

## ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟΥ – ΧΡΥΣΟΥ – ΑΝΤΙΜΟΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΑΜΑΡΙΖΑΣ ΛΑΥΡΙΟΥ

Σολωμός Χ., Βουδούρης Π., και Κατερινόπουλος Α.

Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη, 157 84 Αθήνα, [terrfilii@in.gr](mailto:terrfilii@in.gr), [voudouris@geol.uoa.gr](mailto:voudouris@geol.uoa.gr), [akaterin@geol.uoa.gr](mailto:akaterin@geol.uoa.gr)

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή της Καμαρίζας των μεταλλείων Λαυρίου, εντοπίστηκε και μελετήθηκε μία οξειδωμένη μεταλλοφορία ασυνήθιστα πλούσια σε βισμούθιο, χρυσό, αντιμόνιο και χαλκό. Διακρίνονται και περιγράφονται οι εξής παραγενέσεις: α) χαλκού, που περιλαμβάνει χαλκοπυρίτη, χαλκοσίνη, διγενίτη, κοβελίνη, αζουρίτη, μαλαχίτη, γεωργεΐτη β) βισμούθιου – χρυσού, που περιλαμβάνει αυτοφές βισμούθιο, βισμούθινίτη, αυτοφυή χρυσό, βισμίτη, βισμούτιτη, μπτευερίτη, κεντνερίτη, πραΐσινγκερίτη, ρουσβελτίτη, μιζίτη και γ) αντιμόνιου, που περιλαμβάνει σιμηπικονίτη, μπιντχάιμίτη, μιμετίτη και γκαρτρελλίτη. Η ορυκτολογική μελέτη υποδεικνύει ότι η πρωτογενής μεταλλοφορία θα πρέπει να αποτελείται από σιδηροπυρίτη ± αρσενοπυρίτη, χαλκοπυρίτη, βισμούθινίτη (ή/και θειοάλατα βισμούθιου), αυτοφές βισμούθιο, μαλδονίτη (που απομίχθηκε σε χρυσό και βισμούθιο) και βουρνονίτη. Από οξειδωση αυτής της πρωτογενούς μεταλλοφορίας προέκυψαν 17 δευτερογενή ορυκτά, με επίδραση υπεργενετικών διαλυμάτων με σημαντικό περιεχόμενο σε  $\text{HCO}_3^-$  και  $\text{HASO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αόριστες κατά το παρελθόν αναφορές (Μαρίνος & Petrascheck 1956, Wendel & Markl 1999, Baumgärtl & Burow 2002) για την παρουσία και τη σχέση βισμούθιου – χρυσού στο χώρο των παλαιών μεταλλείων Λαυρίου, οδήγησαν στη λεπτομερή ορυκτολογική μελέτη μιας εμφάνισης πλούσιας στα στοιχεία βισμούθιο, χρυσό και αντιμόνιο. Επιπλέον, λόγω του υψηλού βαθμού οξειδωσης της μεταλλοφορίας σε αυτή την εμφάνιση, περιγράφονται οι σειρές διαδοχής των διαφόρων δευτερογενών ορυκτών και γίνεται μια εκτίμηση των συνθηκών σχηματισμού τους.

### 2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η ορυκτολογία και ορυκτοχημεία των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με συνδυασμό αποτελεσμάτων περιθλασιμετρίας κρίνων X (XRD) και ηλεκτρονικών μικροαναλύσεων σε παρασκευάσματα από επιλεγμένα δείγματα στα εργαστήρια των Τομέων Ορυκτολογίας – Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Τα ακτινογραφήματα XRD πραγματοποιήθηκαν με συσκευή X-Rays Diffraction D-500 της Siemens με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφήτη, στα 40 kV, 40mA, 1°/min. Η αποτίμηση έγινε με χρήση του λογισμικού EVA 2.2 για PC.

Οι ηλεκτρονικές μικροαναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με συσκευή JEOL JSM 5600 (scanning) Microscope και Oxford ISIS 300 Microanal system, στα 20 kV, 0,5 nA και με χρήση του λογισμικού Oxford SEM-Quant.

### 3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ – ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗΣ

Με τη γεωλογία της Λαυρεωτικής έχουν ασχοληθεί από παλαιά πολλοί ερευνητές. Έχουν διακριθεί δύο κύριες ενότητες. Η αυτόχθονη είναι μεταμορφωμένη σε συνθήκες πρασινοςσχιστολιθικής φάσης και περιλαμβάνει το Κατώτερο Μάρμαρο, τους Σχιστολίθους Καισαριανής και το Ανώτερο Μάρμαρο (Μαρίνος & Petrascheck 1956). Η ηλικία των πρωτολίθων θεωρείται κατά τις επικρατέστερες απόψεις Μεσοζωική. Η δεύτερη ενότητα είναι επωθημένη πάνω στην προηγούμενη, μετα-

μορφωμένη σε συνθήκες LT – HP και Ανωκρητιδικής ηλικίας. Αποτελείται από σχιστολίθους (παιλιότερα θεωρούντο φυλλίτες), με φακούς και ενδιαστρώσεις μαρμάρων, κρυσταλλικών ασβεστολίθων και μεταβασιτών (π. ρασινίτες).

Στο χωριό Πλάκα εμφανίζεται μαγματική διείσδυση γρανοδιοριτικής σύστασης, με μορφή σωρού. Ραδιοχρονολογήσεις έδειξαν Ανωμειοκαινική ηλικία (Μαράκης 1968). Θεωρείται ότι πρόκειται για απόφυση κάποιου βαθολίθου, όπως και διάφορες φλέβες και κοίτες γρανοδιοριτικού πορφύρη – δακίτη, που εκτείνουνται μέχρι το Σούνιο. Με το γρανοδιορίτη σχετίζεται η εμφάνιση άλω μεταμόρφωσης επαφής στους Σχιστολίθους Καισαριανής (Baltatzis 1981) και μαγνηητικού σκαρν (Economidou et al. 1981).

Η κύρια μεταλλοφορία στο Λαύριο είναι αυτή των μικτών θειούχων. Τα μεταλλεύματα αποτελούνται κυρίως από γαληνίτη, σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη, αρσενιοπυρίτη και χαλκοπυρίτη, ενώ επισιωδώς απαντά πλήθος άλλων θειούχων ορυκτών και θειοαλάτων. Σύνδρομα ορυκτά αποτελούν ο φθορίτης, ο ασβεσίτης, ο βαρίτης, ο χαλαζίας και ο ανκερίτης – δολομίτης. Τα μεταλλεύματα φιλοξενούνται στους ανθρακικούς σχηματισμούς τόσο της αυτόχθονης όσο και της αλλόχθονης ενότητας. Σχηματίζουν φλεβοειδή, φακόμορφα ή στρωματόμορφα σώματα, τα τελευταία πλησίον των επαφών μαρμάρων – σχιστολίθων. Ως προς τη γένεση, κατά την επικρατούσα άποψη πρόκειται για μεταλλοφορία αντικατάστασης ανθρακικών πετρωμάτων υδροθερμικής προέλευσης (Μαρίνος & Petrascheck 1956, Skarpelis 2002) αν και στο παρελθόν έχει διατυπωθεί η άποψη ότι η απόθεση του μεταλλεύματος έλαβε χώρα σε περιβάλλον ιζηματογένεσης (Leleu 1966, Leleu 1969, Παπασταύρου et al. 1987).

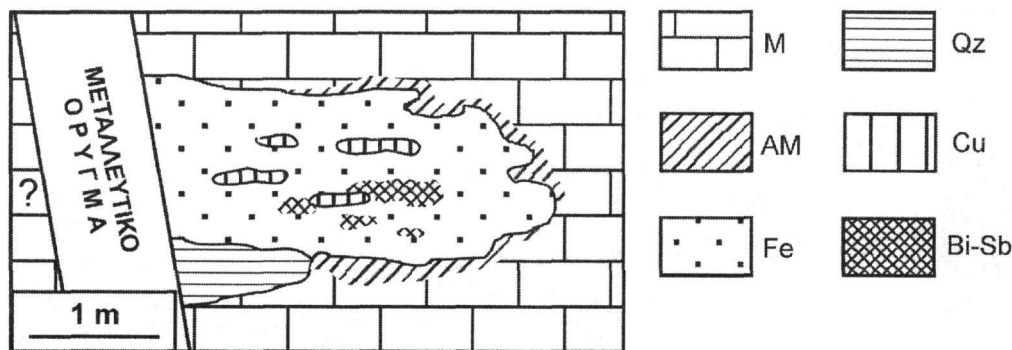
Το μεγαλύτερο μέρος της πρωτογενούς μεταλλοφορίας είναι οξειδωμένο. Με διεργασίες έκπλυσης και υπεργενετικού εμπλουτισμού σχηματίστηκε ένας μεγάλος αριθμός δευτερογενών ορυκτών. Συνολικά έχουν περιγραφεί πάνω από 400 διαφορετικά ορυκτά από τα μεταλλεία Λαυρίου (Κατερινόπουλος & Ζησιμοπούλου 1994, Wendel & Markl 1999, Baumgärtl & Burrow 2002).

Από τα χημικά στοιχεία που ενδιαφέρουν στην παρούσα μελέτη, ο χαλκός και το αντιμόνιο είναι ευρέως διαδεδομένα, ενώ το βισμούθιο και ο χρυσός απαντούν σαν ιχνοστοιχεία, τόσο στην πρωτογενή όσο και στην οξειδωμένη μεταλλοφορία στην περιοχή της Καμάριζας. Ο χαλκός συχνά φθάνει το 3-6% κ.β., ενώ η περιεκτικότητα του πρωτογενούς μεταλλεύματος σε αντιμόνιο φθάνει τα 8700 ppm, σε βισμούθιο τα 420 ppm και σε χρυσό τα 6 ppm (Μαρίνος & Petrascheck 1956, Skarpelis 2002, Voudouris & Economidou-Eliopoulos 2003). Όσον αφορά την παρουσία χρυσού με βισμούθιουχα ορυκτά, υπάρχουν αρκετές αναφορές, κυρίως για τις περιοχές Τραχυγκέρα, Μερκάτι και Καμάριζα, αλλά οι περισσότερες είναι πολύ γενικές (Κόκκορος 1955, Μαρίνος & Petrascheck 1956, Κατερινόπουλος & Ζησιμοπούλου 1994, Voudouris & Economidou-Eliopoulos 2003). Οι Wendel & Markl (1999) και Baumgärtl & Burrow (2002) περιγράφουν μεταξύ άλλων διάφορα προσφάτως εντοπισμένα στο Λαύριο δευτερογενή ορυκτά του βισμούθιου, χωρίς λεπτομέρειες για το μηχανισμό γένεσής τους.

#### 4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΕΜΦΑΝΙΣΗΣ

Η εμφάνιση εντοπίζεται στον τομέα Ιλάριο του κοιτάσματος Καμάριζας, στο χωριό Άγιος Κωνσταντίνος. Φιλοξενείται μέσα στο σχηματισμό του Κατώτερου Μαρμάρου και έχει περιορισμένες διαστάσεις, με μήκος που φθάνει τα λίγα μέτρα (Σχ. 1). Πρόκειται για τυπική μορφή υδροθερμικής μεταλλοφορίας από αντικατάσταση ανθρακικών πετρωμάτων και χαρακτηρίζεται από στρωματόμορφη ανάπτυξη.

Το μεγαλύτερο τμήμα του μεταλλοφόρου σώματος έχει οξειδωθεί και αποτελείται από ερυθρά οξειδία και υδροξειδία σιδήρου, που συνοδεύονται από χαλαζία. Μακροσκοπικά εντοπίστηκαν κρυσταλλοί σιδηροπυρίτη ψευδομορφωμένοι από οξειδία του σιδήρου. Επίσης, σε χαλαζιακά φλεβίδια παρατηρήθηκε ελάχιστος αρσενιοπυρίτης, μερικά οξειδωμένοι (Σχ. 6β). Κατά συνέπεια, φαίνεται ότι αρχικά το μεταλλοφόρο σώμα αποτελείτο κύρια από σιδηροπυρίτη ± αρσενιοπυρίτη. Αντίθετα, δεν υπάρχει καμία ένδειξη για την ύπαρξη πρωτογενούς γαληνίτη ή σφαλερίτη. Π.χ. απουσιάζουν ορυκτά όπως κερουσίτης και αγγλεσίτης, που λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους σε υπεργενετικές συνθήκες, παραμένουν επιτόπου ως προϊόντα της οξειδωσης του γαληνίτη.



Σχήμα 1. Σχηματική τομή της εμφάνισης βισμούθιου – χαλκού – αντιμονίου.

M: μάρμαρο, AM: ανκεριπωμένο μάρμαρο, Fe: οξειδία – υδροξειδία σιδήρου, Qz: χαλαζίας, Cu: χαλκούχος παραγένεση, Bi-Sb: βισμούθιούχος – αντιμονιούχος παραγένεση.

Μέσα στη μάζα των οξειδίων του σιδήρου φιλοξενούνται τριών ειδών παραγενέσεις. Τα ορυκτά που τις αποτελούν περιγράφονται παρακάτω (Πιν. 1): α) μία χαλκούχος με μορφή μικρών φακόμορφων ή ακανόνιστων συμπαγών σωμάτων, β) μία βισμούθιούχος και γ) μία αντιμονιούχος, αμφότερες σαν συγκεντρώσεις υποκίτρινων και υποπράσινων λεπτόκοκκων ορυκτών.

Σε ρωγμές και κοιλότητες του μεταλλοφόρου σώματος έχουν αναπτυχθεί πολλά δευτερογενή ορυκτά του χαλκού και του βισμούθιου. Αυτά οφείλονται σε κατ' ευθείαν κρυστάλλωση από υπεργενετικά διαλύματα και δεν πρέπει να συγχέονται με τα δευτερογενή ορυκτά των παραπάνω παραγενέσεων. Όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια, τα τελευταία είναι καθαρά υπολειμματικά.

Πίνακας 1. Δευτερογενή ορυκτά της βισμούθιούχου και αντιμονιούχου παραγένεσης από την περιοχή μελέτης.

Ορυκτό	Χημικός τύπος	Ορυκτό	Χημικός τύπος
Βισμίτης	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Μιξίτης	$\text{BiCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Βισμούτιτης	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	Στιμπικονίτης	$\text{Sb}_3\text{O}_6(\text{O},\text{OH})$
Κετνεριίτης	$\text{CaBiCO}_3\text{F}$	Μπιντχαιμίτης	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{OH}$
Μπευεριίτης	$(\text{Ca},\text{Pb})(\text{BiO})_2(\text{CO}_3)_2$	Μιμετίτης	$(\text{Pb},\text{Ca})_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Πραΐσινγκερίτης	$\text{Bi}_3(\text{AsO}_4)_2\text{OOH}$	Γκαρτρελίτης	$\text{Pb}(\text{Cu},\text{Fe}^{+3})_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_2$
Ρουσβελίτης	$\text{BiAsO}_4$		

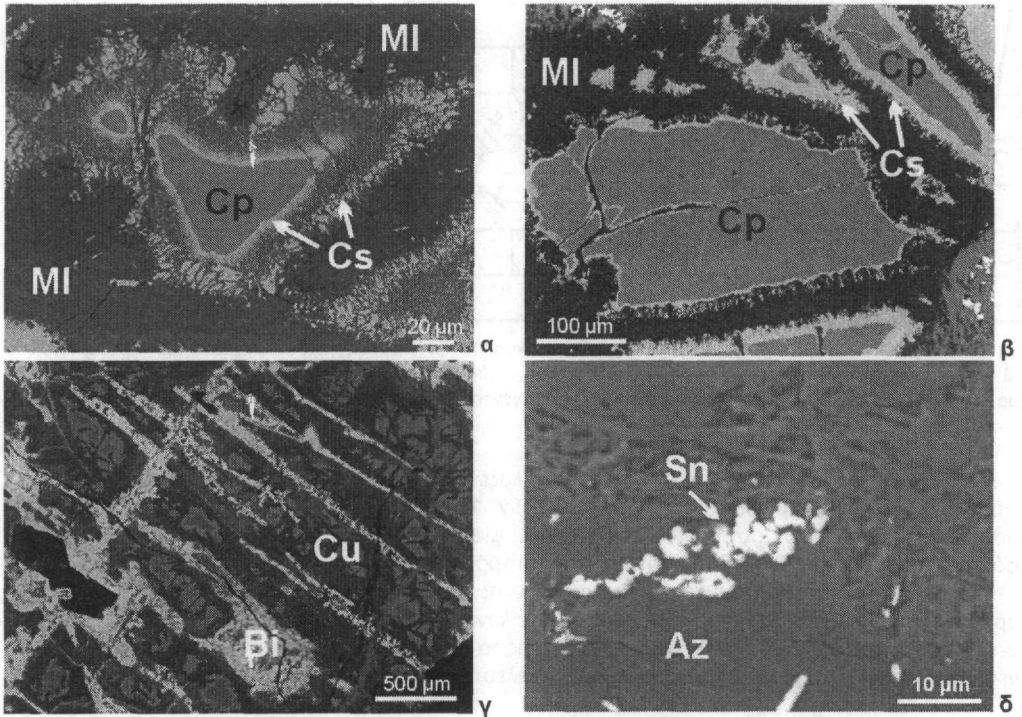
## 5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΕΩΝ

### 5.1 Χαλκούχος παραγένεση

Από πρωτογενείς χαλκούχες φάσεις παρατηρείται μόνο ο χαλκοπυρίτης με τη μορφή υπολειμματικών πυρήνων, που καλύπτονται από στεφάνη χαλκοσίνη ή διγενίτη και περιβάλλονται από συμπαγή μάζα αζουρίτη, μαλαχίτη και γεωργεΐτη (Σχ. 2). Σπανιότερα, με το χαλκοσίνη συνυπάρχει κοβελίνης. Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες του σχήματος 2, ο χαλκοσίνης είναι σαφώς δευτερογενής.

Σε πολλές περιπτώσεις η χαλκούχος παραγένεση συνυπάρχει χωρικά με βισμούθιούχα ορυκτά που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία παραγενέσεων (Σχ. 2γ). Από τον ιστό και την παρουσία υπολειμματικών πυρήνων βισμούθινίτη, συμπεραίνεται ότι πρόκειται για σύμφυση χαλκοπυρίτη – βισμούθινίτη.

Στη μάζα του αζουρίτη εντοπίστηκε δευτερογενές κασιπερούχο ορυκτό, με τη μορφή ζωνωδών βοτρουοειδών επιφλοιώσεων (Σχ. 1δ). Το ορυκτό αυτό παρουσιάζει ιδιόρρυθμη σύσταση (30.6% Sn, 8.4% Cu, 5.9% As, 5.8% Fe και 0.9% Pb κ.β.), αλλά λόγω του μικρού μεγέθους και της μορφής του δε στάθηκε δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός του. Κασιπερούχο ορυκτό από το Λαύριο αναφέρθηκε για πρώτη φορά ο πετροκίτης (23.3% κ.β. Sn) από τους Vouduouris & Economidou-Eliopoulos (2003).



Σχήμα 2. Αντιπροσωπευτικές μικροφωτογραφίες της χαλκούχου παραγένεσης. α,β. Χαλκοπυρίτης με στεφάνη χαλκοσίνη. γ. Σύμφυση χαλκούχων και βισμούθιούχων ορυκτών. δ. Δευτερογενές κασσιτερούχο ορυκτό. Cp: χαλκοπυρίτης, Cs: χαλκοσίνης, MI: μαλαχίτης, Cu: χαλκούχες φάσεις αδιαίρετες, Bi: βισμούθιούχες φάσεις αδιαίρετες, Sn: κασσιτερούχο ορυκτό, Az: αζουρίτης.

## 5.2 Βισμούθιούχος παραγένεση

Τα πρωτογενή βισμούθιούχα ορυκτά είναι ο βισμούθινίτης και το αυτοφυές βισμούθιο, όπως αυτά περιγράφονται παρακάτω. Με τη βισμούθιούχο παραγένεση σχετίζεται άμεσα και η παρουσία του αυτοφυούς χρυσού. Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται μικροαναλύσεις από τις βισμούθιούχες φάσεις που διακρίθηκαν.

Πίνακας 2. Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις ορυκτών της βισμούθιούχου παραγένεσης (κ.β%). 1: αυτοφυές βισμούθιο, 2: βισμίτης, 3: βισμούτιτης, 4: πραΐσινγκερίτης, 5: ρουσβελίτης, 6: κετνεριίτης, 7: Ca-μπευερίτης, 8: Ca-μιξίτης.

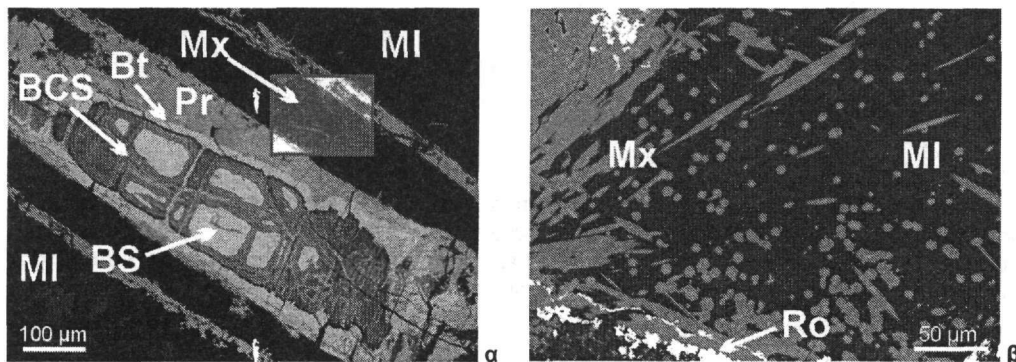
Στοιχείο	1	2	3	4	5	6	7	8
Bi	99.6	90.0	79.8	68.6	62.1	56.3	72.9	12.5
As	-	-	-	16.2	23.4	1.6	2.5	22.1
Cu	-	-	-	-	-	0.8	1.7	33.5
Ca	-	-	-	-	-	8.5	6.4	2.4
F	-	-	-	-	-	3.3	-	-

Η βισμούθιούχος παραγένεση χαρακτηρίζεται από την εκτεταμένη παρουσία ψευδόμορφων ορυκτών, οι οποίες διακρίθηκαν μορφολογικά σε δύο κατηγορίες: στα πρισματικά και στα κοκκώδη ψευδόμορφα. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις έδειξαν ότι κατά τόπους έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα αποτελούμενα από ψευδόμορφα και των δύο κατηγοριών, γεγονός που υποδεικνύει συγκρυστάλλωση βισμούθινίτη – αυτοφυούς βισμούθιου.

### 5.2.1 Πρισματικά ψευδόμορφα

Εμφανίζονται ως ψευδομορφώσεις μακροπρισματικών ιδιόμορφων κρυστάλλων μήκους αρκετών χιλιοστών, που αποτελούνται τις περισσότερες φορές αποκλειστικά από βισμούιτη ή πραΐσινγκερίτη. Σε δείγματα με περιορισμένη εξαλλοίωση έχουν παραμείνει αναλλοίωτοι πρωτογενούς βισμούιθινη. Όσον αφορά ψευδόμορφα όπου δεν παρατηρήθηκαν υπολειμματικά πρωτογενή ορυκτά, δεν αποκλείεται να πρόκειται για ψευδομορφωμένους κρυστάλλους βισμούιθινη ή και άλλων πρισματικών θειούχων ορυκτών ή θειοαλάτων του βισμούιθιου (εμπλεκτίτης, βιτιχενίτης κλπ).

Στην περιφέρεια του υπολειμματικού βισμούιθινη έχουν αναπτυχθεί ζώνες δευτερογενών βισμούιθούχων ορυκτών. Η γενική σειρά διαδοχής είναι βισμούιθινης → βισμούιτης ± βισμίτης ± μίγματα φάσεων Bi-Cu-S → πραΐσινγκερίτης → ρουσβελίτης → μιξίτης. Η σειρά αυτή εκφράζει μια σταδιακή αύξηση του περιεχομένου σε αρσενικό.



Σχήμα 3. α. Πρισματικό ψευδόμορφο βισμούιθινη. β. Κρύσταλλοι μιξίτη σε μαλαχίτη.

BS: βισμούιθινης, BCS: μικτές φάσεις Bi-Cu-S, Bt: βισμούιτης, Pr: πραΐσινγκερίτης, Mx: Ca-μιξίτης, MI: μαλαχίτης, Ro: ρουσβελίτης.

Ο μιξίτης, που απαντά με τη μορφή ιδιόμορφων εξαγωνικών πρισματικών κρυστάλλων, εντοπίζεται μέσα στη μάζα των ανθρακικών ορυκτών του χαλκού, κυρίως του μαλαχίτη (Σχ. 3β), αλλά πάντα σε επαφή με ορυκτά πιο πλούσια σε βισμούιθιο, όπως ο ρουσβελίτης και ο πραΐσινγκερίτης.

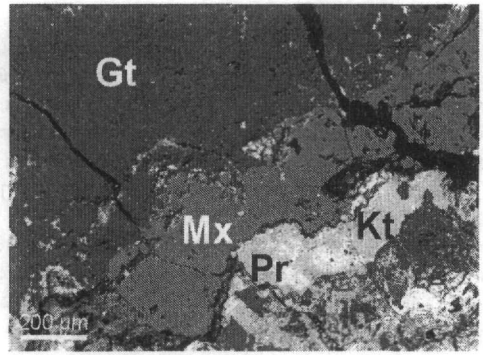
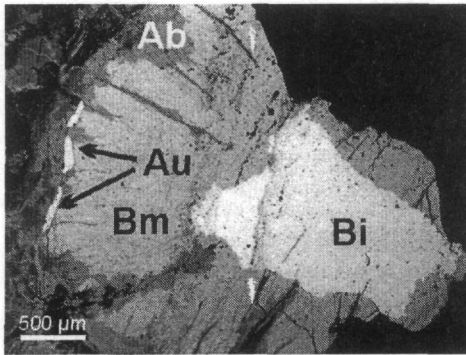
### 5.2.2 Κοκκώδη ψευδόμορφα

Στα κοκκώδη βισμούιθούχα ψευδόμορφα παρατηρήθηκαν οι εξής ακολουθίες ορυκτών, από το εσωτερικό προς την περιφέρεια: α) Αυτοφυές βισμούιθιο → βισμίτης → «αρσενοβισμίτης» ± βισμούιτης → κετνεριτης – πραΐσινγκερίτης → μιξίτης (Σχ. 4). β) Αυτοφυές βισμούιθιο → βισμίτης → βισμούιτης → μπευερίτης. Παρόλο που χαρακτηριστικά ορυκτά της μίας μπορούν να απαντούν σε μικρές ποσότητες και στην άλλη, η διαφορά έγκειται στο περιεχόμενο σε αρσενικό, που στην πρώτη ακολουθία είναι σημαντικά μεγαλύτερο ενώ στη δεύτερη αμελητέο.

Το βισμούιθιο εμφανίζεται σε μονοκρυσταλλικούς κόκκους μεγέθους έως 3 mm, με υπολειμματική μορφή, που υποδεικνύουν προέλευση από μεγαλύτερους πρωτογενείς κόκκους βισμούιθιου που έχουν οξειδωθεί περιφερειακά.

Ο «αρσενοβισμίτης» θεωρείτο παλαιότερα ένα ορυκτό αλλά αργότερα αποχαρακτηρίστηκε, αφού διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για μίγματα πραΐσινγκερίτη με ατελεσίτη, μιξίτη, μπεουδανίτη – σεγκνιπίτη κ.α. (Kolitsch 1999). Στην παρούσα περίπτωση, διαπιστώθηκε ότι το μίγμα με μέση σύσταση «αρσενοβισμίτη» αποτελείται από μίγμα βισμούιτη – πραΐσινγκερίτη.

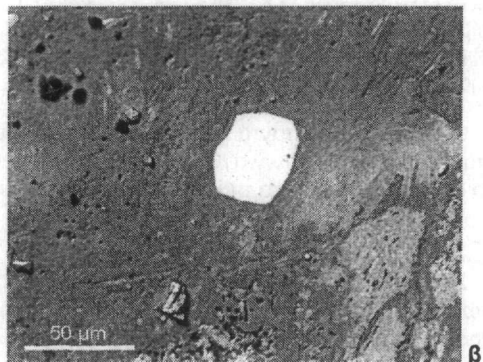
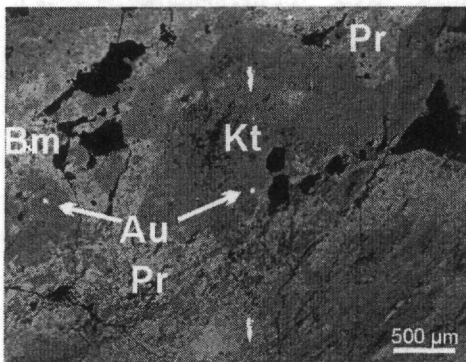
Ο μπευερίτης (beyerite) θεωρητικά είναι στερεό διάλυμα ενός ασβεστούχου και ενός μολυβδούχου ακραίου μέλους. Ενδεικτικά αναφέρεται μία μέση σύσταση  $Ca_{0.75}Pb_{0.25}(BiO)_2(CO_3)_2$ . Εδώ το περιεχόμενο σε μόλυβδο είναι μηδενικό, κάτι που έχει αναφερθεί μόνο σε μια περίπτωση μπευερίτη που προέρχεται από εξαλλοίωση βισμούιθινη (Lawrence et al. 1998).



Σχήμα 4. α. Κοκκώδες ψευδομορφο αυτοφυούς βισμούθιου. β. Δευτερογενείς βισμούθιούχες φάσεις στην περιφέρεια του προηγούμενου ψευδομόρφου. Bi: βισμούθιο, Bm: βισμίτης, Ab: «αρσеноβισμίτης», Au: χρυσός, Pr: πράσινηκερίτης, Kt: κετνεριτής, Mx: Καμιξίτης, Gt: γκαϊτίτης.

### 5.2.3 Αυτοφυής χρυσός

Ο χρυσός εμφανίζεται είτε ως στεφάνη στην περιφέρεια των ψευδομορφώσεων του αυτοφυούς βισμούθιου (Σχ. 4α), είτε ως διάσπαρτοι κόκκοι μέσα σε μάζα δευτερογενών βισμούθιούχων ορυκτών (Σχ. 5). Χαρακτηριστικό είναι ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χρυσού εντοπίζονται μεταξύ των ψευδομορφωμένων κόκκων αυτοφυούς βισμούθιου.



Σχήμα 5. α. Κόκκοι αυτοφυούς χρυσού σε δευτερογενή βισμούθιούχα ορυκτά. β. Λεπτομέρεια της προηγούμενης φωτογραφίας. Bm: βισμούθιτης, Pr: πράσινηκερίτης, Kt: κετνεριτής, Au: χρυσός.

Μικροαναλύσεις έδειξαν ότι πρόκειται για αργυρούχο χρυσό, με 10,5% – 14,0% κ.β. Ag. Επίσης, περιέχει έως 0,9% κ.β. Cu. Ελάχιστοι κόκκοι που παρατηρήθηκαν μέσα σε δευτερογενή χαλκούχα ορυκτά παρουσιάζουν εμπλουτισμό σε χαλκό, που φθάνει το 6,9% κ.β., ενώ ο αργυρος μειώνεται στο 6,3% κ.β.

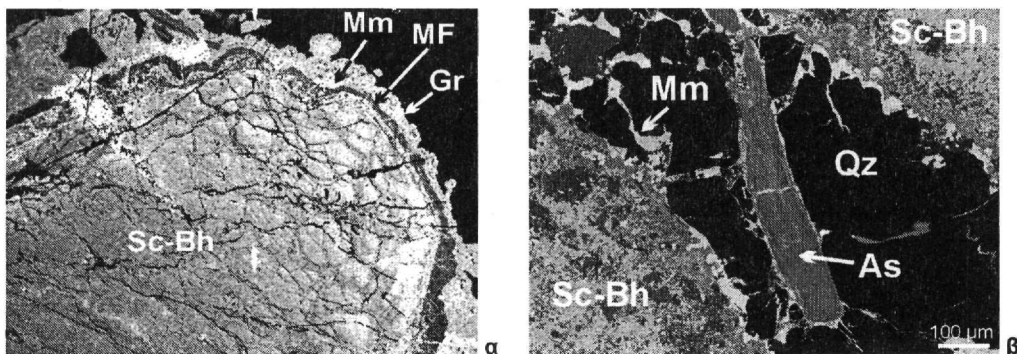
### 5.3 Αντιμονιούχος παραγένεση

Ορυκτολογικά πρόκειται για μίγματα κρυπτοκρυσταλλικών σιμπικονίτη – μπιντχάιμίτη, με κυμαινόμενα ποσά μαλαχίτη. Οι μικροαναλύσεις που έγιναν στα μίγματα αυτά έδωσαν 28% - 38% κ.β. Sb και 23% - 43% κ.β. Pb, ανάλογα με την αναλογία των δύο φάσεων στο μίγμα. Μορφολογικά το υλικό σχηματίζει κοκκώδη συσσωματώματα. Στην περιφέρεια των κόκκων αναπτύσσονται και άλλες δευτερογενείς φάσεις όπως ο μιμετίτης και ο γκαρτρελλίτης (Σχ. 6). Ο σχηματισμός τους οφείλεται

σε κινητοποίηση και απομάκρυνση μέρους του μολύβδου από το εσωτερικό των κόκκων, σε αντίθεση με το αντιμόνιο, που συμπεριφέρεται ως αδιάλυτο.

Έχει διαπιστωθεί ότι σε όλη την έκταση του Λαυρίου τα κύρια πρωτογενή αντιμονιούχα ορυκτά είναι ο βουρνονίτης και ο τετραεδρίτης – τεννανίτης (Baumgärtl & Burow 2002, Voudouris & Economidou-Eliopoulos 2003). Τα μίγματα σιμνπικονίτη – μπιντχάιμίτη και μαλαχίτη αναφέρονται ως σύνθετες δευτερογενείς προϊόν εξαιτίας του βουρνονίτη (Baumgärtl & Burow 2002, προσωπικές παρατηρήσεις). Στην παρούσα περίπτωση δεν παρατηρήθηκε καμία υπολειμματική φάση κάποιου πρωτογενούς αντιμονιούχου ορυκτού, αλλά πιθανότατα και εδώ να πρόκειται για βουρνονίτη εντελώς οξειδωμένο.

Οι συγκεντρώσεις αντιμονιούχων ορυκτών εντοπίστηκαν στα πλέον εξωτερικά τμήματα της μεταλλοφορίας, μακρύτερα από τις άλλες δύο κατηγορίες παραγενέσεων και συνεπώς, δεν ήταν δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη γενετική τους σχέση.



Σχήμα 6. α, Εικόνα από την αντιμονιούχο παραγένεση. β. Αρσενοπυρίτης σε χαλαζιακό φλεβίδιο.

Sc-Bh: μίγμα σιμνπικονίτη – μπιντχάιμίτη, MF: μικτές φάσεις Pb-Fe-As-S, Mm: μιμετίτης, Gr: γκαρτρελλίτης, Qz: χαλαζίας, As: αρσενοπυρίτης.

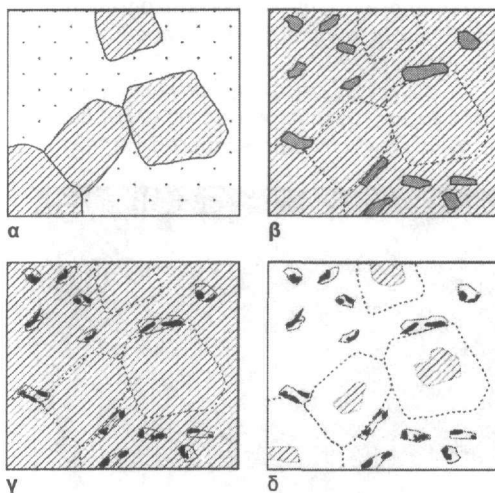
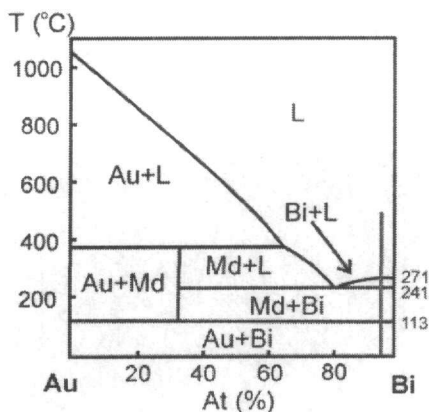
## 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η άμεση χωρική σχέση των κόκκων του χρυσού με τα ψευδόμορφα αυτοφυούς βισμούθιου συνηγορεί για την υδροθερμική προέλευσή τους με κρυστάλλωση από μεταλλικό τήγμα Bi-Au, όπως υποδεικνύουν πειραματικά δεδομένα (Okamoto & Massalski 1983, Douglas et al. 2000), σύμφωνα με τα οποία υδροθερμικό ρευστό και υγρό βισμούθιο μπορούν να συνυπάρχουν ως δύο άμικτες υγρές φάσεις σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο τήξεως του τελευταίου (271°C). Το υγρό αυτό βισμούθιο αποτελεί εξαιρετική παγίδα χρυσού από υποκορεσμένα σε Au υδροθερμικά διαλύματα, ιδιαίτερα σε τιμές  $fS_2$  κάτω από το όριο μαγνητοπυρίτη / σιδηροπυρίτη (Douglas et al. 2000). Σύμφωνα με τα παραπάνω, για τη μεταλλοφορία που μελετάται προτείνεται αρχική δέσμευση του χρυσού από το υδροθερμικό ρευστό μέσω μιας φάσεως υγρού βισμούθιου και στη συνέχεια, με την πτώση της θερμοκρασίας, έναρξη κρυστάλλωσης του αυτοφυούς βισμούθιου σε μεγάλους κρυστάλλους (Σχ. 7 και 8α). Στο εντηκτικό σημείο κρυσταλλώθηκε το υπόλοιπο βισμούθιο και μαλδονίτης,  $Au_2Bi$ , ως λεπτομερής σύμφυση (Σχ. 8β), ενώ στους 113°C ο μαλδονίτης απομίχθηκε σε χρυσό και βισμούθιο (Σχ 8γ). Κατά την υπεργενετική οξείδωση του υλικού, απέμεινε ο χρυσός και οι πυρήνες του βισμούθιου (Σχ. 8δ). Σημειώτεον ότι η παρουσία μαλδονίτη έχει διαπιστωθεί στην περιοχή της Καμάριζας (Baumgärtl & Burow 2002).

Οι συγκεντρώσεις χρυσού που περιγράφονται σε αυτή την εργασία διαφέρουν από εκείνες που προέρχονται από οξείδωση αρσενοπυρίτη – σιδηροπυρίτη, όπως προτείνονται από τον Skarpelis (2002), τόσο ως προς την παραγένεση, όσο και ως προς τη συνολική περιεκτικότητα σε χρυσό. Εξάλλου η απουσία κόκκων χρυσού στα οξείδια του σιδήρου που προέρχονται από αρσενοπυρίτη – σιδηροπυρίτη και περιβάλλοντα βισμούθιούχα ψευδόμορφα συνηγορεί για τη σύνδεση του χρυσού με το βισμούθιο και όχι με τον αρσενοπυρίτη – σιδηροπυρίτη.

Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η πρωτογενής μεταλλοφορία, στην εμφάνιση που μελετήθηκε, θα πρέπει να αποτελείται από σιδηροπυρίτη ± αρσενοπυρίτη, χαλκοπυρίτη, βισμούθινίτη

(ή/και θειοάλατα βισμούθιου), αυτοφυές βισμούθιο, μαλδονίτη (που απομίχθηκε σε χρυσό και βισμούθιο) και βουρνονίτη. Από αυτά τα ορυκτά, ο χαλκοπυρίτης, ο βισμούθινίτης, το αυτοφυές βισμούθιο και ο μαλδονίτης φαίνεται ότι αποτέθηκαν συγχρόνως. Η απόθεσή τους έλαβε χώρα μετά την απόθεση του σιδηροπυρίτη και του αρσενοπυρίτη, στοιχείο που συμφωνεί με την παραγενετική ακολουθία που προτείνεται από τους Skarpelis (2002) και Voudouris & Economou-Eliopoulos (2003).



Σχήμα 7. Διαδικό διάγραμμα φάσεων του συστήματος Bi-Au, (Okamoto & Massalski 1983). Η κάθετη γραμμή αντιστοιχεί σε σύσταση παραπλήσια με αυτήν του τήγματος που θεωρείται ότι έδωσε την παραγένεση αυτοφύους βισμούθιου – αυτοφύους χρυσού.

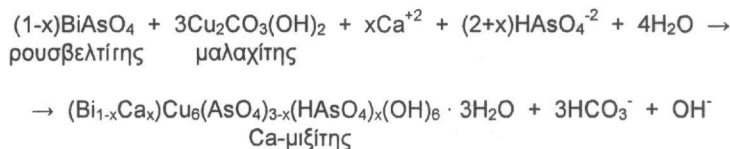
Σχήμα 8. Σχηματική παράσταση της κρυστάλλωσης και εξέλιξης ενός τήγματος Bi-Au. Διάσπικτο λευκό: μεταλλικό τήγμα, διαγραμμισμένο λευκό: βισμούθιο, γκριζοί κόκκοι: μαλδονίτης, μαύροι κόκκοι: χρυσός, λευκό: δευτερογενή βισμούθιούχα ορυκτά.

Η παρουσία αυτοφύους βισμούθιου και χρυσού στην Καμάριζα είναι ιδιαίτερης σημασίας διότι είναι ισχυρή ένδειξη μαγματικής – υδροθερμικής γένεσης και υποδεικνύει απόθεση της μεταλλοφορίας σε συνθήκες με χαμηλές τιμές  $fS_2$  και  $fO_2$  των υδροθερμικών διαλυμάτων (Meinert 2000).

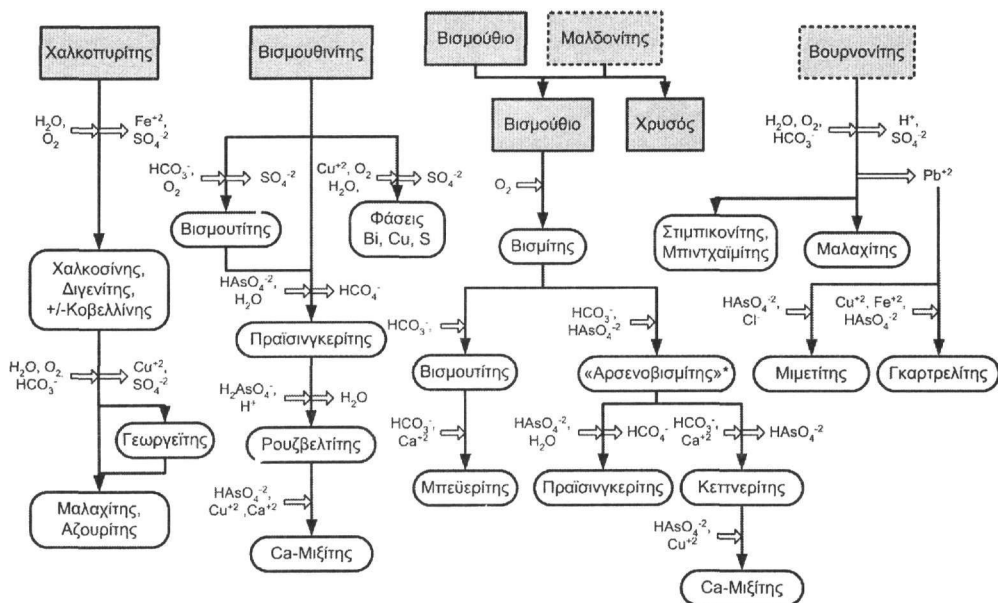
Τέλος, ως προς τα δευτερογενή ορυκτά των τριών παραγενέσεων, προέκυψαν οι σειρές διαδοχής που παρουσιάζονται στο σχήμα 9.

Από το σχήμα συμπεραίνεται ότι τα υπεργενετικά διαλύματα περιείχαν, εκτός από οξυγόνο, και όξινα ανθρακικά ( $HCO_3^-$ ) και όξινα αρσενικά ( $HAsO_4^{2-} - H_2AsO_4^-$ ) ιόντα, σε κυμαίνόμενη αναλογία. Η παρουσία  $HCO_3^-$  οφείλεται στα περιβάλλοντα μάρμαρα, ενώ τα αρσενικά ιόντα θα πρέπει να προέρχονται από αρσενίδια ή θειοάλατα του αρσενικού (π.χ. αρσενοπυρίτης, εναργίτης, λοελλινγκίτης, τετραεδρίτης – τενναντίτης).

Ο μίξιτης φαίνεται ότι προήλθε από αντίδραση των δευτερογενών βισμούθιούχων ορυκτών με το μαλαχίτη, παρουσία υπεργενετικών διαλυμάτων που περιείχαν αρσενικό. Η σταθερότητα του μαλαχίτη υποδεικνύει pH των διαλυμάτων μεγαλύτερο από 6-7, στο οποίο τα αρσενικά ιόντα εμφανίζονται με μορφή  $HAsO_4^{2-}$  (Garrels & Christ, 1965). Από τις μικροαναλύσεις φαίνεται ότι πρόκειται για μίξιτη πλούσιο σε ασβέστιο, το οποίο θα πρέπει να προέρχεται από τα αυτά τα υπεργενετικά διαλύματα. Έτσι, μία προτεινόμενη αντίδραση σχηματισμού του μίξιτη από π.χ. ρουσβελίτη και μαλαχίτη είναι η εξής:







Σχήμα 9. Δευτερογενή ορυκτά που προέκυψαν από την εξαλλοίωση των αντίστοιχων πρωτογενών ορυκτών (γκρίζο φόντο) στις παραγένεσεις που μελετήθηκαν.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τους κ.κ. Αλκιβιάδη Τσολάκο και Αναστάσιο Παπακικήτα για τη συμβολή τους στις εργασίες υπαίθρου.

Επίσης, τους κ.κ. Ευάγγελο Μιχαηλίδη, Ιωάννη Μήτση και Κωνσταντίνο Μπάρλα για τη βοήθειά τους κατά την εργαστηριακή έρευνα.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κατερινόπουλος, Α. & Ζησιμοπούλου Ε., 1994. Τα ορυκτά των μεταλλείων του Λαυρίου. Αθήνα, Έκδοση Συλλόγου Ελλήνων Συλλεκτών Ορυκτών και Απολιθωμάτων, 304σ.

Κόκκορος, Π., 1955. Παρατηρήσεις επί ορυκτών πινών της Λαυρεωτικής. *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρείας*, II, 13-17.

Μαράκης, Γ., 1968. Παρατηρήσεις επί της ηλικίας της θειούχου μεταλλογένεσης εις την περιοχή των Κυκλάδων, *Ann. Geol. Pays Hell.*, 19, 695-700.

Μαρίνος, Γ. & Petrascheck, W. E., 1956. Λαύριον, *Γεωλ. Γεωφ. Μελ.*, ΙΓΜΕ, IV, 1, 246σ.

Παπασταύρου, Σ., Θεοφιλόπουλος, Δ., Τζανικιάν, Ζ., Βέργος, Σ., Ζαγκούρογλου, Κ., Καραντάσης, Σ., Μαυρίδου-Κανάκη, Φ. 1987. Τα αποτελέσματα της έρευνας στο Λαύριο για τον εντοπισμό μικτής θειούχου μεταλλοφορίας, Αδημοσίευτη εσωτερική έκθεση ΙΓΜΕ, 124σ.

Baltatzis, E., 1981. Contact metamorphism of a calc-silicate hornfels from Plaka area, Laurium, Greece, *N. Jb. Miner. Mh.*, 11, 481-488.

Baumgärtl, U. and Burow, J., 2002. Laurion, *Aufschluss*, 53, 5/6, 245-362.

Douglas, N., Mavrogenes, J., Hack, A. and England, R., 2000. The liquid bismuth collector model: an alternative gold deposition mechanism. *Geol. Soc. Australia*, AGC Abstr., 59, 135.

Economou, M., Skounakis, S. and Papatthanasiou, C., 1981. Magnetite deposits of skarn type from the Plaka area of Laurium, Greece, *Chemie der Erde*, 40, 241-252.

Garrels, R. M. & Christ, C. L., 1965. Solutions, minerals and equilibria. New York, Harper and Row, 450p.

Kolitsch, U., 1999. Arsenot'smite discredited, *Neues Jarhb. Mineral. Mon.*, 322-336.

- Lawrence, L., Ramsden, A., Sharpe, J., Williams, P., 1998. End-Member Beyerite from the Alone Hand Mine, Cloncurry, Queensland, *Australian Journal of Mineralogy*, v.4, 1.
- Leleu, M., 1966. Les gisements plombo-zincifères du Laurium (Grèce), *Sci. de la Terre*, XI, 3, 293-343.
- Leleu, M., 1969. Essai d'interprétation thermodynamique en métallogénie: les minéralisations karstiques du Laurium (Grèce), *Bull. B. R. G. M.*, 2ième série, II, No 4, 1-66.
- Meinert, D. L., 2000. Gold in skarns related to epizonal intrusions, in Gold in 2000, Hagemann, S. & Brown, Ph., *Reviews in Econ. Geol.*, 13, 347-375.
- Okamoto, H. and Massalski, T. B., 1983. Au-Bi (gold-bismuth), in Tomkins, A. G. and Mavrogenes, J. A., 2003. Generation of metal-rich felsic magmas during crustal anatexis, *Geology*, 31, 765-768.
- Skarpelis, N., 2002. Geodynamics and evolution of the miocene mineralization in the Cycladic - Pelagonian belt, Hellenides. *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρείας*, XXXIV, 6, 2191-2206.
- Tomkins, A. G. and Mavrogenes, J. A., 2003. Generation of metal-rich felsic magmas during crustal anatexis, *Geology*, 31, 765-768.
- Voudouris, P. & Economou-Eliopoulos, M., 2003. Mineralogy and chemistry of Cu-rich ores from the Kamariza carbonate-hosted deposit (Lavrión), Greece. *Mineral Exploration and Sustainable Development*, 499-502.
- Wendel, W. and Markl, G., 1999. Lavrión, Mineralogische Klassiker und Raritäten für Sammler, *Lapis*, 24, 7/8, 34-52.

## ABSTRACT

### **MINERALOGICAL STUDY OF BISMUTH – GOLD – ANTIMONY MINERALIZATION AT THE AREA OF KAMARIZA, LAVRION**

Solomos Ch., Voudouris P. and Katerinopoulos A.

*Department of Mineralogy – Petrology, Faculty of Geology, University of Athens, Panepistimioupolis 15784 Athens. [terfiliii@in.gr](mailto:terfiliii@in.gr), [voudouris@geol.uoa.gr](mailto:voudouris@geol.uoa.gr), [akaterin@geol.uoa.gr](mailto:akaterin@geol.uoa.gr)*

At the Lavrión mine area, near the village of Kamariza, an oxidized mineralization unusually rich in bismuth, gold, antimony and copper has been studied. Three different parageneses have been recognized and described: a) a copper-rich assemblage, containing chalcopyrite, chalcocine, digenite, covellite, azurite, malachite and georgeite, b) a bismuth-gold-rich assemblage, consisting of native bismuth, bismuthinite, native gold, bismite, bismutite, beyerite, kettnerite, preisingerite, rooseveltite and mixite and c) an antimony-rich one, comprising stibiconite, bindheimite, mimetite and gartrellite. The mineral study suggests that the primary mineralization should consist of pyrite ± arsenopyrite, chalcopyrite, bismuthinite (and/or bismuth sulphosalts), native bismuth, maldonite (which has been exsolved to gold and bismuth) and bournonite. The oxidation of this primary mineralization and the reaction with supergene solutions containing significant amounts of  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{HAsO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , caused the formation of 17 secondary minerals.