



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΥΤΥΧΙΑ ΠΕΤΙΚΑ
ΓΕΩΛΟΓΟΣ

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Cu-Pb-Zn ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ
ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΣΤΟ ΜΥΡΙΟΦΥΤΟ ΚΙΛΚΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: 'ΟΡΥΚΤΟΙ ΠΟΡΟΙ - ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ'**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2020





ΕΥΤΥΧΙΑ ΠΕΤΙΚΑ

ΓΕΩΛΟΓΟΣ

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Cu-Pb-Zn ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ
ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΣΤΟ ΜΥΡΙΟΦΥΤΟ ΚΙΛΚΙΣ

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Γεωλογίας στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών
Σπουδών 'Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία', Κατεύθυνση 'Ορυκτοί Πόροι και
Περιβάλλον'

Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας

Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης: 28/01/2020

Τριμελής Επιτροπή:

Μέλφος Βασίλειος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ *

Παπαδοπούλου Λαμπρινή, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ

Βαβελίδης Μιχαήλ, Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ

* Επιβλέπων Καθηγητής



© Ευτυχία Π. Πέτικα, Γεωλόγος, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Cu-Pb-Zn ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΣΤΟ ΜΥΡΙΟΦΥΤΟ ΚΙΛΚΙΣ - *Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία*

© Eftychia P. Petika, Geologist, 2020

All rights reserved.

PRELIMINARY STUDY OF THE CARBONATE-HOSTED Cu-Pb-Zn MINERALIZATION IN MYRIOFYTO OF KILKIS - *Master Thesis*

Citation:

Πέτικα Ε. Π., 2020. - Προκαταρκτική μελέτη της μεταλλοφορίας Cu-Pb-Zn σε ανθρακικά πετρώματα στο Μυριόφυτο Κιλκίς. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 75 σελ.

Petika E. P., 2020. - Preliminary Study of the carbonate-hosted Cu-Pb-Zn mineralization in Myriofyto of Kilkis. Master Thesis, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 75 pp.

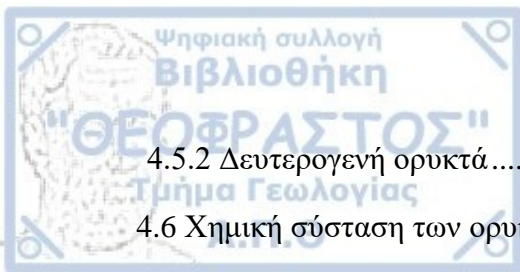
Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι εκφράζουν τις επίσημες θέσεις του Α.Π.Θ.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
SUMMARY	2
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
Σκοπός της εργασίας	3
Ευχαριστίες	4
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	7
2.1 Γεωλογική δομή της Σερβομακεδονικής μάζας	7
2.2 Μεταμόρφωση και τεκτονική της ενότητας Βερτίσκου	9
2.3 Μαγματισμός της ενότητας Βερτίσκου	10
2.4 Μεταλλογένεση στην ενότητα Βερτίσκου	10
2.5 Γεωλογία της περιοχής μελέτης	12
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ	17
3.1 Υπαίθρια Έρευνα και Δειγματοληψία	17
3.2 Εργαστηριακή Έρευνα	17
3.2.1 Ορυκτολογική Μελέτη	17
3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροανάλυσεις	19
3.2.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (X-ray Fluorescence-XRF)	19
3.2.4 Μελέτη Ρευστών Εγκλεισμάτων	20
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	22
4.1 Υπαίθρια μελέτη	22
4.2 Πετρογραφία μαρμάρων	22
4.4 Χαλαζιακές φλέβες	30
4.5 Ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας	32
4.5.1 Πρωτογενή μεταλλικά ορυκτά	32



4.5.2 Δευτερογενή ορυκτά.....	42
4.6 Χημική σύσταση των ορυκτών	42
4.6.1 Μεταλλικά Ορυκτά.....	43
4.6.2 Φυλλοπυριτικά ορυκτά	53
4.7 Μελέτη Ρευστών Εγκλεισμάτων.....	58
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ	62
5.1 Γενικά.....	62
5.2 Συνθήκες γένεσης της μεταλλοφορίας στο Μυριόφυτο.....	62
5.2.1 Συσχετισμός προέλευσης υδροθερμικών ρευστών με την εμφάνιση του πλουτωνίτη του Μυριόφυτου (μεταλλοφορία που σχετίζεται με διείσδυση ή μεταλλοφορία αντικατάστασης)	62
5.2.2 Συσχετισμός προέλευσης υδροθερμικών ρευστών με τις μεταμορφικές διεργασίες (Μεταμορφωσιγενής μεταλλοφορία)	63
5.2.3 Πιθανή δράση υδροθερμικών ρευστών μέσω των ζωνών διάτμησης (shear zones) (Επιθερμικού τύπου μεταλλοφορία)	64
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	68

Το Μυριόφυτο βρίσκεται 31 χλμ Β του Κιλκίς, και ανήκει γεωτεκτονικά στη Σερβομακεδονική μάζα και πιο συγκεκριμένα στην ενότητα Βερτίσκου. Η ενότητα του Βερτίσκου αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα, όπως γνευσίους, σχιστολίθους, σερπεντινίτες και μάρμαρα Παλαιοζωικής ηλικίας. Η μεταλλοφορία Cu-Pb-Zn-Au του Μυριόφυτου εντοπίζεται διάσπαρτη μέσα στα μάρμαρα και σε χαλαζιακές φλέβες που διεισδύουν σε αυτά. Στα μεταμορφωμένα πετρώματα της περιοχής διεισδύει και ο Μεσοζωικής ηλικίας Α-τύπου γρανίτης του Μυριόφυτου. Τα μάρμαρα είναι κυρίως ασβεστιτικά, με εναλλαγές ασβεστιτικών και δολομιτικών ταινιών σε ορισμένες περιοχές και είναι κατά θέσεις έντονα πτυχωμένα και μυλωνιτωμένα. Μέσα σε ζώνες διάτμησης εντός των μαρμάρων διεισδύουν οι χαλαζιακές φλέβες που φιλοξενούν τη μεταλλοφορία. Τρεις τύποι μεταλλοφορίας διακρίνονται με βάση τη μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων: 1) σιδηροπυρίτης + χαλκοπυρίτης + σφαλερίτης + μαγνητίτης + τενναντίτης ± γαληνίτης ± αρσενοπυρίτης ± γαληνοβισμούθινης ± ματιλντίτης ± χρυσός, 2) σιδηροπυρίτης + χαλκοπυρίτης + σφαλερίτης ± γαληνίτης, και 3) γαληνίτης ± σιδηροπυρίτης ± σφαλερίτης. Ο πρώτος τύπος χαρακτηρίζεται από την παρουσία χρυσού και ορυκτών του Bi (Bi-γαληνίτης, γαληνοβισμούθινης, ματιλντίτης). Ο δεύτερος τύπος χαρακτηρίζεται από την παρουσία δευτερογενών ορυκτών όπως χαλκοσίνης, κοβελλίνης, μαλαχίτης, γκαιτίτης-λειμωνίτης, γεγονός που δηλώνει ότι η μεταλλοφορία έχει υποστεί οξείδωση. Ο τρίτος τύπος χαρακτηρίζεται από την παρουσία σχεδόν εξ' ολοκλήρου αδρόκοκκου γαληνίτη. Η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων έδωσε αλατότητες από 7,11 έως 14,36 κ.β.% ισοδ. NaCl και θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 178 έως 291°C, όμοιες με αυτές της As-Cu-Au μεταλλοφορίας στο Στανό Μειοκαινικής ηλικίας (19 Ma). Η προέλευση των μεταλλοφόρων ρευστών της μεταλλοφορίας στο Μυριόφυτο πιθανώς να σχετίζεται με μία πιθανή μαγματική διείσδυση Μειοκαινικής ηλικίας σε βάθος που δεν έχει εντοπιστεί μέχρι σήμερα.



SUMMARY

Myriofyto is located 31km north of Kilkis and belongs to the Serbo-Macedonian Massif and, more specifically to the Vertiskos Unit. Vertiskos Unit consists of Paleozoic metamorphic rocks, such as gneisses, schists, serpentinites and marbles. The Myriofyto Cu-Pb-Zn-Au mineralization occurs in the marbles forming disseminations and quartz veins. The metamorphic rocks of the area are intruded by the Paleozoic A-type granite of Myriofyto. The marbles are mainly calcitic, with zones of calcitic and dolomitic alternations and occur intensively mylonitic and folded in places. The mineralized quartz veins intrude in the marbles through shear zones. On the basis of the microscopic study, three types of mineralization are distinguished: 1) pyrite + chalcopyrite + sphalerite + magnetite + tennantite ± galena ± arsenopyrite ± galenobismutite ± matildite ± gold, 2) pyrite + chalcopyrite + sphalerite ± galena, and 3) galena ± pyrite ± sphalerite. The first type is characterized by the presence of gold and Bi-rich minerals (Bi-galena, galenobismutite, mateldite). The second type is characterized by the presence of secondary minerals like chalcocite, covellite, malachite, goethite-limonite. This fact shows that the mineralization has undergone subsequent supergene oxidation. The third type is characterized by the exclusive presence of coarse-grained galena. The fluid inclusions study showed salinities from 7.11 to 14.36 wt% equiv. NaCl and homogenization temperatures from 178 to 291°C, similar to those of the Stanos As-Cu-Au mineralization of Miocene age (19 Ma). The origin of the metal-bearing fluids in Myriofyto is possibly associated with an unexposed magmatic intrusion in depth of Miocene age.



Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Εφαρμοσμένη – Περιβαλλοντική Γεωλογία» του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, και έχει ως αντικείμενο την προκαταρκτική μελέτη της μεταλλοφορίας Cu-Pb-Zn-Au που εντοπίζεται σε ορίζοντες μαρμάρων και χαλαζιακές φλέβες εντός των μαρμάρων της περιοχής Μυριόφυτου του Νομού Κιλκίς.

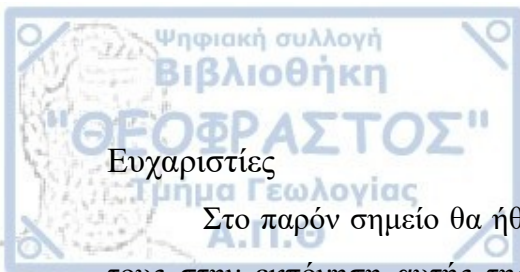
Σκοπός της έρευνας είναι ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής, ορυκτοχημικής και γεωχημικής σύστασης της μεταλλοφορίας και του πετρώματος ξενιστής, καθώς και η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων των χαλαζιακών φλεβών, για τον προσδιορισμό της προέλευσης των μεταλλοφόρων ρευστών.

Αρχικά, στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρονται εισαγωγικές πληροφορίες για τις χρυσοφόρες μεταλλοφορίες που συναντώνται σε μεταμορφωμένα πετρώματα και χαλαζιακές φλέβες και στη συνέχεια, στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται αναλυτικά η γεωτεκτονική εξέλιξη και η γεωλογία περιοχής μελέτης, η μεταμόρφωση και ο μαγματισμός που έλαβαν χώρα, καθώς και οι διάφοροι τύποι μεταλλοφορίας που συναντώνται σε αυτή.

Στο τρίτο κεφάλαιο ακολουθεί η αναφορά των μεθόδων έρευνας που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της μεταλλοφορίας. Πιο συγκεκριμένα έγινε υπαίθρια μελέτη και δειγματοληψία από πέντε θέσεις, κατασκευή λεπτών, στιλπνών, λεπτών-στιλπνών και διπλά στιλβωμένων τομών, μελέτη των παρασκευασμάτων σε μικροσκόπιο διερχομένου και ανακλώμενου φωτός, φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων-X, αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και μικροθερμομετρία. Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται η παράθεση των αποτελεσμάτων όπως περιγραφή της ορυκτολογικής σύστασης των μαρμάρων και των χαλαζιακών φλεβών, περιγραφή της μεταλλοφορίας ως προς τη μορφή, την έκταση, την ορυκτολογική σύσταση, τον ιστό και την υφή της, χημικές αναλύσεις των μαρμάρων, μικροαναλύσεις των μεταλλικών και συνδρόμων ορυκτών και μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται προσπάθεια ερμηνείας του τρόπου γένεσης της μεταλλοφορίας με βάση τα αποτελέσματα της έρευνας και συγκρίνοντάς τα με βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν την περιοχή μελέτης και την ευρύτερη περιοχή μεταλλογένεσης της ενότητας Βερτίσκου.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται από την παρούσα εργασία και οι μελλοντικοί στόχοι για την περαιτέρω έρευνα της περιοχής.



Ευχαριστίες

Στο παρόν σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με τη βοήθειά τους στην εκπόνηση αυτής της εργασίας. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πρώην επιβλέποντα και διατελέσαντα Καθηγητή κ. Κλεόπα Μιχαηλίδη, για την ανάθεση του θέματος, τη συμβολή του στην υπαίθρια μελέτη καθώς και στις επιστημονικές συμβουλές και υποδείξεις του στα πρώτα στάδια αυτής της εργασίας.

Στη συνέχεια οφείλω ειλικρινείς ευχαριστίες στον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βασίλη Μέλφο για τη συνεχή επίβλεψη και τις αδιάλειπτες παρατηρήσεις και υποδείξεις του, οι οποίες ήταν απαραίτητες για την ολοκλήρωση της εργασίας καθώς και για τη βοήθεια του στη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κα. Λαμπρινή Παπαδοπούλου, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής, για την αμέριστη βοήθειά της σε όλα τα στάδια της εργασίας, και ειδικότερα για την εκπόνηση των μικροαναλύσεων καθώς και για την αδιάκοπη υποστήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Βαβελίδη, μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής για τις εύστοχες διορθώσεις και παρατηρήσεις του, στους γεωλόγους Νικόλαο Κηπουρό και Αριστεΐδη Σταματιάδη για την κατασκευή των τομών και τις επιστημονικές συζητήσεις και το γεωλόγο Φοίβο Γεώργιο Κινικλή για την πολύτιμη βοήθειά του σε θέματα ηλεκτρονικού υπολογιστή, για την παραχώρηση φωτογραφικού εξοπλισμού καθώς και την επεξεργασία σχημάτων και φωτογραφιών.

Τέλος, ευχαριστώ ειλικρινά την οικογένειά μου για τη συνεχή και αβίαστη βοήθεια και συμπαράσταση καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

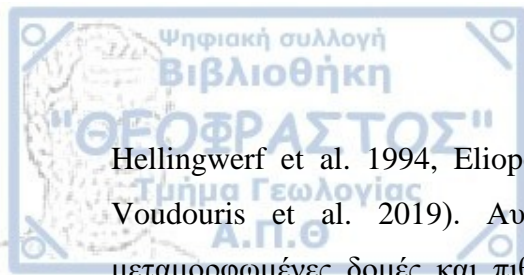
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πλούσιες σε Au χαλαζιακές φλέβες που εντοπίζονται μέσα σε μεταμορφωμένα πετρώματα, ήταν πάντα κυρίαρχος στόχος στην αναζήτηση χρυσού, όπως τα κοιτάσματα ορογενετικού χρυσού στην Αλάσκα. Η μελέτη των μεταλλοφοριών που συνδέονται με χαλαζιακές φλέβες είναι πολύπλοκη. Η δομή αυτών των κοιτασμάτων προσδιορίζεται από το σχήμα και τις γεωμετρικές σχέσεις των μεταλλοφόρων σωμάτων, τη μορφή της μεταλλοφορίας και την αλληλουχία των φλεβών (Hodgson 1989). Τις περισσότερες φορές οι μεταλλοφορίες που σχετίζονται με χαλαζιακές φλέβες εμφανίζονται σε θραυστιγενείς και θραυστιγενείς-πλαστικές ζώνες διάτμησης, οι οποίες λειτουργούν ως «δίοδοι» διέλευσης των μεταλλοφόρων υδροθερμικών ρευστών που είναι υπεύθυνα για την απόθεση της μεταλλοφορίας (Weis and Driesner 2013).

Οι φλεβικές μεταλλοφορίες που φιλοξενούνται σε μεταμορφωμένα πετρώματα χαρακτηρίζονται από πολύπλοκα στάδια μεταμόρφωσης, παραμόρφωσης και υδροθερμικής δραστηριότητας. Η απόθεση της μεταλλοφορίας, τις περισσότερες φορές, γίνεται σε στάδια δημιουργώντας διαφορετικές οικογένειες φλεβών (Read and Meinert 1986).

Σύμφωνα με τους Groves et al. (1998, 2003), σε ζώνες διάτμησης μέσα σε μεταμορφωμένα πετρώματα σχηματίζονται τρεις τύποι μεταλλοφοριών: α) ορογενετικού χρυσού, β) intrusion-related (σχετιζόμενα με μαγματική διείσδυση) συστήματα χρυσού και γ) κοιτάσματα χρυσού με μη τυπικές συσχετίσεις μετάλλων (π.χ., Au, Cu, Mo, Bi, Pb, Zn). Στην τελευταία κατηγορία περιλαμβάνονται τα πορφυριτικά κοιτάσματα, τα κοιτάσματα τύπου VMS (Volcanogenic Massif Sulphide: Ηφαιστειογενείς Μεταλλοφορίες Συμπαγών Σουλφιδίων) και επιθερμικά κοιτάσματα, τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια γεγονότων όμοιων με αυτών που δημιουργούνται τα κοιτάσματα ορογενετικού χρυσού.

Στην Ελλάδα, οι πλούσιες σε χρυσό φλέβες συναντώνται σε διάφορων ειδών κοιτάσματα όπως τα προ-Τριτογενούς ηλικίας κοιτάσματα VMS, αυτά που συνδέονται με μεταμορφικές ή παραμορφωτικές διεργασίες και είναι Μεσοζωικής-Μειοκαινικής ηλικίας, καθώς και τα κοιτάσματα που συνδέονται με μαγματική δραστηριότητα Τριτογενούς-Τεταρτογενούς ηλικίας (τύπου skarn και manto, πορφυριτικά, φλεβικά, επιθερμικά) (Eliopoulos and Kalogeropoulos 1985, Skarpelis 2002, Arvanitidis 2003). Στην ευρύτερη περιοχή της Σερβομακεδονικής μάζας και της μάζας Ροδόπης εμφανίζονται φλεβικές μεταλλοφορίες Au-Ag επιθερμικού τύπου και μεταλλοφορίες μέσα σε ζώνες διάτμησης μεσοθερμικού έως χαμηλής θείωσης επιθερμικού τύπου, οι οποίες δεν συνδέονται με κάποια εμφανή μαγματική διείσδυση (Nesbitt et al. 1988, Arvanitidis and Constantinides 1989,



Hellingwerf et al. 1994, Eliopoulos and Chrysoulis 2005, Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al. 2019). Αυτές οι μεταλλοφορίες εντοπίζονται κοντά ή μέσα σε μεταμορφωμένες δομές και πιθανά σχετίζονται με κατάρρευση του ορογενούς μετά από σύγκρουση και εκταφή των δομών αυτών (Marchev et al. 2005).

2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

2.1 Γεωλογική δομή της Σερβομακεδονικής μάζας

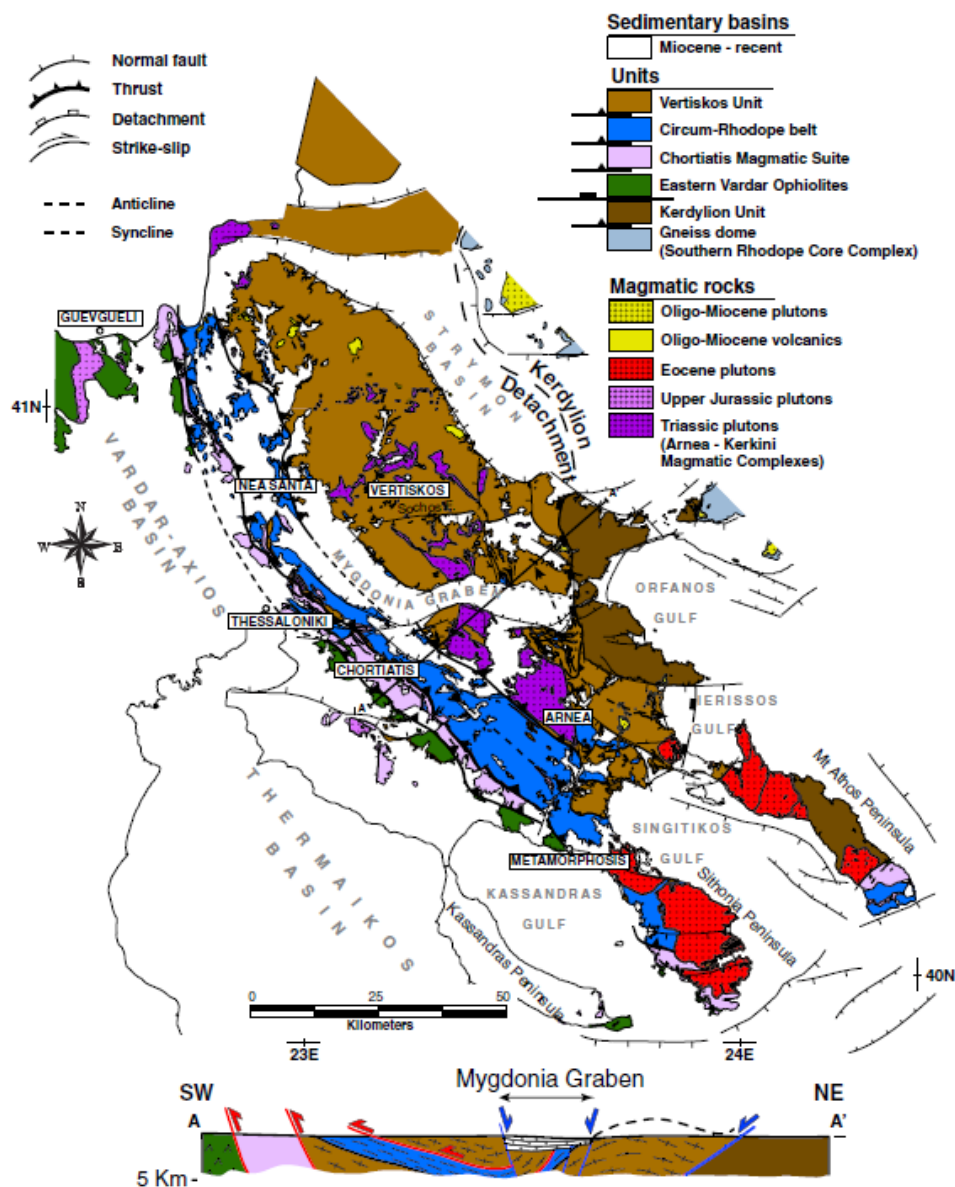
Η περιοχή έρευνας εντοπίζεται στο δυτικό τμήμα της Σερβομακεδονικής μάζας και πιο συγκεκριμένα στην ενότητα του Βερτίσκου (Εικ. 2.1). Η Σερβομακεδονική μάζα, μαζί με τη μάζα της Ροδόπης αποτελούν το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο της Αλπικής μεταμόρφωσης στη Βαλκανική χερσόνησο (Bonev et al. 2012). Η Σερβομακεδονική μάζα περιλαμβάνει την ενότητα Βερτίσκου. Από πετρογραφική άποψη η ενότητα αυτή αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα Προκάμβριας ηλικίας (555-587 Ma) και κυρίως μίγματιτικούς οφθαλμοειδείς γνευσίους σε εναλλαγές με μαρμαρυγικούς σχιστολίθους και λεπτά στρώματα μαρμάρων. Στα ανώτερα στρώματα συναντώνται μεταβασικά πετρώματα κυρίως μεταγάββροι, μετα-διαβάσες και ορθοαμφιβολίτες, με τη μορφή ενδιαστρώσεων και φακοειδών σωμάτων μέσα στους γνευσίους (Κούρου 1991, Σιδηρόπουλος 1991, Himmerkus et al. 2009a).

Η ενότητα Βερτίσκου βρίσκεται τεκτονικά τοποθετημένη πάνω στην ενότητα των Κερδυλλίων της μάζας της Ροδόπης, στην οποία κυριαρχούν βιοιτιτικοί γνεύσιοι, διακοπτόμενοι από ενστρώσεις μαρμάρων, καθώς και αμφιβολίτες. Μεταξύ τους αναπτύσσεται ένα τεκτονικό *mélange* που αποτελείται από το οφειολιθικό σύμπλεγμα Θέρμες-Βόλβη-Γομάτι (TVG) (Bonev et al. 2015), το οποίο περιλαμβάνει αμφιβολίτες, δηλαδή μεταγάββρους, που συνοδεύονται από μεταϊζήματα και γνευσίους, που αντιπροσωπεύουν τεμάχια του υποβάθρου (Kockel et al. 1971, Himmerkus et al. 2009a). Η επαφή μεταξύ Βερτίσκου και Κερδυλλίων αποτελεί ένα ρήγμα αποκόλλησης (*detachment fault*), ηλικίας Ηωκαίνου-Ολιγοκαίνου, παράλληλα προς το οποίο αποκολλήθηκε ο Βερτίσκος και εμφανίζονται τα Κερδύλλια ως ένα τεκτονικό παράθυρο.

Σύμφωνα με τους Brun and Sokoutis (2007), Kydonakis et al. (2014) και Kiliyas et al. (2015), η ενότητα των Κερδυλλίων αποτελεί τμήμα της μάζας της Ροδόπης. Οι Himmerkus et al. (2007) διαχωρίζουν τη Σερβομακεδονική μάζα στις ενότητες: Πυργαδίκια, Βερτίσκος, Αρναία και Κερδύλλια, ενώ οι Kydonakis et al. (2015) συγκαταλέγουν τις ενότητες Βερτίσκος, Περιοδοπική ζώνη, Μαγματική σειρά Χορτιάτη και οφειόλιθοι του ανατολικού Αξιού, σε μία ευρύτερη ενότητα που την ονόμασαν τέμαχος της Χαλκιδικής (*Chalkidiki block*). Το τέμαχος της Χαλκιδικής μαζί με το Βόρειο Πεδίο της Ροδόπης (*Northern Rhodope Domain*), το οποίο διαιρείται σε δύο ενότητες, το Μεταμορφικό Σύμπλεγμα Νότιας Ροδόπης (*Southern Rhodope Core Complex*) και το Μεταμορφικό Σύμπλεγμα Βόρειας Ροδόπης (*Northern Rhodope Core Complex*), αποτελούν τη Ροδόπη.

Οι Kilias et al. (1999) μελέτησαν την επαφή της Σερβομακεδονικής μάζας με τη μάζα της Ροδόπης στα ανατολικά, καθώς δεν εμφανίζονται στην υπαίθρια μελέτη πολλές θέσεις, οι οποίες θα μπορούσαν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα, τόσο στην Ελλάδα όσο και στη Βουλγαρία. Το όριό τους γεωγραφικά ορίζεται από τα ιζήματα της λεκάνης του ποταμού Στρυμόνα, το οποίο και αποτελεί ένα μικρής γωνίας ρήγμα αποκόλλησης (low angle detachment fault) των δύο μαζών, ηλικίας Άνω Ολιγοκαίνου-Μέσω Μειοκαίνου (Kilias et al. 1999, Brun and Sokoutis 2007).

Όσον αφορά την επαφή της Σερβομακεδονικής μάζας με την Περιοδοπική ζώνη στα δυτικά, αυτή ορίζεται ως ένα ανάστροφο transpression ρήγμα ηλικίας Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου, που κατά θέσεις γίνεται μεγαλύτερης γωνίας και αποκτάει μία strike-slip δεξιόστροφη κίνηση (Tranos et al. 1999, Georgiadis et al. 2007).



Εικόνα 2.1 Γεωλογικός χάρτης της Σερβομακεδονικής μάζας (από Kydonakis et al. 2015).

2.2 Μεταμόρφωση και τεκτονική της ενότητας Βερτίσκου

Η μεταμόρφωση και η τεκτονική της ενότητας του Βερτίσκου έχουν μελετηθεί εκτενώς από διάφορους μελετητές. Γενικά, η ενότητα αυτή έχει υποστεί τρία μεταμορφικά και δύο τεκτονικά επεισόδια (Paradopoulos and Kiliias 1985). Η παλαιότερη φάση μεταμόρφωσης ήταν η εκλογιτική και χρονολογείται στο Παλαιοζωικό (Σιλούριο) (Himmerkus et al. 2006). Ενδείξεις αυτής της φάσης μεταμόρφωσης αποτελούν μικρά εκλογιτικά σώματα που εμφανίζονται στην ενότητα του Βερτίσκου, όπως στα Νέα Ρόδα Χαλκιδικής, τα οποία αντιπροσωπεύουν μεταβασικά πετρώματα και πλέον εμφανίζονται ως «αμφιβολιτωμένοι εκλογίτες» (Dimitriadis and Godelitsas 1991).

Η δεύτερη φάση μεταμόρφωσης, που είναι και η κύρια που λαμβάνει χώρα στο Βερτίσκο, είναι η αμφιβολιτική, ηλικίας από το Άνω Παλαιοζωικό έως το Κρητιδικό. Σε αυτή τη φάση μεταμόρφωσης οφείλονται η παραμόρφωση, η σχιστότητα καθώς και η μερική ανάτηξη που έχουν υποστεί τα πετρώματα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιγματικών πετρωμάτων, και όξινων διεισδύσεων. Ταυτόχρονα με τη δεύτερη φάση μεταμόρφωσης εξελίσσεται και η πρώτη ορογενετική περίοδος, η οποία οδήγησε στη δημιουργία ισοκλινών πτυχών συμμεταμορφικών με την πρώτη κύρια αμφιβολιτική μεταμόρφωση, οι άξονες των οποίων εμφανίζουν διεύθυνση B-N.

Η τελευταία και νεότερη φάση μεταμόρφωσης χρονολογείται από το Κρητιδικό έως το Τριτογενές, με την εμφάνιση ανάδρομης πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωσης. Σε αυτή την περίοδο λαμβάνει χώρα και η δεύτερη ορογενετική φάση, καθώς εξελίσσεται η πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση, και έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση της δεύτερης φάσης πτυχώσεων, και τη δημιουργία ισοκλινών πτυχών με άξονες ΒΔ-ΝΑ. Επιπλέον, εμφανίζονται φαινόμενα θραυσιγενούς παραμόρφωσης συνοδευόμενα από κανονικά ρήγματα ΒΑ-ΝΔ διεύθυνσης (Dimitriadis and Godelitsas 1991, Kiliias et al. 1999, Himmerkus et al. 2006).

Σύμφωνα με τους Κούρου (1991) και Σιδηρόπουλος (1991), πέντε μεταμορφικά (M₁-M₅) και τέσσερα παραμορφωτικά επεισόδια (D₁-D₄) έχουν λάβει χώρα και εντοπίζονται στο ΒΑ τμήμα της ενότητας του Βερτίσκου. Το M₁ επεισόδιο είναι προ-Ερκύνιας ηλικίας και εκλογιτικής φάσης (T: 400-550°C, P > 10kb). Τα M₂ και D₁ επεισόδια είναι αμφιβολιτικής φάσης (T: 650-750°C, P: 3.5 - 8.5 Kb) και συνοδεύονται από τη δημιουργία των μιγματιτών. Τα M₃ και D₂ γεγονότα είναι και αυτά αμφιβολιτικής φάσης με παρόμοιες συνθήκες T-P (T: 500-640°C, P: 5.3-8 Kb) και έλαβαν χώρα στο Περμο-Τριαδικό. Κατά το Υστερο-Ιουρασικό λαμβάνουν χώρα τα M₄ και D₃ γεγονότα, σε συνθήκες ανώτερης πρασινοσχιστολιθικής φάσης

μεταμόρφωσης (T: 400-520°C, P: 5-6 ή 9 Kb). Αυτό το τεκτονομεταμορφικό γεγονός διαδέχτηκαν το D₄ παραμορφωτικό και το M₅ μεταμορφικό επεισόδιο Μετα-Ιουρασικής ηλικίας, σε συνθήκες ανάδρομης πρασινοσχιστολιθικής φάσης (T: 300-550°C, P < 5Kb).

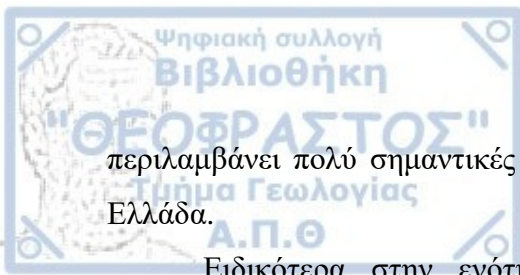
2.3 Μαγματισμός της ενότητας Βερτίσκου

Στα μεταμορφωμένα πετρώματα της ενότητας του Βερτίσκου διεισδύουν τριών τύπων μαγματικά πετρώματα που χρονολογούνται από το Σιλούριο έως και το Μειόκαινο (Frei 1992, Himmerkus et al. 2006). Ο πρώτος τύπος μαγματικών πετρωμάτων, που είναι και ο παλαιότερος, αποτελείται από μικροκλινικούς-πλαγιοκλαστικούς γνευσίους, οι οποίοι προέρχονται πιθανά από γρανιτικής σύστασης πρώην μαγματικά πετρώματα ηλικίας Σιλουρίου, όπως εμφανίζονται στις περιοχές Κερδύλλια, Ολυμπιάδα και Βερτίσκος (Himmerkus et al. 2006).

Ο δεύτερος τύπος αποτελείται από συμπαγείς Α-τύπου γρανίτες τύπου Αρναίας, οι οποίοι διεισδύουν στη Σερβομακεδονική μάζα κατά το Μέσο Τριαδικό (228.3±5.6 Ma) (Himmerkus et al. 2009b). Γρανίτες τέτοιου τύπου εμφανίζονται στο Άγιο Όρος, στο Λαχανά, στο Μονοπήγαδο και στο Φλαμούρι με κύριο πετρογραφικό τύπο το χαλαζιακό διορίτη. Σε αυτό τον τύπο γρανιτικών πετρωμάτων ανήκει και το Γρανιτικό Σύμπλεγμα Κερκίνης (Kerkini Granitic Complex), ηλικίας 247±2.3 Ma, το οποίο αποτελείται από τρία όξινα πλουτωνικά σώματα: το γρανίτη των Μουριών, το γρανίτη του Μυριόφυτου που αποτελεί απόφυση του γρανίτη των Μουριών στα νότια, και διαχωρίζεται από αυτόν από τη λεκάνη Δοϊράνης-Κερκίνης και ο γρανοδιορίτης της Καστανούσας (Christofides et al. 2007). Ο τρίτος τύπος μαγματικών πετρωμάτων σχηματίστηκε κατά το Τριτογενές και πιο συγκεκριμένα από το Ηώκαινο έως και το Μειόκαινο (Perugini et al. 2004), καθώς υπήρχε συνεχής μαγματική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων όγκων πλουτωνικών και υποηφαιστειακών πετρωμάτων, όπως ο γρανίτης τη Σιθωνίας, ο γρανίτης της Ιερισσού, ο γρανοδιορίτης του Στρατωνίου και οι χαλαζιακοί διορίτες Μεγάλης Παναγιάς, Στεφανινών και Στρυμόνα (Pe-Piper and Piper 2002). Αυτός ο τύπος μαγματισμού συνδέεται άμεσα με τη δημιουργία των μεγάλων πολυμεταλλικών κοιτασμάτων της Σερβομακεδονικής μάζας, όπως τα κοιτάσματα της ΒΑ Χαλκιδικής και του νομού Κιλκίς.

2.4 Μεταλλογένεση στην ενότητα Βερτίσκου

Η ενότητα Βερτίσκου ανήκει στη Σερβομακεδονική Μεταλλογενετική Επαρχία (Serbo-Macedonian Metallogenic Province), η οποία σύμφωνα με τους Kockel et al. (1975)



περιλαμβάνει πολύ σημαντικές μεταλλοφορίες στη Σερβία, στη Β. Μακεδονία και στη Β. Ελλάδα.

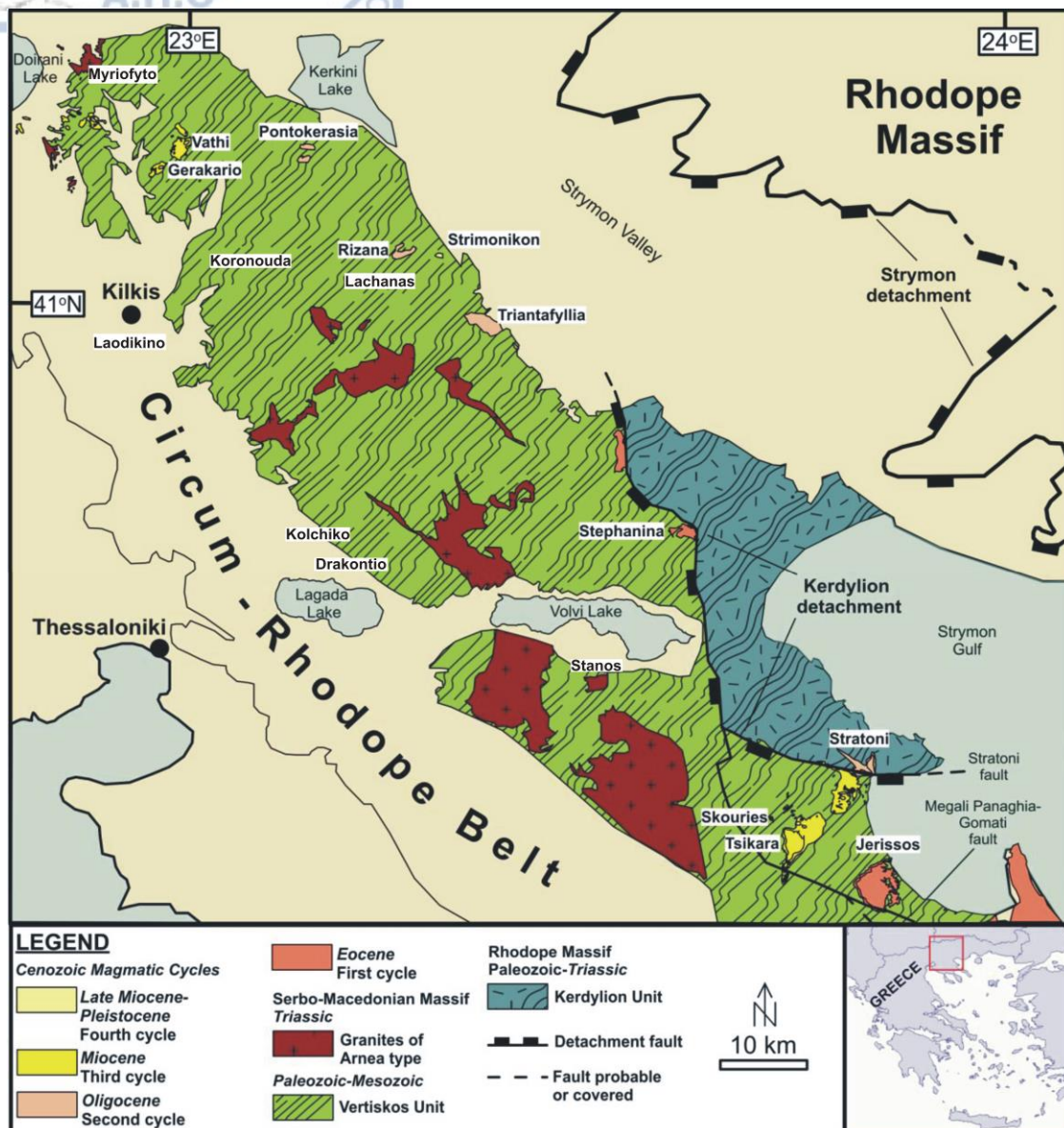
Ειδικότερα στην ενότητα Βερτίσκου, απαντούν μεταλλοφορίες πορφυριτικού, επιθερμικού και φλεβικού τύπου, που συνδέονται με μαγματικές διεισδύσεις, καθώς και μεταλλοφορίες αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων Pb-Zn (Kockel et al. 1975, Frei 1992, Vavelidis 1994, Vavelidis et al. 1996, 1999, Melfos et al. 2001, Bristol et al. 2015, Stergiou 2016, 2018, Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al. 2013, 2019) (Εικ. 2.2). Πολλές από αυτές τις εμφανίσεις περιέχουν υψηλές περιεκτικότητες σε Au. Πιο συγκεκριμένα, στο βόρειο τμήμα του Βερτίσκου, εντοπίζονται μεταλλοφορίες πορφυριτικού Cu-Au (Βάθη, Γερακαριό, Ποντοκερασιά, Δοϊράνη), μετασωμάτωσης (Πετράδες, Μονολίθι, Μυριόφυτο) και επιθερμικού τύπου (Ροδονάς). Οι πορφυριτικού τύπου μεταλλοφορίες της Βάθης, του Γερακαριού και της Ποντοκερασιάς αποτελούν τα σημαντικότερα κοιτάσματα της περιοχής του όρους των Κρουσίων, και συνδέονται με τη διείσδυση υποηφαιστειακών πετρωμάτων. Έτσι, τα κοιτάσματα Γερακαριού και Ποντοκερασιάς σχηματίζονται εντός ασβεσταλκαλικών συνητιών, ενώ της Βάθης εντός υψηλού-Κ ασβεσταλκαλικών μονζονιτών (Frei 1992, Vavelidis 1994, Stergiou 2016, Stergiou et al. 2016, Τουμανίδου 2019, Voudouris et al. 2019) (Εικ. 2.2).

Μικρής έκτασης μεταλλοφόρες εμφανίσεις φλεβικού τύπου συναντώνται στις περιοχές Δρακόντιο (Cu-Au-Bi-Te), Κορωνούδα (Au-Ag-Fe-Cu-Pb-Zn-As), Λαοδηκινό (Cu-Au-Fe-As-Zn-Pb-Te-Co-Ni-Sb-Bi), Στανός (Bi-Au-Ag-Cu-Pb-Te), Παλιόμυλος-Στεφανινά (Au-Ag-Cu), Κολχικό (Fe-As-Pb-Zn-Cu-Bi), Ριζανά (Sb-W-Cu) και στο Μυριόφυτο (Cu-Pb-Zn) (Θυματιάς 1995, Vavelidis and Tarkian 1995, Arvanitidis et al. 1996, Vavelidis et al. 1996, 1999, Vavelidis et al. 1999, Melfos et al. 2001, Voudouris et al. 2013, Bristol et al. 2015, Melfos and Voudouris 2017, Πατσιούρη 2017, Σκούπρας 2019).

Οι εμφανίσεις αυτές σχετίζονται με ρήγματα οριζόντιας μετατόπισης (strike-slip faults), μέσω των οποίων διείσδυσαν τα υδροθερμικά ρευστά που οδήγησαν στο σχηματισμό των μεταλλικών ορυκτών. Οι περισσότερες από αυτές τις εμφανίσεις αν και δεν σχετίζονται άμεσα με κάποια μαγματική διείσδυση, εντούτοις με βάση τη γεωχημεία, την τεκτονική και τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων φαίνεται να υπάρχει κάποια σύνδεση με βαθύτερα μαγματικά κέντρα (Melfos and Voudouris 2017, Voudouris et al. 2019).

Στο νότιο τμήμα της Ενότητας Βερτίσκου εντοπίζονται επίσης μερικές πολύ σημαντικές μεταλλοφορίες στο hanging wall του detachment fault των Κερδυλλίων, όπως τα

πορφυριτικά συστήματα του Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου στις Σκουριές (Cu-Au), στο Δίλοφο, στην Φισώκα, στην Τσικάρα, και αλλού (Tomprouloglou 1981, Frei 1992).



Εικόνα 2.2 Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της ενότητας Βερτίσκου με τις σημαντικότερες μεταλλοφορίες Τριτογενούς ηλικίας (τροποποιημένος από Stergiou 2016).

2.5 Γεωλογία της περιοχής μελέτης

Στην περιοχή έρευνας εντοπίζονται τα παρακάτω πετρώματα που ανήκουν στην ενότητα Βερτίσκου και είναι Παλαιοζωικής ηλικίας (Kockel et al. 1971, Μιγκίρος κ. ά. 1990, Σιδηρόπουλος 1991):

Διμαρμαρυγικοί γενέσιοι: Είναι τα επικρατέστερα πετρώματα της ενότητας Βερτίσκου. Εμφανίζονται σκοτεινότεφροι, λεπτο- έως μεσο-κρυσταλλικοί και η ορυκτολογική τους σύσταση αποτελείται από χαλαζία, πλαγιόκλαστα, μοσχοβίτη, περθιτωμένους

καλιούχους αστρίους, επίδοτο και επουσιώδη ορυκτά. Κατά θέσεις απαντούν γρανατούχοι διμαρμαρυγικοί-μαρμαρυγικοί γνεύσιοι, με τους γρανάτες να έχουν αλμανδινική σύσταση, και βιοτιτικοί γνεύσιοι, οι οποίοι διασχίζονται από πηγματιτικές φλέβες και κοίτες, καθώς και απλιτικές-γρανιτικές κοίτες με φύλλωση και σχιστότητα. Οι γνεύσιοι της ενότητας Βερτίσκου έχουν υποστεί εν μέρει ανάδρομη μεταμόρφωση προς χλωριτικούς γνευσίους με υπολείμματα αστρίων.

Αμφιβολίτες-αμφιβολιτικοί σχιστόλιθοι: Εμφανίζονται σκοτεινοπράσινοι έως σχεδόν μαύροι, κατά θέσεις ερυθροί λόγω σιδηροξειδίων και λεπτόκοκκοι έως μεσόκοκκοι. Εμφανίζουν καλή στρώση και μεγάλη σκληρότητα, ενώ η ορυκτολογική τους σύσταση αποτελείται από: πράσινη κεροσίλβη, πλαγιόκλαστα, επίδοτο, τιτανίτη, με ή χωρίς χαλαζία και επουσιώδη ορυκτά. Κατά θέσεις περιέχουν υπολείμματα βελονοειδών κρυστάλλων πλαγιοκλάστου και πυροξένου, ενδείξεις οφειτικού ιστού. Συχνά σε αυτούς παρεμβάλλονται ακτινολιθικοί και κεροστιλβικοί γνεύσιοι (Κασώλη-Φουρναράκη 1981, Kougoulis et al. 1989).

Περιδοτίτες: Εξαλλοιώνονται έντονα σε σερπεντίνη, και στα περιθώριά τους εμφανίζονται μεταμορφωμένοι σε ταλκικούς και αντιγοριτικούς σχιστολίθους.

Μάρμαρα: Χαρακτηρίζονται ως λευκά ή λευκότεφρα, αδρόκοκκα, παχυστρωματώδη, και μυλωνιτωμένα κατά θέσεις. Είναι κυρίως ασβεστιτικής σύστασης και στα χαμηλότερα επίπεδά τους, στην επαφή με τους υποκείμενους σχιστολίθους και γνευσίους εμφανίζονται έντονα πτυχωμένα. Η μυλωνιτώση εκφράζεται με την παρουσία εναλλαγών σκούρων τεφρών και λευκών εξαλλοιώσεων σε κλίμακα cm. Οι σκουρότεφρες ζώνες είναι λεπτότερες, ενώ παρατηρούνται έντονα επιμηκυμένες καρστικές κοιλότητες διάλυσης παράλληλα με τη στρώση. Παρεμβάλλονται σε μαρμαρυγικούς γνευσίους και σχιστόλιθους. Εμφανίζονται είτε σε στρώσεις είτε σαν φακοί μέσα στους γνευσίους.

Σύμφωνα με τους Arvanitidis and Tsamantouridis (1992) και Arvanitidis et al. (1996) εμφανίζονται δύο τύποι εξαλλοίωσης στα ανθρακικά πετρώματα του Μυριόφυτου:

- 1) Δολομιτώση, συνοδευόμενη από ανκεριτώση, η οποία αναπτύσσεται σε ζώνες διάρρηξης και λατυποπαγείς ζώνες (breccia) εντός των μαρμάρων, και σχετίζεται με φλέβες σουλφιδίων βασικών μετάλλων. Πιθανότατα, τα γειτονικά υπερβασικά πετρώματα είναι η πηγή Mg για τη δολομιτώση.

2) Πυριτίωση, η οποία μερικές φορές συνοδεύεται από δολομιτώση, ακολουθεί τον υπεργενή εμπλουτισμό σε Fe και σχετίζεται με τις αυξημένες περιεκτικότητες Au.

Επιπλέον, έχουν γίνει ισοτοπικές αναλύσεις $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ σε δείγματα της περιοχής από τους Shepherd & Naden (1993), οι οποίες είναι παρόμοιες με αντίστοιχες αναλύσεις πετρωμάτων της Περιοδοπικής ζώνης, υποδεικνύοντας ότι τα μάρμαρα του Μυριόφυτου είναι τεκτονικά λείπια της Περιοδοπικής ζώνης τα οποία τοποθετούνται πάνω στην Ενότητα του Βερτίσκου.

Στην περιοχή έχουν πραγματοποιηθεί από τους De Groot et al. (1996) ισοτοπικές αναλύσεις ^{13}C και ^{18}O σε δείγματα από τα ανθρακικά πετρώματα. Οι χαμηλές τιμές των ισοτόπων $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ δηλώνουν τάση διαγενετικής εξαλλοίωσης ή εναλλακτικά συμπαγοποίηση ασβεστίτη ή δολομίτη. Τα δείγματα με μεταλλοφόρα ζώνη διάρρηξης εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές των παραμέτρων $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$. Τα ρευστά κινήθηκαν μέσα από τη ζώνη διάρρηξης όπου και απέθεσαν το μεταλλικό τους φορτίο και έτσι αποδεικνύεται η σχέση ανάμεσα στις χαμηλές ισοτοπικές τιμές και στην αλληλεπίδραση με τα ρευστά. Σε δείγματα μαρμάρου όπου ο δολομίτης δεν παρουσιάζει ισοτοπική ισορροπία με τον ασβεστίτη, πιθανά δημιουργήθηκε από τα ρευστά τα οποία ήταν πλούσια σε Mg και σε μέταλλα, θαλάσσιας προέλευσης.

Από άποψη τεκτονικών διεργασιών, στα μάρμαρα κυριαρχούν μεγάλες διατμητικές δομές, με την ανάπτυξη πλαστικής διάτμησης, πτύχωσης και διάρρηξης παράλληλα με τον άξονα της πτύχωσης, με διεύθυνση κλίσης 40° ΒΔ και μικρή βύθιση στην επαφή με τον υποκείμενο μαρμαρυγικό γενέσιο και/ή αμφιβολιτικό σχιστόλιθο (Εικ. 2.3 & 2.4). Κατά θέσεις τα μυλωνιτωμένα μάρμαρα βρίσκονται σε επαφή με το γρανίτη του Μυριόφυτου, με την παρουσία μικρής έκτασης φαινομένων θερμομεταμόρφωσης επαφής (skarn).

Στην περιοχή εμφανίζεται και ο Μεσοζωικής ηλικίας γρανίτης του Μυριόφυτου. Σύμφωνα με τους Kockel et al. (1971) και Christofides et al. (1999, 2007), ο γρανίτης αυτός είναι διμαρμαρυγικός, σχιστοποιημένος, μεσόκοκκος, λευκοκρατικός και πηγματιτικός έως απλιτικός. Αποτελείται από χαλαζία, περθιτιωμένα ορθόκλαστα, πλαγιόκλαστα, μικροκλινή, μοσχοβίτη, βιοτίτη, ζιρκόνιο, επίδοτο και αδιαφανή μεταλλικά ορυκτά. Στα περιθώριά του εμφανίζονται παρείσακτες κοίτες και φλέβες που διεισδύουν στα μεταμορφωμένα πετρώματα.

Μακροσκοπικά ο γρανίτης του Μυριόφυτου εμφανίζεται ελαφρά παραμορφωμένος, με κατά θέσεις την ανάπτυξη αδρής επίπεδης υφής. Παρόλο που γενικά είναι αδρόκοκκος, σε μερικές θέσεις παρουσιάζει μια λεπτόκοκκη (απλιτική) μορφή. Συχνά διασχίζεται από χαλαζιακές φλέβες.

Ο χαλαζιάς εμφανίζεται ανακρυσταλλωμένος και συμμετέχει σε μικρά ποσοστά στην ορυκτολογική σύσταση του γρανίτη. Κυριαρχούν οι Κ-ούχοι άστριοι (μικροκλινής και ορθόκλαστο). Τα πλαγιόκλαστα συχνά εμφανίζονται σερικιτιωμένα. Ο βιοτίτης πολλές φορές είναι αποχρωματισμένος και συνοδεύεται από οξειδία. Ο ιστός του πετρώματος είναι γρανιτικός και η παραμόρφωση μικροσκοπικά υποδηλώνεται από την ανακρυστάλλωση των κόκκων χαλαζιά και τον κατακερματισμό μερικών πορφυροβλαστών Κ-ούχων αστρίων, μέσα στα σπασίματα των οποίων κρυσταλλώνεται λεπτόκοκκος χαλαζιάς (Σιδηρόπουλος 1991).



Εικόνα 2.3 Μυλωνιτιωμένα λευκότεφρα μάρμαρα με προγενέστερη πλαστική (πτυχώσεις) και μεταγενέστερη θραυστική (μικρορήγματα) παραμόρφωση.

Σύμφωνα με τους Christofides et al. (1999), ο γρανίτης του Μυριόφυτου ανήκει στο Γρανιτικό Σύμπλεγμα Κερκίνης (Kerkini Granitic Complex), το οποίο αποτελείται από το γρανίτη των Μουριών, το γρανίτη του Μυριόφυτου και το γρανοδιορίτη της Καστανούσας. Είναι γρανίτες Α-τύπου και γεωχημικά υποδηλώνεται η δημιουργία τους σε ενδοπλακικό γεωτεκτονικό περιβάλλον. Η ηλικία του γρανίτη του Μυριόφυτου σύμφωνα με τους Christofides et al. (1999), έχει προσδιοριστεί με χρονολόγηση με τη μέθοδο Κ -Αr σε βιοτίτες, στα 130 ± 3 - 133 ± 3 Ma, η οποία όμως πιθανότατα είναι ηλικία ενός μεταμορφικού επεισοδίου

ανακρυστάλλωσης παρά η ηλικία κρυστάλλωσής του. Αργότερα οι Christofides et al. (2007), έκαναν χρονολόγηση με τη μέθοδο SHRIMP σε ζιρκόνια και έδωσαν την ηλικία των 247 ± 2.3 Ma, η οποία σχετίζεται με την ηλικία 259 ± 12 ή 259 ± 7.8 που έδωσε η χρονολόγηση με Rb-Sr σε ολικό πέτρωμα. Ο γρανίτης του Μυριόφυτου ταιριάζει γεωχημικά και χρονολογικά με το γρανίτη της Αρναίας. Ο γρανίτης της Αρναίας και το Γρανιτικό Σύμπλεγμα Κερκίνης είναι τα δύο μεγαλύτερα plutωνικά συμπλέγματα που διεισδύουν στη Σερβομακεδονική μάζα κατά το Μεσοζωικό (DeWet 1989).



Εικόνα 2.4 Παλιότερο ρήγμα μεταξύ των μαρμάρων και του υποκείμενου σχιστόλιθου.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

3.1 Υπαίθρια Έρευνα και Δειγματοληψία

Η υπαίθρια έρευνα και η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκαν στην ευρύτερη περιοχή ανάμεσα στα χωριά Αγ. Χαράλαμπος και Μυριόφυτο του νομού Κιλκίς κατά τον Οκτώβριο του 2015. Συνολικά συλλέχθηκαν δείγματα από τη μεταλλοφορία και τα πετρώματα ξενιστές από τέσσερις διαφορετικές θέσεις όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1. Συγκεκριμένα συλλέχθηκαν δείγματα από τις θέσεις MYR 1/2, MYR 3, MYR 4 και MYR 5. Επίσης, για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν παλαιότερες λεπτές (Δ1, Κ1, Κ3, Κ7, Μ1, Μ2, Μ3, Μ5, Μ6, Χ1, Χ5, Χ6, Χ7, Χ9, Χ12) και στιλπνές τομές (Κ2, Κ6, Κ7, Κ8, Μ1, Μ1.2, Μ4, Χ3, Χ11, Χ12) από το αρχείο του διατελέσαντα Καθηγητή κ. Κλεόπα Μιχαηλίδη.

3.2 Εργαστηριακή Έρευνα

3.2.1 Ορυκτολογική Μελέτη

Η ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων αρχικά εκτιμήθηκε με βάση τη μακροσκοπική παρατήρηση, με την οποία καταγράφηκαν τα χαρακτηριστικά της μεταλλοφορίας και του πετρώματος, όπως η ορυκτολογική σύσταση και ο ιστός. Ακολούθησε η μικροσκοπική μελέτη των λεπτών και στιλπνών τομών, σε οπτικά μικροσκόπια διερχόμενου και ανακλώμενου φωτός, στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ. Συνολικά μελετήθηκαν 17 λεπτές και 2 λεπτές-στιλπνές τομές δειγμάτων μαρμάρου με τη χρήση πολωτικού μικροσκοπίου Leitz HM-POL διερχόμενου φωτός και 10 στιλπνές και 2 λεπτές στιλπνές τομές δειγμάτων της μεταλλοφορίας με τη χρήση μικροσκοπίου LABLORLUX 12 POL ανακλώμενου φωτός. Οι μικροφωτογραφίες λήφθηκαν με τη χρήση συστήματος μικροσκοπίου Leitz ORTHOPLAN και ψηφιακής φωτογραφικής μηχανής.



Εικόνα 3.1 Δορυφορική εικόνα της περιοχής μελέτης όπου διακρίνονται οι θέσεις δειγματοληψίας των δειγμάτων MYR 1/2, MYR 3, MYR 4 και MYR 5. (Πηγή: Google Earth)

3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Μικροαναλύσεις

Η παρατήρηση των δειγμάτων και οι μικροαναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope-SEM) έγιναν σε επανανθρακωμένες στιλπνές και λεπτές στιλπνές τομές στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ με JEOL JSM-840A ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συνδεδεμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς INCA 300 (SEM-EDS). Οι μετρήσεις έγιναν με τάση επιτάχυνσης 20kV και χρόνο μέτρησης 80 sec. Ως πρότυπο χρησιμοποιήθηκε δείγμα καθαρού Co. Τα δείγματα για να αναλυθούν πρέπει να έχουν τέλεια αγωγιμότητα και γι' αυτό γίνεται εξαχνωση σε κενό ενός αγώγιμου υλικού, στη συγκεκριμένη περίπτωση άνθρακα, σε μία διάταξη βολταϊκού τόξου. Το μέγιστο πάχος της επικάλυψης με άνθρακα φτάνει τα 200 Å, ώστε να εξασφαλίζεται η ιδανική αγωγιμότητα χωρίς να επηρεάζεται η ευαισθησία του οργάνου. Η επανθράκωση έγινε με JEOL-4X εξαχνωτή κενού. Πριν από την ανάλυσή τους τα ορυκτά μελετήθηκαν σε συνθήκες οπισθοδιασκεδαζόμενης δέσμης ηλεκτρονίων (BSE-back scattered electrons) ώστε να γίνει φανερή οποιαδήποτε παρουσία χημικής ζώνωσης. Για τεκμηρίωση λήφθηκαν μικροφωτογραφίες με σύστημα παρατήρησης BSI.

3.2.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-X (X-ray Fluorescence-XRF)

Στη μέθοδο XRF, πρωτογενείς ακτίνες-X προσπίπτουν και διεγείρουν το εξεταζόμενο δείγμα. Το δείγμα με τη σειρά του λόγω αυτής της διέγερσης εκπέμπει δευτερογενείς ακτίνες-X (φθορίζουσες) με μήκη κύματος που χαρακτηρίζουν το είδος των ατόμων που υπάρχουν στο δείγμα και με τον τρόπο αυτό προσδιορίζονται τα χημικά στοιχεία (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία) του εξεταζόμενου δείγματος.

Η μέθοδος XRF χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των δειγμάτων ολικού πετρώματος σε κύρια στοιχεία. Για το σκοπό αυτό κονιοποιήθηκαν 6 δείγματα πετρωμάτων, πραγματοποιήθηκε σε αυτά απώλεια πύρωσης και κατασκευάστηκαν υαλοποιημένα δισκία με αναλογία δείγματος : υλικό τήξης = 1:8 και σε θερμοκρασία $T = 1200^{\circ}\text{C}$. Ως υλικό τήξης χρησιμοποιήθηκε μίγμα μεταβορικού λιθίου (LiBO_2) 66% και τετραβορικού λιθίου ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 34%. Η υαλοποίηση έγινε σε συσκευή τήξης τύπου Vulcan (FLUXANA, Deutschland) στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.

Οι χημικές αναλύσεις έγιναν σε φασματόμετρο τύπου S4-Pioneer (Bruker-AMS, Deutschland) στο διατμηματικό εργαστήριο της Σχολής Θετικών Επιστημών του Α.Π.Θ. Το φασματόμετρο χρησιμοποιεί λυχνία Rh, σύστημα 5 κρυστάλλων: LIF200, LIF220, LIF420,

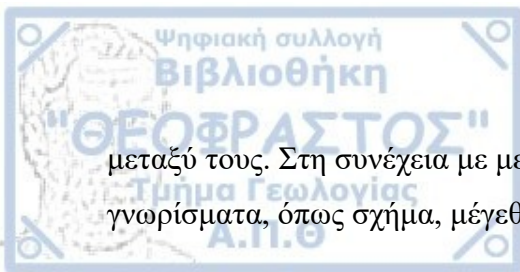
XS-55, PET και δύο ανιχνευτές: έναν ανιχνευτή ροής αερίου (gas proportional counter) και έναν ανιχνευτή σπινθήρων (scintillation counter). Ο ανιχνευτής αερίου χρησιμοποιεί αέριο P10 που είναι μίγμα αερίων 90% αργό και 10% μεθάνιο. Τα κύρια στοιχεία υπό μορφή οξειδίων (Si, Ti, Al, Fe Mn, Mg, Ca, K, Na, P) αναλύθηκαν στα υαλοποιημένα δισκία σε συνθήκες λειτουργίας 60 kV και 45 mA. Για τη βαθμονόμηση του φασματόμετρου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πρότυπα: GSN (γρανίτης), MAN (γρανίτης), JG-2 (γρανίτης), RGM-1 (ρυόλιθος), JR-1 (ρυόλιθος), JG-3 (γρανοδιορίτης), ACE (γρανίτης), G2 (γρανίτης).

3.2.4 Μελέτη Ρευστών Εγκλεισμάτων

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έγινε στο εργαστήριο Ρευστών Εγκλεισμάτων του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας, Α.Π.Θ., σε θερμαινόμενη τράπεζα Linkam THM 600, προσαρμοσμένη σε μικροσκόπιο Leitz SM-LUX-POL και σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας TMS 90. Στο μικροσκόπιο προσαρμόστηκε φακός μακρινής απόστασης (long distance lense) τύπου Leitz 50. Το σύστημα Linkam THM 600 έχει δυνατότητα ψύξης και θέρμανσης του δείγματος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από -180° έως $+600^{\circ}$ C (Sheppard 1981). Σύμφωνα με τους κατασκευαστές, για θερμοκρασίες από -180° έως $+200^{\circ}$ C η μέγιστη απόκλιση είναι $0,1^{\circ}$ C, ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 200° C η απόκλιση είναι 1° C.

Εντούτοις, για ασφάλεια στις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν, αλλά και για την παροχή της μέγιστης δυνατής ακρίβειας, γίνεται στάθμιση της θερμαινόμενης τράπεζας κατά τακτά χρονικά διαστήματα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες, που έχουν γνωστή θερμοκρασία τήξης. Οι ενώσεις αυτές καθώς και η αντίστοιχη θερμοκρασία τήξης, είναι οι παρακάτω: Τολουόλη (Toluene) -95° C, Απιονισμένο Νερό $0,0^{\circ}$ C, Ναφθαλίνη (Naphthalin) $+80.25^{\circ}$ C, MERCK 135 $+135^{\circ}$ C, Ζαχαρίνη (Sacharin) $+228^{\circ}$ C, MERCK 247 $+247^{\circ}$ C και Διχρωμικό Κάλιο (Potassium Dichromate) $+398^{\circ}$ C. Η διαδικασία στάθμισης της συσκευής Linkam THM 600 περιγράφεται από τους MacDonald and Spooner (1981), η οποία ακολουθήθηκε και στη δική μας περίπτωση.

Για την κρυοσκοπική μελέτη του δείγματος η ψύξη επιτυγχάνεται με την κυκλοφορία αερίου N_2 γίνεται με τη διέλευσή του μέσα από μία χάλκινη σπείρα που είναι βυθισμένη σε μία ειδικά κατασκευασμένη φιάλη Dewars (Dewars flask) που περιέχει υγρό N_2 . Τα ρευστά εγκλείσματα που κρίθηκαν κατάλληλα για μικροθερμομετρική ανάλυση, μελετήθηκαν αρχικά με μικρές μεγεθύνσεις, ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή τους στο χώρο και η χρονική σχέση



μεταξύ τους. Στη συνέχεια με μεγάλες μεγεθύνσεις προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα, όπως σχήμα, μέγεθος καθώς και οι φάσεις που περιέχουν.

Το Μυριόφυτο είναι ημιορεινό χωριό του νομού Κιλκίς, στους πρόποδες του όρους Δύσωρο, σε υψόμετρο 200 μέτρων. Απέχει 3 χλμ. ανατολικά από τη λίμνη Δοϊράνη και τα σύνορα με τη Βόρεια Μακεδονία, 31 χλμ. βόρεια από το Κιλκίς και 75 χλμ. βόρεια από τη Θεσσαλονίκη. Σύμφωνα με το πρόγραμμα Καλλικράτης, μαζί με το Νέο Μυριόφυτο και την Καλλιρρόη αποτελούν την τοπική κοινότητα Μυριόφυτου που ανήκει στη δημοτική ενότητα Μουριών του δήμου Κιλκίς και σύμφωνα με την απογραφή 2011 ως κοινότητα έχει πληθυσμό 758 κατοίκους, ενώ ως οικισμός 677 (Πηγή: ΕΛΣΤΑΤ).

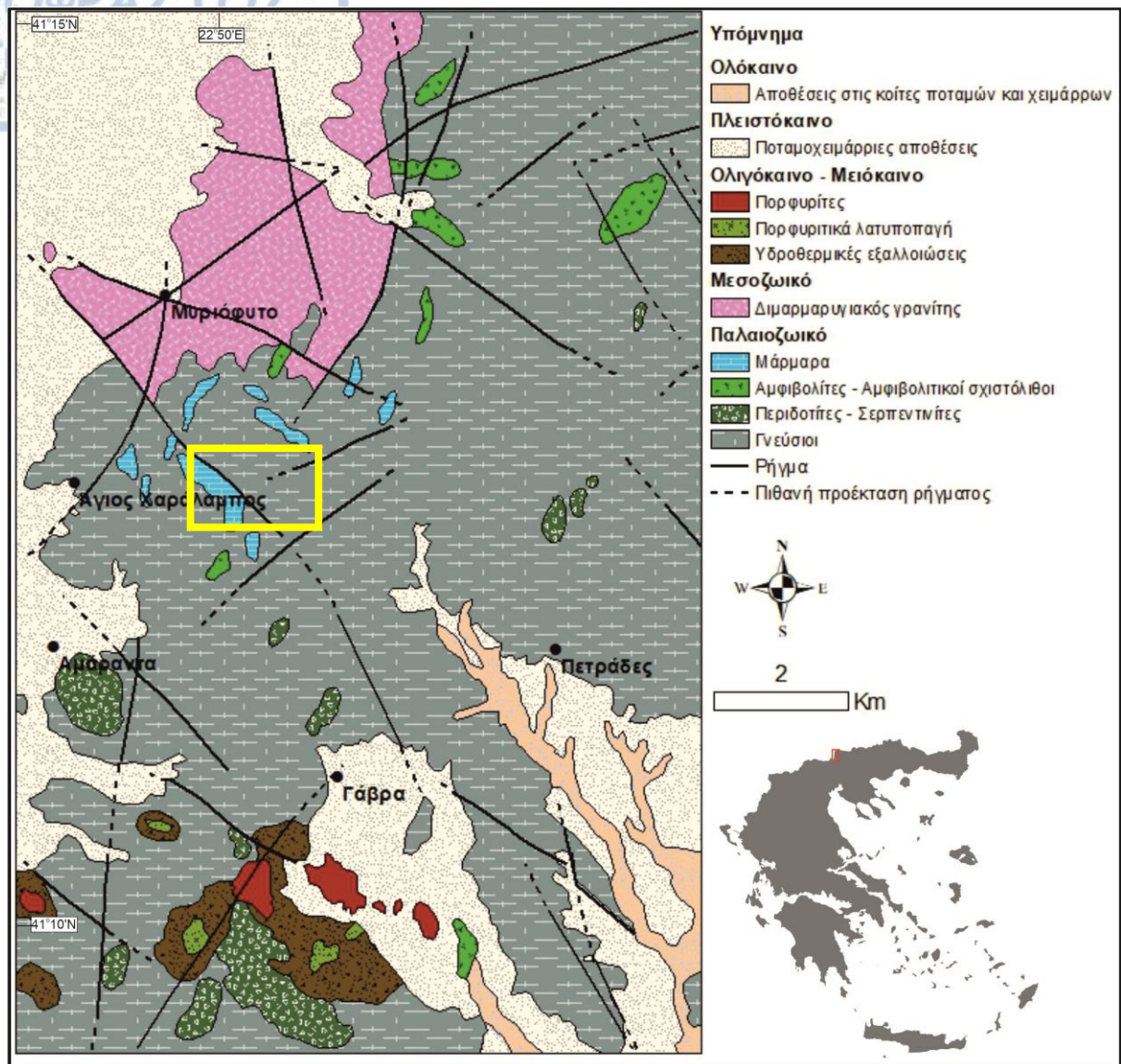


Εικόνα 4.1 Δορυφορική εικόνα της περιοχής Αγ. Χαράλαμπου-Μυριόφυτου. Η περιοχή μελέτης σημειώνεται στο κίτρινο πλαίσιο (Πηγή: Google Earth).

Με βάση την παρούσα μελέτη στην περιοχή εντοπίζονται τα παρακάτω πετρώματα: γνεύσιοι σε εναλλαγή με αμφιβολίτες και ενστρώσεις μαρμάρων και ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης του Μυριόφυτου (Εικ. 4.2).

4.2 Πετρογραφία μαρμάρων

Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης τα ανθρακικά πετρώματα της περιοχής διακρίνονται σε τρεις τύπους σύμφωνα με τα πετρολογικά χαρακτηριστικά τους:

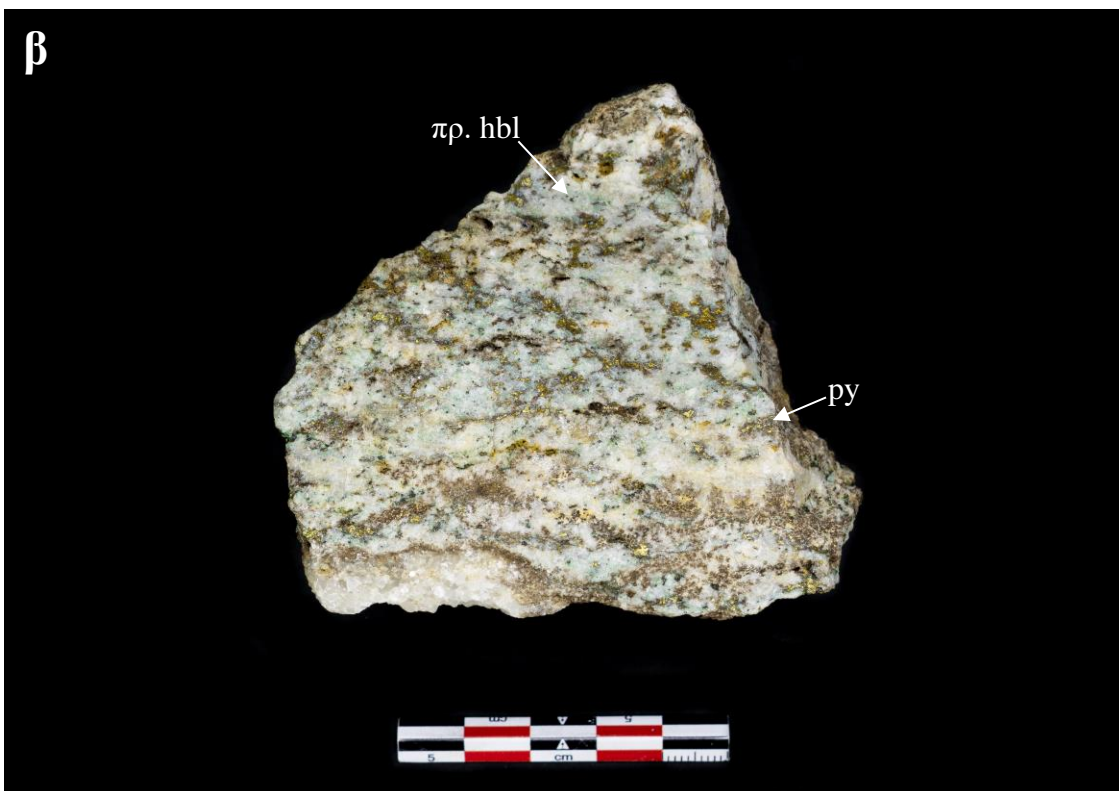


Εικόνα 4.2 Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής Αγ. Χαράλαμπου-Μυριόφουτου. Με το κίτρινο πλαίσιο σημειώνεται η περιοχή μελέτης (τροποποιημένος από Μιγκίρος κ.ά. 1990).

1^{ος} τύπος: Πολύμεικτο ασβεστιτικό μάρμαρο.

Ο τύπος αυτός του ασβεστιτικού μαρμάρου τοποθετείται στη βάση του ανθρακικού σχηματισμού και κοντά στην επαφή με τον υποκείμενο σχιστόλιθο (Εικ. 4.3α). Η ορυκτολογική σύστασή του αποτελείται από ασβεστίτη που είναι το κυρίαρχο ορυκτό. Επίσης, εντοπίστηκαν σε ίχνη μεταλλικά ορυκτά, χαλαζίας, μοσχοβίτης, χλωρίτης, πράσινη κεροστίλβη, επίδοτο, κλινοζοϊσίτης, ζεόλιθος, ζirkόνιο και απατίτης (Εικ. 4.3β, 4.4). Η παρουσία της κεροστίλβης και του χλωρίτη δίνει ένα πρασινωπό χρώμα σε αυτά τα μάρμαρα.

Ο ιστός των μαρμάρων είναι τυπικός γρανοβλαστικός πολυγωνικός. Το μέγεθος των κρυστάλλων ασβεστίτη κυμαίνεται από 0,04 έως 4,4 mm με την πλειοψηφία τους να είναι



Εικόνα 4.3 α-β) Εικόνες του 1^{ου} τύπου πολύμεικτου ασβεστιτικού μάρμαρου όπου διακρίνεται ο μη αμιγής χαρακτήρας του πετρώματος.

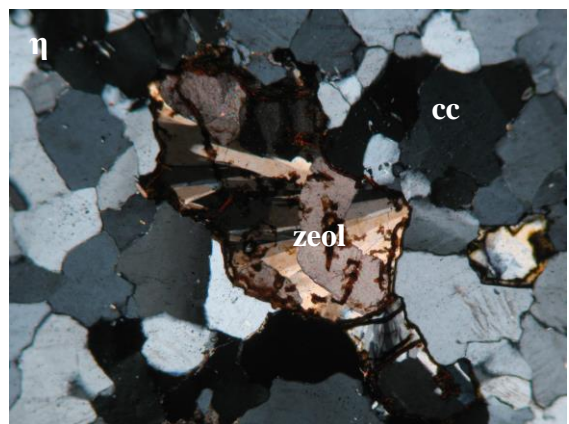
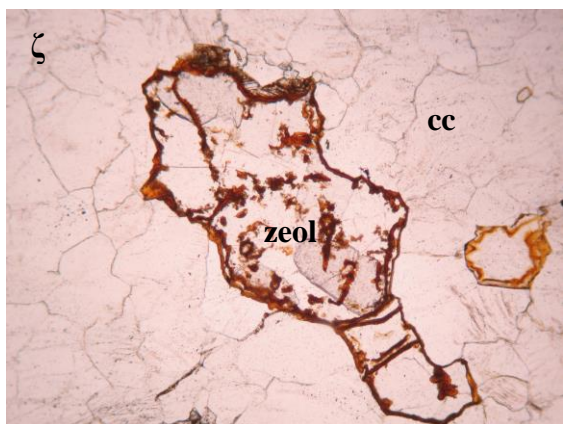
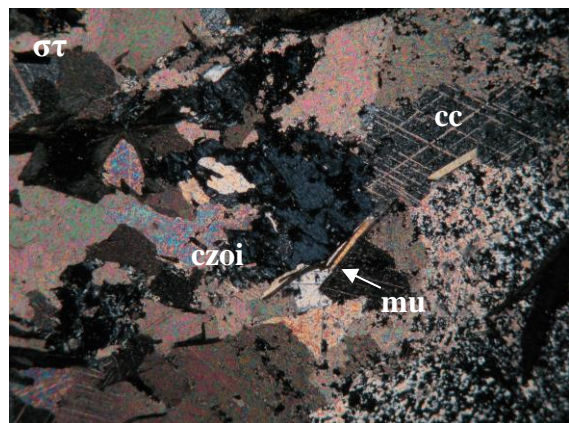
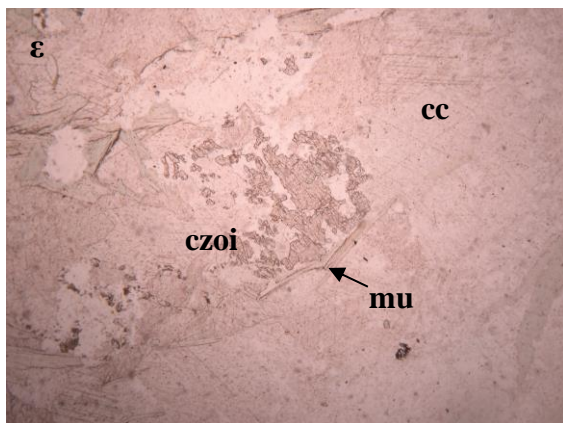
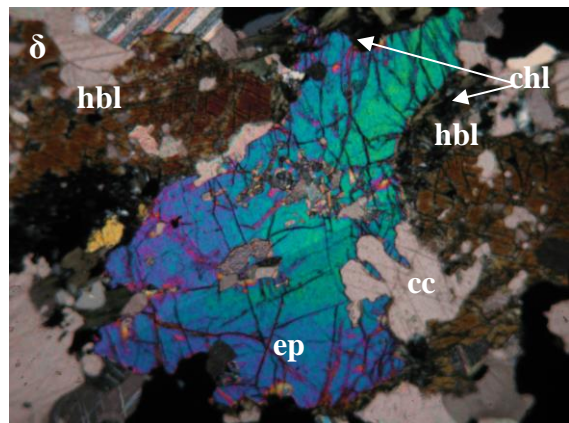
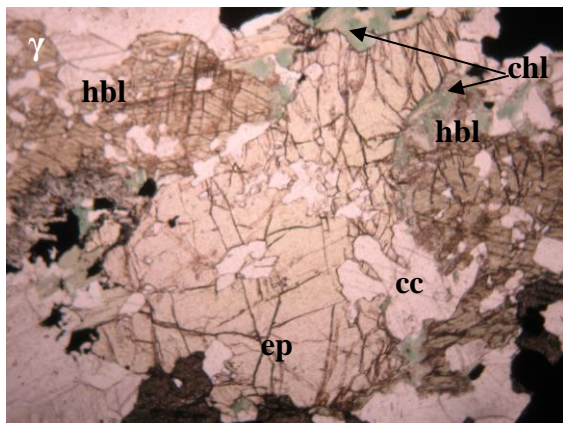
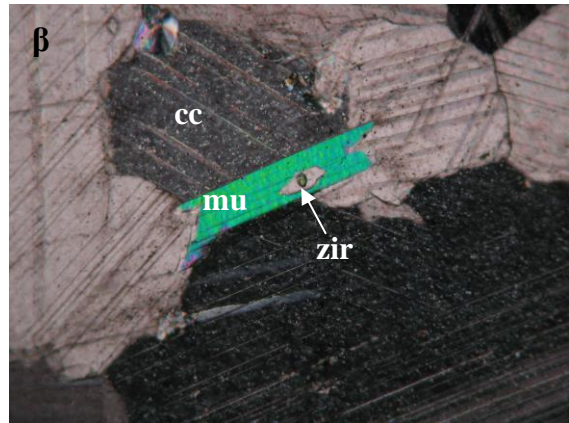
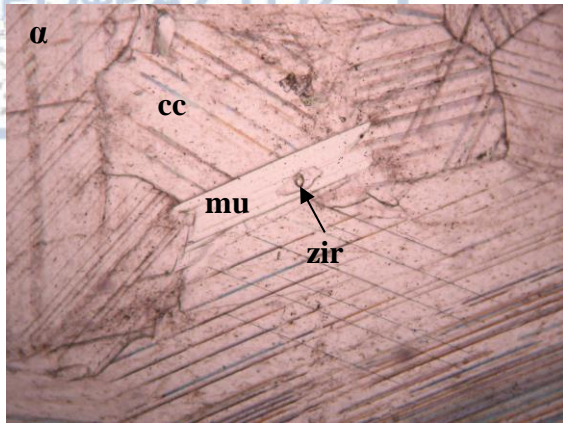
μεγάλου μεγέθους. Οι κόκκοι του χαλαζία εμφανίζονται αποστρογγυλεμένοι με μέγεθος από 0,03 έως 1,16 mm. Ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης εμφανίζονται με μορφή φυλλαρίων ανάμεσα στους κρυστάλλους ασβεστίτη (Εικ. 4.4 α-στ) και τα μεγέθη τους κυμαίνονται από 0,6 έως 0,87 mm και 0,77 έως 0,88 mm αντίστοιχα. Η πράσινη κεροσίλβη, το επίδοτο και ο κλινοζοϊσίτης εμφανίζονται κατακλασμένοι (Εικ. 4.4 γ-στ) και γενικά είναι κρύσταλλοι μεγάλου μεγέθους (έως 4 mm). Ο ζεόλιθος εμφανίζει λεπιδόμορφα συσσωματώματα κρυστάλλων σαν ροζέτες. Εμφανίζονται γύρω από κρυστάλλους ασβεστίτη και συνήθως περικλείεται από μία ερυθρή λεπτή ζώνη οξείδωσης (Εικ. 4. ζ-η). Το ζirkόνιο και ο απατίτης εμφανίζονται σε ίχνη με τη μορφή εγκλεισμάτων εντός άλλων ορυκτών, συνήθως μοσχοβίτη (Εικ. 4.4α-β).

2^{ος} τύπος: Σκουρότεφο μυλωνιτωμένο ασβεστιτικό-δολομιτικό μάρμαρο

Το μάρμαρο αυτό αποτελείται από εναλλαγές τεφρών και λευκών ταινιών. Το πάχος τους κυμαίνεται από μερικά mm έως 10 cm (Εικ. 4.5α). Κυρίαρχα ορυκτά του πετρώματος είναι ο ασβεστίτης και ο δολομίτης. Εντός των τεφρών ενστρώσεων εντοπίζονται και μεταλλικά ορυκτά, πιθανώς σιδηροπυρίτης, τα οποία αναπτύσσονται μέσα σε χαλαζιακές φλέβες ή/και φυλλοπυριτικά ορυκτά, κυρίως μοσχοβίτης και χλωρίτης (Εικ. 4.5β, 4.6α-β). Τα μάρμαρα αυτού του τύπου εμφανίζονται έντονα μυλωνιτωμένα όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.5γ. Οι λευκές ενστρώσεις αποτελούνται από πολύ αδρόκοκκο, σιδηρούχο ασβεστίτη, χωρίς παραμορφωτική διδυμία, και οι τεφρές ενστρώσεις αποτελούνται από αδρό δολομίτη, και πιθανά αντιστοιχούν στις αρχικές ιζηματογενείς στρώσεις (Σιδηρόπουλος 1991). Οι κρύσταλλοι ασβεστίτη και δολομίτη εμφανίζονται ξενοβλαστικοί με λοβόμορφα ή οδοντωτά όρια. Κατά θέσεις εμφανίζουν πλάτυνση και επιμήκυνση, οι οποίες δείχνουν ότι η ανακρυστάλλωση των ορυκτών έγινε σε συνθήκες έντονης τεκτονικής καταπόνησης του πετρώματος.

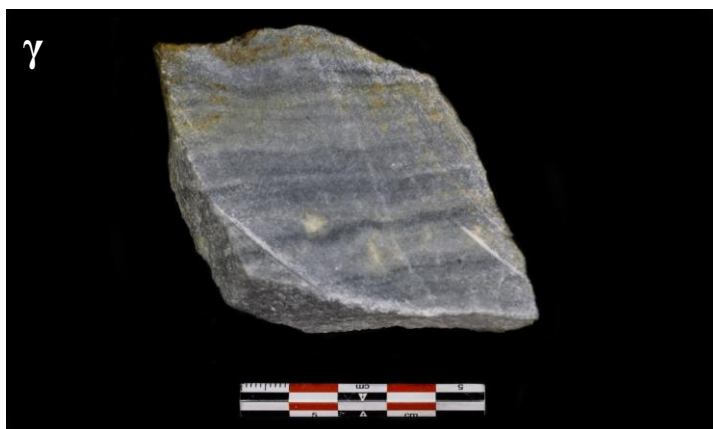
3^{ος} τύπος: Αδρόκοκκο ασβεστιτικό μάρμαρο

Αυτός ο τύπος μακροσκοπικά εμφανίζεται παχυστρωματώδης και συνήθως σχηματίζει ζώνες πάχους 1,5-2 m, με έντονη εξαλλοίωση (Εικ. 4.7α). Το κύριο ορυκτό είναι ο ασβεστίτης (Εικ. 4.7β) με μέγεθος κόκκων από 1 έως 4,2 mm. Το πέτρωμα εμφανίζει γρανοβλαστικό-πολυγωνικό ιστό, και τριπλά σημεία επαφής (120°) (Εικ. 4.8α-β) Εντοπίζονται επίσης μικροί κρύσταλλοι χαλαζία.

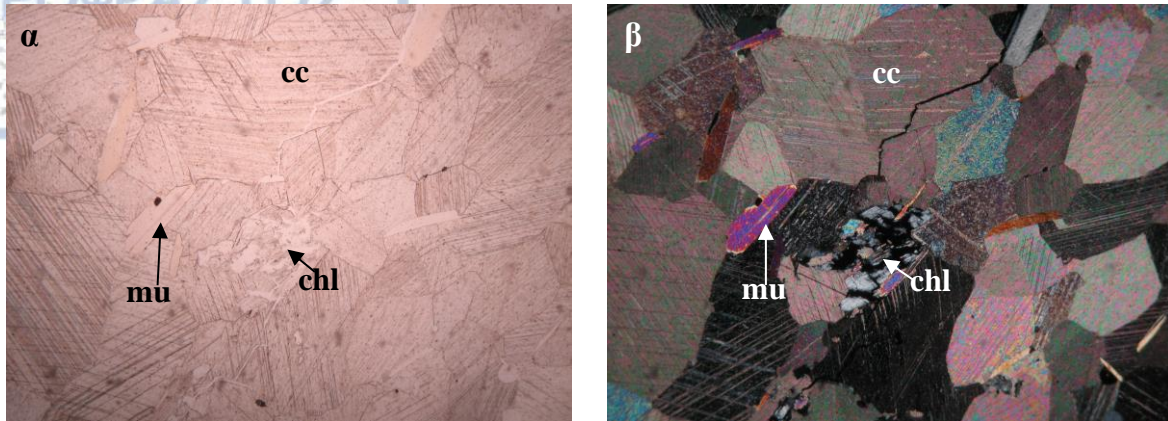


Εικόνα 4.4 Φωτογραφίες σε πολωτικό μικροσκόπιο 1⁰⁰ τύπου πολύμεικτου ασβεστιτικού μαρμάρου. α-β) Ασβεστίτης (cc), που συνοδεύεται από μοσχοβίτη (mu) με έγκλεισμα ζirkονίου (zir). γ-δ) Επίδοτο (ep),

πράσινη κεροσίλβη (hbl), γλωρίτης (chl), ε-στ) Ασβεστίτης (cc) συνοδευόμενος από μοσχοβίτη (mu) και κλινοζοϊσίτη (czoι), ζ-η) Ασβεστίτης (cc) και ζεόλιθος (zeol) γύρω από τον οποίο παρατηρείται μία καστανέρυθρη ζώνη οξειδωσης. α), γ), ε), ζ) (Nicols //), β), δ), στ), η) (Nicols +). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α-β) 1,3 mm γ-η) 2,6 mm.



Εικόνα 4.5 α) Μακροσκοπική άποψη 2^{ου} τύπου μαρμάρου με εμφανή την εναλλαγή λευκών και τεφρών ταινιών, β) Μακροσκοπικό δείγμα 2^{ου} τύπου μαρμάρου. Στο όριο μεταξύ λευκής και τεφρής ταινίας εντοπίζεται σιδηροπυρίτης, γ) Μακροσκοπικό δείγμα 2^{ου} τύπου μαρμάρου με εμφανή σημάδια μωλωνιτώσης όπως σημειώνεται μέσα στα ελλειψοειδή σχήματα.



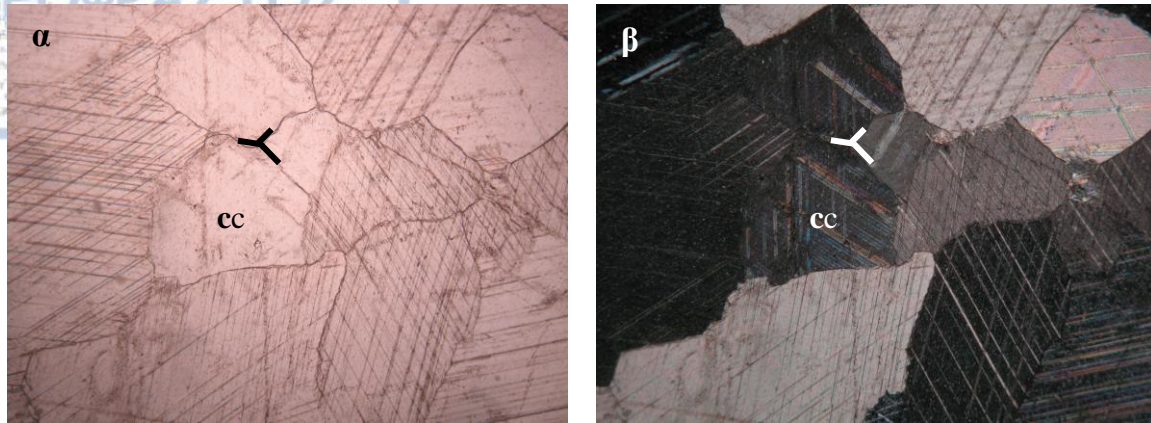
Εικόνα 4.6 Μικροσκοπικές φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου 2^{ου} τύπου μαρμάρου, με κύριο ορυκτό τον ασβεστίτη (cc), μαζί με φυλλοπυριτικά ορυκτά όπως μοσχοβίτη (mu) και χλωρίτη (chl). α) (Nicols //), β) (Nicols +). Η μεγάλη διάσταση φωτογραφιών είναι 2,6 mm.

4.3 Γεωχημεία του πετρώματος ξενιστή

Για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των μαρμάρων πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων ολικού πετρώματος με τη μέθοδο φασματοσκοπίας φθορισμού ακτίνων-X σε 6 δείγματα πετρώματος. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1, η σύσταση των μαρμάρων αποτελείται κυρίως από CaO, η περιεκτικότητά του οποίου κυμαίνεται από 34,92% έως 53,59%. Το δείγμα MYR 5, που εμφανίζει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε CaO, αποτελείται κατά κύριο λόγο από ασβεστίτη, και δεν παρατηρείται παρουσία δολομίτη. Το MgO εμφανίζεται σε μερικά δείγματα με πολύ μεγάλη συγκέντρωση, όπως στο MYR 3 (16,49%) και σε άλλα με πολύ χαμηλή συγκέντρωση, όπως στα MYR 6, MYR 7c και MYR 7b με τιμές 0,42%, 0,61% και 0,72% αντίστοιχα. Η διακύμανση της συγκέντρωσης MgO οφείλεται στην παρουσία ή όχι δολομιτικών ενστρώσεων, οι οποίες μακροσκοπικά σχετίζονται με το τεφρό χρώμα του μαρμάρου, και είναι εμφανείς στα δείγματα MYR 3 και MYR 4. Αξιοσημείωτες είναι και οι υψηλές συγκεντρώσεις SiO₂ στα δείγματα MYR 7c και MYR 7b (36,63% και 16,41% αντίστοιχα), λόγω ύπαρξης χαλαζιακών φλεβών σχετιζόμενων με τη μεταλλοφορία. Η αυξημένη παρουσία Fe₂O₃ (3,01%) στο δείγμα MYR 6 οφείλεται στην εμφάνιση αμφιβόλων, του Al₂O₃ στην παρουσία μοσχοβίτη, ενώ αμελητέες θεωρούνται οι συγκεντρώσεις των MnO, Na₂O₅, P₂O₅, TiO₂ και K₂O.



Εικόνα 4.7 α) Μακροσκοπική άποψη 3^{ου} τύπου μαρμάρου με μικρορήγματα και τεφρές ενστρώσεις, β) Μακροσκοπικό δείγμα 3^{ου} τύπου.



Εικόνα 4.8 Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου του 3^{ου} τύπου μαρμάρου, με κύριο ορυκτό τον ασβεστίτη (cc). Διακρίνεται ο πολυγωνικός ιστός και τα τριπλά σημεία επαφής. α) (Nicols //), β) (Nicols +). Η μεγάλη διάσταση φωτογραφιών είναι 2,6 mm.

Πίνακας 4.1 Χημικές αναλύσεις οξειδίων κύριων στοιχείων των ανθρακικών πετρωμάτων της περιοχής μελέτης.

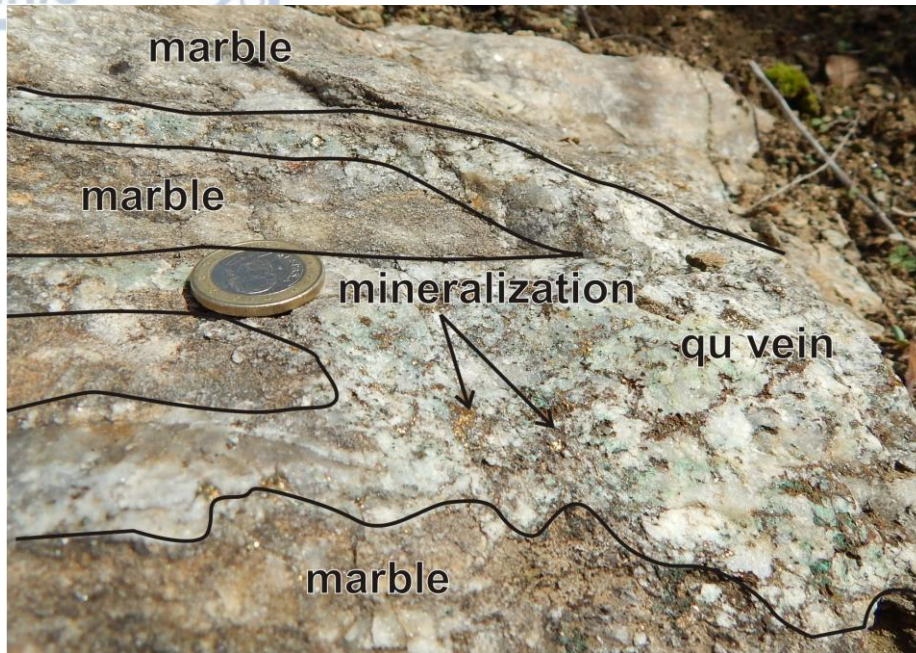
	MYR-3	MYR-4	MYR-5	MYR-6	MYR-7b	MYR-7c
SiO ₂	0,84	bdl	0,09	3,12	16,41	36,63
TiO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	0,14	0,07	0,09	0,06	0,28	0,33
Fe ₂ O ₃	0,07	0,76	0,18	3,01	0,72	0,71
MgO	16,49	7,18	1,03	0,42	0,72	0,61
CaO	35,05	44,94	53,59	51,42	43,52	34,92
MnO	0,02	0,40	0,03	0,43	0,25	0,21
Na ₂ O	0,03	0,01	0,01	0,02	0,05	0,09
K ₂ O	bdl	bdl	bdl	bdl	0,05	0,06
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
LOI	45,4	44	42,3	40	35,7	24
Σύνολο	98,07	97,39	97,35	98,50	97,74	97,60

*bdl = κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

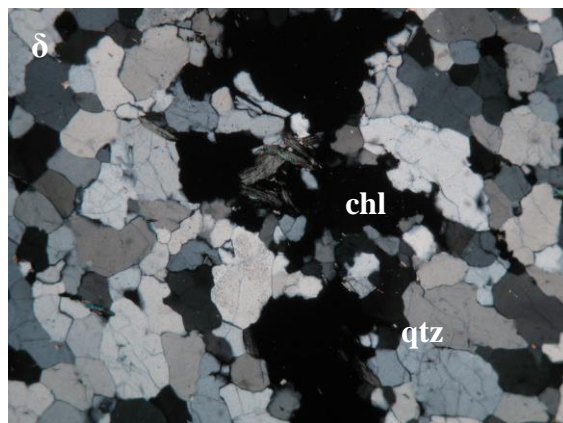
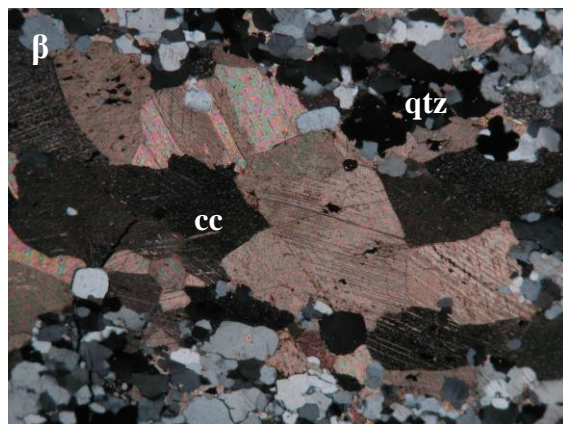
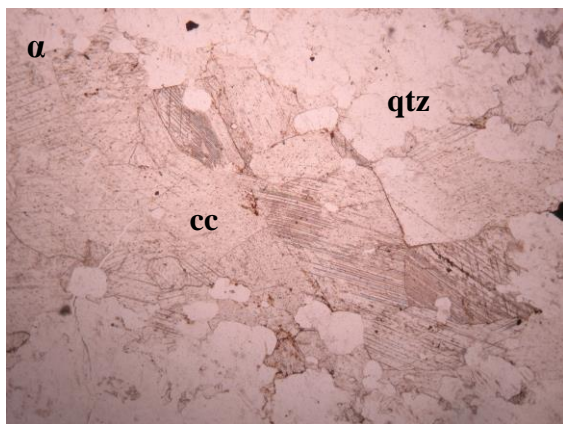
4.4 Χαλαζιακές φλέβες

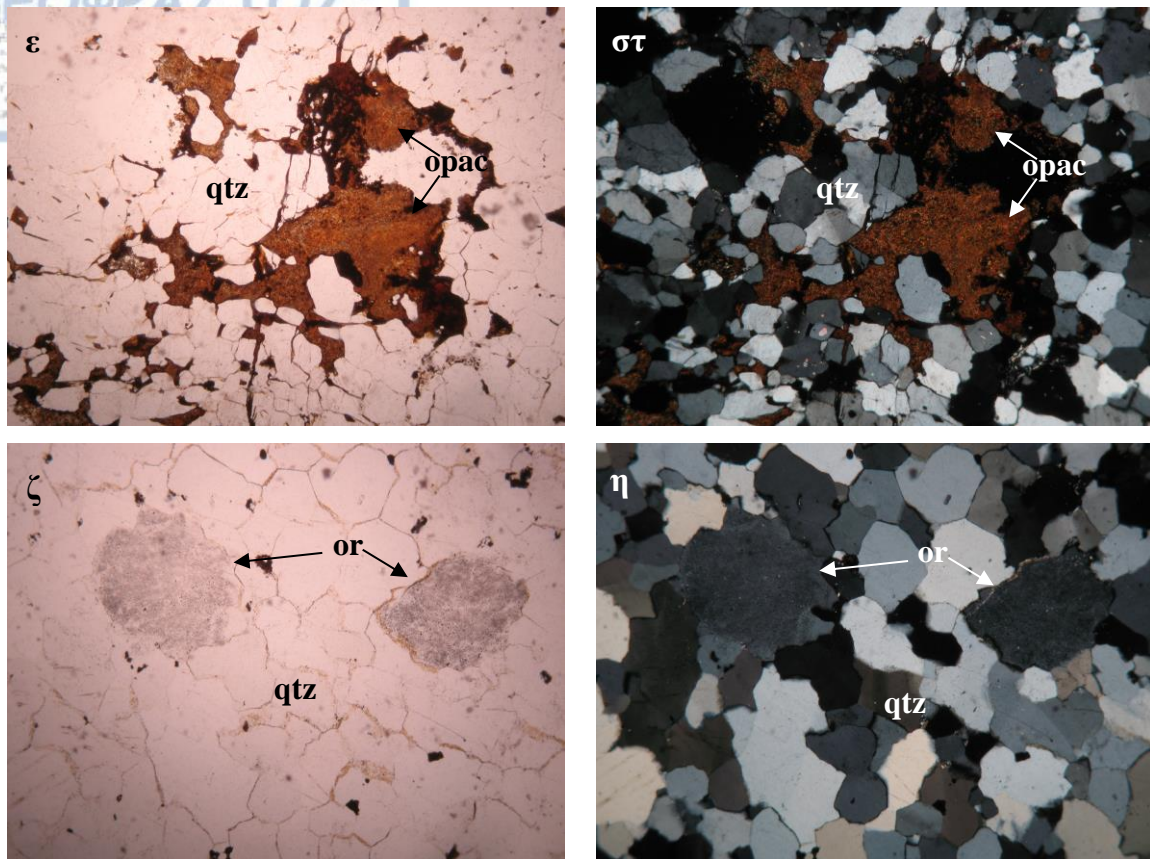
Ο κύριος όγκος της μεταλλοφορίας εντοπίζεται μέσα σε χαλαζιακές φλέβες που διαπερνούν τα μάρμαρα. Η προέλευση των χαλαζιακών φλεβών θα συζητηθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Οι χαλαζιακές φλέβες εκτείνονται στο μεγαλύτερο όγκο των μαρμάρων και συχνά διεισδύουν μέσα σε τεκτονικές δομές, όπως διακλάσεις και μικρορήγματα του πετρώματος ξενιστής. Είναι ποικίλου πάχους, από 2 έως > 10 cm (Εικ. 4.9). Μέσα στις χαλαζιακές φλέβες εντοπίζονται άφθονος χαλαζίας, ορθόκλαστο, χλωρίτης, και μεταλλικά ορυκτά (Εικ. 4.10α-η). Αναλυτική περιγραφή των μεταλλικών ορυκτών θα γίνει στο αμέσως επόμενο κεφάλαιο. Ο χαλαζίας είναι αδρόκοκκος με μέγεθος κρυστάλλων από 0,2 έως 0,7 cm. Εμφανίζει χαρακτηριστική πολυγωνική ανάπτυξη σε γρानοβλαστικό ιστό, είναι ισομεγέθης και σε πολλά

σημεία παρουσιάζει τριπλά σημεία επαφής μεταξύ των κόκκων με γωνίες 120° , κάτι που δείχνει ότι έχει υποστεί θερμική ανακρυστάλλωση από μεταγενετικές διεργασίες.



Εικόνα 4.9 Χαλαζιακή φλέβα που διεισδύει μέσα στο μάρμαρο. Τα ορυκτά της μεταλλοφορίας εντοπίζονται μέσα στο μάρμαρο αλλά κατά κύριο λόγο μέσα στις χαλαζιακές φλέβες.





Εικόνα 4.10 Φωτογραφίες πολωτικού μικροσκοπίου χαλαζιακών φλεβών. α-β) Χαλαζίας (qtz) και ασβεστίτης (cc), γ-δ) Χαλαζίας (qtz) και χλωρίτης (chl), ε-στ) Χαλαζίας (qtz) και μεταλλικά ορυκτά (οραc), ζ-η) Χαλαζίας (qtz) και ορθόκλαστο (οr). Οι κρύσταλλοι ορθοκλάστου έχουν υποστεί καοлинίωση. α, γ, ε, ζ) (Nicols //), β, δ, στ, η) (Nicols +). Η μεγάλη διάσταση φωτογραφιών είναι 2,6 mm.

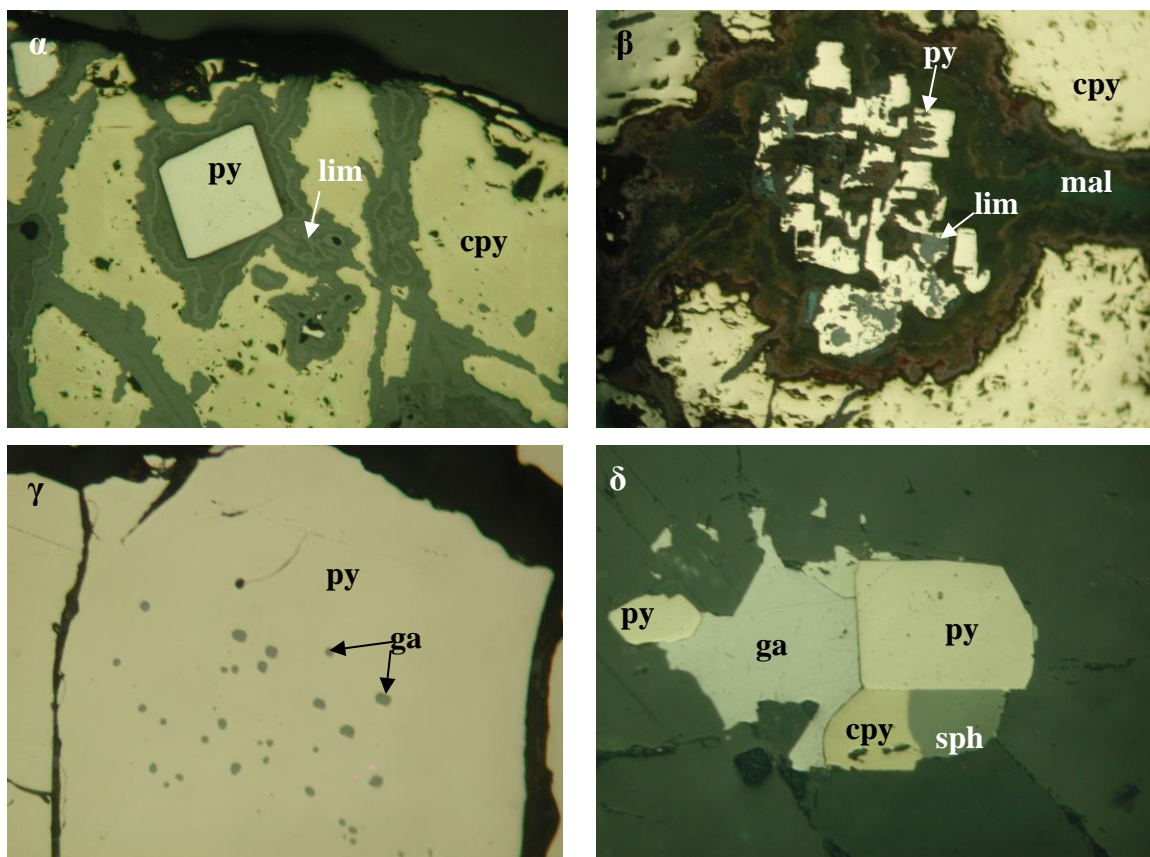
4.5 Ορυκτολογική σύσταση της μεταλλοφορίας

4.5.1 Πρωτογενή μεταλλικά ορυκτά

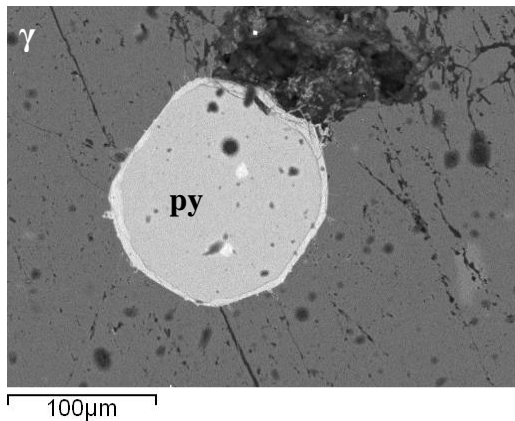
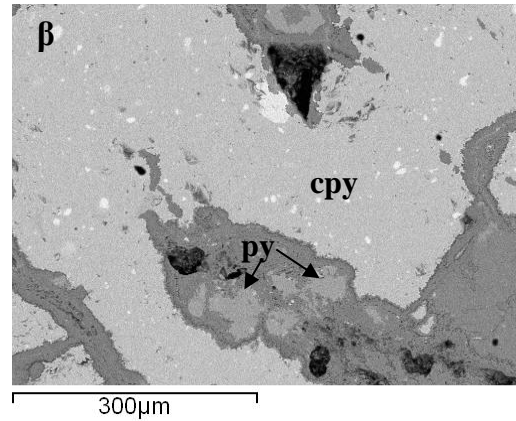
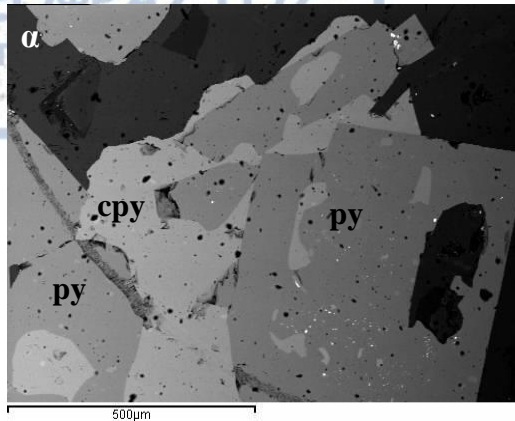
Σύμφωνα με τη μακροσκοπική και τη μικροσκοπική έρευνα παρατηρήθηκαν παραγενέσεις πρωτογενούς μεταλλοφορίας: 1) σιδηροπυρίτης + χαλκοπυρίτης + σφαλερίτης + μαγνητίτης + τενναντίτης ± γαληνίτης ± μαγνητοπυρίτης ± αρσеноπυρίτης ± γαληνοβισμούθινης ± ματιλντίτης ± χρυσός, 2) σιδηροπυρίτης + χαλκοπυρίτης + σφαλερίτης ± γαληνίτης, και 3) γαληνίτης ± σιδηροπυρίτης ± σφαλερίτης.

Σιδηροπυρίτης: Αποτελεί το κυριότερο σουλφίδιο των δύο πρώτων τύπων μεταλλοφορίας (Εικ. 4.11α-δ, 4.12α-γ). Εμφανίζεται κατά κύριο λόγο ιδίομορφος, συνήθως υπό μορφή εξαέδρων, και στις περισσότερες θέσεις περικλείεται από χαλκοπυρίτη (Εικ. 4.11α,β). Το μήκος των κρυστάλλων κυμαίνεται από 0,2 mm έως > 3 mm. Συσσωματώματα καθώς και αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι εμφανίζονται συχνά και στους δύο πρώτους τύπους

μεταλλοφορίας με μεγέθη έως 5 mm και 3 mm αντίστοιχα. Στο δεύτερο τύπο μεταλλοφορίας παρατηρήθηκε αλλοίωση του σιδηροπυρίτη σε λειμωνίτη-γκαιίτη (Εικ. 4.11α), όπου και εμφανίζει σκελετώδεις μορφές (Εικ. 4.11β). Επιπλέον, στην πρώτη παραγένεση παρατηρήθηκαν μέσα σε κρυστάλλους σιδηροπυρίτη εγκλείσματα άλλων σουλφιδίων όπως γαληνίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητοπυρίτης και θειοάλατα όπως τενναντίτης (Εικ. 4.11γ). Τα εγκλείσματα εμφανίζονται σφαιρικά, σταγονοειδή και ακανόνιστα, ενώ το μέγεθός τους κυμαίνεται από 3 μm έως και 0,5 mm.

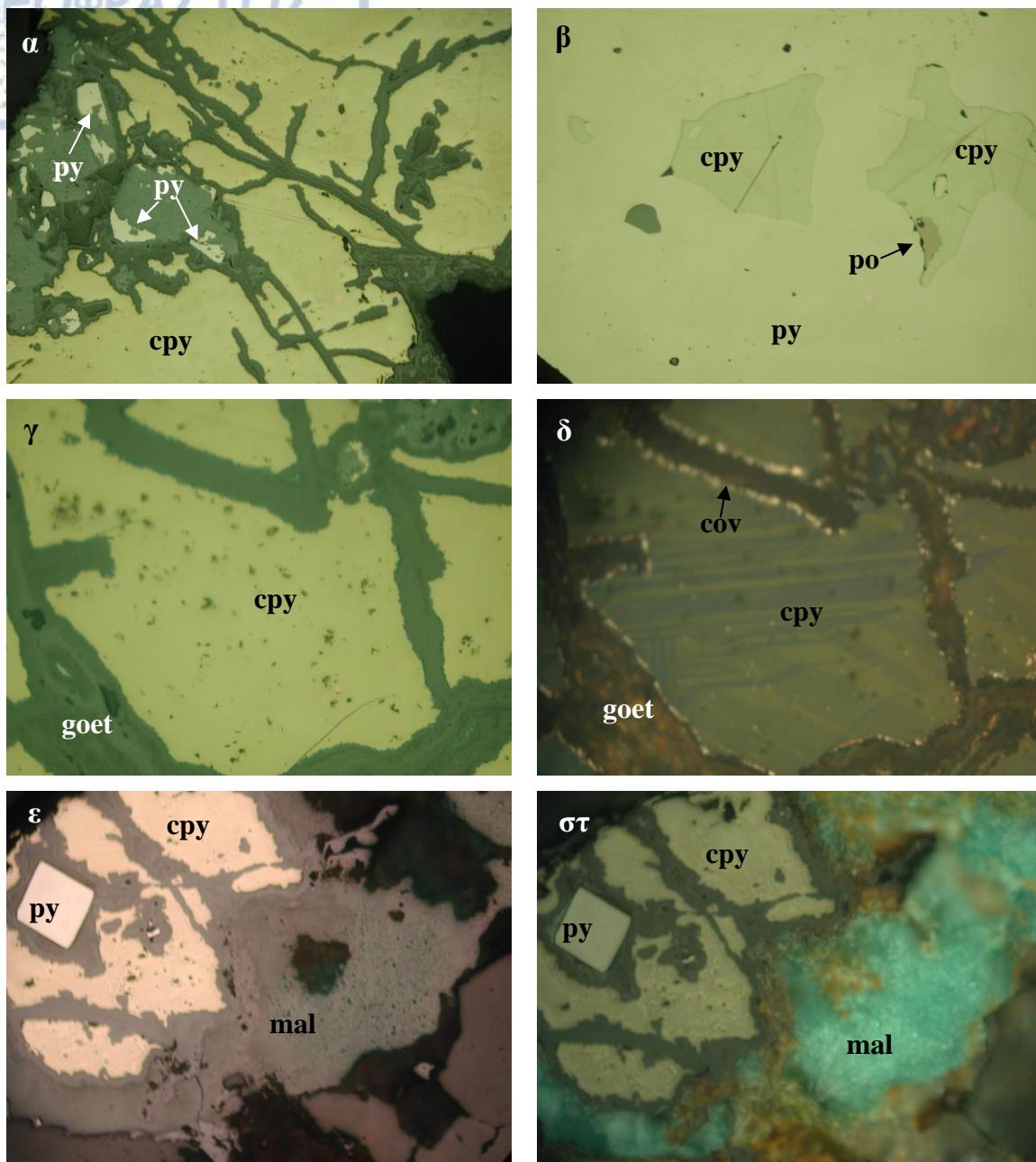


Εικόνα 4.11 Φωτογραφίες μεταλλογραφικού μικροσκοπίου σε ελαιοκατάδυση (Nicols //). α) Ιδιόμορφος κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (py), που περικλείεται από λειμωνίτη (lim) και χαλκοπυρίτη (cpy), β) Σκελετώδης μορφή σιδηροπυρίτη (py) εντός λειμωνίτη (lim) σε παραγένεση με χαλκοπυρίτη (cpy) και μαλαχίτη (mal), γ) Υπιδιόμορφος κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (py) με σταγονοειδή εγκλείσματα γαληνίτη (ga), δ) Παραγένεση σιδηροπυρίτη (py) με γαληνίτη (ga), χαλκοπυρίτη (cpy) και σφαλερίτη (sph). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α, β-δ) 2 mm, γ) 1 mm.

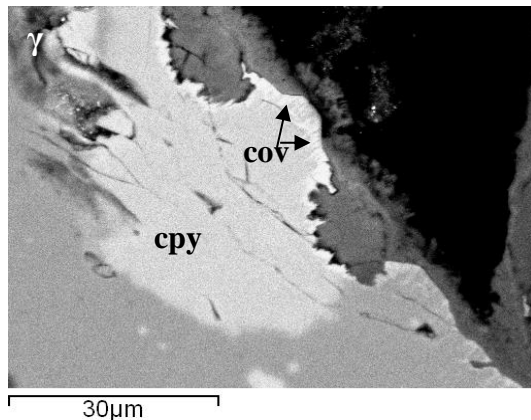
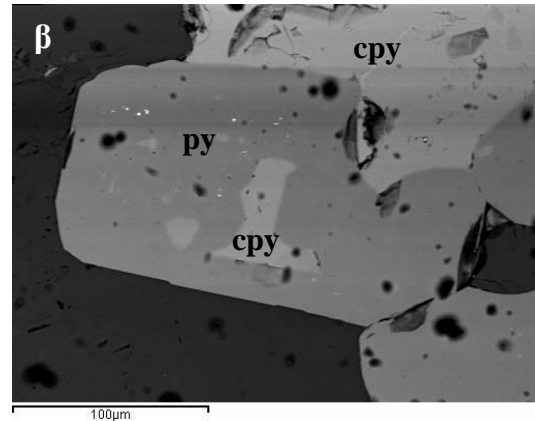
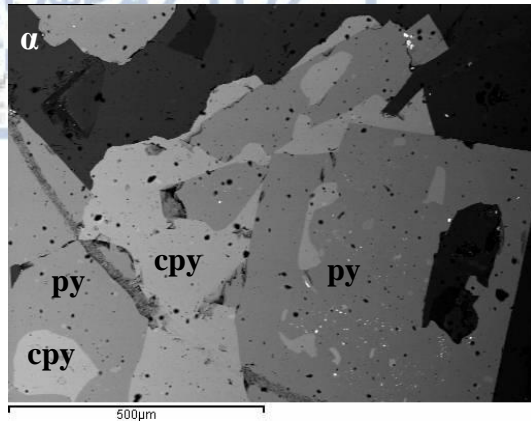


Εικόνα 4.12 Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). α) Υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη (py) σε παραγένεση με χαλκοπυρίτη (cry) στον 1^ο τύπο μεταλλοφορίας, β) Σιδηροπυρίτης (py) και χαλκοπυρίτης (cry) στον 2^ο τύπο μεταλλοφορίας, γ) Ιδιόμορφος κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (py) με ευκρινή ζώνωση στον 3^ο τύπο μεταλλοφορίας.

Χαλκοπυρίτης: Είναι το δεύτερο αφθονότερο ορυκτό των δύο πρώτων τύπων μεταλλοφορίας (Εικ. 4.13α-στ, 4.14α-γ). Βρίσκεται σε παραγένεση με σιδηροπυρίτη (Εικ. 4.13α), σφαλερίτη, γαληνίτη, μαγνητίτη, αρσενοπυρίτη και τενναντίτη. Εμφανίζεται είτε αλλοτριόμορφος είτε ως ακανόνιστης μορφής εγκλείσματα εντός του σιδηροπυρίτη με μέγεθος <0,5 mm, καθώς και σταγονοειδούς μορφής εγκλείσματα εντός σφαλερίτη μεγέθους <1 μm. Σπανιότερα εμφανίζει εγκλείσματα μαγνητοπυρίτη ελλειψοειδούς μορφής με μέγεθος < 30 μm (Εικ. 4.13β). Σε αρκετές περιπτώσεις αντικαθίσταται από χαλκοσίνη ή/και κοβελλίνη (Εικ. 4.13γ,δ, 4.14γ) καθώς και μαλαχίτη (Εικ. 4.13ε,στ). Το μέγεθος των κόκκων του χαλκοπυρίτη ποικίλει και κυμαίνεται από 0,2 έως 3 mm. Εμφανείς είναι οι πολυδυμίες του χαλκοπυρίτη σε παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο με Nicols (+) (Εικ. 4.13δ).



Εικόνα 4.13 Φωτογραφίες μεταλλογραφικού μικροσκοπίου σε ελαιοκατάδυση. α) Χαλκοπυρίτης (cpr) σε παραγένεση με σιδηροπυρίτη (py), β) Εγκλείσματα χαλκοπυρίτη (cpr) εντός σιδηροπυρίτη (py). Εγκλεισμα μαγνητοπυρίτη (po) εντός χαλκοπυρίτη (cpr), γ) Κρύσταλλος χαλκοπυρίτη (cpr) που οξειδώνεται σε γκαιτίτη (goet) και κοβελίνη (cov), δ) Χαλκοπυρίτης (cpr) με εμφανείς πολυδωμίες με Nicols (+). Μετατροπή χαλκοπυρίτη (cpr) σε γκαιτίτη (goet) και κοβελίνη (cov), ε) Ιδιόμορφος σιδηροπυρίτης (py), χαλκοπυρίτης (cpr) και μαλαχίτης (mal), στ) Ιδιόμορφος σιδηροπυρίτης (py) και χαλκοπυρίτης (cpr) που μετατρέπεται σε μαλαχίτη (mal) με εμφανείς κυανοπράσινες εσωτερικές ανακλάσεις. α-γ, ε) Nicols(/), δ, στ) Nicols (+). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α, ε-στ) 2 mm β-δ) 1 mm.

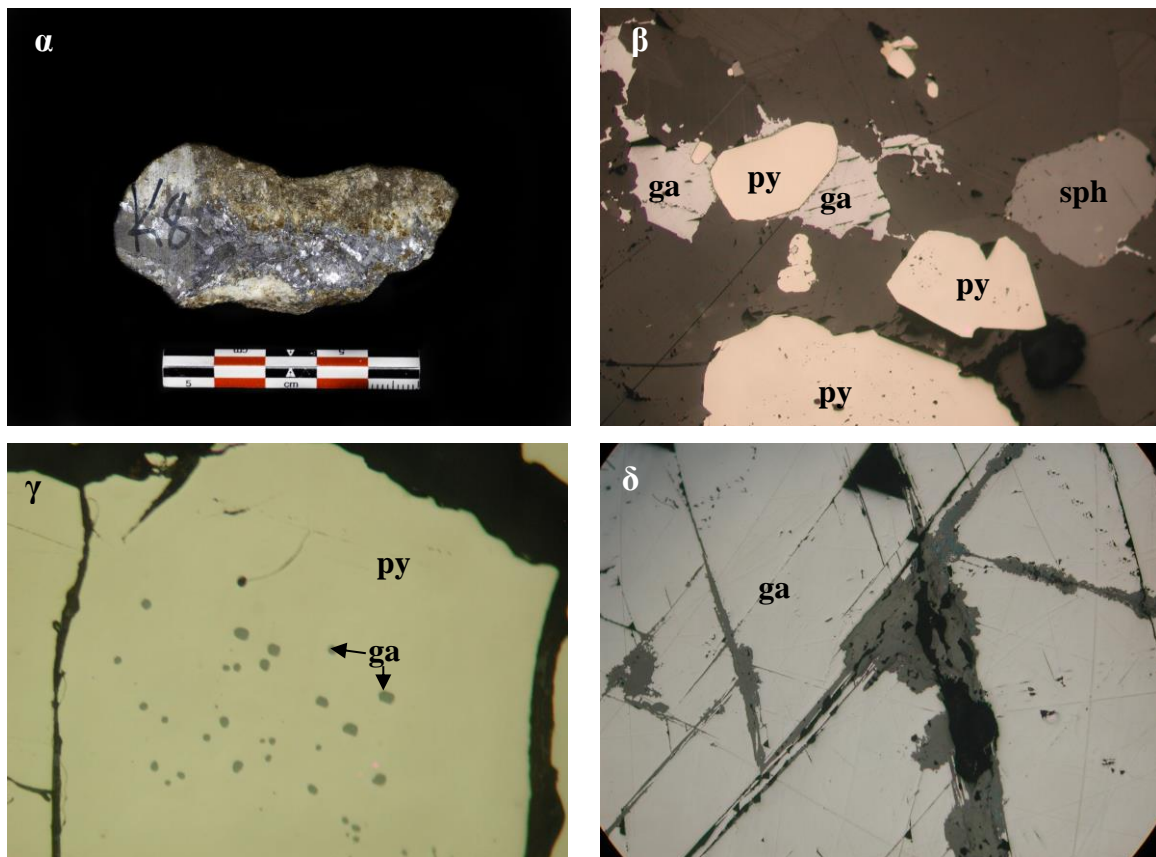


Εικόνα 4.14 Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). α,β) Χαλκοπυρίτης (cpry), σιδηροπυρίτης (py) και σιδηροπυρίτης (py) με εγκλείσματα χαλκοπυρίτη (cpry) στον 1^ο τύπο μεταλλοφορίας, γ) Μετατροπή χαλκοπυρίτη (cpry) σε κοβελλίνη (cov) στον 2^ο τύπο μεταλλοφορίας.

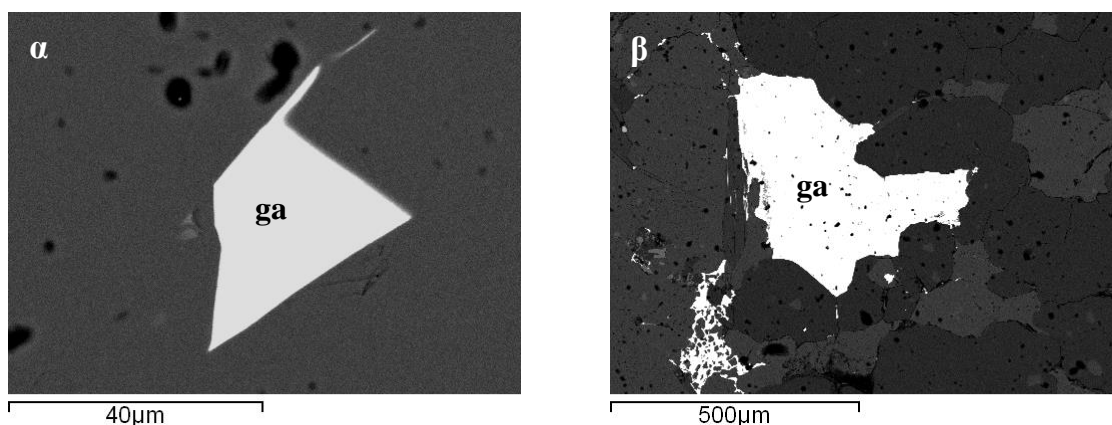
Γαληνίτης: Ο γαληνίτης συναντάται σε όλους τους τύπους μεταλλοφορίας αλλά κυριαρχεί στον τρίτο τύπο (Εικ. 4.15α, 4.16α-β). Στους δύο πρώτους τύπους συναντάται σε παραγένεση με σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη, τενναντίτη (Εικ. 4.15β) όπου συναντάται είτε με κρυσταλλική μορφή είτε ως εγκλείσμα εντός σιδηροπυρίτη (Εικ. 4.15γ) ενώ στον τρίτο τύπο εμφανίζεται ως το κύριο ορυκτό της μεταλλοφορίας σε παραγένεση με μικρή ποσότητα σιδηροπυρίτη και ίχνη σφαλερίτη. Το μέγεθος των κρυστάλλων κυμαίνεται από 0,05 mm έως >3 mm. Σε πολλές θέσεις παρατηρείται αλλοίωση των κρυστάλλων γαληνίτη κατά μήκος του σχισμού σε χαλκοσίνη ή/και κοβελλίνη (Εικ. 4.15δ), καθώς και πλήρωση του σχισμού από ασβεστιτικό υλικό.

Σφαλερίτης: Συναντάται στους δύο πρώτους τύπους μεταλλοφορίας ως συνοδό ορυκτό των παραγενέσεων: σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, μαγνητίτης, τενναντίτης, γαληνίτης, αρσеноπυρίτης και σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης, γαληνίτης, (Εικ. 4.17α, 4.18α-δ) ενώ συναντάται σε ίχνη στον 3^ο τύπο μεταλλοφορίας. Οι κρύσταλλοί του εμφανίζονται αλλοτριόμορφοι ενώ πολλές φορές ο σφαλερίτης δεν εμφανίζει κάποιο κρυσταλλικό σχήμα, αλλά ακανόνιστης μορφής συσσωματώματα. Σχηματίζει συμφύσεις με χαλκοπυρίτη και τενναντίτη ενώ συνήθως αναπτύσσεται γύρω από κρυστάλλους σιδηροπυρίτη (Εικ. 4.17β).

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, στο σφαλερίτη πολλές φορές παρατηρούνται σταγονίδια χαλκοπυρίτη, τα οποία δεν εμφανίζονται προσανατολισμένα και το μέγεθος τους φτάνει το 1 μm .



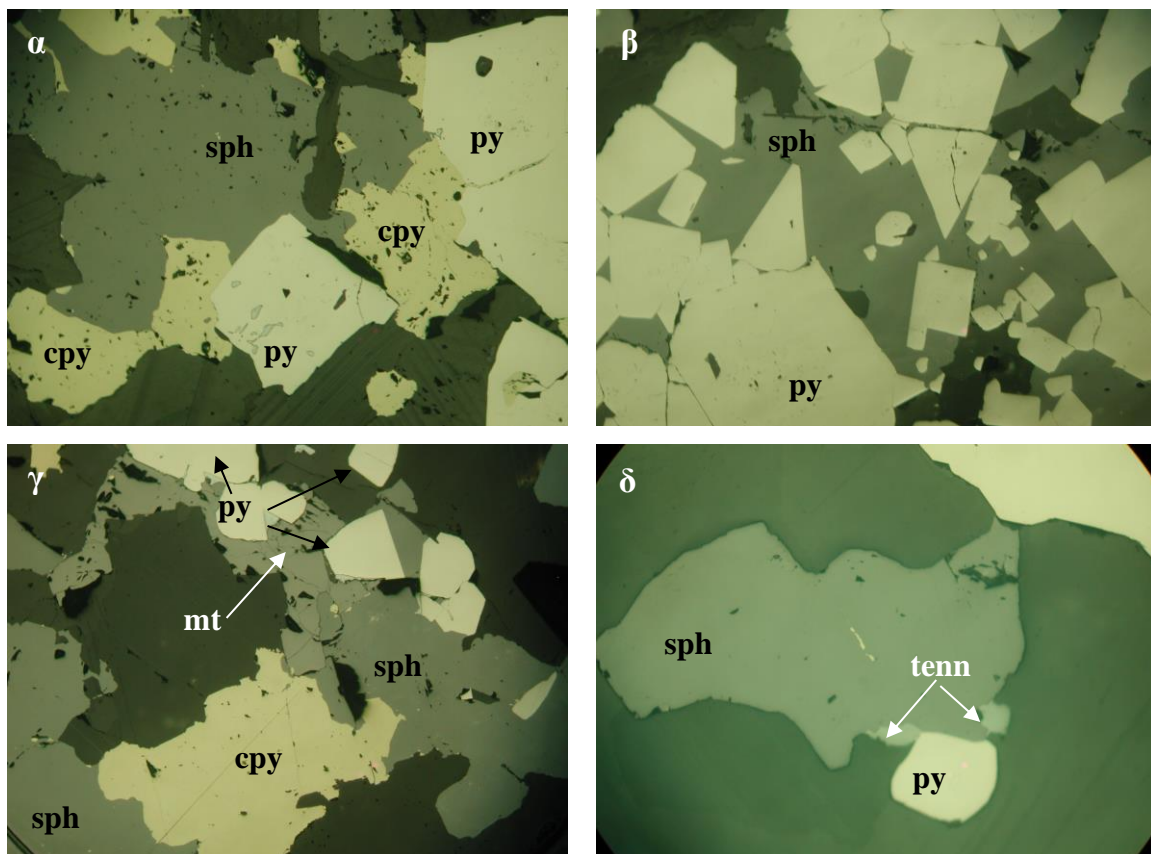
Εικόνα 4.15 α) Μακροσκοπικό δείγμα 3^{ου} τύπου μεταλλοφορίας με κυρίαρχο ορυκτό το γαληνίτη. Μικροσκοπικές φωτογραφίες μεταλλογραφικού μικροσκοπίου (Nicols //). β) Παραγένεση κρυστάλλων σιδηροπυρίτη (py), γαληνίτη (ga) και σφαλερίτη (sph), γ) Σφαιρικά εγκλείσματα γαληνίτη (ga) εντός σιδηροπυρίτη (py), δ) Γαληνίτης (ga) με εμφανή αλλοίωση στο διευρυμένο σχισμό. Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών β, δ) 2 mm γ) 1 mm.



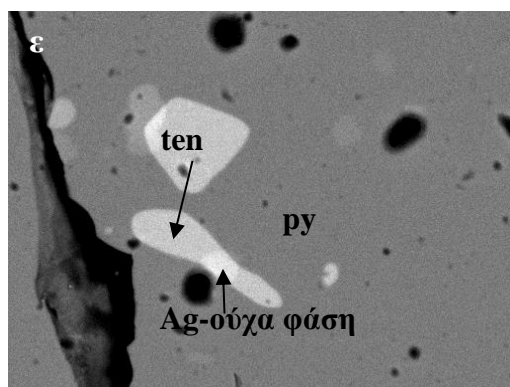
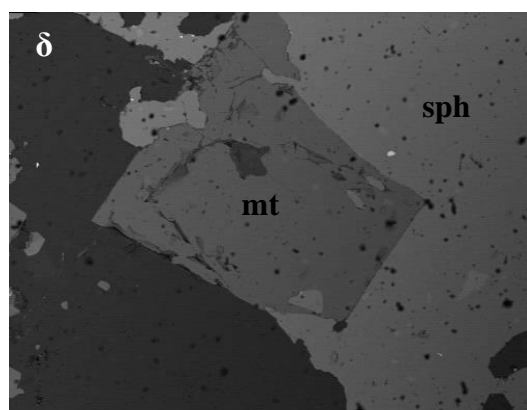
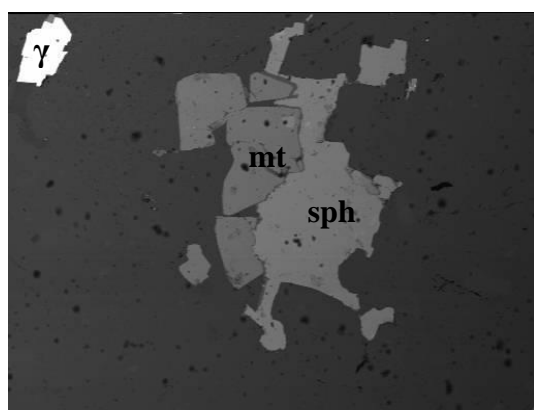
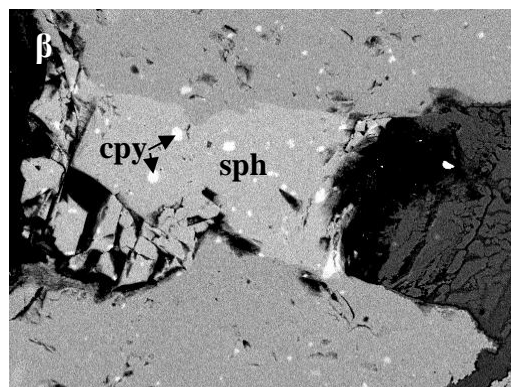
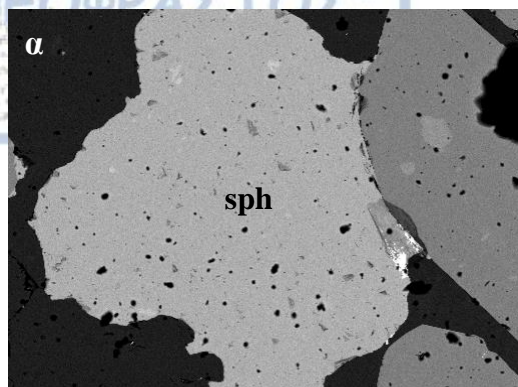
Εικόνα 4.16 Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). α) Κρύσταλλος γαληνίτη (ga) 1^{ου} τύπου μεταλλοφορίας, β) Κρύσταλλος γαληνίτη (ga) 3^{ου} τύπου μεταλλοφορίας.

Μαγνητίτης: Συναντάται σε μικρές ποσότητες μόνο στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας. Βρίσκεται σε παραγένεση με σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη (Εικ. 4.17γ, 4.18γ-δ). Χαρακτηριστικό είναι το ιδιόμορφο σχήμα του ενώ το μέγεθος του κυμαίνεται από 0,2 έως 1,5 mm.

Τενναντίτης: Εμφανίζεται σε μικρές ποσότητες στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας και κυρίως σε σύμφυση με τον χαλκοπυρίτη αλλά και με σφαλερίτη (Εικ. 4.17δ, 4.18ε). Το μέγεθός του δεν ξεπερνάει τα 0,4 mm.



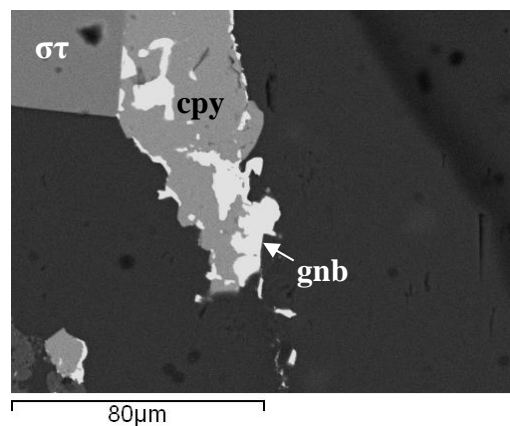
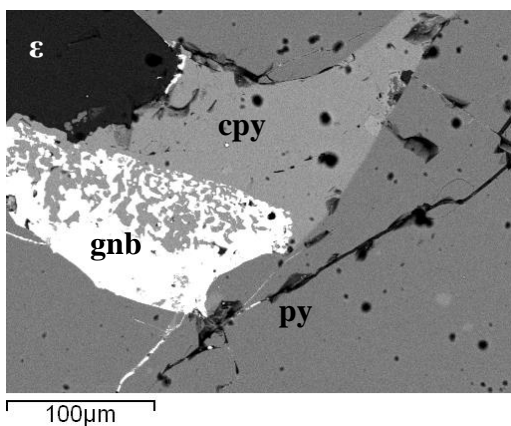
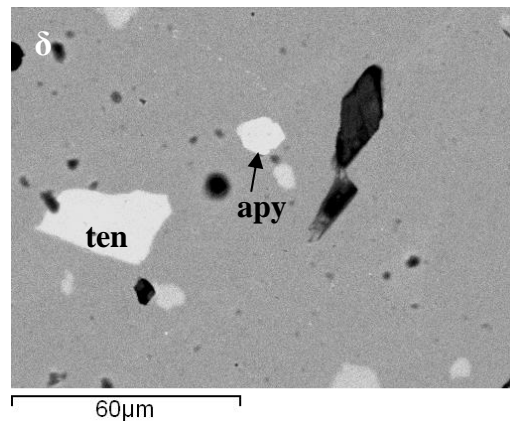
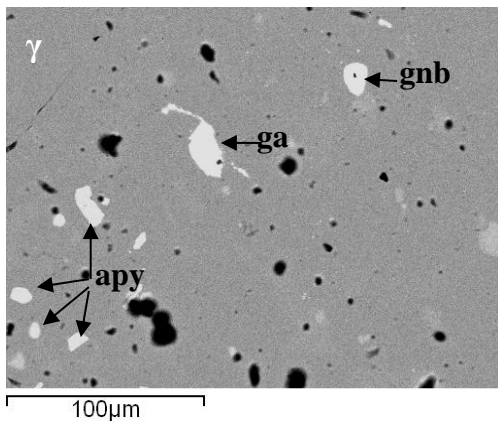
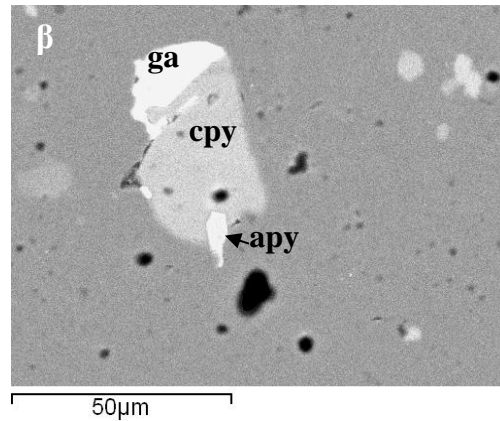
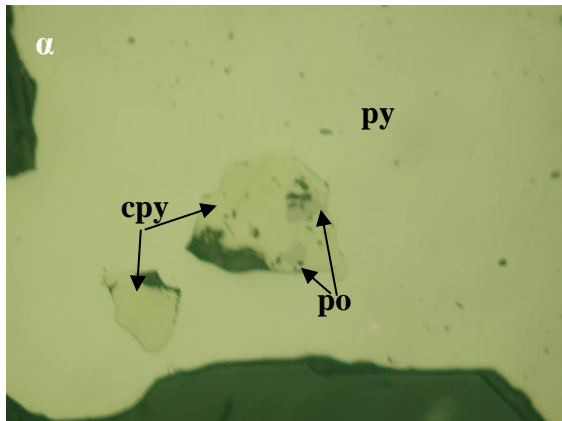
Εικόνα 4.17 Φωτογραφίες μεταλλογραφικού μικροσκοπίου (Nicols //). α) Παραγένεση σφαλερίτη (sph) με υπιδιόμορφο σιδηροπυρίτη (py) και χαλκοπυρίτη (cpy), β) Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη (py) περικλειόμενοι από σφαλερίτη (sph), γ) Παραγένεση μαγνητίτη (mt), σφαλερίτη (sph), σιδηροπυρίτη (py) και χαλκοπυρίτη (cpy), δ) Κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (py) σε σύμφυση με σφαλερίτη (sph) και τενναντίτη (tenn). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: α-γ) 2 mm δ) 1 mm.

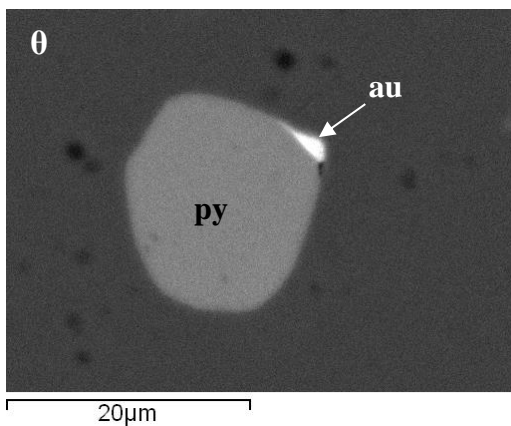
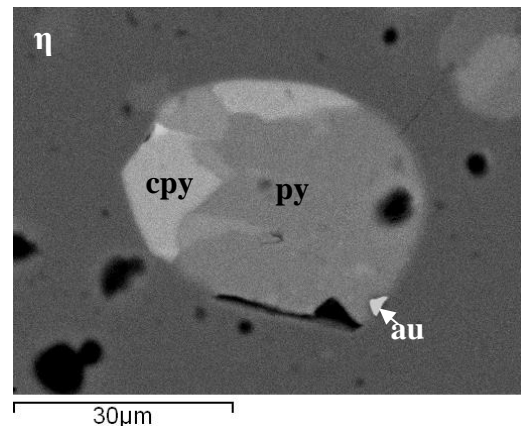
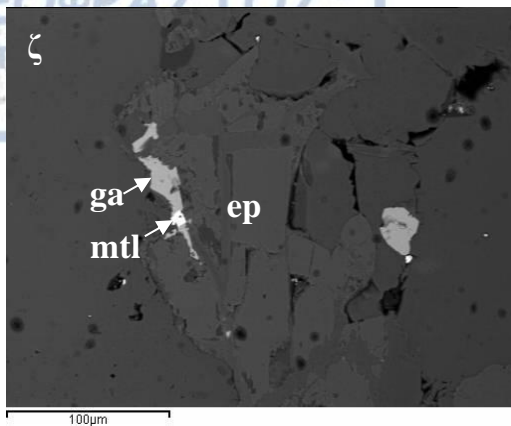


Εικόνα 4.18 Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). α) Αλλοτριόμορφος κρύσταλλος σφαλερίτη (sph), β) Σφαλερίτης (sph) με εγκλείσματα χαλκοκυρίτη (cpy), γ) Υπιδιόμορφοι κρύσταλλοι μαγνητίτη (mt) μαζί με σφαλερίτη (sph) δ) Ιδιόμορφος κρύσταλλος μαγνητίτη (mt) σε επαφή με σφαλερίτη (sph), ε) Κόκκοι τενναντίτη (ten) εντός σιδηροπυρίτη (py). Διακρίνεται η Ag-ούχα περιοχή του τενναντίτη με λευκότερο χρώμα.

Μαγνητοπυρίτης: Εντοπίστηκε σε ίχνη στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας με τη μορφή ελλειψοειδών και ακανόνιστων εγκλεισμάτων εντός χαλκοπυρίτη, ο οποίος χαλκοπυρίτης εγκλείεται εντός σιδηροπυρίτη. Το μέγεθος των εγκλεισμάτων του μαγνητοπυρίτη δεν ξεπερνάει τα 30μm (Εικ. 4.19α).

Αρσеноπυρίτης: Εμφανίζεται σε μικρό ποσοστό στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας. Οι κόκκοι αρσеноπυρίτη είναι κυρίως αποστρογγυλεμένοι και το μέγεθός τους κυμαίνεται από 5 έως 20 μm. Ο αρσеноπυρίτης εντοπίστηκε σε θέσεις μαζί με γαληνίτη και χαλκοπυρίτη (Εικ. 4.19β) καθώς και με γαληνοβισμούθινη (Εικ. 4.19γ) και γαληνίτη ή/και τενναντίτη (Εικ.4.19δ). Οι κόκκοι είναι γωνιώδους μορφής και το μέγεθος τους φτάνει έως 1 μm.





Εικόνα 4.19 α) Φωτογραφία μεταλλογραφικού μικροσκοπίου (Nicols//). Σύμφυση μαγνητοπυρίτη (po) και χαλκοπυρίτη (cpy) εντός σιδηροπυρίτη (py). Μεγάλη διάσταση φωτογραφίας: 1 mm, β-θ) Μικροφωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM). β) Παραγένεση γαληνίτη (ga), χαλκοπυρίτη (cpy) και αρσеноπυρίτη (ary), γ) Παραγένεση γαληνοβισμούθινης (gnb), γαληνίτη (ga) και αρσеноπυρίτη (ary), δ) Τενναντίτης (ten) και αρσеноπυρίτης (ary), ε) Γαληνοβισμούθινης (gnb) μαζί με χαλκοπυρίτη (cpy) και σιδηροπυρίτη (py), στ) Γαληνοβισμούθινης (gnb) και χαλκοπυρίτης (cpy), ζ) Ματιλντίτης (mtl) εντός γαληνίτη (ga) και επίδοτο (ep), η) Έγκλεισμα αυτοφυούς χρυσού (au) και χαλκοπυρίτη (cpy) εντός σιδηροπυρίτη (py), θ) Σιδηροπυρίτης (py) με έγκλεισμα χρυσού (au).

Γαληνοβισμούθινης: Είναι ένα σουλφίδιο με χημικό τύπο $PbBi_2S_4$ και συχνά αποτελεί φορέα Ag. Ο γαληνοβισμούθινης εμφανίζεται με τη μορφή περίπου αποστρογγυλεμένων κόκκων με μέγεθος $<10 \mu m$. Παρατηρήθηκε σε ίχνη στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας και εμφανίζεται σε παραγένεση με αρσеноπυρίτη και γαληνίτη (Εικ. 4.19γ,ε-στ). Δεν ξεχωρίζει εύκολα από το γαληνίτη στο οπτικό μικροσκόπιο, και ο προσδιορισμός του έγινε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

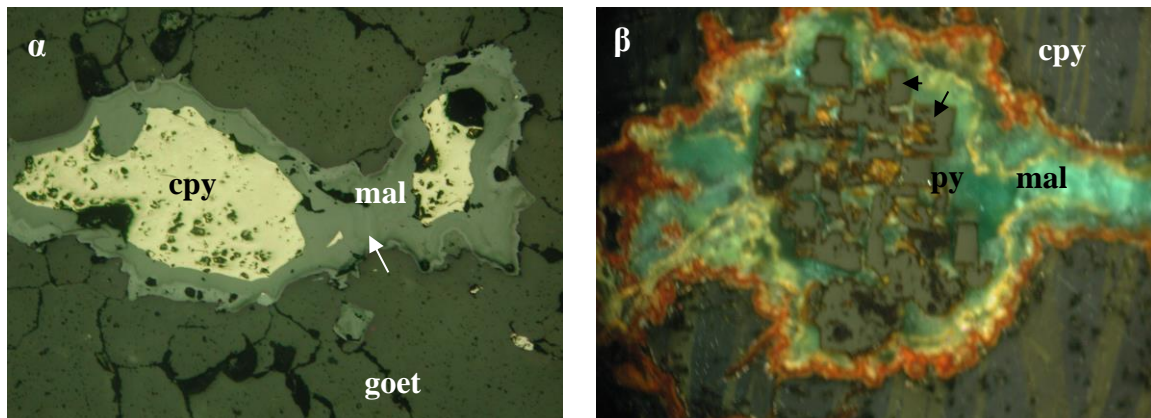
Ματιλντίτης: Ανήκει στην ομάδα των θειοαλάτων, με χημικό τύπο $AgBiS_2$, και τις περισσότερες φορές συναντάται μαζί ή εντός γαληνίτη. Εντοπίστηκε σε μία θέση στον πρώτο

τύπο μεταλλοφορίας, ως μικροσκοπικό έγκλεισμα μέσα στο γαληνίτη. Σε παραγένεση εμφανίζεται και επίδοτο (Εικ. 4.19ζ).

Αυτοφυής Χρυσός: Εντοπίστηκε μόνο σε δύο θέσεις στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας, ως έγκλεισμα εντός σιδηροπυρίτη (Εικ. 4.19η,θ).

4.5.2 Δευτερογενή ορυκτά

Τα δευτερογενή ορυκτά εμφανίζονται στο δεύτερο τύπο μεταλλοφορίας, ο οποίος παρουσιάζει εμφανή οξείδωση στην πρωτογενή μεταλλοφορία. Η οξείδωση είχε ως αποτέλεσμα το σχηματισμό χαλκούχων δευτερογενών ορυκτών όπως χαλκοσίνης, κοβελλίνης, μαλαχίτης αλλά και σιδηρούχων όπως ο λειμωνίτης-γκαιίτης. Ο χαλκοσίνης και ο κοβελλίνης αναπτύσσονται στις διακλάσεις και στα περιθώρια των κρυστάλλων γαληνίτη, χαλκοπυρίτη και σφαλερίτη (Εικ. 4.13γ-δ). Τα ορυκτά λειμωνίτης-γκαιίτης σχηματίζονται γύρω από κρυστάλλους σιδηροπυρίτη με τη μορφή φλεβών (Εικ. 4.11α-β, 4.13γ-δ). Ο μαλαχίτης εμφανίζεται άφθονος και διάσπαρτος μέσα στη μάζα του συνδρόμου γύρω από τον χαλκοπυρίτη (Εικ. 4.13ε-στ, 4.20α-β).



Εικόνα 4.20 Φωτογραφίες μεταλλογραφικού μικροσκοπίου. α) Χαλκοπυρίτης (cpy) που αλλοιώνεται σε μαλαχίτη (mal) και γκαϊίτη (goet), β) Κρύσταλλος σιδηροπυρίτη (py) με σκελετώδη ιστό αλλοιώνεται σε λειμωνίτη (lim), σε παραγένεση με χαλκοπυρίτη (cpy). Εμφανής η ύπαρξη μαλαχίτη (mal). α) Nicols (//), β) Nicols (+). Μεγάλη διάσταση φωτογραφιών: 2 mm.

4.6 Χημική σύσταση των ορυκτών

Τα μεταλλικά ορυκτά καθώς και ο μοσχοβίτης και ο χλωρίτης μελετήθηκαν για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης. Σε πολλούς κρυστάλλους, κυρίως μεταλλικών

ορυκτών, έγινε σάρωση από τον πυρήνα προς την περιφέρεια για τον προσδιορισμό πιθανής χημικής ζώνωσης.

4.6.1 Μεταλλικά Ορυκτά

Σιδηροπυρίτης: Ο χημικός τύπος του σιδηροπυρίτη είναι FeS_2 , με πιθανές αντικαταστάσεις τα στοιχεία Ni (σε μικρές έως μεγάλες ποσότητες), Co, Cu, As (μέχρι και 5%), Pb, V, Sb, Zn, Mn, Ag, Au, Se και Sn (Vaughan and Craig 1978). Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.2, ο σιδηροπυρίτης που μελετήθηκε και από τους τρεις τύπους μεταλλοφορίας εμφανίζει παρόμοιες περιεκτικότητες σε Fe (43,81-45,87%), Ni (έως 0,56%), Cu (έως 0,42%) και S (52,46-53,58%).

Πίνακας 4.2 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις σιδηροπυρίτη από τους τρεις τύπους μεταλλοφορίας στο Μυριόφυτο

wt%	M1 8_1			X11 5_3			K2 8		
	(3)	(4)	(6)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Fe	45,16	43,81	45,28	44,83	45,33	44,16	45,28	45,71	45,87
Bi	1,55	2,42	1,04	bdl*	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Co	bdl	0,31	0,34	0,06	0,09	0,58	0,84	0,40	bdl
Ni	0,05	bdl	bdl	0,56	bdl	bdl	0,25	bdl	bdl
Cu	bdl	0,19	0,03	0,12	0,26	0,42	bdl	0,37	0,21
As	0,26	1,05	0,24	0,98	1,26	1,52	0,25	0,25	0,28
S	52,64	52,46	52,93	53,15	53,51	53,07	53,58	53,52	53,30
Σύνολο	99,66	100,24	99,86	99,70	100,45	99,75	100,20	100,25	99,66
Αριθμός κατιόντων με βάση 2 άτομα S									
Fe	0,99	0,96	0,98	0,97	0,98	0,96	0,98	0,98	1,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Co	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

bdl = κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

Μεγάλο εύρος παρουσιάζουν οι περιεκτικότητες σε Co (έως 0,84%) και As (0,24 - 1,52%) ενώ αξιοσημείωτη είναι η ύπαρξη Bi στον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας (1,04 – 2,42%). Όπως προέκυψε από τις μικροαναλύσεις, στην περιφέρεια ο κρύσταλλος οξειδώνεται σε λειμωνίτη ο οποίος περιέχει Fe 52% κ.β., Pb 30,4% κ.β., Cu 6,32% κ.β. και As 2,76% κ.β. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.2 ο χημικός τύπος του σιδηροπυρίτη στο Μυριόφυτο κυμαίνεται από $Fe_{1,00}S_{2,00}$ έως $Fe_{0,96}As_{0,02}Co_{0,01}Cu_{0,01}S_2$.

Χαλκοπυρίτης: Ο χαλκοπυρίτης έχει χημικό τύπο $CuFeS_2$ και μπορεί να φιλοξενήσει στο πλέγμα του μία πληθώρα από στοιχεία όπως Zn, Co, Ni, Mn, Au, Pt, Ag, V, Pb, Sb και Sn, τόσο στη θέση του Cu όσο και του Fe καθώς και As ή Se στη θέση του S (Vaughan and Craig 1981). Είναι πολύ πιθανό οι υψηλές τιμές περιεκτικότητας πολλών από αυτά τα στοιχεία να οφείλονται σε υπομικροσκοπικά εγκλείσματα εντός του χαλκοπυρίτη. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.3 οι περιεκτικότητες του χαλκοπυρίτη σε Fe κυμαίνονται μεταξύ 29,44 και 31,64%. Ο χαλκοπυρίτης του 2^{ου} τύπου μεταλλοφορίας εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερες τιμές σε Fe (30,02 – 31,64%), σε Cu (32,80 – 34,55%) και σε S (35,05 – 35,18%). Το Co, ο Pb και το Bi προσδιορίστηκαν μόνο στον πρώτο τύπο με περιεκτικότητες έως 0,30% για το Co, 1,65 – 2,83% για το Pb και έως 1,57% για το Bi, το οποίο ανιχνεύθηκε σε ένα μόνο κρύσταλλο χαλκοπυρίτη του 1^{ου} τύπου μεταλλοφορίας. Το Ni προσδιορίστηκε και στους δύο τύπους μεταλλοφορίας σε χαμηλές τιμές (έως 0,17%), ενώ ο Ag και το Sb προσδιορίστηκαν μόνο στο δεύτερο τύπο μεταλλοφορίας με τιμές 0,20 και 0,26 – 0,49% αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.3 ο χημικός τύπος του χαλκοπυρίτη στο Μυριόφυτο κυμαίνεται από $Cu_{0,99}Fe_{0,99}Pb_{0,02}S_2$ έως $Cu_{0,96}Fe_{0,99}Pb_{0,02}As_{0,01}Co_{0,01}S_2$.

Γαληνίτης: Ο χημικός τύπος του γαληνίτη είναι PbS , και σχεδόν πάντα στη σύστασή του υπάρχει ο Ag. Άλλα στοιχεία που μπορούν να αντικαταστήσουν το Pb στο πλέγμα του γαληνίτη είναι τα Sb, Bi και As ενώ τα Se και Te μπορούν να αντικαταστήσουν το S (το Se σε ποσοστά έως και 18%) (Craig et al. 1981). Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.4, στις αναλύσεις γαληνίτη του πρώτου τύπου μεταλλοφορίας ανιχνεύθηκε Bi σε υψηλές περιεκτικότητες (1,96-4,29%) ενώ σε αυτές του τρίτου τύπου ανιχνεύθηκε λιγότερο Bi (0,16%). Το As κυμαίνεται από 0,12 έως 0,69%, ο Ag έως 1,74%, ο Cu έως 0,70%, το Se έως 0,62% και το Te έως 0,52%.

Πίνακας 4.3 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις χαλκοπυρίτη από τους τύπους 1 και 2 της μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M1 8_1			M1 8_3			X11 5_5	
	(1)	(2)	(5)	(1)	(2)	(5)	(1)	(2)
Cu	33,78	33,23	33,98	33,39	33,20	32,87	34,55	32,80
Fe	29,65	29,44	29,94	29,77	29,82	29,63	30,02	31,64
Pb	1,92	2,83	1,65	bdl	1,98	2,62	bdl	bdl
Bi	bdl	bdl	bdl	1,57	bdl	bdl	bdl	bdl
Sb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,49	0,26
Co	bdl	0,09	bdl	0,13	bdl	0,30	bdl	bdl
Ni	bdl	bdl	0,01	0,17	0,11	bdl	bdl	0,12
Ag	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,20
As	0,11	0,10	bdl	0,25	0,09	0,36	0,22	0,05
S	34,42	34,51	34,67	34,48	34,62	34,38	35,18	35,05
Σύνολο	99,88	100,20	100,25	99,76	99,82	100,16	100,46	100,12
Αριθμός κατιόντων με βάση 2 άτομα S								
Cu	0,99	0,98	1,00	0,98	0,98	0,95	0,99	0,96
Fe	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	1,04
Pb	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00
Bi	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Co	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Σύνολο	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Σύμφωνα με τους Deer et al. (1963) οι υψηλές περιεκτικότητες Bi και Ag στο γαληνίτη δεν σημαίνουν απαραίτητα την ύπαρξη λεπτομερών εγκλεισμάτων άλλων ορυκτολογικών φάσεων φορέων αυτών των στοιχείων. Το Bi και ο Ag μπορούν να συνυπάρχουν στο γαληνίτη είτε ως στερεό διάλυμα (Ag, Bi)S-PbS είτε ως απομεικτική φάση AgBiS₂ (ματιλδίτης). Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι υψηλές περιεκτικότητες του γαληνίτη σε Ag και Bi υποδηλώνουν υψηλές θερμοκρασίες σχηματισμού. Ο Ramdohr (1980) έχει μελετήσει κρυστάλλους γαληνίτη

πλούσιους σε Ag και Bi, στους οποίους βρέθηκαν εγκλείσματα από Ag-ούχο τετραεδρίτη, πυραργυρίτη, πολυβασίτη, αργυρίτη, δυσκρασίτη, στρομεγερίτη, στεφανίτη και αυτοφυή Ag. Όμως σε άλλους κρυστάλλους γαληνίτη με περιεκτικότητες σε Ag έως 6% και Bi έως 11% δεν εντοπίστηκαν εγκλείσματα αργυρούχων ορυκτών και προσδιορίστηκε ο σχηματισμός των κρυστάλλων γαληνίτη σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 225° C. Με βάση τον πίνακα 4.4 ο χημικός τύπος του γαληνίτη στο Μυριόφυτο κυμαίνεται από $Pb_{1,00}S_{1,00}$ έως $Pb_{0,89}Bi_{0,05}Ag_{0,04}As_{0,02}S$.

Πίνακας 4.4 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις γαληνίτη από τον πρώτο και τον τρίτο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M1 4_1		K2 18	
	(1)	(2)	(3)	(4)
Pb	79,27	81,54	84,16	85,93
Ag	1,74	0,55	0,77	bdl
Bi	4,29	1,96	bdl	0,16
Cu	bdl	0,70	0,41	bdl
As	0,69	0,26	0,16	0,12
Te	bdl	0,52	0,49	bdl
Se	bdl	0,62	0,13	bdl
S	13,75	13,69	13,68	13,36
Σύνολο	99,74	99,84	99,80	99,57
Αριθμός κατιόντων με βάση 1 άτομο S				
Pb	0,89	0,92	0,95	1,00
Ag	0,04	0,01	0,02	0,00
Bi	0,05	0,02	0,00	0,00
Cu	0,00	0,03	0,02	0,00
As	0,02	0,01	0,00	0,00
Te	0,00	0,01	0,01	0,00
Se	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	1,00	1,00	1,00	1,00

Σφαλερίτης: Ο σφαλερίτης έχει χημικό τύπο ZnS. Ο Zn μπορεί να υποστεί μερική αντικατάσταση στο πλέγμα του σφαλερίτη συχνά από Fe, Mn και Cd και σπανιότερα από Ga, In, Tl και Hg (Ramdohr 1980). Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.5, ο Fe στον σφαλερίτη από τον τύπο 1 βρίσκεται σε χαμηλές περιεκτικότητες (0,29 – 0,55%), ενώ στον τύπο 2 σε πολύ υψηλότερες (7,80 – 8,97%). Αντίθετα, ο Zn εμφανίζεται σε υψηλότερο ποσοστό στον 1^ο τύπο (64,91 – 65,99%) σε σχέση με τον 2^ο (56,54 – 57,59%). Ακόμη, στη δομή του σφαλερίτη εμφανίζονται Cd από 0,01 έως 1,26%, As έως 0,66% και Mn έως 0,34%. Οι αυξημένες περιεκτικότητες Fe στο 2^ο τύπο μεταλλοφορίας σχετίζονται με το σκουρότερο χρώμα των σφαλεριτών και το εντονότερο χρώμα των εσωτερικών ανακλάσεων σε αυτόν τύπο σε σχέση με τον 1^ο τύπο. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.5 ο χημικός τύπος των σφαλεριτών κυμαίνεται από $Zn_{0,98}Fe_{0,01}Mn_{0,01}S_{1,00}$ έως $Zn_{0,83}Fe_{0,16}As_{0,01}S_{1,00}$.

Πίνακας 4.5 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις σφαλερίτη από τον πρώτο και το δεύτερο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M1 4_3			X1 5_1		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
Fe	0,55	0,29	0,44	7,80	8,28	8,97
Zn	65,76	65,99	64,91	57,59	57,41	56,54
Mn	0,10	0,34	bdl	0,34	0,03	bdl
Cd	0,23	0,01	1,26	0,41	0,18	0,34
As	bdl	0,22	0,27	0,24	0,61	0,66
S	33,21	32,88	32,79	33,49	33,14	33,31
Σύνολο	99,85	99,73	99,67	99,87	99,65	99,82
Αριθμός κατιόντων με βάση 1 άτομο S						
Fe	0,01	0,01	0,01	0,13	0,14	0,16
Zn	0,99	0,98	0,97	0,86	0,85	0,83
Mn	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Cd	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
Σύνολο	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Μαγνητίτης: Ο μαγνητίτης έχει χημικό τύπο $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$. Σε μορφές υψηλών θερμοκρασιών, ο Fe^{2+} μπορεί να αντικατασταθεί από Mg, Mn, Zn, Ni, Ti και ο Fe^{3+} από Al, Ti, V και Cr (Ramdohr 1980). Σύμφωνα με τον πίνακα 4.6, σε κρυστάλλους μαγνητίτη που αναλύθηκαν από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας παρατηρήθηκαν χαμηλές τιμές σε NiO (έως 0,48%), MgO (έως 0,39%), ZnO (έως 0,36%), TiO₂ (έως 0,31%), Al₂O₃ (0,03 – 0,28%) και Cr₂O₃ (έως 0,10%). Οι περιεκτικότητες σε FeO κυμαίνονται από 92,45 έως 92,87. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.6 ο χημικός τύπος των μαγνητιτών του Μυριόφυτου κυμαίνεται από $Fe^{2+}_{1,00}Fe^{3+}_{1,99}Al_{0,01}O_{3,00}$ έως $Fe^{2+}_{0,98}Mg_{0,02}Fe^{3+}_{1,98}Al_{0,01}Ni_{0,01}O_{3,00}$.

Πίνακας 4.6 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις μαγνητίτη από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M1 5_7		M1 6_4		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)
TiO ₂	0,07	0,09	bdl	bdl	0,31
Al ₂ O ₃	0,24	0,03	0,28	0,15	0,26
Cr ₂ O ₃	0,03	bdl	0,04	0,10	0,02
FeO	92,45	92,87	92,87	92,84	92,54
NiO	0,44	0,48	bdl	bdl	0,18
MgO	0,39	bdl	0,07	bdl	0,05
ZnO	bdl	bdl	0,27	0,36	bdl
Σύνολο	93,62	93,47	93,53	93,45	93,36
Αριθμός κατιόντων με βάση 4 άτομα O					
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Al	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	1,98	1,99	1,99	1,99	1,97
Fe ²⁺	0,98	1,00	0,99	0,99	1,00
Ni	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01
Mg	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Σύνολο	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

Τενναντίτης: Ο τενναντίτης αποτελεί το πλούσιο σε As μέλος της σειράς τετραεδρίτη-τενναντίτη με γενικό χημικό τύπο $(Cu,Ag)_{10}(Fe,Zn)_2(Sb,As)_4(S,Se)_{13}$ (Wu and Petersen 1977, Patrick and Hall 1983). Στο πλέγμα του τενναντίτη είναι συχνή η αντικατάσταση των μονοσθενών και δισθενών μετάλλων από Hg, Co, Cd, Mn και σπανιότερα Pb, καθώς και των τρισθενών από Bi, Sn, Te και Ge. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.7, οι περιεκτικότητες του τενναντίτη σε Fe κυμαίνονται από 5,52 έως 7,23%, σε Cu από 42,54 έως 45,17 και σε As από 18,71 έως 20,29%. Τα στοιχεία Zn και Ag συμμετέχουν σε μικρές περιεκτικότητες (0,83 – 2,37% και 0,06 – 1,36%), ενώ το Sb βρίσκεται σε ίχνη. Αξιοσημείωτη είναι η χρωματική διαφοροποίηση του πιο πλούσιου σε Ag τμήματος του κρυστάλλου τενναντίτη, το οποίο εμφανίζεται με λευκότερο χρώμα (Εικ.4.18ε). Σύμφωνα με τον πίνακα 4.7 ο χημικός τύπος των τενναντιτών του Μυριόφυτου κυμαίνεται από $Cu_{10,43}Fe_{1,45}Zn_{0,19}As_{3,72}Sb_{0,06}S_{13,00}$ έως $Cu_{9,84}Ag_{0,19}Fe_{1,82}Zn_{0,19}As_{3,98}S_{13,00}$.

Πίνακας 4.7 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις τενναντίτη από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M2 13			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Fe	7,23	5,52	6,91	5,67
Cu	43,57	45,17	42,54	44,11
Zn	0,96	0,83	0,87	2,37
As	18,95	19,80	20,29	18,71
Ag	0,06	0,35	1,36	1,02
Sb	0,47	bdl	bdl	bdl
S	28,35	28,40	28,36	28,33
Σύνολο	99,59	100,07	100,33	100,21
Αριθμός κατιόντων με βάση 13 άτομα S				
Fe	1,91	1,45	1,82	1,48
Cu	10,08	10,43	9,83	10,20
Zn	0,22	0,19	0,19	0,52
As	3,72	3,88	3,97	3,67
Ag	0,01	0,05	0,19	0,13
Sb	0,06	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	16,00	16,00	16,00	16,00

Αρσеноπυρίτης: Ο αρσеноπυρίτης είναι σουλφίδιο του As με γενικό χημικό τύπο $FeAsS$, ο οποίος συχνά εμφανίζει σημαντικά ποσοστά σε Co, με περιεκτικότητες έως και 12% καθώς και άλλα μέταλλα όπως Ni, Sb και Au (Rahmohr 1980). Οι κρύσταλλοι αρσеноπυρίτη από τον 1^ο τύπο μεταλλοφορίας που μελετήθηκαν εμφανίζουν περιεκτικότητες σε As 44,17 έως 45,72% και σε Fe 33,77 έως 35,45%. Τα στοιχεία Cu (έως 0,84%), Sb (έως 0,47%), Zn (έως 0,36%) και Ag (έως 0,25%) ανιχνεύθηκαν σε ίχνη. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.8 ο χημικός τύπος των αρσеноπυριτών του Μυριόφυτου κυμαίνεται από $Fe_{1,02}As_{0,95}Zn_{0,01}S_{1,00}$ έως $Fe_{0,98}Cu_{0,02}As_{0,99}S_{1,00}$.

Πίνακας 4.8 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις αρσеноπυρίτη από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M2				
	6_2	6_3	6_4 (3)	6_4 (4)	6_4 (5)
Fe	33,77	34,84	34,36	35,45	34,83
Cu	0,84	bdl	bdl	bdl	0,68
Zn	bdl	bdl	0,35	0,36	0,15
As	45,72	45,11	45,49	44,17	44,17
Ag	0,25	0,02	bdl	bdl	bdl
Sb	bdl	bdl	0,19	bdl	0,47
S	19,78	19,77	19,80	19,86	19,81
Σύνολο	100,36	99,74	100,19	99,84	100,11
Αριθμός κατιόντων με βάση 1 άτομο S					
Fe	0,99	1,01	1,00	1,02	1,01
Cu	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02
Zn	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
As	0,99	0,99	0,99	0,97	0,96
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Σύνολο	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Γαληνοβισμούθινης: Ο γαληνοβισμούθινης είναι ένα θειοάλας με γενικό χημικό τύπο $PbBi_2S_4$. Συναντάται κυρίως σε παραγενέσεις με ορυκτά του Bi (κοζαλίτης) καθώς και γαληνίτη. Η παρουσία σουλφιδίων και θειοαλάτων του Bi σε μεταλλοφορίες είναι πολύ σημαντική, καθώς συνδέονται με την παρουσία αυτοφυούς Au, παρόλο που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες (Berry 1940). Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις γαληνοβισμούθινη από τον 1^ο τύπο μεταλλοφορίας δίνονται στον πίνακα 4.9.

Πίνακας 4.9 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις γαληνοβισμούθινη από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	4_2		4_6		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)
Bi	50,55	51,05	51,57	50,32	52,12
Pb	25,38	24,32	16,73	20,07	22,59
Te	0,97	0,74	0,59	bdl	0,02
Ag	1,33	0,88	9,26	9,14	2,32
Se	bdl	0,55	0,27	0,07	bdl
As	0,58	0,18	0,18	0,64	bdl
Zn	bdl	bdl	0,47	bdl	0,53
Cu	2,76	3,53	1,44	0,64	3,50
S	18,75	18,75	19,25	18,90	19,00
Σύνολο	100,32	100,00	99,76	99,78	100,08
Αριθμός κατιόντων με βάση 4 άτομα S					
Bi	1,66	1,66	1,63	1,63	1,69
Pb	0,85	0,80	0,53	0,66	0,74
Te	0,05	0,04	0,03	0,00	0,00
Ag	0,08	0,06	0,57	0,58	0,15
Se	0,00	0,05	0,02	0,01	0,00
As	0,05	0,02	0,02	0,06	0,00
Zn	0,00	0,00	0,05	0,00	0,05
Cu	0,30	0,38	0,15	0,07	0,37
Σύνολο	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00

Παρατηρείται ότι οι περιεκτικότητες σε Bi κυμαίνονται από 50,32 έως 52,12% και σε Pb από 16,73 έως 25,38%. Ο Ag κυμαίνεται από 0,88 έως 9,26%, ο Cu από 0,64 έως 3,53%, το Te έως

0,97%, το As έως 0,64%, το Se έως 0,55% και ο Zn έως 0,53%. Σύμφωνα με τον πίνακα 4.9 ο χημικός τύπος των κρυστάλλων γαληνοβισμούθινη του Μυριόφυτου κυμαίνεται από $Pb_{0,85}Bi_{1,66}Cu_{0,30}Ag_{0,08}Te_{0,05}As_{0,05}S_{4,00}$ έως $Pb_{0,53}Bi_{1,63}Ag_{0,57}Cu_{0,15}Zn_{0,05}Te_{0,03}As_{0,02}Se_{0,02}S_{4,00}$.

Ματιλντίτης: Ο ματιλντίτης είναι ένα θειοάλας με χημικό τύπο $AgBiS_2$. Οι μεικτοί κρύσταλλοι $AgBiS_2-PbS$ (ματιλντίτη-γαληνίτη) εμφανίζονται συχνά στη φύση σε διάφορες αναλογίες. Ο ματιλντίτης είναι το χαμηλότερης θερμοκρασίας ακραίο μέλος και αποκτά κυβικό σχήμα στους 225 °C (Ramdohr 1980). Η χημική σύσταση του κρυστάλλου ματιλντίτη που εντοπίστηκε εντός γαληνίτη στον 1^ο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου δίνεται στον πίνακα 4.10. Εκτός από Bi και Ag εντοπίζονται Pb και Cu με περιεκτικότητες (6,40% και 2,09% αντίστοιχα).

Πίνακας 4.10 Αντιπροσωπευτική ανάλυση ματιλντίτη από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M1 8_6
	(7)
Bi	50,50
Pb	6,40
Ag	23,81
Cu	2,09
S	16,87
Σύνολο	99,67
Αριθμός κατιόντων με βάση 2 άτομα S	
Bi	0,93
Pb	0,12
Ag	0,84
Cu	0,11
Σύνολο	2,00

Χρυσός: Ο χρυσός στη φύση συναντάται είτε αυτοφυής είτε υπό μορφή ενώσεων. Στο πλέγμα του χρυσού συμμετέχει κατά κύριο λόγο ο Ag, σε ποικίλα ποσοστά, και ο Cu. Μικτοί κρύσταλλοι Au και Ag με περιεκτικότητα 30 – 45% σε Ag ονομάζονται ήλεκτρο και έχουν σχεδόν λευκό χρώμα. Σπάνια η περιεκτικότητα σε Ag στους μικτούς κρυστάλλους Au-Ag φτάνει σε ποσοστό το 80%, με τους κρυστάλλους να ονομάζονται “küstelite”. Στις

περιπτώσεις όπου ο Cu συμμετέχει στο πλέγμα σε ποσοστά έως και 20%, ο χρυσός χαρακτηρίζεται ως χαλκούχους. Στον χρυσό είναι συχνές επίσης οι αντικαταστάσεις από Bi, Os, Rh, Ir, Pt, Sb και Hg. Οι μικτοί κρύσταλλοι Au-Cu ονομάζονται auricupride, οι κρύσταλλοι Au-Bi ονομάζονται μαλδονίτης και αυτοί με Au-Te ονομάζονται πετσιίτης (Ramdohr 1980).

Αναλύσεις σε κόκκους χρυσού από τον 1^ο τύπο μεταλλοφορίας, οι οποίοι εγκλείονται μέσα σε σιδηροπυρίτη έδειξαν περιεκτικότητες σε Au που κυμαίνονται από 79,88 έως 81,25%, σε Ag από 14,23 έως 14,62% και σε Cu από 4,05 έως 4,09%. Το Bi εντοπίστηκε σε ίχνη με περιεκτικότητα 1,08% (Πίν. 4.11).

Πίνακας 4.11 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις χρυσού από τον πρώτο τύπο μεταλλοφορίας του Μυριόφυτου

wt%	M2	
	(2)	(4)
Cu	4,09	4,05
Ag	14,23	14,62
Au	81,25	79,88
Bi	bdl	1,08
Σύνολο	99,57	99,63

4.6.2 Φυλλοπυριτικά ορυκτά

Χλωρίτης: Ο χλωρίτης αντιπροσωπεύει μία ομάδα φυλλόμορφων πυριτικών ορυκτών του Al, Mg και Fe²⁺ (Deer et al. 1966). Σύμφωνα με τον Pauling (1930) οι χλωρίτες είναι ένυδρα φυλλοπυριτικά ορυκτά με χημικό τύπο X_mY₄O₁₀(OH)₈, όπου:

X = Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni, Mn, Cr, Al, Ti (οκταεδρικά κατιόντα)

Y = Si, Al (τετραεδρικά κατιόντα)

m = <6.

Στην X θέση συνήθως κυριαρχεί το Mg, όμως συχνή είναι η αντικατάστασή του από Fe²⁺, ενώ στην Y θέση κυριαρχεί το Si με συχνή αντικατάσταση από το Al. Στους σιδηρούχους χλωρίτες είναι σημαντικές οι αντικαταστάσεις Fe²⁺ στη θέση του Mg και Fe³⁺ στη θέση του Al (Foster 1962). Λόγω της πολύπλοκης χημικής τους σύστασης, οι χλωρίτες διακρίνονται σε πολλά μέλη ανάλογα με τις αντικαταστάσεις που έχουν λάβει χώρα στο πλέγμα τους. Όπως βλέπουμε στον πίνακα 4.12, οι χλωρίτες που μελετήθηκαν από δείγματα του 1^{ου} τύπου πολύμεικτου ασβεστιτικού μαρμάρου δείχνουν σημαντικές διακυμάνσεις στα οξειδία SiO₂ (27,91 – 37,90%), FeO (10,86 – 34,84%), MgO (6,59 – 23,26%), Al₂O₃ (10,97 – 21,35%) και Fe₂O₃

(0,95 – 8,29%). Σε μικρές περιεκτικότητες συναντώνται τα οξείδια: MnO (έως 1,41%), CaO (έως 1,12%), TiO₂ (έως 1,12%), Na₂O (έως 0,58%), K₂O (έως 0,55%) και Cr₂O₃ (έως 0,52%). Με βάση τα 28 οξυγόνα το H₂O υπολογίστηκε με τιμές από 10,79 έως 12,17%. Για τον προσδιορισμό του χημικού τύπου των χλωριτών του Μυριόφυτου, έγινε αναγωγή των τιμών σε 28 οξυγόνα όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.12, και ο χημικός τύπος είναι ο εξής:



Με βάση το σχήμα 4.1, οι χλωρίτες από τα πετρώματα του Μυριόφυτου που εμφανίζουν υψηλές τιμές σε Al₂O₃ και MgO και χαμηλές τιμές σε FeO προβάλλονται στο πεδίο του πυκνοχλωρίτη, ενώ αυτοί που εμφανίζουν χαμηλές τιμές σε Al₂O₃ και MgO και υψηλές τιμές σε FeO προβάλλονται στο πεδίο του μπρουνσβιγκίτη. Μερικοί κρύσταλλοι χλωρίτη εμφανίζουν αυξημένες τιμές σε Fe₂O₃ και MgO και χαμηλές τιμές σε Al₂O₃ και FeO και εντοπίζονται στο πεδίο του διαβαντίτη.

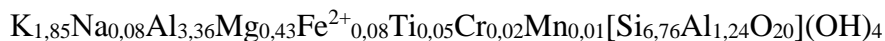
Μοσχοβίτης: Είναι από τους πιο συχνούς μαρμαρυγίτες και συναντάται σε διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα. Ο γενικός χημικός τύπος των μαρμαρυγιών είναι K₂Al₄[Si₆Al₂O₂₀](OH,F)₄ με πιθανές αντικαταστάσεις:

Na, Rb, Cs, Ca, Ba στη θέση του K,

Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Li, Cr, Ti, V στη θέση του οκταεδρικού Al και

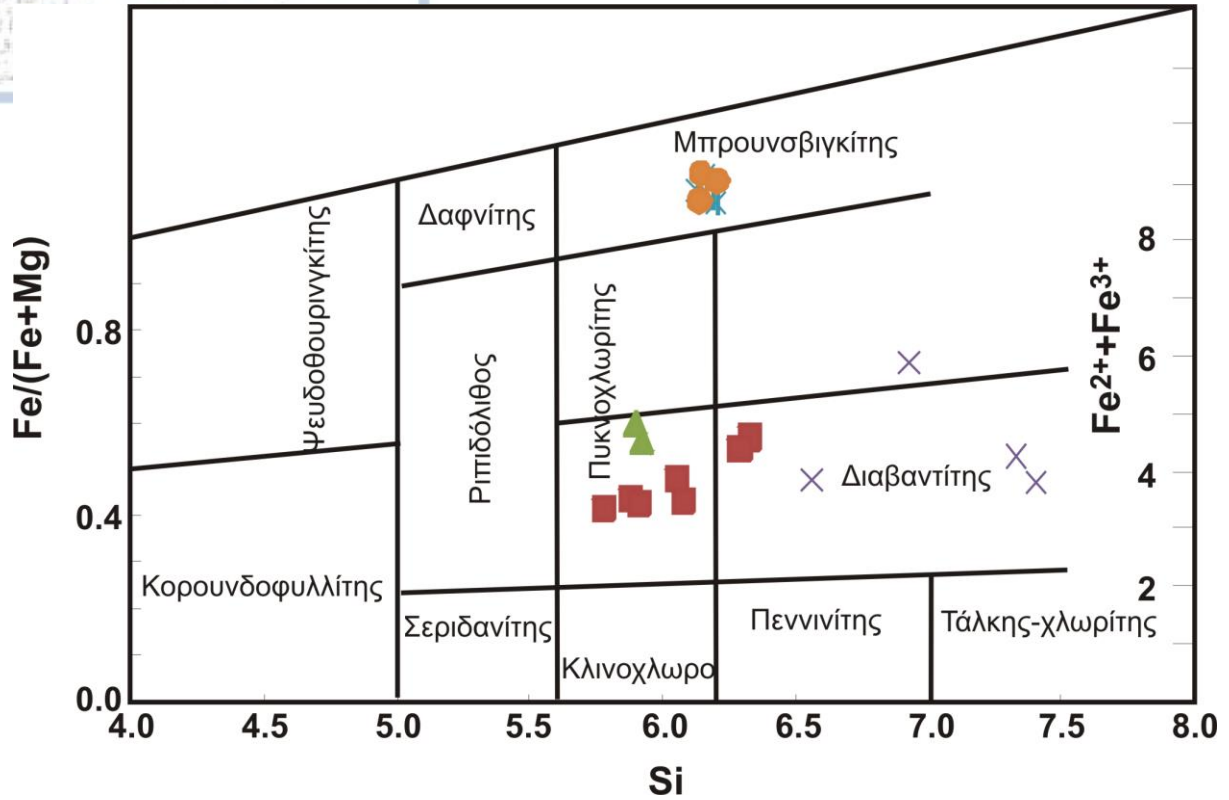
F στη θέση του OH. (Deer et al. 1966)

Ο μοσχοβίτης συχνά εμφανίζει αυξημένες περιεκτικότητες σε Fe₂O₃ και FeO, ενώ το MnO στους περισσότερους μοσχοβίτες δεν ξεπερνάει το 1%. Στους κρυστάλλους μοσχοβίτη που μελετήθηκαν, σύμφωνα με τον πίνακα 4.13, αξιοσημείωτες διακυμάνσεις εμφανίζουν το SiO₂ (49,06 – 54,46%), το Al₂O₃ (24,88 – 32,02%), το K₂O (8,62 – 12,40%) και το MgO (0,86 – 6,41%). Σε ίχνη εντοπίζονται τα FeO (έως 1,41%), TiO₂ (έως 1,05%), Na₂O (έως 0,68%), Cr₂O₃ (έως 0,39%) και το MnO (έως 0,07%). Σύμφωνα με τον πίνακα 4.13 ο γενικευμένος χημικός τύπος για τους μοσχοβίτες του Μυριόφυτου, με βάση τα 20 οξυγόνα είναι:



Πίνακας 4.12 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις χλωριτών από τον πρώτο τύπο μαρμάρου του Μυριόφυτου

M1																				
4_1		5_6				1_2			1_4					2_1						
(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(2)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(3)	(4)	(5)	
9SiO ₂	29,40	31,07	30,65	29,99	30,17	31,87	32,20	29,15	29,22	32,66	37,52	37,90	35,47	28,91	28,28	28,76	28,50	28,30	28,04	27,91
TiO ₂	0,12	bdl	bdl	bdl	0,08	0,35	0,55	bdl	0,04	0,42	bdl	0,14	bdl	0,28	bdl	0,52	bdl	0,07	1,12	0,18
Al ₂ O ₃	21,18	19,92	20,14	21,23	21,35	19,63	20,99	19,42	20,20	12,51	12,61	10,97	18,78	17,90	17,27	17,40	18,38	17,77	14,57	15,67
Cr ₂ O ₃	0,07	bdl	bdl	0,09	bdl	bdl	bdl	0,29	0,26	0,52	0,46	bdl	0,14	bdl	bdl	0,08	0,09	0,15	0,30	bdl
Fe ₂ O ₃	1,81	2,29	2,96	1,83	2,75	4,89	5,88	1,58	1,60	0,95	6,33	5,33	8,29	3,51	2,07	3,22	2,88	2,95	1,98	1,02
FeO	13,00	12,82	13,95	13,15	11,97	12,91	10,86	17,96	18,64	17,84	12,01	11,99	12,70	29,50	33,46	30,43	30,22	32,95	34,72	34,84
MnO	0,22	0,16	bdl	0,37	bdl	1,41	0,87	0,12	bdl	bdl	0,05	0,11	0,30	0,02	0,12	0,49	bdl	0,04	0,20	0,47
MgO	22,11	21,27	20,27	20,67	21,09	16,33	16,39	18,62	17,33	23,26	18,89	21,31	12,35	7,56	6,76	7,42	6,97	6,59	7,17	8,14
CaO	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,83	0,35	0,51	1,12	0,04	0,46	0,34
Na ₂ O	0,07	0,47	bdl	0,56	0,19	0,25	bdl	0,24	0,58	0,10	0,10	bdl	0,27	0,05	0,37	bdl	bdl	0,08	0,09	0,03
K ₂ O	bdl	0,04	bdl	0,17	bdl	bdl	0,33	0,08	0,18	bdl	bdl	0,11	0,07	bdl	0,11	0,16	0,55	bdl	0,07	0,38
H ₂ O*	12,16	12,17	12,08	12,14	12,16	11,93	12,10	11,76	11,81	11,91	12,08	12,11	12,00	11,09	10,93	11,06	11,05	10,97	10,79	10,87
Total	100,14	100,21	100,05	100,20	99,76	99,57	100,17	99,22	99,86	100,17	100,05	99,97	100,37	99,65	99,72	100,05	99,76	99,91	99,51	99,85
Κατανομή ιόντων με βάση τα 28 οξυγόνα																				
Si	5,77	6,06	6,04	5,87	5,90	6,32	6,28	5,91	5,88	6,55	7,32	7,40	6,92	6,19	6,15	6,17	6,12	6,13	6,19	6,13
Al iv	2,23	1,94	1,96	2,13	2,10	1,68	1,72	2,09	2,12	1,45	0,68	0,60	1,08	1,81	1,85	1,83	1,88	1,87	1,81	1,87
Al vi	2,69	2,69	2,75	2,81	2,87	2,97	3,18	2,57	2,72	1,52	2,28	1,96	3,34	2,75	2,61	2,62	2,82	2,71	2,01	2,20
Ti	0,02	bdl	bdl	bdl	0,01	0,05	0,08	bdl	0,01	0,06	bdl	0,02	bdl	0,05	bdl	0,08	bdl	0,01	0,19	0,03
Cr	0,01	bdl	bdl	0,01	bdl	bdl	bdl	0,05	0,04	0,08	0,07	bdl	0,02	bdl	bdl	0,01	0,02	0,03	0,05	bdl
Fe ³⁺	0,27	0,34	0,44	0,27	0,41	0,73	0,86	0,24	0,24	0,14	0,93	0,78	1,22	0,57	0,34	0,52	0,46	0,48	0,33	0,17
Fe ²⁺	2,13	2,09	2,30	2,15	1,96	2,14	1,77	3,04	3,14	2,99	1,96	1,96	2,07	5,28	6,08	5,46	5,43	5,97	6,41	6,40
Mn	0,04	0,03	bdl	0,06	bdl	0,24	0,14	0,02	bdl	bdl	0,01	0,02	0,05	0,00	0,02	0,09	bdl	0,01	0,04	0,09
Mg	6,47	6,19	5,95	6,03	6,15	4,82	4,76	5,62	5,20	6,96	5,50	6,20	3,59	2,41	2,19	2,37	2,23	2,13	2,36	2,67
Ca	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,19	0,08	0,12	0,26	0,01	0,11	0,08
Na	0,05	0,35	bdl	0,43	0,15	0,19	bdl	0,19	0,45	0,08	0,07	bdl	0,21	0,04	0,31	bdl	bdl	0,07	0,08	0,02
K	bdl	0,02	bdl	0,08	bdl	bdl	0,16	0,04	0,09	bdl	bdl	0,05	0,04	bdl	0,06	0,09	0,30	bdl	0,04	0,21
OH*	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000	16,000



Σχήμα 4.1 Διάγραμμα ταξινόμησης χλωριτών σύμφωνα με τον Hey (1954).

Πίνακας 4.13 Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις μοσχobίτη του Μυριόφυτου

K2														
2a			3a			5a			18a		3_3a			
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1)	(1)	(2)	
SiO ₂	52,77	53,02	53,25	50,49	51,27	51,94	49,06	51,93	50,85	51,15	49,89	50,22	54,30	54,46
TiO ₂	0,61	bdl	bdl	0,51	0,49	0,65	0,79	0,37	0,73	0,60	1,05	0,52	0,03	bdl
Al ₂ O ₃	25,93	28,01	24,88	30,44	30,97	29,63	31,18	29,83	30,36	31,57	30,80	31,39	32,02	31,23
FeO	0,50	0,22	bdl	0,96	0,44	0,81	1,41	0,29	0,78	1,04	0,51	1,06	0,56	1,07
MnO	bdl	0,07	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,03	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
MgO	3,63	3,43	6,41	1,95	1,31	1,46	1,58	2,21	1,85	2,19	1,39	1,24	0,86	1,03
Na ₂ O	0,08	0,09	0,05	0,09	0,32	0,68	0,67	0,56	0,45	0,16	0,65	0,33	bdl	bdl
K ₂ O	11,72	11,98	11,55	11,00	10,94	11,83	11,54	11,58	11,68	9,48	11,94	12,40	8,75	8,62
Cr ₂ O ₃	0,38	0,33	bdl	0,31	0,39	0,16	0,19	0,30	bdl	0,02	bdl	bdl	0,28	bdl
Σύνολο	95,62	97,15	96,14	95,75	96,13	97,16	96,42	97,10	96,70	96,21	96,23	97,16	96,80	96,41

Κατανομή ιόντων με βάση τα 22 οξυγόνα

Si	6.99	6.90	7.00	6.66	6.71	6.78	6.49	6.76	6.67	6.64	6.59	6.59	6.91	6.96
Al IV	1.01	1.10	1.00	1.34	1.29	1.22	1.51	1.24	1.33	1.36	1.41	1.41	1.09	1.04
Z	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Al VI	3.04	3.20	2.85	3.40	3.49	3.34	3.36	3.34	3.36	3.48	3.39	3.44	3.71	3.67
Ti	0,06	bdl	bdl	0,05	0,05	0,06	0,08	0,04	0,07	0,06	0,10	0,05	0,00	bdl
Fe ₂	0,06	0,02	bdl	0,11	0,05	0,09	0,16	0,03	0,09	0,11	0,06	0,12	0,06	0,11
Mn	bdl	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,00	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Mg	0.72	0.67	1.26	0.38	0.25	0.28	0.31	0.43	0.36	0.42	0.27	0.24	0.16	0.20
Cr	0,04	0,03	bdl	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03	bdl	0,00	bdl	bdl	0,03	bdl
Y	3.91	3.93	4.10	3.97	3.88	3.79	3.92	3.87	3.88	4.07	3.82	3.85	3.96	3.98
Na	0.02	0.02	0.01	0.02	0.08	0.17	0.17	0.14	0.11	0.04	0.17	0.08	bdl	bdl
K	1.98	1.99	1.94	1.85	1.83	1.97	1.95	1.92	1.95	1.57	2.01	2.08	1.42	1.41
X	2.00	2.01	1.95	1.87	1.91	2.14	2.12	2.07	2.07	1.61	2.18	2.16	1.42	1.41

4.7 Μελέτη Ρευστών Εγκλεισμάτων

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων που μελετήθηκαν για ρευστά εγκλείσματα αποτελείται κυρίως από χαλαζία με λίγο ασβεστίτη και ίχνη χλωρίτη (Εικ. 4.21α). Τα ρευστά εγκλείσματα που μελετήθηκαν εντοπίζονται μόνο στον χαλαζία, αφού ο ασβεστίτης πιθανώς λόγω της τεκτονικής παραμόρφωσης που υπέστη, καθώς και λόγω του σχισμού του δεν διατήρησε εγκλείσματα. Επίσης η πετρογραφική μελέτη έδειξε ότι ο χαλαζίας αναπτύσσεται με χαρακτηριστική πολυγωνική ανάπτυξη σε γρανοβλαστικό ιστό, είναι ισομεγέθης, με μήκος κρυστάλλων περίπου 100 έως 500 μm , και σε πολλά σημεία παρουσιάζει τριπλά σημεία επαφής μεταξύ των κόκκων με γωνίες 120° (Εικ. 4.21β), κάτι που δείχνει ότι έχει υποστεί θερμική ανακρυστάλλωση από μεταγενετικές διεργασίες.

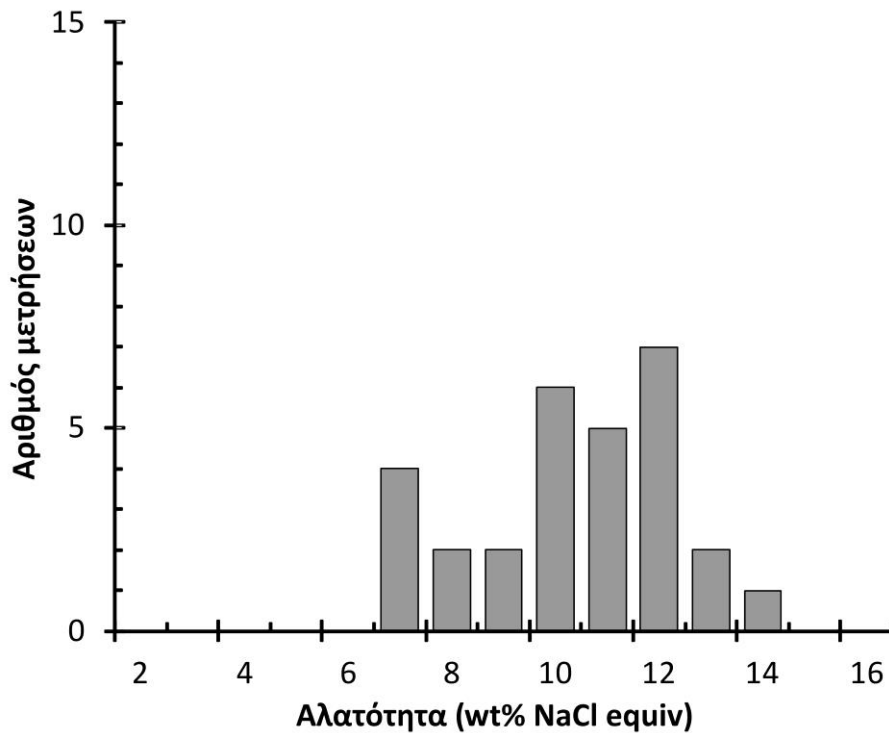
Τα ρευστά εγκλείσματα είναι σχετικά σπάνια και πολύ μικρού μεγέθους ($<10\mu\text{m}$). Εντοπίστηκαν και μελετήθηκαν και στα δύο παρασκευάσματα κυρίως όμως στο MYR 2. Παρατηρήθηκαν πλήθος μικροσκοπικών ρευστών εγκλεισμάτων που αναπτύσσονται κατά μήκος διακλάσεων που έχουν επουλωθεί (healed cracks). Αυτά τα ρευστά εγκλείσματα είναι δευτερογενή (Εικ. 4.21γ) και δεν ήταν δυνατό να μελετηθούν μικροθερμομετρικά λόγω πολύ μικρού μεγέθους. Παρατηρήθηκαν επίσης πολλά ρευστά εγκλείσματα που περιέχουν μόνο την αέρια φάση κάτι που πιθανώς να οφείλεται στην διαφυγή (leaking) της υγρής φάσης από την έντονη παραμόρφωση (Εικ. 4.21δ).

Τα ρευστά εγκλείσματα που μελετήθηκαν είναι διφασικά, και περιέχουν μία υγρή υδάτινη φάση (L) και μία αέρια φάση (V) υπό μορφή φυσαλίδας που καταλαμβάνει όγκο 10 έως 15% του εγκλείσματος (Εικ. 4.21ε, στ). Το μέγεθος των ρευστών εγκλεισμάτων είναι σχετικά μικρό και κυμαίνεται από 7 έως 15 μm και για τον λόγο αυτό ήταν δύσκολη η παρατήρηση των μεταβολών των φάσεων κατά την μικροθερμομετρική μελέτη. Το σχήμα των εγκλεισμάτων είναι κυρίως ακανόνιστο, ενώ συχνά παρατηρήθηκαν ελλειψοειδή και επιμηκυσμένα εγκλείσματα.

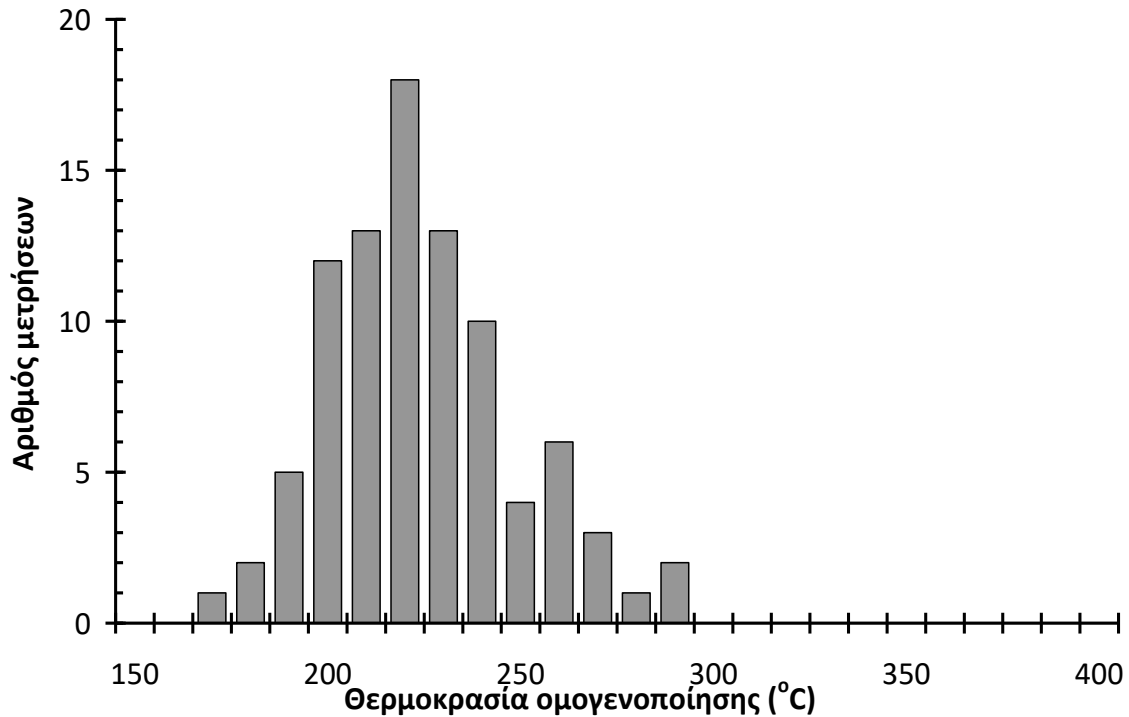
Από την κρυσκοπική μελέτη προέκυψε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_{fm}) κυμαίνονται από $-43,2$ έως $-33,6$ $^\circ\text{C}$, και συνεπώς τα κύρια συστατικά των διαλυμάτων είναι το NaCl και το CaCl_2 σύμφωνα με τους Oakes et al. (1990). Οι αλατότητες από 7,11 έως 14,36 κβ% ισοδ. NaCl (Σχ. 4.2) μετρήθηκαν με βάση τις θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) που κυμαίνονται από $-10,5$ έως $-4,9$ $^\circ\text{C}$ στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, σύμφωνα με τον Bodnar (1994).

Συνολικά έγιναν 90 μετρήσεις θερμοκρασιών ομογενοποίησης που έδειξαν θερμοκρασίες από 178 έως 291 $^\circ\text{C}$ (Σχ. 4.3). Όλα τα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται

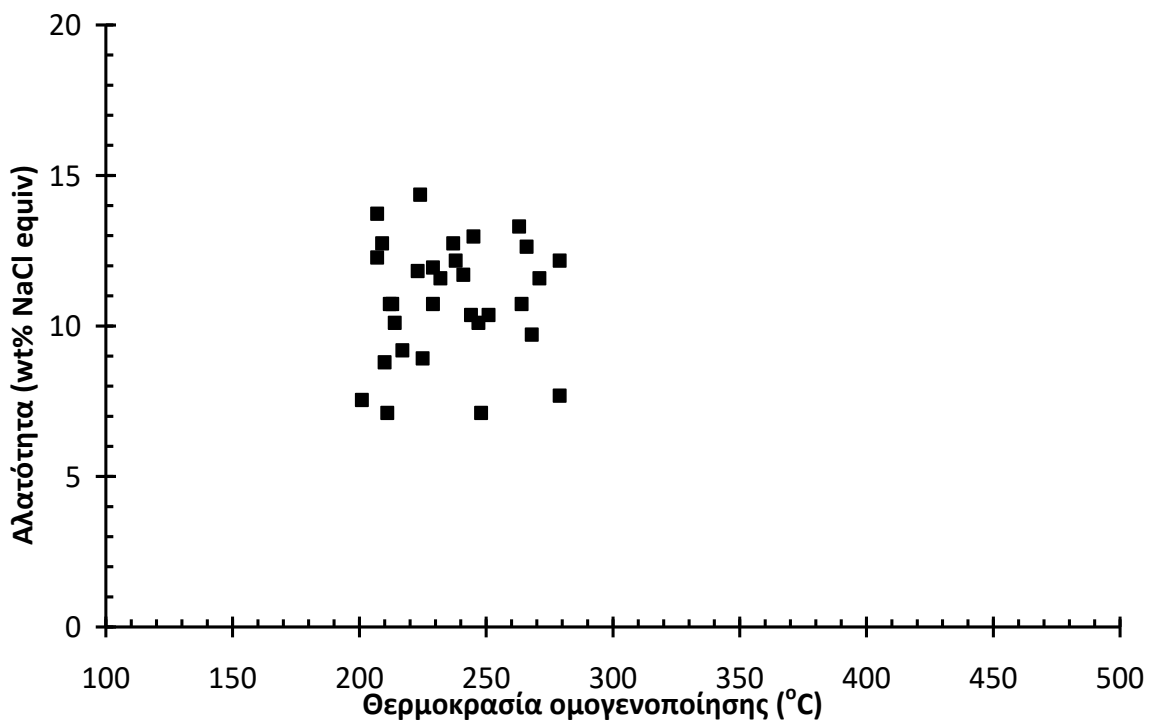
με την εξαφάνιση της αέριας φυσαλίδας στην υγρή φάση. Όπως φαίνεται και στο ιστόγραμμα του σχήματος 4.3, τα περισσότερα εγκλείσματα ομογενοποιούνται στο εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 200 και 240 °C με ένα μέγιστο στους 220 °C. Επίσης από το διάγραμμα συσχέτισης αλατότητας και θερμοκρασίας ομογενοποίησης (Σχ. 4.4) προκύπτει ότι δεν διακρίνεται κάποια τάση ή κάποια συσχέτιση μεταξύ τους.



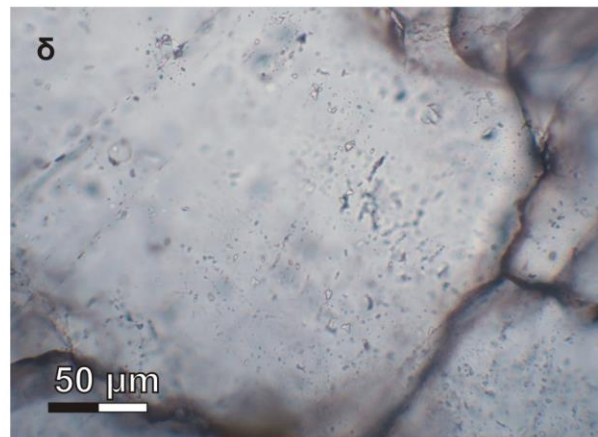
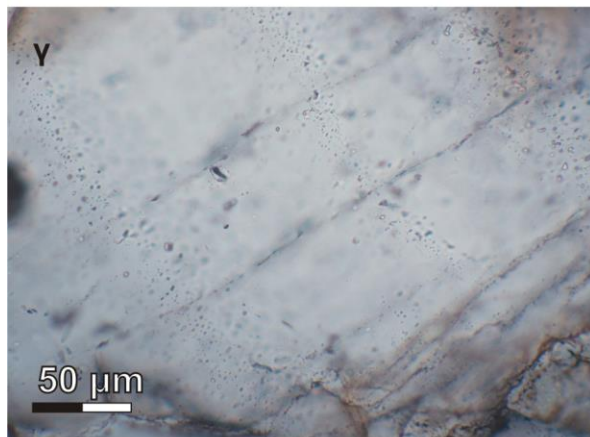
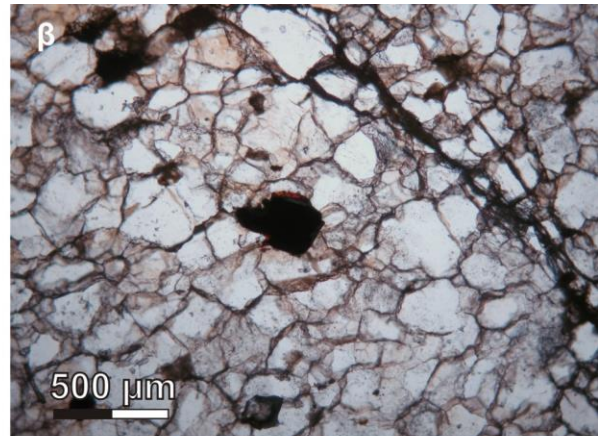
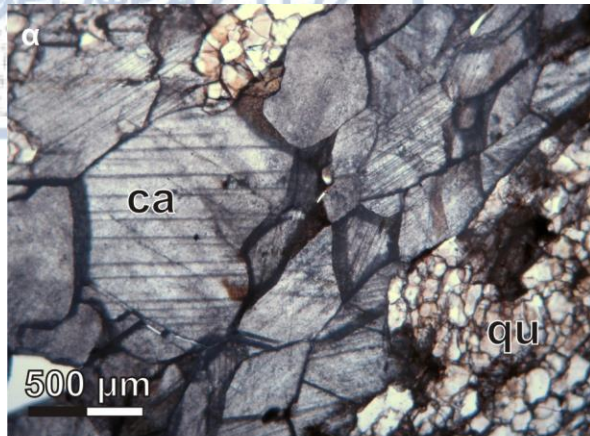
Σχήμα 4.2 Ιστόγραμμα όπου διακρίνονται οι αλατότητες των ρευστών εγκλεισμάτων που μελετήθηκαν στον χαλαζία από τις μεταλλοφόρες φλέβες στην περιοχή Μυριόφυτου.



Σχήμα 4.3 Ιστόγραμμα όπου διακρίνονται οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων που μελετήθηκαν στον χαλαζία από τις μεταλλοφόρες φλέβες στην περιοχή Μυριόφουτου.



Σχήμα 4.4 Διάγραμμα θερμοκρασιών ομογενοποίησης και αλατότητας των ρευστών εγκλεισμάτων που μελετήθηκαν στον χαλαζία από τις μεταλλοφόρες φλέβες στην περιοχή Μυριόφουτου.



Εικόνα 4.21 Φωτογραφίες των υδροθερμικών σύνδρομων ορυκτών που συνοδεύουν την μεταλλοφορία και των ρευστών εγκλεισμάτων σε χαλαζία στην περιοχή Μυριόφυτου. α) Χαλαζίας (qu) σε σύμφυση με ασβεστίτη (ca). β) Χαλαζίας με χαρακτηριστικό γρानοβλαστικό ιστό και τριπλά σημεία επαφής μεταξύ των κόκκων με γωνίες 120° που είναι αποτέλεσμα ανακρυστάλλωσης. γ) Δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα που αναπτύσσονται κατά μήκος επουλωμένων διακλάσεων. δ) Δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα που έχουν υποστεί διαφυγή (leaking) και περιέχουν μόνο αέρια φάση. ε, στ.) Διφασικά ρευστά εγκλείσματα πλούσια στην υγρή φάση (L: υγρή φάση, V: αέρια φάση).

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Γενικά

Οι φλεβικές μεταλλοφορίες που συναντώνται μέσα σε μεταμορφωμένα πετρώματα εμφανίζουν πρόβλημα στην ερμηνεία του τρόπου γένεσής τους, και αυτό γιατί συμβαίνουν πολλές διαφοροποιήσεις στην ορυκτολογική σύσταση, στον ιστό, στην υφή, στο μέγεθος και στο σχήμα των ορυκτών τόσο του πετρώματος ξενιστή όσο και της ίδιας της μεταλλοφορίας (Hodgson 1989). Λόγω αυτών των τροποποιήσεων πολλές φορές δεν καθίσταται σαφής ο προσδιορισμός της γένεσης της μεταλλοφορίας, εάν συνδέεται δηλαδή με ιζηματογένεση, που ευθύνεται και για την απόθεση του πετρώματος ξενιστή, ή είναι μεταγενέστερη και οφείλεται σε κάποια μαγματική διείσδυση ή σε κάποιο μεταμορφικό επεισόδιο.

Οι μεταβολές στα χαρακτηριστικά της μεταλλοφορίας είναι τις περισσότερες φορές ευκρινείς και συνδέονται άρρηκτα με τη μεταμόρφωση που έλαβε χώρα. Κύριο χαρακτηριστικό είναι η μεταβολή του μεγέθους των κόκκων σιδηροπυρίτη. Σύμφωνα με τους Craig and Vokes (1993), η αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων σιδηροπυρίτη είναι αποτέλεσμα της αύξησης του βαθμού μεταμόρφωσης που έλαβε χώρα στην περιοχή. Επιπλέον, ο σιδηροπυρίτης και άλλα σκληρά ορυκτά της μεταλλοφορίας όπως για παράδειγμα ο αρσενόπυρίτης εμφανίζουν κατακλαστική υφή λόγω της παραμόρφωσης που έχουν υποστεί (Ramdohr 1980).

5.2 Συνθήκες γένεσης της μεταλλοφορίας στο Μυριόφυτο

Στην περιοχή μελέτης υπάρχει ένας αντίστοιχος προβληματισμός για τον προσδιορισμό του τρόπου γένεσης της μεταλλοφορίας. Πρόκειται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, για μία μεταλλοφορία σουλφιδίων, η οποία φιλοξενείται μέσα στα μάρμαρα της ενότητας Βερτίσκου. Η μεταλλοφορία εντοπίζεται είτε ως λεπτές στρώσεις μέσα στα μάρμαρα είτε μέσα σε χαλαζιακές φλέβες που διαπερνούν τα μάρμαρα. Σε γειτονία εμφανίζεται και ο γρανίτης του Μυριόφυτου, ο οποίος πιθανά να συνδέεται με την παραδοχή για υδροθερμική προέλευση της μεταλλοφορίας.

5.2.1 Συσχετισμός προέλευσης υδροθερμικών ρευστών με την εμφάνιση του πλουτωνίτη του Μυριόφυτου (μεταλλοφορία που σχετίζεται με διείσδυση ή μεταλλοφορία αντικατάστασης)

Οι χαλαζιακές φλέβες που διαπερνούν τα μάρμαρα θα μπορούσαν να θεωρηθούν ως απλιτοχαλαζιακές φλέβες που διείσδυσαν σε αυτά κατά τα τελευταία στάδια της μαγματικής δραστηριότητας του Μεσοζωικού γρανίτη του Μυριόφυτου. Όμως, η ορυκτολογική σύσταση

των φλεβών, η οποία είναι κυρίως χαλαζίας, με τους αστρίους να συμμετέχουν σε ποσοστό <1%, καθώς και η μικρή έκταση των φλεβών, οι οποίες φαίνεται απλά να πληρώνουν τις ρωγμές και τις κατατμήσεις στα μάρμαρα, και δεν εκτείνονται μέσα στον γρανίτη, είναι γεγονότα τα οποία φαίνεται να αποκλείουν την ενδεχόμενη προέλευση των υδροθερμικών ρευστών από το γρανίτη του Μυριόφυτου.

Επιπρόσθετα, στην ευρύτερη Σερβομακεδονική μάζα, εμφανίζονται αρκετά μαγματικά σώματα Μεσοζωικής ηλικίας, όμοια με το γρανίτη του Μυριόφυτου, τα οποία σύμφωνα με τους Γερούκη κ.ά. (1988) και Christofides et al. (2007) παρουσιάζουν ένα περιορισμένο εύρος μεταβολής στη σύστασή τους. Οι Μεσοζωικοί αυτοί γρανίτες χαρακτηρίζονται ως στείροι, καθώς δεν είναι εμπλουτισμένοι σε λιθόφιλα και μεταλλικά στοιχεία και δεν χαρακτηρίζονται από επάρκεια νερού. Επιπλέον, δεν εντοπίζονται εμφανή εκτεταμένα φαινόμενα skarn, πιθανά λόγω χαμηλής περιεκτικότητας σε νερό που είχαν οι Μεσοζωικοί γρανίτες όταν τοποθετήθηκαν στον φλοιό. Τέλος, δεν ήταν εμπλουτισμένοι σε ραδιενεργά στοιχεία τα οποία θα συντελούσαν στη διεργασία μιας δευτερογενούς κυκλοφορίας υδροθερμικών διαλυμάτων.

Σε αυτούς τους στείρους Μεσοζωικούς γρανίτες της Σερβομακεδονικής μάζας ανήκει και ο γρανίτης του Μυριόφυτου, ο οποίος λόγω της χημικής του σύστασης και της απουσίας εκτεταμένης ζώνης skarn, πιθανώς να μην σχετίζεται με την προέλευση των μεταλλοφόρων ρευστών.

5.2.2 Συσχετισμός προέλευσης υδροθερμικών ρευστών με τις μεταμορφικές διεργασίες (Μεταμορφωσιγενής μεταλλοφορία)

Κατά τη μελέτη των δειγμάτων σε πολωτικό και μεταλλογραφικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκε ανακρυστάλλωση των ορυκτών, με χαρακτηριστικές εικόνες τριπλών σημείων επαφής (γωνία 120°) των ορυκτών σιδηροπυρίτη, χαλαζία και ασβεστίτη. Τα ορυκτά σιδηροπυρίτης και μαγνητίτης εμφανίζουν κρυστάλλους πολύ μεγαλύτερου μεγέθους από τα υπόλοιπα ορυκτά της παραγένεσης και τα σύνδρομα ορυκτά, και χαρακτηρίζονται ως πορφυροβλάστες. Σύμφωνα με τον Vokes (1969) τα παραπάνω χαρακτηριστικά των ορυκτών αποτελούν ενδείξεις της επίδρασης περιοχικής μεταμόρφωσης στα ανθρακικά πετρώματα της περιοχής.

Κατά το Ηώκαινο έλαβαν χώρα στην περιοχή το D₄ παραμορφωτικό επεισόδιο και η M₅ ανάδρομη μεταμορφική φάση (Σιδηρόπουλος 1991), η οποία είναι πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Αν δεχθούμε ότι η μεταλλοφορία υπέστη μεταμόρφωση, τότε αυτή μπορεί να επηρέασε

τον ιστό και το μέγεθος των ορυκτών. Κάτι τέτοιο όμως δεν εντοπίζεται σε μεγάλη έκταση και γενικά η μεταλλοφορία δεν έχει την εικόνα μιας μεταμορφωσιγενούς μεταλλοφορίας.

5.2.3 Πιθανή δράση υδροθερμικών ρευστών μέσω των ζωνών διάτμησης (shear zones) (Επιθερμικού τύπου μεταλλοφορία)

Από την μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων στο χαλαζία από τη μεταλλοφορία στο Μυριόφυτο προέκυψε ότι οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης κυμαίνονται κυρίως από 200 έως 240 °C με ένα μέγιστο στους 220 °C και οι αλατότητες από 7,11 έως 14,36 κβ% ισοδ. NaCl. Άλλα ρευστά όπως CO₂ ή CH₄ δεν εντοπίστηκαν στα ρευστά εγκλείσματα που μελετήθηκαν.

Με βάση τα χαρακτηριστικά των ρευστών εγκλεισμάτων καθώς και από την μικροθερμομετρική μελέτη προκύπτει σημαντική ομοιότητα με την μεταλλοφορία Cu-Au-Bi-Te στον Στανό Χαλκιδικής που αναπτύσσεται εντός μίας ζώνης διάτμησης (shear-zone). Σύμφωνα με τους Bristol et al. (2015) στη μεταλλοφορία αυτή οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης παρουσιάζουν ένα μέγιστο στους 230 °C και αλατότητα μεταξύ 4 και 12 κβ% ισοδ. NaCl. Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς οι συνθήκες αυτές σχετίζονται με το shear και τις μεταμορφικές διεργασίες που ταυτίζονται με την ανώτερη πρασινοσχιστολιθική έως την κατώτερη αμφιβολιτική φάση. Η μεταλλοφορία στον Στανό έχει ηλικία 19 Ma και όπως αναφέρουν οι Bristol et al. (2015) πιθανώς να σχηματίστηκε από κάποιο μαγματικό γεγονός του Μειοκαίνου, όπως αυτά που περιγράφουν για την Σερβομακεδονική μάζα ο Gilg (1993) και ο Wütrich (2009). Στην ενότητα Βερτίσκου, εκτός του Στανού, εντοπίζονται φλεβικές μεταλλοφορίες Cu-Au-Bi-Te και σε άλλες περιοχές (Δρακόντιο και Λαοδηκινό), οι οποίες πιθανά να σχετίζονται γενετικά με τη μεταλλοφορία του Μυριόφυτου.

Οι χαλαζιακές φλέβες στο Μυριόφυτο συχνά εμφανίζονται κατά μήκος shear και strike-slip ζωνών, οι οποίες σχηματίστηκαν κάτω από πλαστικές έως θραυσιγενείς συνθήκες παραμόρφωσης (Nesbitt et al. 1988). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην ευρύτερη περιοχή του ΒΑ Κιλκίς, εμφανίζονται πολλά πορφυριτικά σώματα, ηλικίας Μειοκαίνου (Βάθη, Γερακαριό, Μονολίθι, Γάβρα), τα οποία τις περισσότερες φορές φιλοξενούν μεταλλοφορίες Cu-Au. Αυτές οι πορφυριτικές διεισδύσεις είναι κυρίως γρανοδιοριτικής-γρανιτικής σύστασης, και κατά θέσεις εμφανίζονται έντονα εξαλλοιωμένες (Frei 1992). Η υδροθερμική εξαλλοίωση εκτείνεται εκτός από τα πορφυριτικά σώματα και τις φλέβες, έως τα πορφυριτικά λατυποπαγή που τα συνοδεύουν και τα γειτονικά μεταμορφωμένα πετρώματα υποβάθρου, και πρόκειται για πυριτίωση, σερικιτίωση, προπυλιτίωση και χλωριτίωση. Στην περιοχή του Δροσάτου, λίγο νοτιότερα από το Μυριόφυτο, εντοπίζονται σχιστόλιθοι και πηγματίτες έντονα αλλοιωμένοι

από πορφυριτικού τύπου εξαλλοιώσεις (σερικιτίωση, προπυλιτίωση, πυριτίωση), παρόλο που οι πορφυριτικές διεισδύσεις δεν εμφανίζονται στην επιφάνεια, και πιθανά βρίσκονται σε μεγαλύτερα βάθη (Kockel and Mollat 1977).

Είναι πολύ πιθανό η μεταλλοφορία του Μυριόφυτου να σχετίζεται γενετικά με μία μαγματική διεισδυση πιθανώς ηλικίας Μειοκαινού, η οποία δεν εμφανίζεται στην επιφάνεια. Κατά τα τελευταία στάδια σχηματισμού, και πιο συγκεκριμένα κατά το επιθερμικό στάδιο, τα μεταλλοφόρα ρευστά από το μαγματικό σώμα βρήκαν δίοδο μέσω των ζωνών διάτμησης στα μάρμαρα, εισχώρησαν σε αυτά και απέθεσαν την πολύμεικτη μεταλλοφορία. Ο γαληνίτης που εμφανίζεται σε μικρή ποσότητα στους δύο πρώτους τύπους της μεταλλοφορίας και είναι το επικρατέστερο ορυκτό στον τρίτο τύπο δηλώνει χαμηλές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης της μεταλλοφορίας. Ο ζεόλιθος που εντοπίστηκε σε λεπτές τομές μαρμάρων είναι ορυκτό που συνδέεται με το επιθερμικό στάδιο.

Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό του τρόπου γένεσης της μεταλλοφορίας, απαραίτητες κρίνονται οι ισοτοπικές αναλύσεις των μεταλλικών ορυκτών καθώς και η μικροτεκτονική των μεταλλοφόρων σωμάτων, η οποία θα προσδιόριζε με ακρίβεια τα παραμορφωτικά γεγονότα που έλαβαν χώρα στην περιοχή και επηρέασαν τη δημιουργία της μεταλλοφορίας. Επιπλέον, για τον προσδιορισμό της παρουσίας ή μη, μίας ή και περισσότερων μαγματικών διεισδύσεων κάτω από την εμφάνιση της μεταλλοφορίας, απαραίτητη κρίνεται η χρήση γεωφυσικών μεθόδων, κατάλληλων για τον προσδιορισμό διάσπαρτων και φλεβικών μεταλλοφόρων σωμάτων.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μεταλλοφορία Cu-Pb-Zn-Au του Μυριόφυτου ανήκει γεωτεκτονικά στη Σερβομακεδονική μάζα και πιο συγκεκριμένα στην ενότητα Βερτίσκου. Η ενότητα Βερτίσκου αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα, κυρίως γνευσίους, σχιστολίθους και κατά θέσεις μάρμαρα, μέσα στα οποία φιλοξενείται και η μεταλλοφορία. Στα πετρώματα της περιοχής, διεισδύσει ο γρανίτης του Μυριόφυτου, ο οποίος ανήκει στο Γρανιτικό Σύμπλεγμα Κερκίνης, είναι Μεσοζωικής ηλικίας (259 ± 12 ή 259 ± 7.8 Ma) και παρουσιάζει γεωχημική ομοιότητα με το γρανίτη της Αρναίας. Τόσο ο γρανίτης της Αρναίας όσο και το Γρανιτικό Σύμπλεγμα Κερκίνης (γρανίτης Μουριών, Μυριόφυτου και γρανοδιορίτης Καστανούσας) που αποτελούν τα δύο μεγαλύτερα πλουτωνικά σώματα που διείσδυσαν στη Σερβομακεδονική μάζα κατά το Μεσοζωικό, είναι στείρα.

Τα μάρμαρα του Μυριόφυτου στα οποία συναντάται η μεταλλοφορία, εμφανίζονται λευκότεφρα, αδρόκοκκα και συμπαγή. Χαρακτηρίζονται από έντονη τεκτονική καταπόνηση με εμφανείς πτυχώσεις και μικρορήγματα. Τα μάρμαρα διακρίνονται σε τρεις τύπους με βάση τα πετρολογικά τους χαρακτηριστικά: πολύμεικτα ασβεστιτικά μάρμαρα καθώς περιέχουν ορυκτά πιθανού skarn όπως αμφίβολοι, επίδοτο, κλινοζοϊσίτης, χλωρίτης, μοσχοβίτης, σκουρότεφρα μυλωνιτωμένα μάρμαρα με εναλλαγές λευκών ταινιών ασβεστίτη και τεφρών ταινιών δολομίτη και πολύ αδρόκοκκα ασβεστιτικά μάρμαρα. Στα μάρμαρα διεισδύουν χαλαζιακές φλέβες, στις οποίες και φιλοξενείται το μεγαλύτερο μέρος της μεταλλοφορίας.

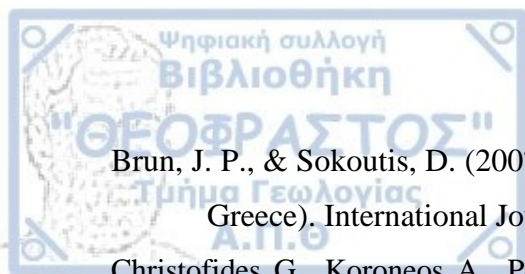
Από τη μικροσκοπική μελέτη των μεταλλοφόρων σωμάτων, διαπιστώθηκε ότι η μεταλλοφορία διακρίνεται σε τρεις τύπους με βάση τις παραγενέσεις των μεταλλικών ορυκτών. Στον πρώτο τύπο κυρίαρχο ορυκτό είναι ο σιδηροπυρίτης, μαζί με άφθονο χαλκοπυρίτη, σφαλερίτη, μαγνητίτη και τενναντίτη. Σε ίχνη βρίσκονται γαληνίτης, μαγνητοπυρίτης, αρσενοπυρίτης, γαληνοβισμούθινης, ματιλντίτης και χρυσός. Στο δεύτερο τύπο κυριαρχεί ο σιδηροπυρίτης, ο οποίος συνοδεύεται από χαλκοπυρίτη και σφαλερίτη, ενώ ο γαληνίτης συμμετέχει σε πολύ μικρά ποσοστά. Τέλος, ο τρίτος τύπος μεταλλοφορίας αποτελείται κατά κύριο λόγο από αδρόκοκκο γαληνίτη και ίχνη σιδηροπυρίτη και σφαλερίτη. Ο δεύτερος τύπος μεταλλοφορίας έχει υποστεί οξειδωση, η οποία υποδηλώνεται από την παρουσία δευτερογενών ορυκτών. Χαλκοσίνης και κοβελλίνης εμφανίζονται μέσα στις διακλάσεις και στα περιθώρια κρυστάλλων γαληνίτη, χαλκοπυρίτη και σφαλερίτη, ο μαλαχίτης εμφανίζεται άφθονος εντός συνδρόμου γύρω από το χαλκοπυρίτη καθώς και τα ορυκτά γκαιτίτης-λειμωνίτης δημιουργούνται γύρω από κρυστάλλους σιδηροπυρίτη με τη μορφή φλεβών.

Οι χημικές αναλύσεις των μεταλλικών ορυκτών έδειξαν αυξημένες τιμές Bi στο γαληνίτη, στο γαληνοβισμούθινη και στο ματιλντίτη. Η παρουσία ορυκτών του Bi στη μεταλλοφορία είναι σημαντική καθώς συνοδεύουν τον αυτοφυή Au. Ακόμη, σε μερικούς κρυστάλλους γαληνίτη και τενναντίτη ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις Ag, και ο Au εντοπίζεται ως έγκλεισμα μέσα σε κρυστάλλους σιδηροπυρίτη. Η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων έγινε σε κρυστάλλους χαλαζία.

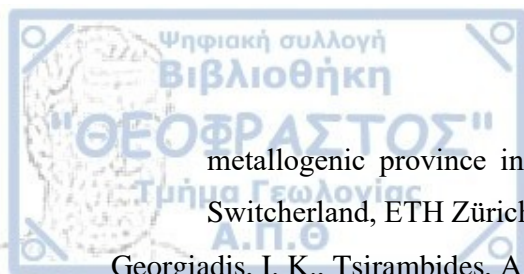
Τα ρευστά ήταν διφασικά (υγρή και αέρια φάση) και έδωσαν αλατότητες από 7,11-14,36 κ.β.% ισοδ. NaCl και θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 178 έως 291°C. Η ορυκτολογική σύσταση και τα ρευστά εγκλείσματα του Μυριόφυτου είναι όμοια με τα αντίστοιχα της Cu-Au-Bi-Te μεταλλοφορίας του Στανού. Η μεταλλοφορία του Στανού βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της ενότητας Βερτίσκου, είναι Μειοκαινικής ηλικίας (19 Ma) και πιθανά συνδέεται με ένα μαγματικό γεγονός το οποίο αναπτύχθηκε μέσα σε ζώνες διάτμησης. Ακόμη, φλεβικές μεταλλοφορίες Cu-Au-Bi-Te εντοπίζονται στην ενότητα Βερτίσκου και στις περιοχές Δρακόντιο και Λαοδηκινό και πιθανά σχετίζονται γενετικά με τη μεταλλοφορία του Μυριόφυτου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας και τις βιβλιογραφικές αναφορές για την ευρύτερη περιοχή μελέτης, προτείνονται τρεις πιθανοί τρόποι γένεσης της μεταλλοφορίας: 1) προέλευση ρευστών από το γρανίτη του Μυριόφυτου, 2) ανακρυστάλλωση προϋπάρχουσας μεταλλοφορίας λόγω μεταμορφικών συνθηκών και, 3) προέλευση ρευστών από πιθανή μαγματική διείδυση Μειοκαινικής ηλικίας σε βάθος που δεν έχει εντοπιστεί μέχρι σήμερα. Ως πιο πιθανός τρόπος γένεσης θεωρείται ο τρίτος.

- Amov, B., Arvanitidis, N. D., & Constantinides, D. C. (1991). Isotopic composition of lead in galenas from some mineralizations in Greece and their interpretation. Unpubl. Rep. IGME, Thessaloniki Branch.
- Arvanitidis, N. D., & Tsamantouridis, P. (1992). New potential Quartz deposits in the Vertiskos Formation, Macedonia, N. Greece. IGME report, deposits in the Vertiskos Formation, Macedonia, N. Greece. IGME report, Thessaloniki, 25p.
- Arvanitidis, N. D., Tsamantouridis, P., Dimou, E. (1996). Gold-bearing sulfide and gossan mineralization systems of the Myriophyto Region, Northern Macedonia, Greece. *Geologica Balcanica*, 26(4), 25-36.
- Arvanitidis, N.D. (2003). Gold deposits in Greece: genetic types and economic perspectives. In: Eliopoulos D.G. et al. (eds), *Mineral exploration and sustainable development*. Millpress, Rotterdam, 941-943.
- Arvanitidis, N.D. and Constantinides, D. (1989). Base and precious metal sulfide mineralization of the Greek Rhodope Massif. *Geol. Rhodopica*, 1: 298- 305.
- Berry, L. G. (1940). Studies of mineral sulpho-salts. IV—Galenobismutite and "lillianite". *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 25(11), 726-734.
- Bodnar, R. J. (1994). Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. in. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*, 117-130.
- 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(1), 146-152.
- Bonev, N., Marchev, P., Moritz, R., & Collings, D. (2015). Jurassic subduction zone tectonics of the Rhodope Massif in the Thrace region (NE Greece) as revealed by new U–Pb and 40Ar/39Ar geochronology of the Evros ophiolite and high-grade basement rocks. *Gondwana Research*, 27(2), 760-775.
- 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.

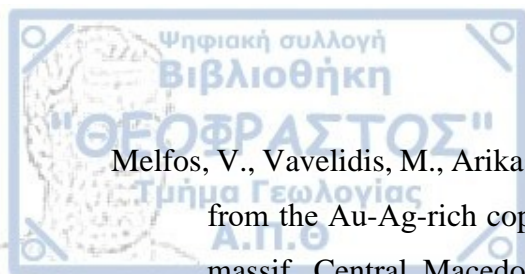


- Brun, J. P., & Sokoutis, D. (2007). Kinematics of the southern Rhodope core complex (North Greece). *International Journal of Earth Sciences*, 96(6), 1079-1099.
- Christofides G., Koroneos A., Pe-Piper G., Katirtzoglou K. and Chatzikirkou A. (1999). Pre-Tertiary A-Type magmatism in the Serbomacedonian massif (N. Greece): Kerkini granitic complex. *Bull. Geol. Soc. Greece*, xxxiii, 131-148.
- Christofides, G., Koroneos, A., Liati, A., Kral, J. (2007). The a-type Kerkini granitic complex in North Greece: geochronology and geodynamic implications. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40(2), 700-711.
- Craig, J. R., & Vokes, F. M. (1993). The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview. *Mineralogical Magazine*, 57(386), 3-18.
- Craig, J. R., Vaughan, D. J., & Hagni, R. D. (1981). *Ore microscopy and ore petrography* (Vol. 406). New York: Wiley.
- De Groot, A. P., Arvanitidis, D. N., Baker, H. (1996). Regional Carbon oxygen and Sulphur isotopic values in the Serbomacedonian and Rhodope massifs-Mineral wealth 98, Athens, p. 17-24.
- De Wet A. P. (1989). *Geology of part of the Chalkidiki Peninsula, Northern Greece*, unpublished Ph.D. thesis, Cambridge, Wolfson College, 178 pp.
- Deer, W. A., Howie, R. A., & Zussman, J. (1963). *Rock-forming Minerals: Vol. 4: Framework Silicates*. Longman.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. (1966). *An introduction to the Rock-forming Minerals*. Longmans 696 pp.
- Dimitriadis, S., & Godelitsas, A. (1991). Evidence for high pressure metamorphism in the Vertiskos Group of the Serbomacedonian Massif: The eclogite of Nea Roda, Chalkidiki.
- Eliopoulos, D.G. and Chryssoulis, S.L. (2005). Gold deportation in the Asympotrypes carbonate-hosted mesothermal Au deposit, Greece: Mineralogical sitting, distribution and conditions of deposition. In: Mao, J. and Bierlein F.P. (eds) *Mineral deposit research: Meeting the global challenge*. Springer, Berlin, 931-934.
- Eliopoulos, D.G. and Kalogeropoulos, S. (1986). Preliminary priority rating of the known primary gold occurrences in Greece and exploration methodology. *Miner. Dep. Research, I.G.M.E.* publ. 18: 1-31.
- Foster, M. D. (1962). Interpretation of the composition and classification of the chlorites. *U.S. Geol. Survey, Profess paper*, 414-A, 1-33.
- Frei, R. (1992). Isotope (Pb, Rb-Sr, S, O, C, U-Pb) geochemical investigations on Tertiary intrusives and related mineralizations in the Serbo-Macedonian Pb-Zn, Sb+Cu-Mo

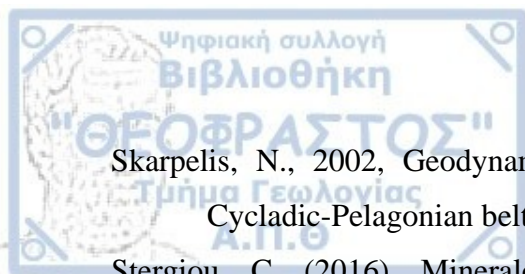


- metallogenic province in Northern Greece. Unpublished Doctoral dissertation, Zürich, Switzerland, ETH Zürich. 231 pp.
- Georgiadis, I. K., Tsirambides, A., Kassoli-Fournaraki, A., & Trontsios, G. (2007). Petrology and provenance study of the Quaternary clastic sediments from Herso Kilkis (Macedonia, Greece). *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 40(2), 747-758.
- Gilg, H. A. (1993). Geochronological (K-Ar), fluid inclusion and stable isotope (C, H, O) studies of skarn, porphyry copper, and carbonate-hosted Pb-Zn (Ag, Au) replacement deposits in the Kassandra mining district (Eastern Chalkidiki, Greece). Unpubl. Diss., ETH Zurich.
- Groves, D. I., Goldfarb, R. J., Gebre-Mariam, M., Hagemann, S. G., & Robert, F. (1998). Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore geology reviews*, 13(1-5), 7-27.
- Groves, D. I., Goldfarb, R. J., Robert, F., & Hart, C. J. (2003). Gold deposits in metamorphic belts: overview of current understanding, outstanding problems, future research, and exploration significance. *Economic geology*, 98(1), 1-29.
- Hellingwerf, R., Arvanitidis, N. and Constantinides, D. (1994). Ores, exploration tools and new target areas in the eastern Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 30: 457-467.
- Hey, M. H. (1954). A new review of the chlorites. *Mineral Ma.*, 30, 277-292.
- Himmerkus, F., Anders, B., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2007). Gondwana-derived terranes in the northern Hellenides. *MEMOIRS-GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA*, 200, 379.
- Himmerkus, F., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. (2009a). Serbo-Macedonian revisited: a Silurian basement terrane from northern Gondwana in the Internal Hellenides, Greece. *Tectonophysics*, 473(1-2), 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.
- Himmerkus, F., Reischmann, T., & Kostopoulos, D. K. (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.
- Hodgson, C. J. (1989). The structure of shear-related, vein-type gold deposits: a review. *Ore Geology Reviews*, 4(3), 231-273.
- Kilias, A. D., Vamvaka, A., Falalakis, G., Sfeikos, A., Papadimitriou, E., Gkarlaouni, C. H., & Karakostas, B. (2015). The Mesohellenic Trough and the paleogene Thrace basin on

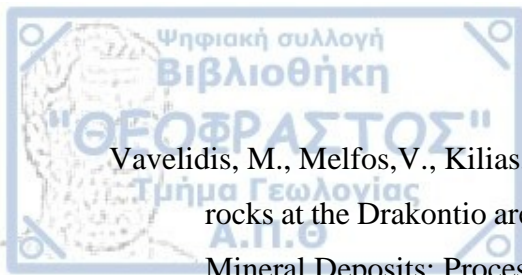
- the Rhodope massif, their structural evolution and geotectonic significance in the Hellenides. *J Geol Geosci*, 4(198), 2.
- Kiliyas, A., Falalakis, G., & Mountrakis, D. (1999). Cretaceous–Tertiary structures and kinematics of the Serbomacedonian metamorphic rocks and their relation to the exhumation of the Hellenic hinterland (Macedonia, Greece). *International Journal of Earth Sciences*, 88(3), 513-531.
- Kockel F., Mollat H., & Walter H.W. (1971). *Geologie des Serbo-Mazedonischen Massivs und seines mesozoischen Rahmens (Nordgriechenland)*. *Geol. Jb.* 89: 529-551.
- Kockel, F. & Mollat, H. (1977). *Erläuterungen zur Geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gebiete 1:100.000*.
- Kockel, F., Mollat, H., & Gundlach, H. (1975). Hydrothermally altered and (copper) mineralized porphyritic intrusions in the Serbo-Macedonian Massif (Greece). *Mineralium deposita*, 10(3), 195-204.
- Kougoulis, C., Dabitzias, S., Papadopoulou, C. (1989). *Geologic and metallogenetic study of amphibolites of the Serbomacedonian Massif which are not related to ophiolitic complexes*. Unpub. Report IGME, 108 pp, Thessaloniki.
- Kydonakis, K., Brun, J. P., Sokoutis, D., & Gueydan, F. (2015). Kinematics of Cretaceous subduction and exhumation in the western Rhodope (Chalkidiki block). *Tectonophysics*, 665, 218-235.
- Kydonakis, K., Gallagher, K., Brun, J. P., Jolivet, M., Gueydan, F., & Kostopoulos, D. (2014). Upper Cretaceous exhumation of the western Rhodope Metamorphic Province (Chalkidiki Peninsula, northern Greece). *Tectonics*, 33(6), 1113-1132.
- MacDonald, A.J. and Spooner E.T.C. (1981). Calibration of a Linkam TH 600 programmable heating-cooling stage for microthermometric examination of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 76, 1248-1258.
- Marchev, P., Kaiser-Rohrmeier, M., Heinrich, Ch., Ovtcharova, M., von Quadt, A. and Raicheva, R., (2005). Hydrothermal ore deposits related to postorogenic extensional magmatism and core complex formation: The Rhodope Massif of Bulgaria and Greece. *Ore Geol. Rev.* 27: 53-89.
- Melfos, V. and Voudouris, P., Ch., (2012). Geological, Mineralogical and Geochemical Aspects for Critical and Rare Metals in Greece, *Minerals*, v. 2, p. 300-317.
- Melfos, V., & Voudouris, P. (2017). Cenozoic metallogeny of Greece and potential for precious, critical and rare metals exploration. *Ore Geology Reviews*, 89, 1030-1057.



- Melfos, V., Vavelidis, M., Arikas, K. (2001). A new occurrence of argentopentlandite and gold from the Au-Ag-rich copper mineralisation in the Paliomylos area, Serbomacedonian massif, Central Macedonia, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece* XXXIV/3, 1065-1072.
- Nesbitt, R.W., Billet, M.F., Ashworth, K.L., Deniel, C., Constantinides, D., Demetriades, A., Katirtzoglou, C., Michael, C., Mposkos, E., Zachos, S. and Sanderson, D., (1988). The geological setting of base metal mineralization in the Rhodope region, Northern Greece, In: Boissonnas J. and Omenetto P. (eds), *Mineral deposits within the European Community*, 499-514.
- Oakes, C. S., Bodnar, R. J., & Simonson, J. M. (1990). The system $\text{NaCl} \square \text{CaCl}_2 \square \text{H}_2\text{O}$: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3), 603-610.
- Papadopoulou, C., & Kiliadis, A. (1985). Altersbeziehungen zwischen Metamorphose und Deformation im zentralen Teil des Serbomazedonischen Massivs (Vertiskos Gebirge, Nord-Griechenland). *Geologische Rundschau*, 74(1), 77-85.
- Patrick, R.A.D. and Hall, A.J. (1983). Silver substitution into synthetic zinc, cadmium and iron tetrahedrites. *Mineral. Mag.*, 47, 441-451.
- Pauling, L. (1930). *The structure of the chlorites*. Gates chemical laboratory, California Institute of Technology.
- Pe-Piper, G., Piper, D.J.W (2002). *The igneous rocks of Greece. The anatomy of an orogen, Beiträge der regionalen Geologie der Erde 30*. Berlin-Stuttgart. 573 pp.
- Perugini, D., Poli, G., Christofides, G., Eleftheriadis, G., Koroneos, A., & Soldatos, T. (2004). Mantle-derived and crustal melts dichotomy in northern Greece: spatiotemporal and geodynamic implications. *Geological Journal*, 39(1), 63-80.
- Ramdohr, P. (1980). *The ore minerals and their intergrowths*. Pergamon Press, Oxford-London-New York. 1205p.
- Read, J. J., & Meinert, L. D. (1986). Gold-bearing quartz vein mineralization at the Big Hurrah mine, Seward Peninsula, Alaska. *Economic Geology*, 81(7), 1760-1774.
- Shepherd, T. J., & Naden, J. (1993). Final report of activities undertaken by BGS. Final report EC/IGME Project MA2M-CT90-0015, 13 pp. Athens.
- Sheppard, S. M. (1981). Stable isotope geochemistry of fluids. *Physics and Chemistry of the Earth*, 13, 419-445.



- Skarpelis, N., 2002, Geodynamics and evolution of the Miocene mineralization in the Cycladic-Pelagonian belt, Hellenides. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 34: 2191- 2206.
- Stergiou, C. (2016). Mineralogical, geochemical and structural-control study of the hydrothermal alternations and the ore mineralization at Vathi porphyry Cu-Au \pm U \pm Mo system, N. Greece. Master thesis, Aristotle University of Thessaloniki, 119p.
- Stergiou, C., Melfos, V., Voudouris, P., Michailidis, K., Spry, P., Chatzipetros A. (2016). Hydrothermal alteration and structural control of the Vathi porphyry Cu-Au-Mo-U ore system, Kilkis district, N. Greece. *Scientific Annals of the School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki (Honorary Publication in Memory of Professor A. Kasoli-Fournaraki)* 105, 69–74.
- Stergiou, C.L, Melfos, V., Voudouris, P. (2018). A review on the critical and rare metals distribution throughout the Vertiskos Unit, N. Greece. *Proceedings of the 1st International Electronic Conference on Mineral Science*, 16-31 July 2018, 8 pp. (<https://sciforum.net/paper/view/conference/5453>).
- Tompouloglou, C., (1981). Les mineralisations tertiaires, type cuivre porphyrique, du massif Serbo-Macedonien (Macedoine Grece) dans leur contexte magmatique (avec un traitement geostatistique pour les donnees du prospect d' Alexia). Unpublished Doctoral dissertation, Paris, France, Ecole National Superieure des Mines de Paris. 230p.
- Tranos, M., Kiliass, A., & Mountrakis, D. (1999). Geometry and kinematics of the metamorphic Circum Rhodope Belt Thrust System (CRBTS), Northern Greece. *Bull. Geol.Soc. Gr.*, 33, 5-16.
- Vaughan, D., & Craig, J. (1978) *Mineral chemistry of metal sulfides*. Cambr. Univ. Press 493p.
- Vaughan, D., & Craig, J. (1981). *Chemistry of sulfide minerals*. M. Mir.
- Vavelidis, M. (1994). Au-Ag-bearing mineralizations in the Serbomacedonian massif, Northern Greece. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy*, vol.6, 292 pp.
- Vavelidis, M., Kiliass, A., Melfos, V., Schmidt-Mumm, A. (1996). New investigations in the Au-Ag-bearing Cu mineralization and its structural control in the Koronouda area, central Macedonia, northern Greece. In: *Terranes of Serbia. The Formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions*. Eds: Knezevic & Krstic, 317-322.



Vavelidis, M., Melfos, V., Kiliass, A. (1999). The gold-bearing quartz veins in the metamorphic rocks at the Drakontio area, central Macedonia, northern Greece. In: Stanley, C.J. et al., *Mineral Deposits: Processes to Processing. Proceedings*, pp. 209–212.

Vavelidis, M., Tarkian, M. (1995). Mineralogy of the gold-silver-bearing copper mineralized zones in the Paliopyrgos (Nea Madytos-Stanos) area, Northern Greece. *N. Jb. Miner. Mh.*, H.3, 133-143.

Vokes, F. M. (1969). A review of the metamorphism of sulphide deposits. *Earth-Science Reviews*, 5(2), 99-143.

Voudouris P., Mavrogonatos C., Spry P.G., Baker T., Melfos V., Klemd R., Haase K., Repstock A., Djiba A., Bismayer U., Tarantola A., Scheffer C., Moritz R., Kouzmanov K., Alfieris D., Papavassiliou K., Schaarschmidt A., Galanopoulos E., Galanos E., Kołodziejczyk J., Stergiou C., Melfou M. (2019). Porphyry and epithermal deposits in Greece: an overview, new discoveries, and mineralogical constraints on their genesis. *Ore Geology Reviews*, 107, 654–691.

Voudouris P.C., Spry P.G., Mavrogonatos C., Sakellaris G-A., Bristol S.K., Melfos V., Fornadel A.P. (2013). Bismuthinite derivatives, lillianite homologues and bismuth sulfotellurides as indicators of gold mineralization in the Stanos shear-zone related deposit, Chalkidiki, Northern Greece. *Canadian Mineralogist*, 51, 119-142.

Weis, P., & Driesner, T. (2013). The interplay of non-static permeability and fluid flow as a self-organizing pre-requisite for supercritical geothermal resources. In *EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 15)*.

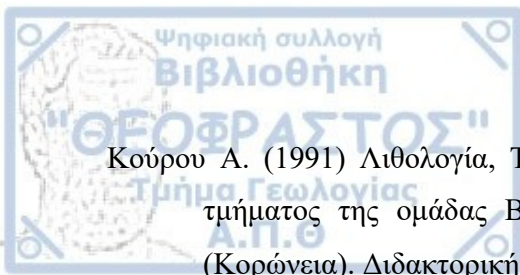
Wu, I. and Petersen, U. (1977). Geochemistry of tetrahedrite and mineral zoning at Casapalca, Peru. *Econ. Geol.*, 72, 993-1016.

Wütrich, 2009. Low temperature thermochronology of the northern Aegean Rhodope Massif. Unpublished Ph.D. thesis, Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule 210 pp.

Ελληνική

Γερούκη Φ., Καραμάνου Ε., Καλογερόπουλος Σ., Οικονόμου Γ., & Κουγκούλης Χ. (1988). Γρανίτες στο χώρο της Σερβομακεδονικής Ζώνης. Η γεωλογική και κοιτασματολογική τους σημασία. *Ι.Γ.Μ.Ε.* 105σ.

Θυματής, Γ. (1995). Μεταλλογένεση στην περιοχή Λαοδικινού-Λειψυδρίου, ν. Κιλκίς, Μακεδονία, Β. Ελλάδα. *Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ.*, 271σ.



Κούρου Α. (1991) Λιθολογία, Τεκτονική, Γεωχημεία και μεταμόρφωση μέρους του Δυτικού τμήματος της ομάδας Βερτίσκου. Η περιοχή Β.Α. απο τη λίμνη Αγίου Βασιλείου (Κορώνεια). Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., 481σ.

Κασώλη-Φουρναράκη, Α. (1981). Συμβολή στην ορυκτολογική και πετρολογική μελέτη αμφιβολιτικών πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής Μάζας. Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., 231σ.

Μιγκίρος Γ., Ιωαννίδης Κ., Κελεπερτζής Α. (1990). Φύλλο Χέρσον, 1:50.000, Γεωλογικός χάρτης ΙΓΜΕ, Αθήνα.

Πατσιούρη, Α. (2017). Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη μεταλλοφόρων εμφανίσεων στα μεταμορφωμένα πετρώματα της περιοχής Κολχικού Θεσσαλονίκης. Διατριβή ειδίκευσης, Α.Π.Θ., 122σ.

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, Α.Π.Θ., 615σ.

Σκούπρας, Ε. Κ. (2019). Κοιτασματολογική μελέτη της μεταλλοφορίας αντιμονίτη στα Ριζανά, Κιλκίς. Διατριβή ειδίκευσης, Α.Π.Θ., 104σ.

Τουμανίδου Ο. (2019). Προκαταρκτική μελέτη του πορφυριτικού συστήματος στο Γερακαριό, Κιλκίς. Διατριβή ειδίκευσης, Α.Π.Θ., 78σ.

Διαδικτυακές Πηγές

ΕΛΣΤΑΤ: <https://www.statistics.gr/>

Google Earth: <https://earth.google.com/web/>