

ΜΟΛΥΒΔΟΥΧΟΙ “ΑΛΟΥΝΙΤΕΣ” ΣΕ ΖΩΝΕΣ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΗΣ ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ ΣΤΗ Δ. ΘΡΑΚΗ

Βουδούρης Π.¹, Αρίκας Κ.², και Κατερινόπουλος Α.¹

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών 15784 Αθήνα, voudouris@geo.uoa.gr

² Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg, D-20146, Hamburg, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για πρώτη φορά αναφέρεται η ύπαρξη μολυβδούχων μελών της υπερομάδας αλουνίτη από ζώνες προχωρημένης αργιλικής εξαλλοίωσης πορφυριτικών και επιθερμικών μεταλλοφοριών στη Θράκη. Πρόκειται για Ca-Sr-Ba-Pb-ούχα φωσφορικά-θειικά ορυκτά τα οποία είναι στερεά διαλύματα μεταξύ ακραίων μελών των ομάδων αλουνίτη, γουντχουζείτη και κρανδαλλίτη. Οι μέγιστες περιεκτικότητες σε PbO στους “αλουνίτες” των εμφανίσεων της Μαυροκορυφής και της Μελίταινας είναι 24.7% και 17.4% αντίστοιχα. Τα Pb-ούχα φωσφορικά-θειικά ορυκτά απαντούν στον πυρήνα των κρυστάλλων και περιβάλλονται από συνηθισμένους K-Na-ούχους αλουνίτες (Μαυροκορυφή) και Ba-ούχο γουντχουζείτη (Μελίταινα), ένδειξη ότι σχηματίσθηκαν σε ένα υπογενετικό μαγματικό-υδροθερμικό περιβάλλον λόγω διάλυσης μαγματικού απατίτη και αστρίων από φωσφορικά-θειικά διαλύματα.

Η ορυκτοχημική μελέτη των “αλουνιτών” πιστεύεται ότι μπορεί να δώσει πληροφορίες σε ότι αφορά τις συνθήκες γένεσης ζωνών προχωρημένης αργιλικής εξαλλοίωσης στον Ελλαδικό χώρο και να αποτελέσει οδηγό για διάκριση του επιθερμικού από το βαθύτερο πορφυριτικό περιβάλλον γενικότερα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια μίας εκτεταμένης ορυκτοχημικής μελέτης “αλουνιτών” στις ζώνες εξαλλοιώσεων πορφυριτικών και επιθερμικών μεταλλοφοριών στη Θράκη, περιγράφονται “αλουνίτες” με ιδιαίτερα υψηλές περιεκτικότητες σε μολύβδο από τις εμφανίσεις του λόφου Μαυροκορυφής στην τάφρο των Πετρωτών και της Μελίταινας στο Νομό Ροδόπης.

Τα ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη περιλαμβάνουν τουλάχιστον 40 είδη τα οποία ανήκουν σε διάφορες ομάδες: την ομάδα του αλουνίτη, του γουντχουζείτη, του κρανδαλλίτη κλπ. Ο γενικός χημικός τύπος των ορυκτών αυτών είναι: $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$ όπου

A: Na, U, K, Ag, NH_4 , Pb, Ca, Ba, Sr, REE αναφέρεται σε μεγάλα κατίοντα σε 12-εδρική σύνταξη

B: Al, Fe, Cu, Zn, αναφέρεται σε κατίοντα με οκταεδρική σύνταξη

$(XO_4)^x$: Ανιόντα όπως SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_4^{4-} καθώς επίσης και ομάδες με επιπλέον πρωτόνια όπως $(PO_3OH)^{2-}$ σε τετραεδρική σύνταξη.

Η υπερομάδα αυτή υποδιαιρείται στις υπερομάδες αλουνίτη (όταν $Al > Fe$) και γιαροσίτη (όταν $Fe > Al$). Επίσης ανάλογα με το ποσό των φωσφορικών ιόντων η υπερομάδα αλουνίτη υποδιαιρείται στην ομάδα αλουνίτη ($XO_4^{3-} < 0.5$ mol) στην ομάδα χινσδαλλίτη (Pb-ούχο ακραίο μέλος) - σβανμπεργίτη (Sr-ούχο μέλος) - γουντχουζείτη (Ca-ούχο μέλος) (όταν $0.5 < XO_4^{3-} < 1.5$ mol) και τέλος στην ομάδα κρανδαλλίτη (Ba-ούχος γκορσεϊζίτης, Ca-ούχος κρανδαλλίτης, Sr-ούχος γκοϊγιαζίτης, Pb-ούχος πλουμπογκουμμίτης, Ce-ούχος φλορενσίτης, όταν $XO_4^{3-} > 1.5$ mol).

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται η ορυκτολογία, ορυκτοχημεία και το περιβάλλον απόθεσης των “αλουνιτών” από τις προαναφερθείσες εμφανίσεις. Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής πιστεύεται ότι μπορεί να χρησιμοποιηθούν για έρευνες σχετικά με τον εντοπισμό μεταλλοφοριών επιθερμικού και πορφυριτικού τύπου στη Θράκη και γενικότερα στον Ελλαδικό χώρο.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή της νοτιοανατολικής Ροδόπης αποτελεί τμήμα ενός ηπειρωτικού μαγματικού τόξου το οποίο αναπτύχθηκε κατά την περίοδο Ηώκαινο έως Κ. Μειόκαινο. Ο Τριτογενής μαγματισμός της Δ. Θράκης έχει αποδοθεί σε διαδικασίες κατάδυσης κάτω από την Ευρωπαϊκή ηπειρωτική πλάκα, ενώ η τοποθέτηση των μαγμάτων έλαβε χώρα λόγω της εφελκυστικής κατάρρευσης που ακολούθησε την αλπική ορογένεση (Sideris 1975, Innocenti et al. 1984, Del Moro et al. 1988, Christofides et al. 1998, Pe-Piper et al. 1998, Pecskey et al. 2003).

Με το μαγματικό αυτό τόξο συνδέονται γενετικά πολυάριθμες μαγματικές-υδροθερμικές και επιθερμικές μεταλλοφορίες πολυτίμων και βασικών μετάλλων μεταξύ των οποίων και οι δύο εμφανίσεις που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας μελέτης: Α) Μελίταινας, περίπου 15 km ΒΔ της Κομοτινής, κοντά στα σύνορα με την Βουλγαρία (Filippidis et al. 1986), Β) Μαυροκορυφής, 2 km, Β των Πετρωτών; (Βουδούρης & Σκαρπέλης 1998, Skarpelis et al. 1999).

Α) ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ: Η εμφάνιση της Μαυροκορυφής βρίσκεται στο κεντρικό τμήμα της τάφρου των Πετρωτών που αποτελεί ένα τεκτονικό βύθισμα του υποβάθρου (μεταμορφωμένα πετρώματα της Περιροδοπικής ζώνης). Η τάφρος των Πετρωτών καλύπτεται κατά κύριο λόγο από ηφαιστειακά και υποηφαιστειακά πετρώματα ενδιάμεσης έως όξινης χημικής σύστασης. Η εμφάνιση της Μαυροκορυφής βρίσκεται εντός ηφαιστειακών λατυποπαγών ανδεσιτικής σύστασης που αποτέθηκαν σε ένα υδάτινο περιβάλλον (Lescuyer et al. 2003). Τα ηφαιστειακά λατυποπαγή διαπερνώνται από συμπαγείς ανδεσιτικούς δόμους λάβας ίδιας ορυκτολογικής σύστασης. Χημικές αναλύσεις υγιών και εξαλλοιωμένων μαγματιτών από την περιοχή Περάματος- Μαυροκορυφής παρουσιάζονται στον πίνακα 1.

Β) ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ: Το πέτρωμα ξενιστής της μεταλλοφορίας της Μελίταινας είναι ένας Τριτογενής υποηφαιστειακός δακίτης (Πιν. 1) ο οποίος έχει διεισδύσει εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ροδοπικής μάζας. Χαρακτηρίζεται από μεγάλους φαινοκρυστάλλους Κ-ούχου αστρίου, πλαγιόκλάστων, βιοτίτη και αμφιβόλων. Τα ανωτέρω ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου και του χαλαζία αποτελούν τη μικροκρυσταλλική κυρία μάζα του πετρώματος.

3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο χαρακτηρισμός των ορυκτολογικών συστατικών των ζωνών εξαλλοίωσης και ο χημισμός των αλουνιτών έγινε με βάση μικροαναλύσεις που έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή Cameca SX-100 WDS στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου. Αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων ολικού πετρώματος έγιναν με την μέθοδο φθορισμετρίας ακτίνων-Χ (XRF). Οι αναλύσεις έγιναν σε δισκία συντήξεως πετρώματος με φασματόμετρο τύπου Phillips PW 1220 στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου χρησιμοποιώντας διεθνή πρότυπα.

4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

4.1 Μαυροκορυφή

Η εμφάνιση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς παρουσιάζει παρόμοιες παραγενέσεις θειούχων ορυκτών και θειοαλάτων που απαντώνται τόσο σε βαθύτερους ορίζοντες του γειτονικού κοιτάσματος του λόφου Πέραματος (Lescuyer et al. 2003) όσο και στον Άγιο Δημήτριο και Οχιά Σαππών (Μιχαήλ 1993, Shaw & Constantinides 2001). Η μεταλλοφορία που εντοπίστηκε στην θέση αυτή (Βουδούρης & Σκαρπέλης 1998) συνδέεται με φλέβες συμπαγούς πυριτίωσης που βρίσκονται σε βαθύτερα στρωματογραφικά επίπεδα κάτω από μία ζώνη οπαλιτίωσης σφηνοειδούς μορφής. Πλευρικά από την πυριτική εξαλλοίωση αναπτύσσεται μία ζώνη αλουνίτη (προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση σύμφωνα με την ταξινόμηση των Hayba et al. 1985) που χαρακτηρίζεται από αφθονία αλουνίτη, χαλαζία και λίγο καολινίτη. Η ζώνη αλουνίτη χαρακτηρίζεται από αισθητά χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε SiO_2 σε σχέση με την πυριτική ζώνη ($\approx 50\%$ κ.β.) και αυξημένες περιεκτικότητες σε Al_2O_3 , K_2O και SO_3 λόγω της αφθονίας του αλουνίτη (Πιν. 1). Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περιεκτικότητα σε μόλυβδο της ανάλυσης του ολικού δείγματος ($\text{PbO}=1.5\%$, δείγμα 1516) η οποία προέρχεται αποκλειστικά από τον αλουνίτη. Στην ζώνη αλουνίτη ο “αλουνίτης” σχηματίζει μαζί με χαλα-

ζία ψευδομορφώσεις φαινοκρυστάλλων πλαγιокλάστων και φεμικών ορυκτών ή είναι διάσπαρτος στην κύρια μάζα όπου υπάρχει σε σύμφυση με μικρούς κρυστάλλους χαλαζία. Ο “αλουνίτης” συνοδεύεται από σιδηροπυρίτη.

Πίνακας 1. Επιλεγμένες χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων (κ.β%) και ιχνοστοιχείων (ppm) από υγιείς και εξαλλοιωμένους μαγματίτες Μελίταινας και Μαυροκορυφής-Περάματος.

Sample	1649	1648	1653	V47	V55	V67	1516
SiO ₂	65,09	69,20	67,04	55,93	52,96	49,19	51,89
TiO ₂	0,55	0,62	0,58	0,63	0,51	0,50	1,00
Al ₂ O ₃	17,15	15,45	16,03	17,21	16,48	15,74	14,79
Fe ₂ O ₃	3,94	3,41	5,09	8,14	3,69	3,98	1,87
MnO	0,05	0,01	0,00	0,16	0,01	0,03	0,00
MgO	1,90	0,61	0,40	3,94	0,07	0,05	0,00
CaO	0,64	0,24	0,24	8,23	0,06	0,08	0,18
Na ₂ O	3,16	0,00	0,01	2,41	0,31	0,31	0,61
K ₂ O	3,01	3,63	3,86	1,14	2,89	4,19	2,26
P ₂ O ₅	0,26	0,32	0,27	0,11	0,15	0,12	0,56
H ₂ O+	Δ.Α.	Δ.Α.	Δ.Α.	0,99	8,26	10,66	10,95
H ₂ O-	Δ.Α.	Δ.Α.	Δ.Α.	0,25	1,48	0,18	0,57
SO ₃	0,52	2,32	3,72	0,00	11,66	15,17	11,61
LOI	3,50	5,63	5,57	1,24	21,40	26,01	23,13
Ba	1056	1120	799	258	402	488	1654
Ce	74	80	68	5	70	69	164
Cu	9	20	58	18	28	<O.A	22
La	57	67	31	17	16	12	28
Nd	Δ.Α.	Δ.Α.	Δ.Α.	10	18	<O.A	53
Pb	49	542	243	16	1396	706	14606
Rb	126	118	134	49	<O.A	<O.A	0
Sr	353	180	237	349	518	410	1837
Zn	59	52	15	72	3821	108	12
Zr	214	208	194	62	48	47	162

ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ: 1649 (προπυλιτωμένος δακίτης), 1648,1653 (ζώνη σερίκίτη, πυροφυλλίτη, διάσπορου, “αλουνίτη”, σιδηροπυρίτη). ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ-ΠΕΡΑΜΑ: V47 (υγιής ανδεσίτης), V55,V67,1516 (ζώνη αλουνίτη). Δ.Α.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας. LOI=H₂O+SO₃

Εντός της ζώνης φλεβικής πυριτίωσης αναπτύσσονται υδροθερμικά λατυποπαγή που αποτελούνται από τεμάχια συμπαγούς πυριτίωσης εντός συνδεδειμένου υλικού πλούσιου σε μεταλλικά ορυκτά, χαλαζία, αλουνίτη και καολινίτη. Η μεταλλοφορία αποτελείται από σιδηροπυρίτη, μαρκασίτη, φαματινίτη, τετραεδρίτη και γκολντφιελνίτη. Νέες ορυκτοχημικές μελέτες από τα παραπάνω ορυκτά υποδεικνύουν αρχική απόθεση τετραεδρίτη πλούσιου σε Ag (έως 15.5%) και σε Hg (έως 3.1%) και στη συνέχεια φαματινίτη, μη στοιχειομετρικού γκολντφιελδίτη (έως 29.3% Te) και χαλκοπυρίτη. Χαρακτηριστική είναι η απουσία γαληνίτη ή οποιουδήποτε άλλου μεταλλικού ορυκτού του μολύβδου. Αξίζει να αναφερθεί ότι η περιεκτικότητα σε τελλουρίο είναι η υψηλότερη που έχει παρατηρηθεί σε γκολντφιελδίτες από τον Βορειοελλαδικό χώρο: μικροαναλύσεις γκολντφιελδίτων από την επιθερμική μεταλλοφορία των Πεύκων έδωσαν περιεκτικότητες σε Te μεταξύ 14,81-20,51% κ.β. (Δήμου κ.α. 1994), ενώ από την περιοχή Αγίου Δημητρίου/Σαπών 15,95% κβ. (Voudouris 1993). Ο αλουνίτης που συνοδεύει τη φλεβική μεταλλοφορία της Μαυροκορυφής χαρακτηρίζεται από μικρούς ρομβοεδρικούς κρυστάλλους συχνά με ψευδοκυβική όψη.

4.2 Μελίταινα

Πρόκειται για μια εμφάνιση πορφυριτικού Cu-Mo που έχει επικαλυφθεί από ένα υδροθερμικό σύστημα υψηλής θεώσης (Arikas et al. 1990, Μέλλος κ.α. 2001). Μια πυριτική ζώνη εξαλλοίωσης πλούσια σε K-Na-ούχο αλουνίτη αναπτύσσεται στα ανώτερα τμήματα της εμφάνισης. Στα βαθύτερα τοπογραφικά επίπεδα όπου και η παρουσία των χαλαζιακών φλεβιδίων με μολυβδαινίτη ο πρωτόλιθος έχει υποστεί έντονη σερικίτιωση και αργίλική εξαλλοίωση. Παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα υδροθερμικά ορυκτά σε διάφορες αναλογίες: χαλαζίας, σερικίτης και πυροφυλλίτης, φωσφορικά-θειικά ορυκτά του αργίλου πλούσια σε Ca, Sr, Pb και Ba, καολίνιτης, διάσπορο, σιδηροπυρίτης και τέλος σε ίχνη βαρίτης. Χημικές αναλύσεις από σερικιτωμένο υποφθαισιείτη της Μελίταινας δίνονται στον πίνακα 1.

5 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ “ΑΛΟΥΝΙΤΩΝ”

Ο χημισμός των “αλουνιτών” εξετάστηκε στη βάση 60 συνολικά μικροαναλύσεων. Τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων δίνονται στον πίνακα 2 (11 ενδεικτικές αναλύσεις). Για την ταξινόμηση και ονοματολογία των “αλουνιτών” που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η ταξινόμηση που προτάθηκε από Scott (1987).

Πίνακας 2. Ενδεικτικές μικροαναλύσεις Pb-Ca-Sr-Ba-ούχων φωσφορικών-θειικών και K-ούχων αλουνιτών

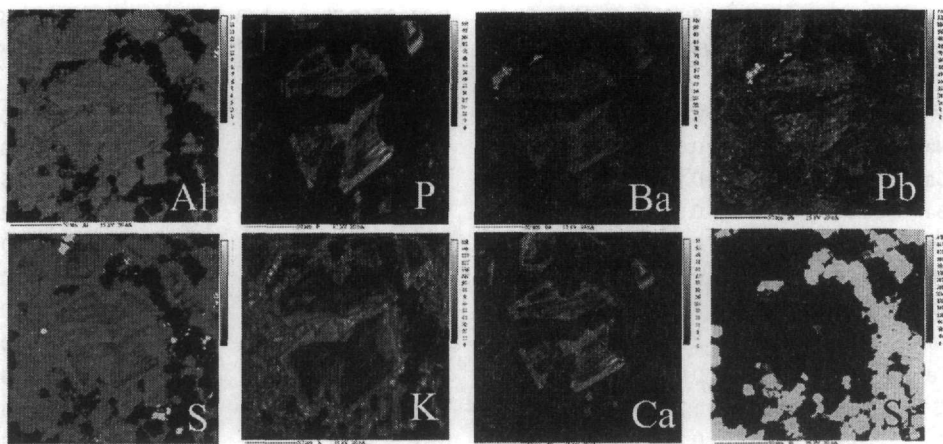
	ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ							ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ			
wt %	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
K ₂ O	5,49	7,60	5,69	0,99	1,42	2,47	1,11	0,02	0,18	0,01	0,20
Na ₂ O	1,51	0,45	0,29	0,27	0,42	0,62	0,36	0,02	0,25	0,01	0,30
Fe ₂ O ₃	0,23	0,05	0,01	0,00	0,00	0,15	0,14	0,17	0,01	0,00	0,08
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,31	0,76	0,17	0,56	0,46	0,38	0,20	0,42	0,54
CaO	0,11	0,09	1,23	2,87	3,81	0,96	1,20	2,31	11,23	4,65	7,60
BaO	0,46	0,37	1,30	6,24	2,21	2,87	1,41	4,96	1,45	1,35	8,62
SrO	0,27	0,00	2,10	5,40	6,53	1,86	0,89	4,58	0,67	12,85	0,25
PbO	0,74	2,47	3,10	6,94	2,04	12,80	24,73	17,37	0,81	0,63	2,59
Al ₂ O ₃	3,96	35,17	34,67	31,72	33,79	31,42	27,84	29,11	35,43	33,14	33,53
SO ₃	3,62	36,26	32,17	18,91	24,17	24,20	18,79	13,14	18,91	11,38	18,26
P ₂ O ₅	0,33	0,25	3,79	13,31	11,17	8,30	10,73	16,10	16,66	22,08	14,96
Total	85,72	82,71	84,66	87,41	85,73	86,21	87,76	88,16	85,80	86,52	86,93
Αριθμός ιόντων στη βάση 11 οξυγόνων											
K	0.48	0.71	0.53	0.10	0.13	0.25	0.12	0.00	0.02	0.00	0.02
Na	0.20	0.06	0.04	0.04	0.06	0.09	0.06	0.00	0.04	0.00	0.04
Ca	0.01	0.01	0.10	0.24	0.30	0.12	0.11	0.21	0.85	0.38	0.61
Ba	0.01	0.01	0.04	0.19	0.06	0.09	0.05	0.17	0.04	0.04	0.26
Sr	0.01	0.00	0.09	0.25	0.28	0.09	0.05	0.23	0.03	0.57	0.01
Pb	0.01	0.05	0.06	0.15	0.04	0.28	0.59	0.40	0.02	0.01	0.05
Ce	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02
Al	3.06	3.03	3.00	2.96	2.95	2.98	2.89	2.97	2.96	2.98	2.98
Fe	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
S	1.98	1.99	1.77	1.13	1.43	1.46	1.24	0.85	1.01	0.65	1.03
P	0.02	0.02	0.24	0.89	0.70	0.57	0.80	1.18	1.00	1.42	0.95

ΜΑΥΡΟΚΟΡΥΦΗ: 1. K-Na-ούχος φλεβικός αλουνίτης, 2-3. K-ούχοι αλουνίτες από περιφέρεια φωσφορικών-θειικών, 4-7. φωσφορικά-θειικά υπο μορφή πυρήνων. ΜΕΛΙΤΑΙΝΑ: 1-4. φωσφορικά-θειικά ορυκτά από θέση μεταλλοφορίας μολυβδαινίτη.

5.1 Μαυροκορυφή

Οι μικροαναλύσεις έδωσαν σαφή διαφοροποίηση του χημισμού των ψευδοκυβικών φλεβικών αλουινιτών που συνοδεύουν τη μεταλλοφορία από τους "αλουινίτες" της πλευρικής εξαλλοίωσης του πετρώματος. Σε ότι αφορά τους ψευδοκυβικούς αλουινίτες, αυτοί είναι Na-ούχοι αλουινίτες πλούσιοι σε K (4.9-7.4% κβ), ενώ οι περιεκτικότητες στα υπόλοιπα στοιχεία έχουν ως ακολούθως: Na₂O (0.1-1.5%), CaO (<0.4%) BaO (0.4-0.9%), SrO (<0.7%), PbO (0.3-3.2%), και P₂O₅ (0.02-1.4%). Ο μέσος χημικός τύπος των αλουινιτών αυτών είναι: K_{0.51}Na_{0.10}Ca_{0.01}Ba_{0.01}Sr_{0.01}Pb_{0.01}(Al_{3.05}Fe_{0.01})(SO₄)_{2.02}(PO₄)_{0.02}. Αντίθετα οι "αλουινίτες" από τη ζώνη πλευρικής εξαλλοίωσης διαφοροποιούνται σε δύο ομάδες: (α) σε πυρήνες κρυστάλλων που χαρακτηρίζονται από χημική ανομοιογένεια και περιλαμβάνουν Pb-ούχους αλουινίτες [K_{0.35}Pb_{0.10}Sr_{0.09}Ca_{0.07}Na_{0.06}Ba_{0.02}Ce_{0.01}Nd_{0.01}(Al_{2.95}Fe_{0.01})(SO₄)_{1.86}(PO₄)_{0.19}], K-ούχους χινσδαλίτες [Pb_{0.59}K_{0.12}Ca_{0.11}Na_{0.06}Sr_{0.05}Ba_{0.05}Ce_{0.02}(Al_{2.89}Fe_{0.01})(SO₄)_{1.24}(PO₄)_{0.80}], Ba-ούχους σβανμπεργίτες-γουντχαουζέιτες [Sr_{0.25}Ca_{0.24}Ba_{0.19}Pb_{0.15}K_{0.10}Na_{0.04}Ce_{0.02}(Al_{2.96})(SO₄)_{1.13}(PO₄)_{0.89}] και K-ούχους γουντχαουζέιτες-σβανμπεργίτες [Ca_{0.30}Sr_{0.28}K_{0.13}Ba_{0.06}Na_{0.06}Pb_{0.04}Ce_{0.01}(Al_{2.95})(SO₄)_{1.43}(PO₄)_{0.70}] και (β) σε περιφερειακές ζώνες όπου απαντούν K-ούχοι αλουινίτες πλούσιοι σε Ca-Pb με μέσο χημικό τύπο K_{0.48}Ca_{0.09}Pb_{0.09}Sr_{0.08}Ba_{0.04}Na_{0.04}(Al₃)(SO₄)_{1.79}(PO₄)_{0.23}.

Η κατανομή των στοιχείων Al, P, Ba, Pb, S, K, Ca, Si καθώς και η προαναφερθείσα ζώνωση σε "αλουινίτες" από την εξαλλοίωση του πλευρικού πετρώματος της Μαυροκορυφής είναι εμφανής στις μικροφωτογραφίες σάρωσης (SEM) του σχήματος 1. Στις φωτογραφίες σάρωσης οι φωτεινές περιοχές παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χημικών στοιχείων από τις σκοτεινότερες περιοχές. Στο σχήμα 1 απεικονίζονται δύο σχετικά μεγαλύτεροι κρύσταλλοι "αλουινίτη", οι οποίοι περιτοιχίζονται από πλήθος μικρών κόκκων αλουινίτη και χαλαζία. Η επιφάνεια που καλύπτεται από αλουινίτη φαίνεται πιο έντονα στην κατανομή του S (οι μαύρες περιοχές της εικόνας χαρακτηρίζουν επιφάνειες που καλύπτονται από μικροκρυσταλλικό αλουινίτη και είναι εμφανείς στην κατανομή του Si). Οι κατανομές του P, καθώς επίσης και οι κατανομές του Ca και Ba δείχνουν ότι οι φωσφορικές-ασβεστούχες-βαριούχες παραλλαγές (Ba-ούχοι γουντχαουζέιτες – σβανμπεργίτες) χαρακτηρίζουν κυρίως το εσωτερικό μέρος των σχετικά μεγαλύτερων κρυστάλλων του "αλουινίτη" ενώ απουσιάζουν στο μεγαλύτερο μέρος της περιφερειακής επιφάνειας που καλύπτεται από τους σχετικά μικρούς κρυστάλλους αλουινίτη. Η κατανομή του K υποδεικνύει τη συμμετοχή του καλιούχου-θειικού αλουινίτη στην εξωτερική ζώνη των σχετικά μεγαλύτερων κρυστάλλων και στην περιφερειακή επιφάνεια που καλύπτεται από μικροκρυσταλλικό αλουινίτη. Τέλος ο μόλυβδος δείχνει ακανόνιστη συμμετοχή στις διάφορες παραλλαγές και σε όλη την επιφάνεια που καλύπτεται από αλουινίτη, εντούτοις είναι εμπλουτισμένος στους πυρήνες των μεγαλύτερων κρυστάλλων (χινσδαλίτες).



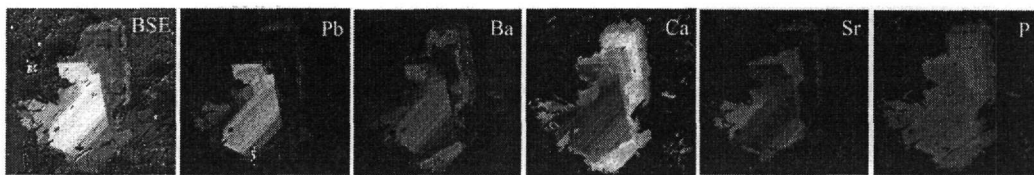
Σχήμα 1. Μικροφωτογραφίες σάρωσης (SEM) με κατανομή των στοιχείων Al, S, P, K, Ba, Ca, Pb και Si σε κρύσταλλους "αλουινίτη" της Μαυροκορυφής. Πλάτος φωτογραφίας = 200μm.

5.2 Μελίταινα

Στην εμφάνιση της Μελίταινας εντοπίστηκαν τριών ειδών "αλουνίτες": (α) K-Na-ούχοι αλουνίτες οι οποίοι συναντώνται σε μεγάλες περιεκτικότητες στα ανώτερα τοπογραφικά επίπεδα, (β) Ca-ούχοι νατροαλουνίτες σε ενδιάμεσα τοπογραφικά επίπεδα και (γ) σε σχετικά μικρότερες περιεκτικότητες φωσφορικά-θειικά ορυκτά στα κατώτερα τοπογραφικά επίπεδα όπου και η μεταλλοφορία μολυβδαινίτη. Οι K-Na-ούχοι αλουνίτες χαρακτηρίζονται από υψηλές περιεκτικότητες σε K_2O (5.5-8.2%), Na_2O (1-2.8%), ενώ οι συγκεντρώσεις σε BaO, CaO, SrO, P_2O_5 είναι σχετικά χαμηλές. Ο μέσος χημικός τύπος είναι $K_{0.66}Na_{0.22}Ba_{0.05}Ca_{0.01}Sr_{0.01}(Al_{2.98})(SO_4)_{1.97}(PO_4)_{0.04}$. Αξιοσημείωτη είναι η απουσία Pb από τους K-Na-ούχους αλουνίτες της Μελίταινας. Οι Ca-ούχοι νατροαλουνίτες παρουσιάζουν αύξηση των συγκεντρώσεων σε CaO (1.4-2.7%), BaO (0.9-3.5%), SrO (0.7-1.3%) και P_2O_5 (1.9-6.7%). Και εδώ η συγκέντρωση σε PbO είναι αμελητέα. Ο μέσος χημικός τύπος είναι $Na_{0.59}K_{0.13}Ca_{0.12}Ba_{0.05}Sr_{0.04}Ce_{0.01}(Al_{3.01}Fe_{0.02})(SO_4)_{1.76}(PO_4)_{0.24}$.

Στα χαμηλότερα τοπογραφικά σημεία (όπου και η μεταλλοφορία μολυβδαινίτη) ο "αλουνίτης" έχει ασυνήθιστη σύσταση, που κυμαίνεται μεταξύ του Pb-ούχου χινσδαλίτη, του Ca-ούχου Γουντχάουζεϊτη και του Sr-ούχου Σβανμπεργίτη. Οι αντίστοιχες ανώτερες τιμές που μετρήθηκαν είναι PbO=17.4%, CaO=11.2% και SrO=12.8% (Πίν. 2). Ο μολυβδος συμμετέχει και στα ακραία μέλη του γουντχάουζεϊτη και σβανμπεργίτη (Πίν. 2, αναλύσεις 2 & 3 αντίστοιχα) και με υψηλότερες περιεκτικότητες στους ενδιάμεσους τύπους, όπως π.χ. του Ca-Ba-ούχου "αλουνίτη" (Πίν. 2, ανάλυση 4, PbO=2.6%). Αναλυτικότερα, η πλειονότητα των "αλουνιτών" της Μελίταινας ανήκει στην κατηγορία του γουντχάουζεϊτη: χαρακτηρίζονται από κυριαρχία CaO (10.7-11.2%), PbO (<1.4%), SrO (<1%), BaO (<2.4%), και υψηλές συγκεντρώσεις σε P_2O_5 (~17%). Ο μέσος χημικός τύπος είναι $Ca_{0.83}Ba_{0.05}Na_{0.04}Sr_{0.03}Pb_{0.02}K_{0.01}Ce_{0.01}(Al_{2.95})(SO_4)_{1.02}(PO_4)_{1.00}$. Η υποκατάσταση του Ca από Ba στους γουντχάουζεϊτες οδηγεί Ba-ούχους γουντχάουζεϊτες με CaO (6-9.9%), BaO (4.3-12.01%), SrO (0.2-1.3%), PbO (1.3-2.6%) και P_2O_5 (14.2-15%) με μέσο χημικό τύπο $Ca_{0.59}Ba_{0.27}Na_{0.06}Pb_{0.04}K_{0.02}Ce_{0.02}Sr_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{1.05}(PO_4)_{0.94}$. Στερεά διαλύματα κρανδαλίτη-φλορενσίτη-γκοϊνιάζιτη χαρακτηρίζονται από σημαντική αύξηση στο Ce_2O_3 (4.9-7.9%), μείωση των τιμών του CaO (4.8-6.3%), SrO (2-2.3%), PbO (1.1-1.4%) και τις υψηλότερες τιμές P_2O_5 (20.6-23.0%) με μέσο χημικό τύπο $Ca_{0.48}Ce_{0.19}Sr_{0.10}Pb_{0.03}Ba_{0.02}K_{0.01}Na_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{0.61}(PO_4)_{1.49}$. Από τις μικροαναλύσεις διαπιστώθηκαν επίσης στερεά διαλύματα μεταξύ χινσδαλίτη – σβανμπεργίτη – γουντχάουζεϊτη πλούσια σε Ba, που αποτελούν και τα πιο ενδιαφέροντα μέλη της ορυκτολογικής παραγένεσης της Μελίταινας. Ενδεικτικά αναφέρονται οι περιεκτικότητες σε CaO (2.3-2.4%), BaO (3.5-5%), SrO (4.6-7.1%) PbO (14.7-17.4%) και P_2O_5 (15.3-16%) και ο μέσος χημικός τύπος $Pb_{0.37}Sr_{0.27}Ca_{0.21}Ba_{0.15}Ce_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{0.88}(PO_4)_{1.15}$. Τέλος στη Μελίταινα εντοπίστηκαν και στερεά διαλύματα σβανμπεργίτη – γουντχάουζεϊτη (με SrO 12.85%) και χημικό τύπο $Sr_{0.57}Ca_{0.38}Ba_{0.04}Pb_{0.01}Ce_{0.01}(Al_{2.98})(SO_4)_{0.65}(PO_4)_{1.42}$ καθώς και γουντχάουζεϊτη – σβανμπεργίτη, (με 2.34% PbO) και χημικό τύπο $Ca_{0.57}Sr_{0.23}Na_{0.09}Pb_{0.05}Ba_{0.04}Ce_{0.02}K_{0.01}(Al_{2.96})(SO_4)_{1.08}(PO_4)_{0.94}$.

Σε αντιστοιχία με τους "αλουνίτες" της Μαυροκορυφής, τα φωσφορικά/θειικά ορυκτά της Μελίταινας παρουσιάζουν εντυπωσιακή ζώνωση στα στοιχεία Al, P, S, Ca, Ba, Sr, Pb όπως φαίνεται στο σχήμα 2.

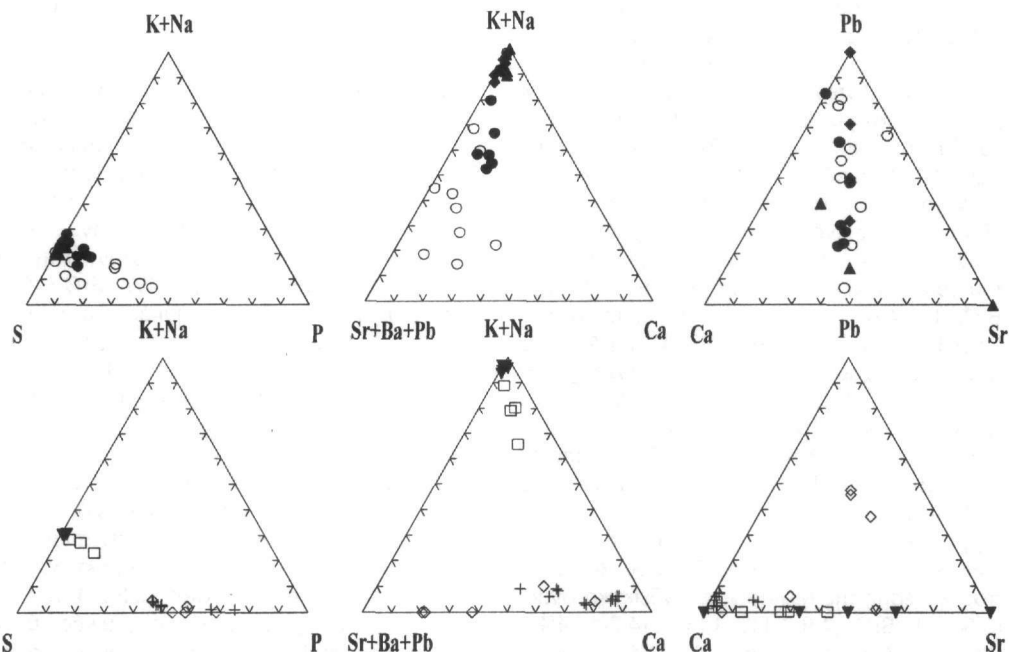


Σχήμα 2. Εικόνα οπισθοανακλώμενων ηλεκτρονίων (BSE) και κατανομή των στοιχείων Pb, Ba, Ca, Sr, P, σε φωσφορικά-θειικά ορυκτά της Μελίταινας (SEM). Πλάτος φωτογραφίας = 200μm.

Από τις φωτογραφίες σάρωσης φαίνεται καθαρά ότι τα Pb-ούχα μέλη απαντούν στον πυρήνα των κρυστάλλων ενώ τα περιθώρια των κρυστάλλων σε γενικές γραμμές παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές σε Pb. Μετά από μια αρχική απόθεση σβανμπεργίτη, αποτίθεται χινσδαλίτης, στη συνέχεια σβανμπεργίτης-γουντχάουζεϊτης και τέλος Ba-ούχος γουντχάουζεϊτης.

Από τα τριαδικά διανράμματα του σχήματος 3 καταλήγουμε στα ακόλουθα, σε ότι αφορά τις υποκαταστάσεις στοιχείων στους "αλουνίτες" που ερευνήθηκαν: Η υποκατάσταση των μονοσθενών

ιόντων K+Na από τα διασθενή Ca, Ba, Sr, Pb, λαμβάνει χώρα με ταυτόχρονη υποκατάσταση SO_4^{2-} από PO_4^{3-} . Οι αλουνίτες της Μαυροκορυφής χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη αναλογία K-ούχων μελών σε σχέση με τη Μελίταινα. Ενώ στη Μελίταινα υπάρχει πλήρης ισόμορφη σειρά μεταξύ γουντχαουζέιτη-σβανμπεργίτη, στη Μαυροκορυφή απαντούν στερεά διαλύματα μεταξύ των ομάδων του αλουνίτη και γουντχαουζέιτη. Μόνο τρία δείγματα στη Μελίταινα είναι στερεά διαλύματα χινσδαλίτη-γουντχαουζέιτη-σβανμπεργίτη σε αντίθεση με τη Μαυροκορυφή που υπάρχει μεγάλη διακύμανση τιμών του Pb με συνέπεια οι “αλουνίτες” να ποικίλουν μεταξύ Pb-ούχου αλουνίτη, K-ούχου χινσδαλίτη, με σταθερή αναλογία Ca/Sr.



Σχήμα 3. Τριαδικά διαγράμματα, παρουσιάζουν υποκαστάσεις στοιχείων στους “αλουνίτες” της Μαυροκορυφής και Μελίταινας. 1. Μαυροκορυφή (επάνω σειρά): φωσφορικά-θειικά (ανοιχτοί κύκλοι), K-ούχοι αλουνίτες με Ca-Pb (κλειστοί κύκλοι), φλεβικοί K-Na-ούχοι αλουνίτες με μεταλλοφορία (ρόμβοι και τρίγωνα). 2. Μελίταινα (κάτω σειρά): γουντχαουζέιτες και Ba-ούχοι γουντχαουζέιτες (σταυροί), στερεά διαλύματα χινσδαλίτη – γουντχαουζέιτη – σβανμπεργίτη – φλορενσίτη (ανοιχτοί ρόμβοι), K-Na-ούχοι αλουνίτες (ανάποδα τρίγωνα), Ca-ούχοι νατροαλουνίτες (ανοιχτά τετράγωνα).

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι δύο εμφανίσεις των ορυκτών της υπερομάδας του αλουνίτη που εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσης εργασίας παρουσιάζουν, παρά τις διαφορές σε ότι αφορά το πέτρωμα ξενιστή και τις υδροθερμικές ορυκτολογικές παραγενέσεις, εξαιρετικά υψηλές τιμές σε μολύβδο στους πυρήνες των κρυστάλλων που ερευνήθηκαν. Συγκριτικά αναφέρονται τιμές μολύβδου σε πυρήνες “αλουνιτών” από άλλες εμφανίσεις έως 10% κ.β. (Li et al. 1992). Οι αυξημένες τιμές σε Pb από την Μαυροκορυφή επιβεβαιώνονται από τις αντίστοιχες τιμές όπως προκύπτουν από χημική ανάλυση ολικού πετρώματος.

Σύμφωνα με Dill (2001) τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη σχηματίζονται κάτω από ένα μεγάλο εύρος γεωλογικών περιβαλλόντων (μεταμορφικό, μαγματικό, ιζηματογενές). Αποτίθενται μέσω υπογενετικών όσο και υπεργενετικών διαδικασιών και σχηματίζουν πολύπλοκες σειρές στερεών διαλυμάτων. Σε πορφυριτικού και επιθερμικού τύπου κοιτάσματα τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη μπορούν να σχηματισθούν σε ένα υπογενετικό μαγματικό-υδροθερμικό περιβάλλον και έχουν περιγραφεί από κοιτάσματα όπως το Ro-

dalquilar/Ισπανία (Aribes et al. 1995), Lepanto/Φιλιππίνες (Hedenquist et al. 1998), Baquio district/Φιλιππίνες (Aoki et al. 1993), El Salvador/Χιλή (Watanabe & Hedenquist 2001), Summitville/Colorado, La Granja/Περου, La Escondida/Χιλή (Stoffregen & Alpers 1987). Στην περιοχή της Καρπαθο-Βαλκανικής ορυκτά της υπερομάδας του αλουνίτη έχουν μέχρι τώρα περιγραφεί από τα όρη Valence της Ουγγαρίας και το κοιτάσμα χρυσού Podpolom της Σλοβακίας (Bajnoczi et al. 2001, 2003) και από το Chelopech, Assarel, Breznik, Sarnitsa, Boukono, Peletono της Βουλγαρίας (Lerouge et al. 2003). Τα ορυκτά αυτά από τις προαναφερθείσες εμφανίσεις είναι στερεά διαλύματα Ca, Sr, Ba, K, Na, REE μεταξύ ακραίων μελών των ομάδων αλουνίτη, γουντχαουζείτη, κρανδαλλίτη. Μάλιστα τα ορυκτά αυτά απαντούν υπό μορφή πυρήνων που είναι εμπλουτισμένοι σε PO_4^{3-} και σε δισθενή κατίοντα οι οποίοι περιβάλλονται από αλουνίτες της σειράς αλουνίτη-νατριοαλουνίτη, όπως και στις δύο εμφανίσεις που περιγράφονται στην παρούσα μελέτη.

Τα αποτελέσματα των ερευνών από τις εμφανίσεις Μαυροκορυφής και Μελίταινας δείχνουν ένα μεγάλο εύρος χημισμού για τους “αλουνίτες” που μελετήθηκαν. Τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά που περιγράφονται είναι στερεά διαλύματα εντός της ομάδας του γουντχαουζείτη και περιορισμένα στερεά διαλύματα μεταξύ των ορυκτών της ομάδας αλουνίτη και γουντχαουζείτη καθώς και γουντχαουζείτη και κρανδαλλίτη. Οι ζωνώσεις οφείλονται σε διαφοροποιήσεις στον χημισμό των υδροθερμικών διαλυμάτων που περιβάλλουν τους κρυστάλλους του αλουνίτη: μια ζώνωση θα μπορούσε να ήταν αποτέλεσμα δραστικών μεταβολών στη σύσταση του ρευστού είτε λόγω διακυμάνσεων στη σύσταση του εισερχόμενου ρευστού είτε λόγω απότομης απόθεσης κάποιας ορυκτής φάσης.

Στη Μελίταινα η αρχική εμφάνιση πορφυριτικής μεταλλοφορίας μολυβδαινίτη επικαλύφθηκε από όξινα διαλύματα μαγματικής-υδροθερμικής προέλευσης όπως υποδεικνύει η παραγένεση χαλαζί-α+σερικίτη+πυροφυλλίτη+διάσπορου+φωσφορικών-θειικών ορυκτών. Η παραγένεση αυτή σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες $285^\circ - 320^\circ\text{C}$ από όξινα διαλύματα που προήλθαν έπειτα από συμπίκνωση μαγματικών αερίων πλούσιων σε HCl και σε SO_2 που απελευθερώθηκαν από την υποηφαιστειακή διείσδυση. Τα φωσφορικά-θειικά ορυκτά αποτέθηκαν σε ένα αρχικό στάδιο λόγω διάλυσης πρωτογενούς απατίτη και άλλων συστατικών πλούσιων σε αλκάλια και αλκαλικές γαίες από τα όξινα μαγματικά-υδροθερμικά διαλύματα (Stoffregen & Alpers 1987). Η απόθεση Na-ούχων αλουνιτών σε υψηλότερα τοπογραφικά επίπεδα έλαβε χώρα πιθανόν σε θερμοκρασίες γύρω στους 250°C από όξινα-θειικά διαλύματα που προέκυψαν λόγω της διάσπασης HCl και H_2SO_4 κάτω από τους 300°C (σύμφωνα με δεδομένα από Watanabe & Hedenquist 2001).

Στη Μαυροκορυφή η παρουσία φωσφορικών-θειικών ορυκτών της υπερομάδας του αλουνίτη υπό μορφή πυρήνων σε συνηθισμένους αλουνίτες υποδεικνύει επίσης μαγματική-υδροθερμική προέλευση. Η απουσία από τη παραγένεση πυροφυλλίτη και διάσπορου περιορίζει την αρχική απόθεση φωσφορικών-θειικών ορυκτών σε θερμοκρασίες περί τους 250°C (σύμφωνα με Watanabe & Hedenquist 2001). Οι εξωτερικές ζώνες συνηθισμένου κανονικού αλουνίτη σχηματίστηκαν σε ένα μεταγενέστερο στάδιο ατό έντονα διαβρωτικά, οξειδωτικά και όξινα-θειικά διαλύματα σε αντιστοιχία με την περίπτωση της Μελίταινας, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περί τους 200°C).

Σε ότι αφορά τους ψευδοκυβικούς αλουνίτες που συνοδεύουν τη μεταλλοφορία της Μαυροκορυφής πιστεύεται ότι αποτέθηκαν σε ένα υπογενετικό περιβάλλον αφού συμφύονται με μεταλλικά ορυκτά. Αντίστοιχοι ψευδοκυβικοί αλουνίτες από τη Βουλγαρία είναι μαγματικής-υδροθερμικής προέλευσης με βάση ισοτοπικά δεδομένα (Lerouge et al. 2003).

Οι μολυβδόχοι αλουνίτες και τα στερεά διαλύματα χιναδαλίτη-γουντχαουζείτη θα μπορούσαν να έχουν σχηματισθεί λόγω εμπλουτισμού των υδροθερμικών διαλυμάτων καθώς αυτά διαπέρασαν μεταλλοφορία πλούσια σε Pb. Βέβαια τόσο στη Μαυροκορυφή όσο και στη Μελίταινα χαρακτηριστική είναι η απουσία γαλινίτη, εντούτοις χωρίς δεδομένα από γεωτρήσεις δεν είναι δυνατόν να πιστοποιηθεί η ύπαρξη ή μη του παραπάνω ορυκτού.

Είναι γνωστό ότι οι αλουνίτες αποτελούν κύρια προϊόντα των υδροθερμικών εξαλλοιώσεων των Τριτογενών ηφαιστειών στη Θράκη (Michael et al. 1995, Βουδούρης & Αρίκας 1998). Για πρώτη φορά γίνεται όμως γνωστή η ύπαρξη μολυβδόχων μελών της πολύπλοκης ομάδας του αλουνίτη υδροθερμικής γένεσης, όχι μόνο για την Θράκη αλλά και για όλη την Καρπαθο-Βαλκανική. Παρόμοιοι Pb-ούχοι αλουνίτες αναμένονται στις ζώνες έντονης αργίλικής εξαλλοίωσης που συνοδεύουν μεταλλοφορίες υψηλής θείωσης τόσο σε επιθερμικά όσο και πορφυρικά περιβάλλοντα στη Θράκη. Η ορυκτοχημική μελέτη των “αλουνιτών” και σε άλλες εμφανίσεις της Θράκης και του Ελλαδικού χώρου πιστεύεται ότι μπορεί να δώσει πληροφορίες σε ότι αφορά τις υψηλές περιεκτικότητες των

“αλουιτών” σε μόλυβδο, και γενικά τις συνθήκες γένεσης επιθερμικών και πορφυριτικού τύπου μεταλλοφοριών στον Ελλαδικό χώρο.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βουδούρης, Π., και Αρίκας, Κ., 1998. Προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση μαγματικών περιοχής Κασσιπερών (Θράκη): Ορυκτολογία και περιβάλλον απόθεσης. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXII/3, 69-78.
- Βουδούρης, Π., και Σκαρπέλης, Ν., 1998. Μεταλλοφορίες επιθερμικού χρυσού - αργύρου στις περιοχές Περάματος (Θράκη) και Λήμνου. *Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXII/3, 125-135.
- Δήμου, Ε., Μιχαήλ, Κ., και Serment, R., 1994. Ορυκτολογική σύσταση της επιθερμικής-πολυμεταλλικής μεταλλοφορίας των Πεύκων Ροδόπης. *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, XXX/1, 533-550.
- Μέλφος, Β., Βουδούρης, Π., Αρίκας, Κ., και Βαβελίδης, Μ., 2001. Υψηλές περιεκτικότητες ρηνίου (Re) σε μόλυβδανίτες από μεταλλοφορίες πορφυριτικού Mo-Cu στη Θράκη (ΒΑ-Ελλάδα), *Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.*, XXXIV/3, 1015-1022.
- Μιχαήλ, Κ., 1993. Γεωλογία και γεωχημεία του επιθερμικού κοιτάσματος χρυσού περιοχής Κώνου. Αδημοσίευτη εσωτερική έκθεση, Ι.Γ.Μ.Ε., 75σ.
- Aoki, M., Comsti, E.C., Lazo, F.B., and Matsuhisa, Y., 1993. Advanced argillic alteration and geochemistry of alunite in an evolving hydrothermal system at Baguio, Northern Luzon, Philippines. *Resource Geology*, 43(3), 155-164.
- Aribas, A. Jr., Cunningham, C.G., Rytuba, J.J., Rye, R.O., Kelly, W.C., Podwysocki, M.H., McKee, E.H., and Tosdal, R.M., 1995. Geology, geochronology, fluid inclusions, and stable isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Econ. Geol.*, 90, 795-822.
- Arikas, K., Michael, K., and Voudouris, P., 1990. Hydrothermale Mineralparagenesen in den tertiären Magmatiten am suedlichen Rhodope-Massiv (Thrazien, Nordgriechenland). *Beih. Eur. J. Miner.*, 1, 6.
- Bajnóczi, B., Molnar, F., Maeda, K., and Vennemann, T., 2001. Comparative mineralogical and genetic studies on primary alunite from epithermal systems of Hungary. In: Piastzynski et al. (eds), *Mineral Deposits at the beginning of the 21st century*, Swets and Zeitlinger Publications, 367-370.
- Bajnóczi, B., Nagy, G., and Seres-Hartai, E., 2003. Woodhouseite in the advanced argillic alteration zones of some high-sulphidation epithermal deposits from the Carpatho-Pannonian region. In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 499-502.
- Christofides, G., Soldatos, T., Eleftheriadis, G., and Koroneos, A., 1998. Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. *Acta Vulcanologica*, 10, 305-318.
- Del Moro, A., Innocenti, F., Kyriakopoulos, C., Manetti, P., and Papadopoulos, P., 1988. Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. *N. Jb. Miner. Abh.*, 159, 113-135.
- Dill, H.G., 2001. The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth Sc. Rev.*, 53(1-2), 35-93.
- Filippidis, A., Vavelidis, M., Michalidis, K. and Evangelou, E., 1986. Re-rich and Re-poor molybdenite in the Melitena porphyritic intrusion, Rhodope massive (Greece). *Fortsch. Miner.*, 64(1), 47.
- Hayba, D.O., Bethke, P.M., Heald, P., and Foley, N.K., 1985. Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious metal deposits, In: B.R. Berger, and P.M. Bethke (eds), *Geology and Geochemistry of Epithermal systems*. *Rev. Econ. Geology*, 2, 129-167.
- Hedenquist, J.W., Aribas, A. Jr., and Reynolds, T.J., 1998. Evolution of intrusion-centered hydrothermal systems: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ. Geology*, 93, 373-404.
- Innocenti, F., Kolios, N., Manetti, O., Mazzuoli, R., Peccerilo, G., Rita, F., and Villari, L., 1984. Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in northeastern Greece. *Bull. Volcanol.*, 47, 25-37.
- Lerouge, C., Bailly, L., Flehoc, C., Petrunov, R., Kunov, A., Georgieva, S., Velinov, I., and Hikov, A., 2003. Preliminary results of a mineralogical and stable isotope study of alunite in Bulgaria-Constraints on its origin, In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 495-498.
- Lescuyer, J.L., Bailly, L., Cassard, D., Lips, A.L.W., Piantone, P., and McAlister, M., 2003. Sediment-hosted gold in south-eastern Europe: the epithermal deposit of Perama, Thrace, Greece. In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 499-502.
- Li G., Peacor D.R., Essene E.J., Brosnhan D.R. and Beane R.E. 1992. Walthierite and huangite, two new minerals of the alunite group from the Coquimbo region, Chile. *Amer. Mineral.*, 77, 1275-1284.
- Michael, C., Perdikatis, V., Dimou, E., and Marantos, I., 1995. Hydrothermal alteration and ore deposition of precious metal deposit of Agios Demitrios, Konos area, Northern Greece. *Geol. Soc. Greece, Sp. Publ.*, 4, 778-782.

- Pe-Piper, G., Christofides, G., and Eleftheriadis, G., 1998. Lead and neodymium isotopic composition of Tertiary igneous rocks of northeastern Greece and their regional significance. *Acta Vulcanologica*, 10, 255-263.
- Pecskay, Z., Eleftheriadis, G., Koroneos, A., Soldatos, T., and Christofides, G., 2003. K/Ar dating, geochemistry and evolution of the Tertiary volcanic rocks (Thrace, northeastern Greece). In: D. Eliopoulos et al. (eds), *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Rotterdam, Millpress Publications, 1229-1232.
- Scott, K.M., 1987. Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *Amer. Mineralogist*, 72, 178-187.
- Sideris, C., 1975. Investigation of specific characteristics of the plutonic and volcanic rocks of eastern Rhodope zone. Relationship between volcanism - plutonism. Habil Thesis (unpubl.), University Athens, 108pp.
- Skarpelis, N., Voudouris, P., and Arikas, K., 1999. Exploration for epithermal gold in SW Thrace, Greece: New target areas. In: C.L. Stanley et al. (eds), *Mineral deposits: Processes to Processing*, Rotterdam, Balkema Publications, 589-592.
- Stoffregen, R.E., and Alpers, C.N., 1987. Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argillic alteration. *Can. Mineral.*, 25, 201-211.
- Shawh, A.J., and Constantinides, D.C., 2001. The Sapes gold project. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXXIV/3, 1073-1080.
- Voudouris, P., 1993. Mineralogische, Mikrothermometrische und geochemische Untersuchungen an epithermalen Au-Ag-Gangmineralisationen bei Kassiteres/Sape (Nordostgriechenland), Ph.D. thesis (unpubl.), University Hamburg, 218pp.
- Watanabe, Y., and Hedenquist, J.W., 2001. Mineralogical and stable isotope zonation at the surface over the El Salvador porphyry copper deposit, Chile. *Econ. Geology*, 96, 1775-1797

ABSTRACT

PLUMBIAN "ALUNITES" IN HYDROTHERMAL ALTERATION ZONES OF EPITHERMAL AND PORPHYRY TYPE MINERALIZATIONS IN W. THRACE

Voudouris P.¹, Arikas K.², and Katerinopoulos A.¹

¹ Department of Mineralogy – Petrology, Faculty of Geology, University of Athens, 15784 Athens, voudouris@geo.uoa.gr

² Mineralogisch – Petrographisches Institut, Universität Hamburg, D-20146, Hamburg, mi9a004@mineralogie.uni-hamburg.de

In this study a new occurrence of Pb-rich members of the alunite supergroup minerals is described. The "alunites" were traced in advanced argillic alteration zones of epithermal and porphyry type mineralizations in W. Thrace/(Greece). These "alunites" are Ca-Sr-Ba-Pb-rich phosphates-sulfates and represent solid solutions between members of the alunite, woodhouseite and crandallite group minerals. The highest concentrations of PbO in the Mavrokoryfi and Melitaina alunites are 24.7% and 17.4% respectively. The plumbian phosphates-sulfates occur in the cores of the crystals and are surrounded by common K-Na-rich alunites in Mavrokoryfi and Ba-rich woodhouseite in Melitaina, an indication that they were formed in a magmatic-hydrothermal environment after dissolution of apatite and feldspars by phosphate-sulphate rich solutions. The mineral-chemistry of these "alunites" can provide information regarding the genesis of the advanced argillic alteration zones in Greece, and help us in the distinction of the epithermal from deep porphyry style environments.