

ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΜΑΦΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΚΑΣΣΙΤΕΡΩΝ (ΣΑΠΠΕΣ) ΚΑΙ ΠΑΓΩΝΗΣ ΡΑΧΗΣ (ΚΙΡΚΗΣ) / ΘΡΑΚΗ*

Π. ΒΟΥΛΟΥΡΗΣ¹

ΣΥΝΟΨΗ

Οι εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού – μολυβδαίνιου των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης συνδέονται γενετικά με υποηφαιστειακές διοριτικής έως δακίτοανδειςιτικής σύστασης που τοποθετήθηκαν στον χώρο της νοτιοανατολικής Ροδόπης κατά την διάρκεια του Ολιγοκαίνου. Οι μεταλλοφορίες αποτέθηκαν κατά την διάρκεια αλβιτικής / ποτασσικής εξαλλοίωσης των διεισδύσεων σε θερμοκρασίες περί τους 400°C από βράζοντα μαγματικά –υδροθερμικά διαλύματα. Ορυκτοχημικές μελέτες σε μαγματικούς και υδροθερμικούς βιοτίτες και αμφιβόλους από τις δύο εμφανίσεις των διεισδύσεων κάτω από μαγματικές έως μαγματικές – υδροθερμικές συνθήκες. Η οξειδωση αυτή συνδέεται με την απελευθέρωση ρευστών φάσεων από το μάγμα που οδήγησαν τελικά στον σχηματισμό των μεταλλοφοριών πορφυρικού τύπου.

ABSTRACT

The porphyry Cu-Mo mineralizations at Kassiteres and Pagoni Rachi are genetically related with dioritic to dacitoandesitic subvolcanic rocks that were and preliminary microthermometric data indicate that the hypogene mineralizations were introduced during albitic / potassic alteration of the intrusives and temperatures about 400°C from boiling magmatic-hydrothermal fluids. Electron microprobe major element analyses are presented for magmatic and hydrothermal biotites and amphiboles from both occurrences. Hydrothermal biotites in the albitic / potassic zones are more magnesian than their magmatic counterparts and therefore close to phlohopite end – member composition. The amphiboles from Kassiteres range from magnesio – hornblende to actinolite, commonly within the same grain. Moreover the chemical data in both magmatic and hydrothermal biotites and amphiboles from the above two occurrences indicate a Mg – and Si – enrichment and a Ti – depletion during crystallization and cooling from magmatic to late magmatic – early hydrothermal conditions. It is likely that an increase in oxygen fugacity accompanied their chemical evolution. This oxidation trend is associated with the fluid exsolution of the magmas resulting in the development of the studied porphyry type mineralizations. Elements, which are also depleted from Mg – rich (more oxidized) amphiboles and biotites (K, Na, Fe and Ti) are partitioned in the magmatic – hydrothermal fluid phase and are responsible for the albitic / potassic alteration of both occurrences.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού – μολυβδαίνιου, μαγματικοί και υδροθερμικοί βιοτίτες, αμφίβολοι, υστερομαγματικά – πρώιμα υδροθερμικά διαλύματα, οξειδωση.

KEY WORDS: porphyry copper – molybdenum, magmatic and hydrothermal biotites, amphiboles, late magmatic – early hydrothermal fluids, oxidation.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γεωλογία της περιοχής Κασσιτερών – Κίρκης – Αισύμης χαρακτηρίζεται από τριτογενείς ηφαιστειογενείς σχηματισμούς καθώς και υποηφαιστειακές διεισδύσεις ενδιάμεσης έως όξινης σύστασης και έχει εκτενώς περιγραφεί από Κατιρτζόγλου (1986) και Michael et al., (1989). Με τις διεισδύσεις αυτές συνδέονται γενετικά και οι μεταλλοφορίες πορφυρικού τύπου της Παγώνης Ράχης και των Κασσιτερών (Εικ. 1).

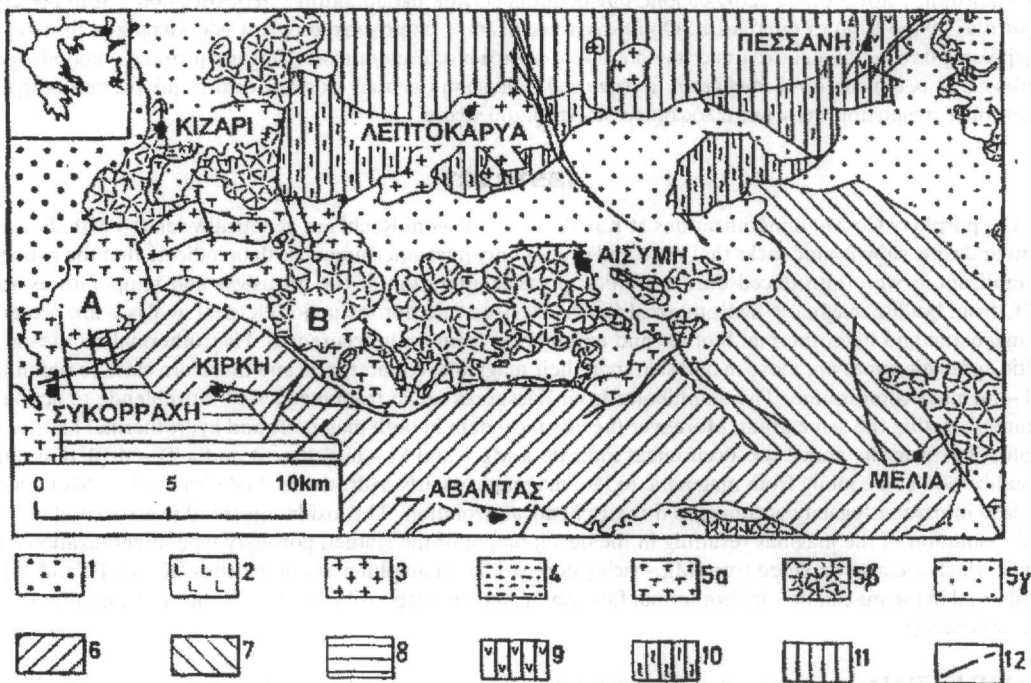
Η εμφάνιση πορφυρικού χαλκού που εντοπίστηκε στις Κασσιτερες (περί τα 3,5 χλμ ΒΑ της Συκορράχης) συνδέεται με τις υποηφαιστειακές διεισδύσεις της περιοχής. Διακρίθηκαν ένας χαλαζιακός μονζοδιορίτης, ένας πυροξενικός – βιοτιτικός διορίτης (στη συνέχεια θα αναφέρεται σαν «διορίτης») και ένας πυροξενικός

* MINERAL COMPOSITION OF MAFIC MINERALS AND ORE DEPOSITION FROM THE KASSITERES (SAPPES) AND PAGONI RACHI (KIRKI) PORPHYRY CU-MO PROSPECTS / W. THRACE.

1. University of Athens, Department of Geology, Section of Mineralogy and Petrology, Panepistimioupoli, 15784 Zografou, Athens, Greece.

πορφυρικός διορίτης (Voudouris, 1993, 1997). Η μεταλλοφορία εντοπίζεται σε ζώνη αλβιτικής / ποτασιικής εξαλλοίωσης η οποία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη στον «διορίτη», καθώς επίσης απαντά και σε γειτονικές περιοχές του χαλαζιακού μονζοδιορίτη και πορφυρικού διορίτη. Στην ανωτέρω ζώνη υδροθερμικός βιοτίτης, αλβίτης, Κ - σύχος άστριος, ακτινόλιθος και τιτανίτης αντικαθιστούν ή σχηματίζουν ψευδομορφώσεις πρωτογενών ορυκτών καθώς επίσης απαντούν σαν διάσπαρτοι κόκκοι ή συσσωματώματα στην κύρια μάζα του πετρώματος. Ο σιδηροπυρίτης και χαλκοπυρίτης είναι τα κύρια μεταλλικά ορυκτά και παρατηρούνται σε συμφύσεις με τον βιοτίτη ή είναι διάσπαρτοι στην κύρια μάζα.

Η μεταλλοφορία πορφυρικού Cu - Μο της Παγώνης Ράχης τοποθετείται περίπου 4,5 km ΒΑ του χωριού Κίρκη. Η μεταλλοφορία περιγράφηκε από Αρίκας (1979β, 1981) και συνδέεται με ένα αμφιβολιτικό - βιοτιτικό υποφαισιεΐτη δακτιοανδειοσιτικής σύστασης. Η εμφάνιση χαρακτηρίζεται από μια κεντρική ζώνη εξαλλοίωσης η οποία αποτελείται, όπως και η προαναφερθείσα των Κασσιτερών, από αλβίτη (+ Κ - σύχο άστριο), βιοτίτη, ακτινόλιθο και φθορίτη και διαπερνάται από πολυάριθμα χαλαζιακά φλεβίδια σε μορφή πλέγματος φλεβιδίων (stockwork). Η υπογενετική μεταλλοφορία αποτελείται από οξειδία και θειούχα ορυκτά τα οποία είναι διάσπαρτα στο πέτρωμα, πληρούν ρωγμές, και συνδέονται με τις χαλαζιακές φλέβες. Η μεταλλοφορία περιλαμβάνει σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μολυβδαινίτη και μαγνητίτη.



Εικ. 1: Γεωλογικός χάρτης περιοχής Κίρκης - Αισύμης (από Κατιρτζόγλου, 1986). 1. Τεταρτογενείς αποθέσεις: Πριαμπόνιο - Μειώκαινο: 2. Φλέβες ρωλιθικής σύστασης: 3. Μονζοδιορίτες, Γρανοδιορίτες: 4. Όξινοι τόφφοι και ρωλιόλιθοι (Πεσοάνη): 5. Φαισιεΐακή σειρά ενδιάμεσης σύστασης και ιζητάματα (α) τόφφοι και παρεμβολές εγχύσεων, (β) υποφαισιεΐτες και εγχύσεις, (γ) ψαμμίτες / άργιλοι και τοφφίτες: 6. Βαθμίδα Λουθησιού: Μεσοζωϊκό: 7. Ενότητα Δρυμοίου - Μελίας: Ενότητα Μάκρης: Ροδοπική μάζα: 9. Υπερβασιικά σώματα: 10. Αμφιβολιτική σειρά: Γνευσιακή σειρά: 12. Ρήγμα: Περιοχές έρευνας: Α. Κασσιτερές, Β: Παγώνη Ράχη.
 Fig. 1: Generalized geologic map of the Kirki - Esymi area (after Katirtzoglou, 1986). 1. Quaternary: Upper Eocene - Miocene: 2. Rhyolitic dikes: 3. Monzodiorites, granodiorites: 4. Acid tuffs and rhyolites (Pessani): 5. Volcanic series of intermediate composition and sediments (a) tuffs with lava flows intercallations, (b) subvolcanics and flows, (c) sandstones / clays and tuffites: 6. Loutetian sediments: Mesozoic: 7. Drymoiu - Melias series: 8. Makris series: Rhodope Massiv: 9. Ultrabasic bodies: 10. Amphibolitic series: 11. Gneisses: 12. Faults: Areas of investigation: A. Kassiteres, B. Pagoni Rachi.

Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει ορυκτοχημικά και προκαταρκτικά μικροθερμομετρικά δεδομένα που περιγράφουν τις συνθήκες απόθεσης των παραπάνω μεταλλοφοριών.

2. ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ ΜΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΩΝ ΜΑΦΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Βιοτίτες: Βιοτίτης απαντά στην περιοχή των Κασσιτερών και Παγώνης Ράχης τόσο σαν πρωτογενές μαγματικό ορυκτό όσο και σαν δευτερογενές ορυκτό, προϊόν της μαγματικής - υδροθερμικής εξαλλοίωσης των υποθαλασσιακών διεισδύσεων. Ο υδροθερμικός βιοτίτης σχηματίζει είτε ακανόνιστες συσσωματώσεις από μικρά αλλά καλά κρυσταλλοποιημένα ελάσματα (σε θέσεις έντονης αλβιτικής / ποτασικής εξαλλοίωσης: καθολική εξαλλοίωση) ή εκτοπίζει φαινοκρυστάλλους πρωτογενών μαφικών ορυκτών, πυροξένων και αμφιβόλων (επιλεκτική εξαλλοίωση). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές από 65 συνολικά μικροαναλύσεις σε μαγματικούς και υδροθερμικούς βιοτίτες των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης. Ο χημισμός των μαφικών ορυκτών έγινε με βάση μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή Camebax "EMX" τύπου Microbeam στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας - Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου.

Πιν. 1. Μικροαναλύσεις (μέσες τιμές σε % κ.β.) και χημικός τύπος βιοτιτών
Table 1: Microprobe analyses (mean values in wt%) and structural formula of biotites

Sample	776	584	836	705a	705b	870	720	AR1	AR2
n	13	12	7	7	2	10	4	6	4
SiO ₂	38.95	39.93	38.86	40.54	41.54	43.42	43.60	36.87	41.01
TiO ₂	4.88	4.95	4.35	4.92	2.91	2.26	2.83	3.35	2.35
Al ₂ O ₃	12.04	12.46	12.14	12.32	12.07	11.36	11.15	15.20	13.09
FeO _t	11.34	12.59	10.69	6.08	4.90	1.20	3.42	13.56	10.56
MnO	0.06	0.07	0.13	0.03	0.04	0.03	0.02	0.17	0.11
MgO	18.21	17.59	18.63	21.17	23.22	26.26	24.22	16.50	20.00
CaO	0.01	0.03	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.10	0.02
Na ₂ O	0.27	0.26	0.40	0.35	0.34	0.53	0.51	0.60	0.33
K ₂ O	9.24	9.02	8.83	9.34	9.26	9.36	9.10	8.66	8.05
Total	95.00	96.90	94.04	94.75	94.32	94.42	94.85	95.01	95.53

Number of ions on the basis of 22 O

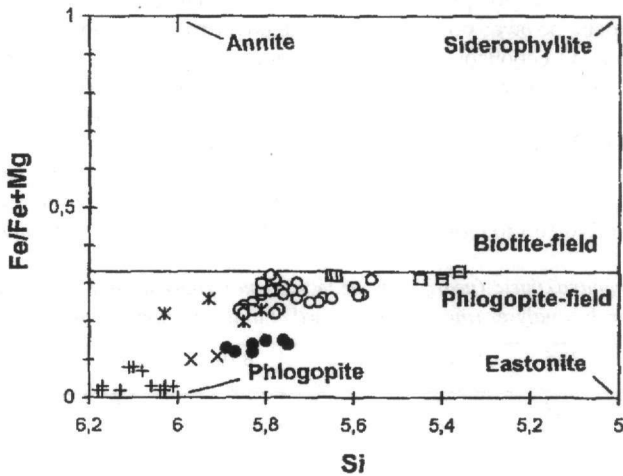
Si	5.74	5.77	5.75	5.82	5.94	6.09	6.13	5.48	5.90
Al _{IV}	2.09	2.12	2.12	2.08	2.03	1.88	1.85	2.52	2.10
Al _{VI}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.13
Mg	4.00	3.79	4.11	4.53	4.95	5.49	5.08	3.66	4.29
Mn	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
Ti	0.54	0.54	0.48	0.53	0.31	0.24	0.30	0.38	0.25
Fe	1.40	1.52	1.32	0.73	0.59	0.14	0.40	1.69	1.27
K	1.74	1.66	1.67	1.71	1.69	1.67	1.63	1.64	1.48
Na	0.08	0.07	0.11	0.10	0.09	0.14	0.14	0.17	0.09
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
X _{Mg}	0.74	0.71	0.76	0.86	0.89	0.98	0.93	0.68	0.77

ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: 776, 584, 836 (μαγματικοί βιοτίτες, χαλαζιακός μονζοδιορίτης): 705a (μαγματικοί βιοτίτες, πυρ. - βιοτ. Διορίτης): 705b (υδροθερμικοί βιοτίτες, επιλεκτική αλβ. / ποτασική εξαλλ. διορίτη): 870, 720: (υδροθερμικοί βιοτίτες, καθολική αλβ. / ποτασική εξαλλ. διορίτη): ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: AR1 (μαγματικοί βιοτίτες, δακτιτικός ανδεσίτης): AR2 (υδροθερμικοί βιοτίτες, δακτιτικός ανδεσίτης): FeO_t:ολικός σίδηρος σαν FeO: n: αριθμός αναλύσεων.

KASSITERES: 776, 584, 836 (magmatic biotite: quartz monzodiorite): 705a (magmatic biotites: pyroxene - biotite diorite): 705b (hydrothermal biotites: selective alb. / pot. alteration of diorite): 870, 720 (hydrothermal biotites, pervasive alb. / pot. alteration of diorite): PAGONI RACHI: AR1 (magmatic biotites, dacitic andesite): AR2 (hydrothermal biotites, dacitic andesite): FeO_t: total iron as FeO: n: number of analyses

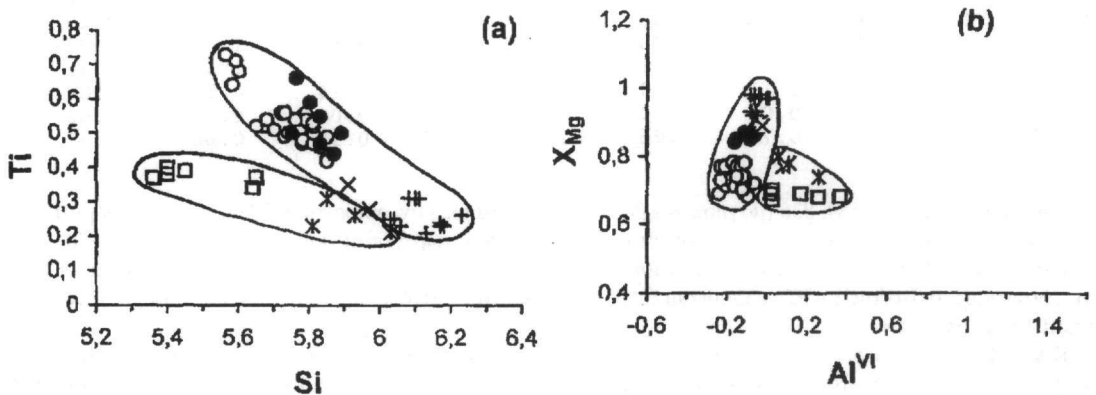
Οι εξεταζόμενοι μαγματικοί βιοτίτες των Κασσιτερών είναι πλούσιοι σε Ti και φτωχοί σε Al. Το αργίλιο δεν επαρκεί, για να πληρωθούν οι τετραεδρικές θέσεις με οκτώ άτομα. Αυτό το τετραεδρικό έλλειμα θέσεως (vacancy) είναι μικρότερο σε υδροθερμικούς βιοτίτες και εξισορροπείται με τοποθέτηση Ti ή Fe³⁺ σε τετραεδρικές θέσεις. Το άθροισμα των ατόμων σε οκταεδρικές θέσεις είναι σε όλους τους κρυστάλλους μικρότερο από 6 για O₂₀(OH)₄. Στο διάγραμμα Fe / Fe + Mg vs. Si (Εικ. 2) όλοι οι αναλυθέντες βιοτίτες προβάλλονται στο πεδίο του φλογόπιτη. Οι υδροθερμικοί βιοτίτες από την καθολική αλβιτική / ποτασική εξαλλοίωση των Κασσιτερών έχουν περισσότερα από 6 άτομα Si και προβάλλονται εκτός του ορίου που χαρακτηρίζει τον στοιχειομετρικό φλογόπιτη. Οι διαφορές στον χημισμό μεταξύ των μαγματικών και υδροθερμικών βιοτιτών των Κασσι-

τερών και Παγώνης Ράχης παρουσιάζονται επιπλέον στα διαγράμματα Ti / Si - και H_{Mg} / Al_{VI} (Εικ. 3α, β).



Εικ. 2. Προβολή των βιοτιτών στο διάγραμμα $Fe / Fe + Mg$ προς Si σύμφωνα με Deer et al. (1962). ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: μαγματ. βιοτίτες από χαλ. μονζοδιορίτη (ανοικτοί κύκλοι): μαγματ. βιοτίτες από «διορίτη» (μαύροι κύκλοι): υδροθερμικοί βιοτίτες (επιλεκτική εξαλλοίωση) από «διορίτη» (σύμβολο x): υδροθ. βιοτίτες από καθολική εξαλλοίωση του «διορίτη» (σταυροί): ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: μαγματ. βιοτίτες (ανοικτά τετράγωνα): υδροθ. βιοτίτες (αστερίσκοι).

Fig. 2: Plot of analyzed biotites in the $Fe / Fe + Mg$ vs. Si - diagramm (after Deer et al., 1962). KASSITERES: Magmatic biotites from quartz monzodiorite (open circles): magmatic biotites from «diorite» (filled circles): hydrothermal biotites from the selective albitic / potassic alteration of «diorite» (x symbol): hydrothermal biotites from the pervasive potassic alteration in «diorite» (crosses). PAGONI RACHI: magmatic biotites of dacitic andesite (open squares): hydrothermal biotites from the albitic / potassic zone (stars).



Εικ. 3α. Προβολή των μαγματικών και υδροθερμικών βιοτιτών στο διάγραμμα Ti / Si . Σύμβολα όπως στην Εικ. 2.
Fig. 3a: Plot of magmatic and hydrothermal biotites in the Ti / Si diagram. Signatures as in Fig. 2.

Εικ. 3β. Προβολή των αναλυθέντων βιοτιτών στο διάγραμμα $X_{Mg} (Mg / Mg + Fe)$ vs. Al_{VI} . Οι εναλλύσεις των οποίων το άθροισμα $Si + Al$ είναι μικρότερο από 8 άτομα (στα 22 οξυγόνα) εμφανίζονται με αρνητικές τιμές Al^{VI} . Σύμβολα όπως στην Εικ. 2.

Figure 3b: $X_{Mg} (Mg / Mg + Fe)$ vs. Al_{VI} - plot of analyzed biotites. Those analyses that have insufficient $Si + Al$ to form 8 atoms are shown as having negative values of Al^{VI} . Signatures as in Fig. 2.

Οι υδροθερμικοί βιοτίτες διαχωρίζονται από τους μαγματικούς μέσω των υψηλότερων τιμών $X_{Mg} (Mg / Mg + Fe)$ και Si (οι βιοτίτες των Κασσιτερών περιέχουν επίσης περισσότερο οκταεδρικό Al_{VI}) και μικρότερον

τιμών σε Ti. Οι υψηλότερες τιμές X_{Mg} στους μαγματικούς βιοτίτες του “διορίτη” (μέση τιμή = 0.86) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές του χαλαζιακού μονζοδιορίτη Κασσιτερών (μέση τιμή 32 αναλύσεων = 0.73, βλέπε Πιν. 1), και του δακτιτικού ανδεσίτη Παγώνης Ράχης (μέση τιμή = 0.68) αντικατοπτρίζει πιθανόν τις διαφορές στον χημισμό του “διορίτη” (περισσότερο βασική σύσταση). Οι μέσες τιμές X_{Mg} των υδροθερμικών βιοτιτών στις Κασσιτερές κυμαίνονται μεταξύ 0.89 (επιλεκτική αλβιτική / ποτασσική εξαλλοίωση) πρωτογενών. Οι υδροθερμικοί βιοτίτες της Παγώνης Ράχης με μέση τιμή $X_{Mg} = 0.77$ διαφοροποιούνται επίσης από τους μαγματικούς.

Επιπλέον από τα διαγράμματα των Εικ. 2, 3 φαίνεται ότι οι μαγματικοί βιοτίτες των Κασσιτερών χαρακτηρίζονται από μια θετική συσχέτιση μεταξύ $X_{Mg} - Al_{VI}$ και μία αρνητική συσχέτιση μεταξύ Ti - Si, και $X_{Fe} - Si$. Οι τάσεις αυτές θα εξεταστούν στην συζήτηση που ακολουθεί.

Αμφίβολοι: Οι περισσότεροι «μαγματικοί» αμφίβολοι στον χαλαζιακό μονζοδιορίτη των Κασσιτερών απαντούν σαν προϊόντα αντίδρασης γύρω από Κρυστάλλους κλινοπυροξένων. Οι υδροθερμικοί αμφίβολοι και στις δύο εμφανίσεις εκτοπίζουν ή ψευδομορφώνουν μαζί με άλλα δευτερογενή ορυκτά τα πρωτογενή μαφικά ορυκτά καθώς επίσης πληρούν μικροοργαντώσεις του πετρώματος. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται αποτελέσματα μικροαναλύσεων (μέσες τιμές) σε «μαγματικούς» και υδροθερμικούς αμφίβολους από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη.

Πιν. 2. Μικροαναλύσεις (μέσες τιμές σε % κ.β.) και χημικός τύπος αμφιβόλων
Table 2: Microprobe analyses (mean values in wt %) and structural formula of amphiboles

Sample	776	584	705	AR1	AR2
n	5	24	3	5	9
SiO ₂	52.75	52.89	55.25	47.49	59.57
TiO ₂	0.57	0.71	0.10	0.93	0.72
Al ₂ O ₃	2.90	3.47	1.93	8.00	3.21
FeO _T	9.75	9.15	8.38	13.37	9.43
MnO	0.21	0.20	0.11	0.65	0.29
MgO	18.46	18.31	18.30	14.62	18.31
CaO	12.27	12.10	12.54	11.25	11.01
Na ₂ O	0.66	0.90	0.31	1.19	1.30
K ₂ O	0.22	0.30	0.13	0.33	0.27
Total	97.79	98.03	97.05	97.83	97.49
Number of ions on the basis of 23 O					
Si	7.46	7.42	7.81	6.77	7.42
Al _{IV}	0.48	0.57	0.19	1.23	0.53
Fe ³⁺ _{IV}	0.07	0.01	0.00	0.00	0.05
Al _{VI}	0.00	0.00	0.13	0.12	0.00
Ti	0.00	0.08	0.01	0.10	0.08
Fe ³⁺	0.60	0.48	0.13	1.08	0.71
Fe ²⁺	0.48	0.58	0.86	0.51	0.35
Mn	0.03	0.02	0.01	0.08	0.03
Mg	3.89	3.83	3.86	3.11	3.83
Fe ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	1.86	1.82	1.90	1.72	1.66
Na	0.14	0.18	0.09	0.28	0.34
Na	0.04	0.06	0.00	0.05	0.01
K	0.04	0.05	0.02	0.06	0.05
X _{Mg}	0.89	0.87	0.82	0.86	0.92

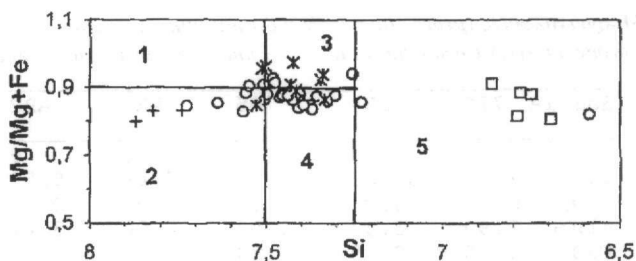
ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: 776, 584 (χαλαζιακός μονζοδιορίτης): 705 («διορίτης»). ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: AR1 (dacitic andesite): AR2 (albitic / potassic zone): FeO_T: total iron as FeO: n: number of analyses

Το ποσό του τρισθενούς σιδήρου υπολογίστηκε σύμφωνα με τους Leake (1978) Hawthorne (1983) στη βάση 23 ατόμων οξυγόνου, αναγωγή σε 13 κατιόντα (εκτός Ca, Na, K) και εξισορρόπηση των φορτίων. Η κατανομή των κατιόντων στις θέσεις T, C, B και A, καθώς και ο υπολογισμός του χημικού τύπου των αμφιβόλων έγιναν με

βάση τα κριτήρια που προτάθηκαν από Leake (1978). Όλοι οι αναλυθέντες αμφίβολοι ανήκουν στην ομάδα των Ca - σύχρον αμφιβόλων ($(Ca + Na)_B > 1.34$ και $Na_B < 0.67$).

Στο διάγραμμα ταξινόμησης αμφιβόλων του Leake (1978) (Εικ. 4) η πλειοψηφία των “μαγματικών” αμφιβόλων του χαλαζιακού μονζοδιορίτη, με εξαίρεση τρεις αναλύσεις μαγνησιούχων αμφιβόλων, προβάλλεται στα πεδία των ακτινολιθικών αμφιβόλων και του ακτινόλιθου. Επίσης είναι φανερό ότι οι εξετασθέντες “μαγματικοί” αμφίβολοι από τις Κασσιτερές είναι έντονα ανομοιογενείς. Μάλιστα οι αμφίβολοι από τις Κασσιτερές περιλαμβάνουν ολόκληρο το φάσμα από μαγνησιούχους αμφίβολους έως ακτινόλιθους εντός του ίδιου κρυστάλλου. Πιστεύεται ότι οι περισσότεροι αμφίβολοι των Κασσιτερών δεν είναι πρωτογενείς μαγματικοί αλλά σχηματίστηκαν στα τελευταία μαγματικά στάδια παρουσία μιάς ρευστής φάσης σαν προϊόντα αντίδρασης της φάσης αυτής με τους κλινοπυρόξενους. Σύμφωνα με τους Leake (1971), Chivas (1981) αμφίβολοι με $Si > 7,3$ σχηματίζονται κάτω από subsolidus συνθήκες παρουσία μιάς ρευστής φάσης. Αντίθετα οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι του δακτιτικού ανδεσίτη της Παγώνης Ράχης χαρακτηρίζονται σαν μαγνησιούχοι αμφίβολοι.

Αναλύσεις από υδροθερμικούς αμφίβολους του «διορίτη» των Κασσιτερών έδωσαν μια ακτινολιθική σύσταση. Επίσης υδροθερμικοί αμφίβολοι από την αλβιτική / ποτασική ζώνη εξαλλοίωσης της Παγώνης Ράχης ανήκουν στην οικογένεια του ακτινόλιθου.



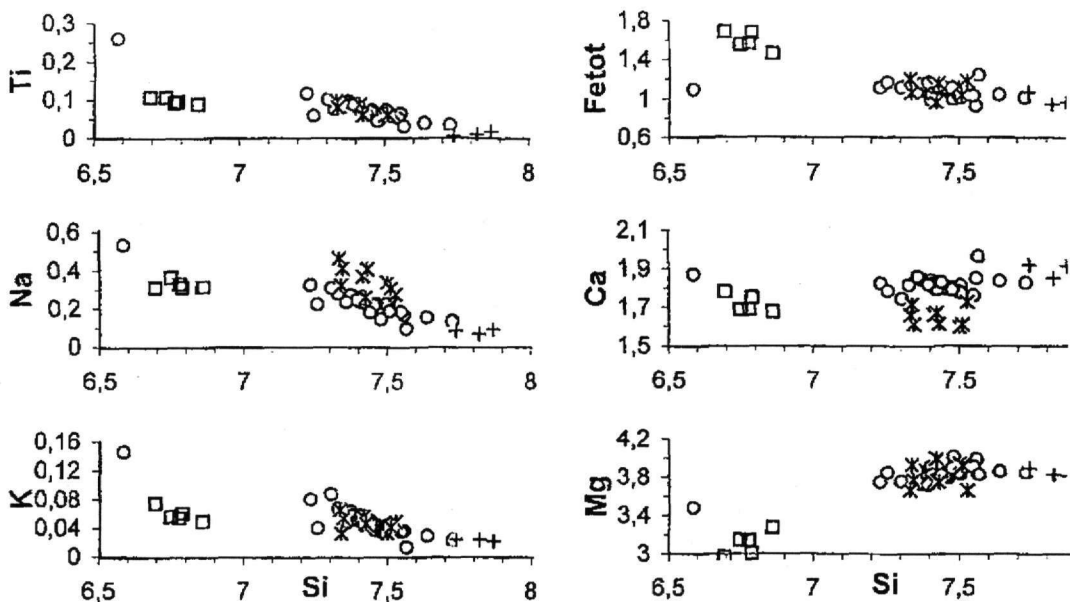
Εικ. 4. Ταξινόμηση μαγματικών και υδροθερμικών αμφιβόλων από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη, στο διάγραμμα $Mg / (Mg + Fe)$ προς Si σύμφωνα με Leake (1978). 1: Τρεμολίτης, 2: Ακτινόλιθος, 3: Τρεμολ. Κεροσιτίλη, 4: Ακτιν. Κεροσιτίλη, 5: Μαγνησιούχος Κεροσιτίλη. ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: “μαγματικοί” αμφίβολοι, χαλ. μονζοδιορίτη (ανοικτοί κύκλοι): υδροθερμικοί αμφιβ. από “διορίτη” (σταυροί): ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: μαγματικοί αμφίβολοι (ανοικτά τετράγωνα): υδροθερμικοί αμφίβολοι (αστερίσκοι).

Fig. 4. Classification of analyzed magmatic and hydrothermal amphiboles from Kassiteres and Pagoni Rachi in the $Mg / (Mg + Fe)$ vs. Si - diagram after Leake (1978). 1: Tremolite, 2: Actinolite, 3: Tremol. Hornblende, 4: Actin. Hornblende, 5: Mg - Hornblende. KASSITERES: “magmatic” amphiboles from quartz monzodiorite (open circles): hydrothermal amphiboles from “diorite” (crosses): PAGONI RACHI: magmatic amphiboles of dacitic andesite (open squares): hydrothermal amphiboles from the albitic / potassic zone (stars).

Στα διαγράμματα συσχέτισης μεταξύ των στοιχείων Ti, Na, K, Fe, Ca και Mg προς Si των αναλυθέντων αμφιβόλων (Εικ. 5) φαίνεται - όπως και στους βιοτίτες - ότι αύξηση του Si συνοδεύεται από ελάττωση του Ti, Fe και αύξηση του Mg. Επίσης διακρίνεται μια μείωση του Na, K και μια αύξηση του Ca με την αύξηση του Si. Οι παραπάνω τάσεις χαρακτηρίζουν και τις δύο περιοχές έρευνας και παρατηρούνται τόσο μεταξύ “μαγματικών” και υδροθερμικών αμφιβόλων όσο και εντός των “μαγματικών” αμφιβόλων (ιδιαίτερα στις Κασσιτερές). Στην τελευταία περτάπωση οι περιοχές πλούσιες σε Mg στους “μαγματικούς” αμφίβολους των Κασσιτερών είναι πιο πλούσιες σε Si και Ca και πιο φτωχές σε Fe, Ti, Na και K από ότι φτωχότερες σε Mg περιοχές. Η ερμηνεία των παραπάνω τάσεων θα δοθεί στην συζήτηση που ακολουθεί.

3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών συνθηκών απόθεσης των μεταλλοφοριών πορφυρικού τύπου της Παγώνης Ράχης και των Κασσιτερών έγινε στη βάση προκαταρκτικών μικροθερμομετρικών και ορυκτολογικών δεδομένων. Μετρήσεις ρευστών εγκλεισμάτων έγιναν μόνο από χαλαζιακό υλικό που συνοδεύει την μεταλλοφορία της Π. Ράχης, αφού στις Κασσιτερές δεν εντοπίστηκε παρόμοιο υλικό. Μετρήθηκαν 8 τιμές θερμοκρασίας ομογενοποίησης (T_h) και 7 τιμές σημείου τήξεως του πάγου (T_m) σε πρωτογενή (σύμφωνα με τα κριτήρια του Roedder, 1984) εγκλείσματα. Μια πιο λεπτομερής μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων από την Παγώνη Ράχη έχει ήδη ξεκινήσει και τα αποτελέσματα θα συμπληρώσουν την παρούσα έρευνα. Οι μικροθερμομετρήσεις έγιναν με συσκευή CHAIXMECA στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας - Πετρογραφίας του Παν. Αμβούργου. Η



Εικ. 5. Κατανομή διαφόρων στοιχείων ως προς Si των αναλυθέντων αμφιβόλων (άτομα στην βάση 23 οξυγόνων).
 Fig. 5. Correlation diagrams of various elements vs. Si in analyzed amphiboles (atoms on the basis of 23 oxygens).

συνυπαρξη μονοφασικών αερίων εγκλεισμάτων με διφασικά εγκλείσματα πλούσια σε υγρό, υποδεικνύει διαδικασίες βρασμού κατά τη διάρκεια απόθεσης της μεταλλοφορίας της Π. Ράχης (Roedder, 1984). Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης κυμαίνονται μεταξύ 352°C και 390°C (μέσος όρος 370°C). Οι τιμές θερμοκρασίας πήξης πάγου (T_m) των υδροθερμικών διαλυμάτων κυμαίνονται μεταξύ -2, 7^o και -3, 8^o C και αντιστοιχούν σε τιμές αλατότητας μεταξύ 4, 5 και 6, 1 κ.β. % ισοδ. NaCl (μέσος όρος 5,1 κ.β. % ισοδ. NaCl). Ρευστά εγκλείσματα με υψηλές αλατότητες δεν εντοπίστηκαν στο παρόν στάδιο της έρευνας. Τέτοια εγκλείσματα είναι χαρακτηριστικά για τις κεντρικές ζώνες εξαλλοίωσης πορφυρικών συστημάτων όπου και συνυπάρχουν με εγκλείσματα χαμηλών έως μέσων αλατοτήτων παρόμοια με αυτά που ανιχνεύτηκαν. Από τις θερμοκρασίες και αλατότητες που μετρήθηκαν στην Παγώνη Ράχης και κάτω από την υπόθεση βρασμού προκύπτουν με βάση τα δεδομένα των Sourirajan & Kennedy (1962) πιέσεις σχηματισμού των χαλαζιακών φλεβιδίων της αλβιτικής / ποτασικής ζώνης περί τα 150 bars.

Στις Κασσιτερές δεν υπήρχε υλικό διαθέσιμο για μικροθερμομετρήσεις, στη βάση όμως ορυκτολογικών δεδομένων πιστεύεται ότι οι συνθήκες απόθεσης της μεταλλοφορίας πορφυρικού τύπου ήταν παρόμοιες όπως και στην Παγώνη Ράχη: Η παρουσία υδροθερμικού κορούνδιου στην περιοχή της μεταλλοφορίας υποδεικνύει σχηματισμό σε θερμοκρασίες άνω των 370°C, πιθανόν έπειτα από μια απότομη ψύξη των μαγματικών - υδροθερμικών διαλυμάτων (Βουδούρης & Αρίκας, 1998).

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ & ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού - μολυβδαίνιου που περιγράφονται στην παρούσα μελέτη σχηματίστηκαν κατά την διάρκεια ενός πρώτου επεισοδίου μαγματικής - υδροθερμικής δράσης στον χώρο της νοτιοανατολικής Ροδόπης, το οποίο σχετίζεται με τις διοριτικές, δακτοανδευσιτικές διεισδύσεις των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης αντίστοιχα (Arikas & Voudouris, 1998). Το δεύτερο επεισόδιο συνδέεται γενετικά με τον πορφυρικό μικρογρανίτη στη θέση Κτίσματα της Μαρώνας και έχει εκτενώς περιγραφεί από Μέλφος (1995).

Οι ορυκτοχημικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε μαφικά ορυκτά από τις Κασσιτερές και τη Παγώνη Ράχη έδειξαν αντιστοιχίες με άλλες εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού και / ή μολυβδαίνιου στον κόσμο: οι υδροθερμικοί βιοτίτες από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη διαχωρίζονται από τους μαγματικούς μέσω των υψηλότερων τιμών X_{Mg} και Si και μικρότερων τιμών σε Ti, ανάλογα με βιοτίτες από άλλα κοιτάσματα πορφυρικού χαλκού όπως Santa Rita (Jacobs & Parry, 1979) και Bingham (Moore & Chamanske, 1973; Jacobs & Parry, 1979). Επιπλέον η αρνητική συσχέτιση μεταξύ Si - Ti και X_{Fe} - Si που περιγράφηκε στα πλαίσια της παρούσης

μελέτης για τους μαγματικούς βιοτίτες των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης έχει επίσης παρατηρηθεί σε μαγματικούς βιοτίτες από μεταλλοφόρα πορφυρικά κοιτάσματα χαλκού στην Papua New Guinea (Mason, 1979) και από τα κοιτάσματα πορφυρικού Μο στο Climax (Hendry et al., 1988).

Σε ότι αφορά τους αμφιβόλους, παρόμοιες χημικές τάσεις με αυτές που περιγράφηκαν στο Κεφ. 2 από τις περιοχές έρευνας, παρουσιάζουν επίσης αμφίβολοι από μεταλλοφόρες διεισδύσεις (πορφυρικού χαλκού) του συμπλέγματος Koloula στα νησιά Solomon και από κοιτάσματα πορφυρικού χαλκού της Νότιας Αμερικής (Chivas, 1981; Hendry et al., 1985). Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς αμφίβολοι από μεταλλοφόρες διεισδύσεις παρουσιάζουν ολόκληρο το φάσμα από μαγνησιούχους αμφιβόλους έως ακτινόλιθους στον ίδιο κρύσταλλο, ακριβώς όπως συμβαίνει και στις Κασσιτερές. Αντίθετα αμφίβολοι από μη μεταλλοφόρες διεισδύσεις είναι ομογενείς, πλουσιότεροι σε Fe και φτωχότεροι σε Si ή παρουσιάζουν μια τάση εμπλουτισμού σε σίδηρο κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης (Chivas, 1981; Hendry et al., 1985).

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα των Wones & Eugster (1965) και τους Brimhall & Crecar (1987) οι χημικές τάσεις που παρατηρήθηκαν στους βιοτίτες και τους αμφιβόλους από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη ερμηνεύονται με αύξηση των τιμών της μερικής πίεσης του οξυγόνου (fO_2) κατά την διάρκεια της εξέλιξης των διεισδύσεων, από το μαγματικό στάδιο έως και μετά την κρυστάλλωση τους σε συνθήκες subsolidus. Προκαταρκτικά δεδομένα τιμών μερικής πίεσης του οξυγόνου (fO_2) και θερμοκρασιών που υπολογίστηκαν με την μέθοδο των Spencer & Lindsley (1981), με βάση συνυπάρχοντα οξειδία Fe – Ti (ιλιμέντες – μαγνητίτες) από τον χαλαζιακό μονοζωορίτη των Κασσιτερών, υποδεικνύουν τάση οξειδωσης ήδη από το μαγματικό στάδιο κατά την διάρκεια ψύξης και κρυστάλλωσης των διεισδύσεων (Voudouris, 1993).

Η ολόενα και αυξανόμενη οξειδωση που συνεχίστηκε κατώ από συνθήκες subsolidus και συνδέεται με την διαφυγή μαγματικών – υδροθερμικών διαλυμάτων από τις διεισδύσεις οδήγησε τελικά στην απόθεση των μεταλλοφορών πορφυρικού τύπου. Τα στοιχεία που απομακρύνθηκαν από τις Mg – ούχες περιοχές των βιοτικών και αμφιβόλων (δηλ. Na, Ti, Fe, K) εμπλουτίστηκαν στη διαφυγέντα από το μάγμα ρευστή φάση και είναι υπεύθυνα για την μαγματική – υδροθερμική εξαλλοίωση των διεισδύσεων. Η απομάκρυνση του Na από τους αμφιβόλους θα μπορούσε να διαδραματίσει ένα ρόλο στην αλβιτίωση που παρατηρήθηκε στην αλβιτική / ποτασσική ζώνη εξαλλοίωσης των διεισδύσεων. Χαλκός θα μπορούσε επίσης να απομακρυνθεί από τους μαγματικούς βιοτίτες, αμφιβόλους και μαγνητίτες κατά την διάρκεια της διαφυγής πτητικών συστατικών από το μάγμα και να εμπλουτισθεί στην ρευστή φάση όπως έδειξαν μελέτες των Hendry et al. (1981, 1985).

Στη τάση οξειδωσης που καταγράφηκε στα μαγματικά – υδροθερμικά συστήματα των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης είναι πιθανόν να έχουν συνεισφέρει, εκτός από την απόμειξη πτητικών συστατικών από το μάγμα, επίσης η αντίδραση των διεισδύσεων με τα πλευρικά πέτρωμα (υλικό που έχει ήδη εξαλλοιωθεί και οξειδωθεί) ή με κατερχόμενα μετεωρικά νερά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: Η παρούσα εργασία έγινε στα πλαίσια μιας υποτροφίας που χορηγήθηκε στον Π. Βουδούρη από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (I.K.Y.). Ευχαριστώ τον Υφηγητή του Παν/μίου του Αμβούργου Δρ. Κ. Αρίκα για την διάθεση των μικροαναλύσεων από την Παγώνη Ράχη, καθώς επίσης και την κ. Β. Corneliesen, για την εκτέλεση των μικροαναλύσεων από τις Κασσιτερές.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ARIKAS, K., 1979, Ein porphyrisches Mo – Cu – Vorkommen bei Kirki (Thrakien, Nordgriechenland. N. Jb. Miner. Abh. 137 (1): 74 – 82
- ARIKAS, K., 1981, Subvulkanisch – hydrothermale Mo – Cu – Pb – Zn – Vererzungen, S.E. Rhodopen, Nordgriechenland: Petrographie und Geochemie, Tschermaks Min. Petr. Mitt., 28: 189 – 205.
- ARIKAS, K., & VOUDOURIS, P. (1998) Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southern Rhhodope Massiv. Acta Vulcanologica, 10 (2): 353 – 365
- ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ, Π & ΑΡΙΚΑΣ, Κ., 1998, Προχωρημένη αργιλλική εξαλλοίωση μαγματικών περιοχής Κασσιτερών (Θράκη): Ορυκτολογία και περιβάλλον απόθεσης Bull. Geol. Soc. Greece, XXXII / 3: 69 – 78.
- BRIMHALL, G.H. & CRECAR, D.A., 1987. Ore fluids: magmatic to supergene. In: Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts. CARMICHAEL I.S.E. & EUGSTER, H.P. (eds.). Reviews in Mineralogy, Miner. Soc. Amer. 17: 235 – 321.
- CHIVAS, A.R., 1981, Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper Contr. Miner. Petrol., 78: 389 – 403.
- HOWTHORNE, F.C., 1983, The crystal chemistry of the amphiboles. Can. Mineral., 21 (2): 173 – 180.
- HENDRY, D.A.F., CHIVAS, A.R., REED, S.J.B., and LONG, J.V.P., 1981, Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization. Part II. Ion probe analysis of Cu contents of mafic minerals, Koloula igneous complex. Contr. Miner. Petrol., 78: 404 – 412.

- HENDRY, D.A.F., CHIVAS, A.R., LONG, J.V.P., and REED, S.J.B., 1985, Chemical differences between minerals from mineralizing and barren intrusions from some North American porphyry copper deposits. *Contr. Miner. Petrol.*, 89: 317 – 329.
- HENDRY, D.A.F., GUNOW, A.J., SMITH, R.P., REEK, S.J.B., and LONG, J.V.P., 1988, Chemical differences between minerals from mineralizing and barren intrusions associated with molybdenum mineralization at Climax, Colorado. *Miner. Petrol.*, 39: 251 – 263.
- JACOBS, D.C. & PARRY, W.T., 1979, Geochemistry of biotite in the Santa Rita porphyry copper deposit, New Mexico. *Econ. Geology*, 74: 860 – 837.
- KATIPTZOΓΛΟΥ, Κ., 1986. Μεταλλογένεση των Τριτογενών θειούχων μεταλλοφοριών περιοχής Αισώμης, νομός Έβρου. Αδημοσίευτη Διδακτ. Διατριβή, Παν/μιο Αθηνών, 176 σ.
- LEAKE, B.E., 1971, On aluminous and edenitic hornblendes. *Mineral. Mag.*, 38: 389 – 407.
- LEAKE, B.E., 1978, Nomenclature of amphiboles. *Am. Mineralogist*. 63: 1023 – 1052.
- MASON, D.R., 1978, Compositional variations in ferromagnesian minerals from porphyry copper – generating and barren intrusions of the Western Highlands, Papua New Guinea. *Econ. Geology*, 73: 878 – 890.
- MELFOS, V., 1995, Investigations of the base and precious metals of the Circum Rhodope Belt in Thrace. Unpub. Ph. D. thesis, Univ. Thessaloniki, 287 pp (in Greek).
- MICHAEL, K., CONSTANTINIDES, D., ASHWORTH, K., PERDIKATSI, V. & DEMITRIADIS, A., 1989, The Kirki vein polymetallic mineralization, NE Greece. *Geol. Rhodopica*, 1: 322 – 329.
- MOORE, W.J. & CZAMANSKE, G.K., 1973, Compositions of biotites from unaltered and altered monzonitic rocks in the Bingham mining district, Utah. *Econ. Geology*, 68: 269 – 274.
- ROEDDER, E., 1984, Fluid inclusions, in: Ribbe, P.H. (ed.), *Mineral. Soc America: Rev. in Mineralogy*. 12, pp 644.
- SOURIRAJAN, S. & KENNEDY, G.C., 1962, The system H₂O – NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, 260: 115 – 141.
- SPENCER, K.J. & LINDSLEY, D.H., 1981, A solution model for coexisting iron - epithemal vein – type gold – silver mineralizations at Kassiteres / Sapes, (NE – Greece). Unpub. Ph.D. thesis., Univ. Hamburg, 218 pp (in German).
- VOUDOURIS, P. (1997) Epithermal and porphyry type mineralizations in Kassiteres Exploration – where do they meet?, Balkema publ. 683 – 686.
- WONES, S.A. & EUGSTER, H.P., 1965, Stability of biotite: Experiment, theory and application. *Amer. Mineral.*, 50: 1228 – 1272.