0.36	0.48	0.15	0.39	0.13
Cu			0.29	0.12	0.04	0.10	0.13	0.21	0.16	0.03	
As	0.33		0.03				0.02	0.33			0.33
Ag						0.05		0.05	0.13	0.23	
Pb	0.28						0.22	0.02			0.28
Bi						0.40	0.15	0.50	0.04	0.52	
Σύνολο	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.01	100.00	100.00	100.00

Πίνακας 14. Χημικές αναλύσεις με SEM σε ρουτίλιο TiO₂ του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας (1-7) και του πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας (8-9)

wt%	1 KX24	2 KX24	3 KX24	4 KX24	5 KX24	6 KX24	7 KX24	8 KX251	9 KX251
Al ₂ O ₃	0.58	0.37	0.33	0.05	0.12	0.32	0.19		
SiO ₂				0.84	0.17	1.03	0.20		0.82
CaO				0.17		0.16	0.01		0.05
TiO ₂	97.11	98.69	95.28	98.64	99.81	96.85	97.01	99.46	99.52
MnO			0.16	0.36	0.29	0.03	0.28	0.12	
FeO	0.52	0.40	2.58	0.08	0.01	0.45	0.46	0.44	0.47
Nb ₂ O ₅	0.21		0.14	0.88		1.43	0.47		0.50
Ta ₂ O ₅	1.23	0.51	0.78		0.14		0.72	0.27	
WO ₃	0.42	0.60	0.72			0.36	0.66	0.59	0.02
Σύνολο	100.07	100.57	99.99	101.02	100.54	100.63	100.00	100.88	101.38

Αριθμός κατιόντων με βάση 4[O]

	1 KX24	2 KX24	3 KX24	4 KX24	5 KX24	6 KX24	7 KX24	8 KX251	9 KX251
Al	0.02	0.013	0.013	0.000	0.006	0.013	0.006		
Si				0.02	0.006	0.026	0.006		0.021
Ca				0.006		0.006	0.000		0.002
Ti	1.960	1.986	1.946	1.966	1.993	1.94	1.96	2.000	1.980
Mn			0.006	0.006	0.006	0.000	0.006	0.003	
Fe	0.013	0.006	0.06	0.00	0.000	0.013	0.013	0.010	0.010
Nb	0.00		0.00	0.013		0.02	0.006		0.005
Ta	0.01	0.006	0.006		0.000		0.006	0.002	
W	0.00	0.006	0.006			0.000	0.006	0.003	0.000
Σύνολο	2.003	2.017	2.037	2.011	2.011	2.018	2.009	2.018	2.018

Πίνακας 15. Χημικές αναλύσεις με SEM σε ιλμενίτη FeTiO₃ του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας

wt%	1 κκ20	2 κκ20	3 κκ20	4 κκ20	5 κκ20	6 κκ20
MgO	0.32		0.17	0.13		
Al ₂ O ₃	0.08	0.18		0.05	0.09	0.01
SiO ₂	0.67	0.47	0.24	0.08	0.01	0.05
CaO		0.14				
TiO ₂	54.57	52.16	53.46	53.67	54.03	56.98
V ₂ O ₅	0.06	0.95	0.53	1.09	0.18	
Cr ₂ O ₃	0.13	0.18				0.18
MnO	2.86	2.20	2.68	6.41	3.36	2.93
FeO	39.94	39.58	40.09	36.17	39.39	37.88
NiO	0.19	0.32			0.56	0.19
SrO		0.72	0.18	0.36	0.10	0.02
Y ₂ O ₃		0.66	0.10			0.05
BaO		2.27	0.84	1.47	1.61	
Rb ₂ O	0.25			0.23	0.67	0.66
Cs ₂ O	0.56					
ThO ₂	0.36	0.17	1.20	0.33		
UO ₃			0.52			1.07
Σύνολο	99.99	100.00	100.01	99.99	99.91	100.02

Αριθμός κατιόντων με βάση 6[O]

	1 κκ20	2 κκ20	3 κκ20	4 κκ20	5 κκ20	6 κκ20
Mg	0.023		0.015	0.008		
Al	0.001	0.008		0.000	0.008	0.000
Si	0.030	0.023	0.015	0.008	0.000	0.000
Ca		0.008				
Ti	2.040	1.980	2.025	2.025	2.045	2.123
V	0.000	0.030	0.015	0.038	0.008	
Cr	0.008	0.008				0.008
Mn	0.120	0.098	0.113	0.270	0.143	0.120
Fe	1.658	1.672	1.688	1.515	1.665	1.568
Ni	0.001	0.015			0.023	0.008
Sr		0.023	0.008	0.008	0.000	0.000
Y		0.015	0.000			0.000
Ba		0.045	0.015	0.030	0.030	
Rb	0.015			0.008	0.023	0.023
Cs	0.001					
Th	0.001	0.000	0.015	0.008		
U			0.008			0.008

Πίνακας 16. Χημικές αναλύσεις με SEM σε τιτανίτη $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]$ (O,OH,F) του τρίτου τύπου μεταλλοφορίας (1-5) και του πέμπτου τύπου μεταλλοφορίας (6)

wt%	1 κx20	2 κx20	3 κx20	4 κx20	5 κx20	6 κx20
SiO ₂	32.46	33.77	27.23	34.12	33.29	28.62
Al ₂ O ₃	2.27	6.11	5.35	6.16	7.62	1.84
CaO	27.69	27.84	20.76	27.98	27.78	24.28
TiO ₂	36.87	32.14	37.11	31.10	30.63	46.76
MnO			1.98		0.18	0.19
FeO	0.72	0.13	7.56	0.65	0.50	0.31
Na ₂ O						0.04
MgO						0.09
K ₂ O						0.05
V ₂ O ₅						0.14
Σύνολο	100.01	99.99	99.99	100.01	100.00	102.32

Αριθμός κατιόντων με βάση 4[Si]

	1 κx20	2 κx20	3 κx20	4 κx20	5 κx20	6 κx20
Si	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Al	0.333	0.860	0.940	0.851	1.082	0.305
Ca	3.643	3.535	3.283	3.517	3.576	3.640
Ti	3.405	2.860	4.110	2.759	2.776	4.916
Mn			0.283		0.024	0.022
Fe	0.071	0.069	0.938	0.069	0.047	0.033
Na						0.011
Mg						0.022
K						0.011
V						0.011
Σύνολο	11.452	11.324	13.554	11.196	11.505	12.971