

## ΜΕΛΕΤΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΧΡΩΜΙΤΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΓΕΡΑΚΙΝΗΣ-ΟΡΜΥΛΙΑΣ ΤΟΥ ΟΦΕΙΟΛΙΘΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ Δ. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ

Καλίτση Α.<sup>1</sup>, Μιχαηλίδης Κ.<sup>2</sup>, Χριστοφίδης Γ.<sup>2</sup> και Κασώλη Α.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Τομέας Συγκοινωνιακών και υδραυλικών Έργων, Τμήμα Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών, Α.Π.Θ., 541 24, Θεσσαλονίκη, kkalitsi@topo.auth.gr

<sup>2</sup> Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 541 24, Θεσσαλονίκη

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετώνται γεωχημικά οι χρωμιτικές εμφανίσεις που φιλοξενούνται μέσα στους οφειολίθους της περιοχής Γερακινής-Ορμύλιας, του ασυνεχούς οφειολιθικού συμπλέγματος της Δυτικής Χαλκιδικής. Οι χρωμίτες αυτοί ανήκουν στους υψηλού-Cr (Cr# 0,66-0,79) και χαρακτηρίζονται ως Αλπικού τύπου. Από την παρούσα μελέτη βρέθηκαν οι εξής μέσες τιμές ιχνοστοιχείων (ppm): Co 169, Cu 18, Ni 770, Mn 1199, Zn 401, Ti 1917. Οι υψηλές τιμές Cr# φανερώνουν προέλευση του μάγματος που έδωσε τους χρωμίτες από διαδικασίες υψηλού βαθμού μερικής τήξης μανδουακού υλικού ή/και από μερική τήξη ενός ισχυρά εκπλυμένου μανδουακού περιδοτίτη. Το ασυμβίβαστο Ti παρουσιάζεται σταδιακά αυξημένο από το συμπαγή προς τον ταινιωτό και το διάσπαρτο τύπο μεταλλεύματος. Οι συνολικά υψηλότερες τιμές σε σχέση με τη σύσταση του μανδύα αποτυπώνουν προέλευση του χρωμίτη από μια διαδικασία κλασματικής διαφοροποίησης. Η υπόθεση αυτή συμφωνεί με την πετρογραφική τοποθέτηση των χρωμιτικών εμφανίσεων στη "μεταβατική ζώνη" της οφειολιθικής ακολουθίας, μεταξύ του υποκείμενου μανδουακού περιδοτίτη και των υπερκείμενων σωρειτικών μελών, στα υψηλότερα "στρωματογραφικά" επίπεδα του άνω μανδύα.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η έρευνα των ιχνοστοιχείων στους ελληνικούς χρωμίτες τα τελευταία χρόνια απέκτησε ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την ερμηνεία της γένεσής τους, κυρίως λόγω της ανάπτυξης ακριβέστερων μεθόδων ανάλυσης (π.χ. μέθοδος ενεργοποίησης ηλεκτρονίων (NAA), μικροαναλυτής πρωτονίων (proton microprobe)). Έτσι, για παράδειγμα, το Ti χρησιμοποιήθηκε για ταξινόμηση ελληνικών χρωμιτών σε αλπικού τύπου (Papadakis 1977, Papadakis & Michailidis 1978), ενώ στοιχεία όπως ο Cu και το Ni χρησιμοποιήθηκαν για πετρογραφικούς λόγους, όπως π.χ. για εύρεση του βαθμού διαφοροποίησης του μάγματος που έδωσε τους χρωμίτες, για μελέτη της πηγής προέλευσής του, για την εύρεση της θέσης των χρωμιτικών εμφανίσεων στον άνω μανδύα, καθώς και ως δείκτες για την εξερεύνηση κοιτασμάτων χρωμίτη (Κωνσταντοπούλου 1990, Economou-Elioroulos 1993,1996, Economou-Elioroulos & Vacondios 1995, Economou-Elioroulos et al. 1997,1999a,b).

Στην παρούσα μελέτη έγιναν χημικές αναλύσεις στα κύρια στοιχεία και στα ιχνοστοιχεία Co, Cu, Ni, Mn, Zn και Ti σε δείγματα μεταλλεύματος της περιοχής Γερακινής-Ορμύλιας και με βάση τα αποτελέσματα επιχειρείται η εξαγωγή συμπερασμάτων για τον τρόπο γένεσης της μεταλλοφορίας.

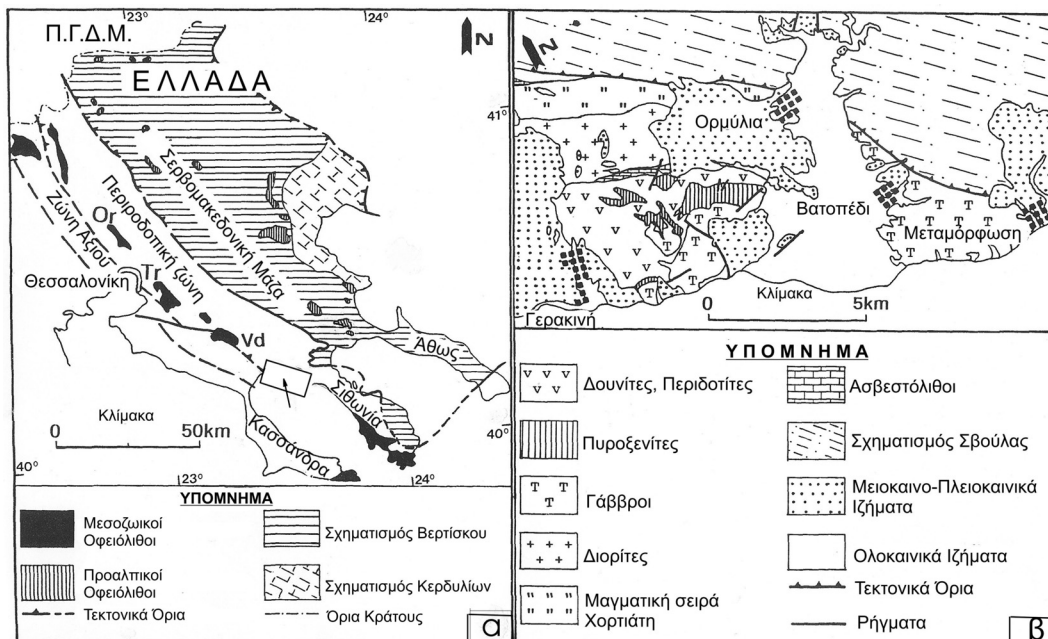
### 2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Η περιοχή που μελετάται ανήκει γεωλογικά στην Περιροδοπική Ζώνη (Kauffman et al. 1976), που βρίσκεται μεταξύ της ζώνης Αζιού και της Σερβομακεδονικής Μάζας (Σχ. 1α).

Οι οφειόλιθοι της Γερακινής-Ορμύλιας αποτελούν τμήμα της κατώτερης πλουτωνικής ενότητας της ασυνεχούς οφειολιθικής ακολουθίας της Δυτικής Χαλκιδικής, που θεωρείται Μεσοζωικής ηλικίας (Jung et al. 1980) και περιλαμβάνει από ΒΔ προς ΝΑ τους οφειολίθους του Τριαδίου, των Βασιλικών, του Βάβδου, της Γερακινής-Ορμύλιας και της Μεταμόρφωσης (Σχ. 1α).

Το οφειολιθικό κομμάτι της Γερακινής-Ορμύλιας χωρίζεται σε δύο υποενότητες: μία ανώτερη γαββρικών πετρωμάτων, που εμφανίζουν μια δύσκολα διακριτή στρωμάτωση, και μια κατώτερη από δουνίτες σε εναλλαγές με χαρτσβουργίτες στα κατώτερα στρωματογραφικά επίπεδα. Οι δύο αυτές ενότητες χωρίζονται από πυροξενίτες, που εμφανίζουν στρωμάτωση (Gauthier 1984, Michailidis & Sklavounos 1996). Οι δουνίτες της κατώτερης υποενότητας περιέχουν τις χρωμικές εμφανίσεις (Σχ. 1β).

Οι οφειόλιθοι της Δυτικής Χαλκιδικής είναι αλπικού τύπου (Paradakis 1977, Burgath & Weisser 1980, Economou 1984, Christodoulou & Hirst 1985, Christodoulou & Michailidis 1990) και πιστεύεται ότι σχηματίστηκαν σε μια μικρή περιθωριακή λεκάνη, κάτω από ζώνη υποβύθισης (Christodoulou & Michailidis 1990, Michailidis & Sklavounos 1996).



Σχήμα 1. α. Τεκτονικός χάρτης μέρους της Μακεδονίας κατά Kockel (1986). Φαίνεται η θέση των οφειολίθων του Ωραιοκάστρου (Or), του Τριαδίου (Tr) και του Βάβδου (Vd). β. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης της περιοχής Γερακινής-Ορμύλιας κατά Kockel et al. (1977).

### 3 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

Οι εμφανίσεις μεταλλεύματος χρωμίτη φιλοξενούνται σε δουνίτη ο οποίος παρουσιάζει περιορισμένου βαθμού σερπεντινίωση (<10%). Σε ορισμένες θέσεις με έντονο τεκτονισμό η σερπεντινίωση είναι αρκετά προχωρημένη. Η τοποθέτηση του χρωμιτοφόρου δουνίτη ανάμεσα στον υποκείμενο μανδυακό χαρτσβουργίτη και τον υπερκείμενο σωρευτικό γάββρο και τα συνεχή όρια μεταξύ τους δείχνουν ότι αυτός αποτελεί τη "μεταβατική ζώνη" της οφειολιθικής ακολουθίας, σύμφωνα με τον Coleman (1977), στην οποία η ύπαρξη χρωμιτών αλπικού τύπου είναι χαρακτηριστικό στοιχείο (Christodoulou & Michailidis 1990, Michailidis & Sklavounos 1996).

Οι μορφολογικοί τύποι μεταλλεύματος που βρέθηκαν είναι τρεις:

- α) συμπαγές σε μορφή φακών, λοβών ή λεπτών πλακών,
- β) μορφής ταινιών (schlieren), που αποτελείται από εναλλαγή ζωνών συμπαγούς έως διάσπαρτο μεταλλεύματος και δουνίτη και
- γ) διάσπαρτο.

Το μετάλλευμα εμφανίζεται συχνά να διατέμνεται από φλέβες ανθρακικών ορυκτών και αποθέσεις SiO<sub>2</sub>, γιατί συνυπάρχει με τα κοιτάσματα λευκολίθου της περιοχής. Ορισμένες φορές παρατηρούνται και ζώνες ισχυρότερου τεκτονισμού, που ερμηνεύονται από τους Michailidis & Sklavounos (1996) ως αποτέλεσμα ρηγματώσεων κατά τη διάρκεια και μετά την τοποθέτηση των οφειολίθων

της περιοχής. Επίσης, σε ορισμένες περιοχές εμφανίζεται επίδραση εφελκυστικών τάσεων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ιστοί εφελκυσμού (pull-apart textures), όπως εφελκυστικές διακλάσεις και μικρές πτεροειδείς ρωγμές, που γεμίζουν με ανθρακικό ή/και πυριτικό υλικό. Οι Michailidis & Sklavounos (1996), που μελέτησαν τη ίδια περιοχή αποδίδουν το φαινόμενο είτε σε πλαστική παραμόρφωση του υλικού λόγω ροής όσο βρισκόταν ακόμα στο μανδύα (χαρακτηριστικό αλπικού τύπου χρωμιτών) είτε σε αύξηση του όγκου του πετρώματος-ξενιστή λόγω σερπεντινίωσης.

Εκτός από τις παραπάνω τεκτονικές υφές που αποτελούν κυρίως χαρακτηριστικό των αλπικού τύπου χρωμιτών, βρέθηκαν σε ορισμένες περιοχές καθαρά σωρειτικές υφές, όπου ο χρωμίτης σχηματίζει ταινίες διαβάθμισης συμπαγούς-ημισυμπαγούς έως διάσπαρτου μεταλλεύματος, που διαχωρίζονται μεταξύ τους από ισοπαχείς και παράλληλες ταινίες καθαρού δουνίτη. Οι σωρειτικές αυτές υφές παραπέμπουν σε μαγματικές διαδικασίες πρωτογενούς κλασματικής κρυστάλλωσης, υπό ήρεμες γενικά τεκτονικές συνθήκες. Η ύπαρξη αυτών των σωρειτικών δομών δικαιολογείται από την τοποθέτηση της μεταλλοφορίας στη "μεταβατική ζώνη".

Συχνά παρατηρούνται σε διαφορετικό βαθμό φαινόμενα μετατροπής του χρωμίτη σε "σιδηροχρωμίτη". Τον όρο "σιδηροχρωμίτη" χρησιμοποίησε πρώτος ο Spangenberg (1943), για να περιγράψει περιοχές μεγαλύτερης ανακλαστικότητας που βρήκε σε μεμονωμένους χρωμιτικούς κόκκους μέσα σε σερπεντινίτες, φαινόμενο το οποίο οφείλεται σε αλλοίωση του χρωμίτη. Ο σιδηροχρωμίτης στην περιοχή εμφανίζεται με τη μορφή α) αποχρωματισμένων και β) διάστικτων περιοχών στους χρωμιτικούς κόκκους και εμφανίζεται πιο συχνά στο διάσπαρτο και ταινιωτό, παρά στο συμπαγές μέταλλευμα, ενώ φαίνεται να ευνοείται η ανάπτυξη του κατά μήκος κατακλάσεων.

Από τη μελέτη σλιπνών τομών του μεταλλεύματος διαπιστώθηκε η παρουσία, μόνο σε ίχνη και σε μικρό αριθμό δειγμάτων, ορυκτών που συνδέονται με τη διαδικασία της σερπεντινίωσης, όπως μαγνητίτης, πεντανδίτης και βιολαρίτης (Καλίτση 2003).

#### 4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Δείγματα μεταλλεύματος πάρθηκαν από τις θέσεις παλιών εκμεταλλεύσεων χρωμίτη Άγιος Δημήτριος και Τζιουμάνι, καθώς και από το χώρο των μεταλλείων λευκολίθου της Γερακινής.

Οι χημικές αναλύσεις του χρωμίτη έγιναν με τη χρήση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscope: SEM) τύπου JEOL JSM-840, εφοδιασμένου με μικροαναλυτή LINK AN 10000 EDS, του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: 15kV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο, διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων 1μm και χρόνος μέτρησης 100sec. Το λογισμικό σύστημα επεξεργασίας ήταν ZAF-4/FLS της LINK.

Αναλύσεις ιχνοστοιχείων έγιναν σε 12 δείγματα μεταλλεύματος όλων των τύπων. Το μέταλλευμα, αφού κονιοποιήθηκε, υπέστη μηχανικό εμπλουτισμό με νερό. Το εμπλουτίσιμα, αφού διαλυτοποιήθηκε, αναλύθηκε με τη μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry: AAS), με φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin Elmer 901A. Αναλύθηκαν τα ιχνοστοιχεία Co, Cu, Ni, Mn, Zn και Ti.

#### 5 ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΙΤΩΝ ΓΕΡΑΚΙΝΗΣ-ΟΡΜΥΛΙΑΣ

##### 5.1 Κύρια στοιχεία

Στον πίνακα 1 φαίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις χρωμιτών του μεταλλεύματος Γερακινής-Ορμύλιας με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή.

Από το σύνολο των χημικών αναλύσεων των χρωμιτών διαφορετικών τύπων μεταλλεύματος που έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή προέκυψε ότι οι τιμές Cr# (Cr/Cr+Al) κυμαίνονται μεταξύ 0,66 και 0,79. Σε ότι αφορά τις τιμές Mg# (Mg/Mg+Fe<sup>2+</sup>) φαίνονται να μειώνονται όσο προχωράμε από το συμπαγές στο ταινιωτό και στο διάσπαρτο μέταλλευμα με μέσους όρους 0,59, 0,58 και 0,53 αντίστοιχα. Ανάλογη περίπτωση αναφέρουν οι Filippidis et al. (2000) στο Βούρινο Κοζάνης. Αυτό εξηγείται ως το αποτέλεσμα ιοντοανταλλαγής σε συνθήκες ανάδρομης ισορροπίας σε στερεή φάση (subsolidus reaction) μεταξύ του χρωμίτη και ολιβίνη (Christodoulou & Michailidis 1990, Filippidis 1996). Αυτό επιβεβαιώνεται και με την αύξηση της τιμής Fo στον ολιβίνη από το διάσπαρτο (92%) προς το ταινιωτό μέταλλευμα (94%) (Καλίτση 2003).

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή χρωμιτών μεταλλεύματος της περιοχής Γερακινής-Ορμύλιας.

	Διάσπαρτο			Ταινιωτό			Συμπαγές		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,19	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,00	0,00	0,08	0,16	0,03	0,16	0,05	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,80	10,91	11,68	11,35	11,44	17,15	11,88	10,86	13,78
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,02	55,46	56,25	56,85	57,67	51,87	57,80	57,14	56,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,06	5,53	4,78	3,23	2,63	3,54	3,00	3,67	1,84
FeO	16,57	16,09	16,12	16,83	17,31	14,61	13,58	16,67	16,05
MnO	0,00	0,56	0,14	0,49	0,21	0,00	0,03	0,27	0,00
MgO	11,40	11,06	11,25	10,67	10,73	13,25	12,87	10,72	11,96
NiO	0,00	0,19	0,54	0,05	0,00	0,00	0,50	0,24	0,02
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	100,17	99,99	100,78	99,56	100,15	100,45	99,82	99,62	100,31
<b>Αριθμός ιόντων με βάση 32 (O)</b>									
Si	0,000	0,049	0,005	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,062	0,000	0,000	0,016	0,031	0,006	0,031	0,010	0,032
Al	3,615	3,366	3,561	3,518	3,524	5,061	3,607	3,369	4,161
Cr	11,302	11,471	11,501	11,815	11,912	10,264	11,763	11,890	11,436
Fe <sup>3+</sup>	0,989	1,089	0,931	0,639	0,517	0,667	0,583	0,726	0,354
ΣM <sup>3+,4+</sup>	15,969	15,975	15,997	15,991	15,984	15,997	15,984	15,995	15,984
Fe <sup>2+</sup>	3,602	3,522	3,486	3,701	3,783	3,059	2,923	3,669	3,438
Mn	0,000	0,125	0,031	0,109	0,046	0,000	0,007	0,061	0,000
Mg	4,413	4,313	4,336	4,181	4,178	4,943	4,938	4,204	4,565
Ni	0,000	0,053	0,149	0,014	0,000	0,000	0,140	0,068	0,005
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ΣM <sup>2+</sup>	8,015	8,012	8,001	8,005	8,008	8,001	8,008	8,002	8,008
Mg#	0,55	0,55	0,55	0,53	0,52	0,62	0,63	0,53	0,57
Cr#	0,76	0,77	0,76	0,77	0,77	0,67	0,77	0,78	0,73
Fe <sup>3+</sup> #	0,06	0,07	0,06	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,22

Κατά τα άλλα, σύμφωνα με τους Mussallam et al. (1981), Economou (1984), Christodoulou & Michailidis (1995) και Michailidis & Sklavounos (1996), πρόκειται για πλούσιους σε χρώμιο σπιινελίους με αρκετά ομοιόμορφη σύσταση.

Από τη μελέτη του συνόλου των χημικών αναλύσεων φαίνεται ότι οι τιμές του TiO<sub>2</sub> αυξάνουν σταδιακά από το συμπαγή προς τον ταινιωτό και προς το διάσπαρτο τύπο μεταλλεύματος, όπου φτάνουν μέχρι 0,60%. Το χαμηλό TiO<sub>2</sub> (κατά μέσο όρο <0,30%), οι τιμές Fe<sup>3+</sup> # (<0,07) που είναι μικρότερες από 0,1, καθώς και η αρνητική συσχέτιση των λόγων Cr# και Mg# δείχνουν ότι πρόκειται για αλπικού τύπου χρωμίτες (Irvine 1967, Thayer 1970, Dickey 1975, Ahmed 1984, Dick & Bullen 1984).

Οι υψηλές τιμές Cr# του μεταλλεύματος δείχνουν ότι πιθανότατα το μάγμα που έδωσε τους χρωμίτες προέκυψε από υψηλού βαθμού μερική τήξη (π.χ. Bai et al. 1993). Παράλληλα, σύμφωνα με τους Dick & Bullen (1984), αλπικού τύπου περιδοτίτες με τιμές Cr# > 0,6 των σπιινελίων τους κατατάσσονται στην κατηγορία που ονόμασαν Τύπου III. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν περιδοτίτες που προέρχονται από γεωτεκτονικά περιβάλλοντα όπου συμβαίνει υψηλού βαθμού μερική τήξη. Ως τέτοια πρότειναν τα περιβάλλοντα πάνω από ζώνες υποβύθισης (SSZ).

## 5.2 Ιχνοστοιχεία

Στον πίνακα 2 φαίνονται οι αναλύσεις των ιχνοστοιχείων Co, Cu, Ni, Mn, Zn και Ti που έγιναν σε 12 συνολικά δείγματα της περιοχής Γερακινής-Ορμύλιας, που πάρθηκαν από τις τοποθεσίες Αγίου Δημητρίου (περιοχή Ορμύλιας) (1AD<sub>0</sub>, 1AD<sub>10</sub>, 2AD<sub>10</sub>, 2AD<sub>11</sub>, 2AD<sub>12</sub>), Τζιουμάνι (μεταξύ Ορμύλιας και Γερακινής) (GJ<sub>5</sub>, GJ<sub>8</sub>, GJ<sub>11</sub>, GJ<sub>12</sub>) και μεταλλείων Γερακινής (GD<sub>0</sub>, GR<sub>5</sub>, GR<sub>6</sub>). Επίσης, στον ίδιο πίνακα φαίνονται τα όρια κύμανσης των τιμών των ιχνοστοιχείων, οι μέσες τιμές τους, καθώς και οι

μέσες τιμές ορισμένων ιχνοστοιχείων από το μανδύα, όπως δίνονται από τους Sun & Nesbitt (1977) και Jagoutz et al. (1979) για σύγκριση.

Πίνακας 2. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων (σε ppm) συμπυκνώματος δειγμάτων μεταλλεύματος χρωμίτη από την περιοχή Γερακινή-Ορμύλιας.

Δείγμα/Τύπος	Co	Cu	Ni	Mn	Zn	Ti	
Αν. Δημήτριος	1AD <sub>0</sub> (Διάσπαρτο)	153	20	847	1240	390	2227
	1AD <sub>10</sub> (Ταινιωτό)	192	11	593	1264	461	2049
	2AD <sub>10</sub> (Συμπαγές)	151	17	814	1130	395	1936
	2AD <sub>11</sub> (Συμπαγές)	195	17	931	1172	422	1959
	2AD <sub>12</sub> (Ταινιωτό)	160	26	971	1085	402	2175
Τζιουμάνι	GJ <sub>5</sub> (Συμπαγές)	155	20	930	1119	410	1806
	GJ <sub>8</sub> (Συμπαγές)	186	14	615	1326	460	1653
	GJ <sub>11</sub> (Συμπαγές)	161	20	644	1249	424	1805
	GJ <sub>12</sub> (Συμπαγές)	159	20	652	1258	424	1676
Γερακινή	GD <sub>0</sub> (Διάσπαρτο)	226	14	680	1191	364	2401
	GR <sub>5</sub> (Συμπαγές)	139	23	829	1175	315	1663
	GR <sub>6</sub> (Συμπαγές)	144	14	738	1218	344	1652
Όρια κύμανσης	139-226	11-26	593-971	1085-1326	315-461	1652-2401	
Μέσες τιμές	169	18	770	1202	401	1917	
Μανδύας*	100	6,4	1950	1160	59	1260	

\*Μέση σύσταση μανδύα από τους Sun & Nesbitt (1977) και Jagoutz et al. (1979)

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις (σε ppm) ιχνοστοιχείων σε χρωμικά κοιτάσματα και σε χρωμίτες από διάφορες περιοχές της Ελλάδας.

	Ti	Mn	V	Co	Ni	Zn	Cu	*
Βούρινος	<100	1000	235	500	833	500		(1)
Βέρμιο-Βόρας	<100	3557	339	371	729	420		(2)
Τριάδι	<20	1483	367	667	367	307		(2)
Βέρμιο-Βόρας				270	1353		163	(3)
Βούρινος			450	230	1740	230	40	(4)
Πίνδος				442	1775		55	(5)
Όθρυς			980	300	1700	300	75	(3), (6)
<b>Χαλκιδική</b>								
Βάβδος				350	1050		60	
Ορμύλια					1000		40	
Γερακινή					1100		38	(3)
<b>Αν.Χαλκιδική-Σερβομακεδονική</b>								
Γομάτι				310	1100		80	
Νιγρίτα				330	1200		60	
<b>Πίνδος</b>								
υψηλού-Al	950			240	1400	480	38	
ενδιάμεσο	770			260	840	560	6	(7)
υψηλού-Cr	290			170	1590	330	3	
<b>Περιοχή μελέτης</b>	1917	1199		169	770	401	18	(8)

\*(1): Papadakis (1977), (2): καθαρός χρωμίτης, Papadakis & Michailidis (1978), (3): μετάλλευμα Economidou (1986), (4): μετάλλευμα, Κωνσταντοπούλου (1990), (5): μετάλλευμα, Economidou-Eliopoulos & Vacondios (1995), (6): μετάλλευμα, Economidou-Eliopoulos et al. (1997), (7): μετάλλευμα, Economidou-Eliopoulos et al. (1999b), (8): συμπύκνωμα μεταλλεύματος, παρούσα μελέτη.

Από τον πίνακα 2 διαπιστώνεται ότι σε σύγκριση με το μανδύα τα στοιχεία Co, Cu, Zn, και λιγότερο το Mn φαίνονται εμπλουτισμένα, ενώ το Ni είναι φτωχότερο. Οι τιμές του Ti παρουσιάζονται

συγκριτικά υψηλότερες στο διάσπαρτο τύπο μεταλλεύματος και χαμηλότερες στο συμπαγή. Σε σύγκριση με τη σύσταση του μανδύα η περιεκτικότητα των χρωμιτών κατά μέσο όρο είναι υψηλότερη.

Στον πίνακα 3 φαίνονται, για σύγκριση με την περιοχή μελέτης, οι περιεκτικότητες σε ιχνοστοιχεία που έχουν βρεθεί στις υπόλοιπες χρωμικές εμφανίσεις και κοιτάσματα στην Ελλάδα, καθώς και στην ίδια περιοχή από προηγούμενους μελετητές. Από τα δεδομένα του πίνακα 3 γίνεται φανερό ότι οι χρωμίτες της περιοχής μελέτης έχουν κατά μέσο όρο:

- α) αρκετά υψηλότερες τιμές Ti από όλες τις άλλες περιοχές, παρ' όλο μάλιστα που είναι υψηλού-Cr.
- β) τιμές Ni πολύ χαμηλότερες από εκείνες που βρέθηκαν σε αναλύσεις ολικού δείγματος μεταλλεύματος, αλλά παρόμοιες με τις τιμές που βρέθηκαν από τους Papadakis (1977) και Papadakis & Michailidis (1978), που έγιναν σε καθαρό χρωμίτη.

## 6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η περιεκτικότητα του χρωμικού μεταλλεύματος σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία καθορίζεται από τη σύσταση του μάγματος από το οποίο κρυσταλλώνεται. Αυτό με τη σειρά του θα έχει σύσταση που καθορίζεται κατά κύριο λόγο από το βαθμό μερικής τήξης του μανδύα και/ή της επακόλουθης τροποποίησης της σύστασης του μάγματος, το οποίο προέκυψε (π.χ. λόγω αλληλεπίδρασης τήγματος-πετρώματος, ή κλασματικής κρυστάλλωσης) (Jaques & Green 1980, Bacuta et al. 1990, Zhou et al. 1994, Leblanc 1995, Economidou-Elioroulos 1996). Μάλιστα, έρευνες που έχουν γίνει στις ελληνικές χρωμικές εμφανίσεις και κοιτάσματα (π.χ. Πίνδος, Όθρυς, Βούρινος και αλλού) έχουν δείξει ότι κυρίως η σύσταση των χρωμιτών ελέγχεται από τη σύσταση του μάγματος, παρά από δευτερογενείς διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μετά την κρυστάλλωση, όπως αλλοιώσεις (Economidou-Elioroulos 1993, 1996).

Ο βαθμός μερικής τήξης απομακρύνει στοιχεία από τον αρχικό περιδοτή σε ποσότητες που εξαρτώνται από τη συμβατότητά τους. Έτσι, π.χ., τα στοιχεία Al και Ti ως ασυμβίβαστα περνούν εύκολα στο τήγμα, σε αντίθεση με τα Cr και Ni, που είναι συμβιβαστά και προτιμούν να μένουν στο δύστηκτο υπόλειμμα (Burns 1973, Tindle & Pearce 1983, Barnes et al. 1985). Επιπλέον, οι Κωνσταντοπούλου (1990) και Economidou-Elioroulos et al. (1997) διαπιστώνουν ότι οι περιεκτικότητες σε V και Zn φαίνεται να είναι υψηλότερες στα χρωμικά μεταλλεύματα που προήλθαν από χαμηλότερου βαθμού μερική τήξη ή από λιγότερο εκπλυμένους μανδουακούς περιδοτίτες.

Τα παραπάνω, εξηγούν και τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων της περιοχής μελέτης σε σχέση με τις περιεκτικότητές τους στο μανδύα. Έτσι, όπως φαίνεται από τον πίνακα 2, τα ασυμβίβαστα στοιχεία Zn και Ti παρουσιάζονται αυξημένα σε σχέση με τις περιεκτικότητες του μανδύα, ενώ το συμβιβαστό Ni παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η παρουσία μόνο σε ίχνη δευτερογενών ορυκτών, όπως οξειδίων (μαγνητίτης) και σουλφιδίων (πεντανδίτης, βιολαρίτης) επιτρέπει το σχολιασμό της παρουσίας των ιχνοστοιχείων στο μέταλλευμα του χρωμίτη, αφού η σερπεντινίωση δεν προκάλεσε αναδιανομή τους από τις πρωτογενείς στις δευτερογενείς ορυκτολογικές φάσεις.

Όσον αφορά τα συμπεράσματα του βγαίνουν από τον πίνακα 3, όπου συγκρίνονται οι περιεκτικότητες σε ιχνοστοιχεία που έχουν βρεθεί στην παρούσα μελέτη με τις περιεκτικότητες που έχουν βρεθεί για τις υπόλοιπες χρωμικές εμφανίσεις και κοιτάσματα στην Ελλάδα, καθώς και στην ίδια περιοχή από προηγούμενους μελετητές, μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής:

Σύμφωνα με τους Burns (1973), Stosch (1981) και Paktunc & Cabri (1995), το Ni προτιμά να ενσωματώνεται στις οκταεδρικές θέσεις του ολιβίνου, παρά του σπινελλίου. Πιθανότατα αυτός είναι και ο λόγος που στον πίνακα 3 το Ni είναι πιο εμπλουτισμένο σε αναλύσεις ολικού μεταλλεύματος, παρά χρωμίτη ή συμπυκνώματος στις ίδιες περιοχές.

Στην περιοχή μελέτης όμως οι χρωμίτες, παράλληλα με τη μειωμένη περιεκτικότητα σε Ni, παρουσιάζουν συγκριτικά υψηλότερες τιμές Ti, που δε δικαιολογούνται με την παραπάνω θεωρία. Οι χρωμίτες της περιοχής μελέτης, είναι υψηλού Cr, πράγμα που προϋποθέτει προέλευση από υψηλού βαθμού μερική τήξη μάγματος, ή από μάγματα που προέκυψαν από μερική τήξη ενός αρκετά εκπλυμένου υπολειμματικού μανδύα (Bacuta et al. 1990, Zhou et al. 1994, Economidou-Elioroulos & Vacondios 1995, Economidou-Elioroulos 1996) και δε δικαιολογεί, έτσι, τις χαμηλές τιμές του συμβιβαστού Ni και τις υψηλές του ασυμβίβαστου Ti. Οι Economidou-Elioroulos et al. (1999a,b) απέδωσαν σ' αυτές τις περιπτώσεις τις υψηλές περιεκτικότητες των ασυμβίβαστων στοιχείων σε διαδικασίες κλασματικής διαφοροποίησης του μάγματος που έδωσε τη χρωμιτοφορία. Το γεγονός αυτό με

τη σειρά του σημαίνει σχηματισμό του χρωμίτη σε υψηλότερα στρωματογραφικά επίπεδα της μανδουακής ακολουθίας ενός οφειολιθικού συμπλέγματος (Rassios 1993).

Έτσι, η γεωλογική θέση των χρωμιτοφόρων σωμάτων της περιοχής μελέτης στη "μεταβατική ζώνη", καθώς και το γεγονός ότι οι υψηλότερες τιμές Ti βρέθηκαν στο διάσπαρτο και ταινιωτό τύπο μεταλλεύματος αποτυπώνουν προέλευση του χρωμίτη από μια διαδικασία κλασματικής διαφοροποίησης.

## 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα γεωχημική μελέτη των χρωμιτικών εμφανίσεων της περιοχής Γερακινής-Ορμούλιας βρέθηκαν οι εξής μέσες τιμές σε ιχνοστοιχεία (ppm): Co 169, Cu 18, Ni 770, Mn 1.199, Zn 401, Ti 1.917. Τα στοιχεία Zn και Ti παρουσιάζονται αυξημένα σε σχέση με τις περιεκτικότητές τους στο μανδύα, καθότι είναι ασυμβίβαστα, ενώ το συμβίβαστο Ni παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές. Επιπλέον, το Ni εμφανίζει μικρότερες τιμές στην παρούσα μελέτη, που έγινε σε εμπλουτισμα μεταλλεύματος σε σχέση με αντίστοιχες που έγιναν στην περιοχή από άλλους μελετητές, αλλά σε μη εμπλουτισμένο μέταλλευμα, πράγμα που δικαιολογείται από το γεγονός ότι το Ni προτιμάει να ενσωματώνεται στο πλέγμα του ολιβίνη, παρά του χρωμίτη.

Οι χρωμίτες της περιοχής είναι υψηλού-Cr, που σημαίνει ότι προήλθαν από μάγματα που προέκυψαν είτε από υψηλού βαθμού μερική τήξη, είτε από μερική τήξη ισχυρά εκπλυμένων μανδουακών υπολειμμάτων. Οι υψηλές τιμές του ασυμβίβαστου Ti που βρέθηκαν κυρίως στο διάσπαρτο και ταινιωτό τύπο μεταλλεύματος δείχνουν πιθανότατα ένα βαθμό διαφοροποίησης του μάγματος που έδωσε τους χρωμίτες, πράγμα που συμφωνεί με την πετρογραφική τοποθέτηση των εμφανίσεων σε ψηλά "στρωματογραφικά" επίπεδα του άνω μανδύα, και ειδικότερα στην "μεταβατική ζώνη".

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Καλίτση Α. 2003. Ορυκτολογική και γεωχημική μελέτη των χρωμιτοφόρων εμφανίσεων της περιοχής Γερακινής-Ορμούλιας ανατολικής Χαλκιδικής. Διατριβή ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη σ. 116.
- Κωνσταντοπούλου Γ. 1990. Κατανομή των στοιχείων της ομάδας του λευκοχρύσου (PGE) και του χρυσού σε χρωμιτικά μεταλλεύματα και πετρώματα του οφειολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Αθηνών, 262 σ.
- Ahmed Z. 1984. Stratigraphic and textural variations in the chromite composition of the ophiolite Sakhakot-Qila complex, Pakistan. *Econ. Geol.*, 79, 1334-1359.
- Bacuta G.C., Kay R.W., Gibbs A.K. & Lipin, B.R. 1990. Platinum-group element abundance in chromite deposits of the Acoje Block, Zambales ophiolites complex, Philippines. *J. Geochem. Explor.*, 37, 113-145.
- Bai W.-J., Zhou M.-F. and Robinson P.T. 1993. Possibly diamond bearing mantle peridotites and podiform chromitites in the Luobusa and Dongjiao ophiolites, Tibet. *Can. J. Earth Sci.*, 30, 1650-1659.
- Barnes S.-J. Naldrett A.J. & Gorton M.P. 1985. The origin of the fractionation of the platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geol.*, 53, 303-323.
- Burgath K. & Weisser Th. 1980. Primary features and genesis of Greek podiform chromite deposits. In: A. Panayotou (ed) *Ophiolites, Proc. Intern. Ophiolite Symp. Cyprus 1979*, 675-689.
- Burns R.G. 1973. The partitioning of trace elements in crystal structures: a provocative review with applications to mantle geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2395-2403.
- Christodoulou C. & Hirst D. 1985. The chemistry of chromite from two mafic-ultramafic complexes in Northern Greece. *Chem. Geol.*, 49, 415-426.
- Christodoulou C. & Michailidis K. 1990. Petrology of the plutonic suites from the Chalkidiki ophiolites, Northern Greece. Implications for parental magma characteristics and tectonic provenance. *Ophiolite*, 15(1), 17-44.
- Coleman, R.G. 1977. *Ophiolites, Ancient Oceanic Lithosphere?* Springer-Verlag Heidelberg, New York, 229p.
- Dick H.J.B. and Bullen T. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Mineral. Petrol.*, 86, 54-76.
- Dickey J.S. 1975. A hypothesis of origin for podiform chromite deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1061-1074.
- Economou, M. 1984. On the chemical composition of the chromite ores from the Chalkidiki peninsula, Greece. *Ophiolite*, 9(2), 123-134.
- Economou-Eliopoulos M. 1993. Platinum-group element (PGE) distribution in chromite ores from ophiolite complexes of Greece: implications for chromite exploration. *Ophiolite*, 18(1), 83-97.
- Economou-Eliopoulos M. 1996. Platinum-group element (PGE) distribution in chromite ores from ophiolite complexes: implications for their exploration. *Ore Geology Reviews*, 11, 363-381.

- Economou-Eliopoulos M. & Vacondios I. 1995. Geochemistry of chromitites and host rocks from the Pindos ophiolite complex, northeastern Greece. *Chem. Geol.*, 122, 99-108.
- Economou-Eliopoulos M., Parry S. & Christidis G. 1997. Platinum group element (PGE) content of chromite ores from Othrys ophiolite complex, Greece. 4<sup>th</sup> Biennial SGA meeting, Turku, Finland. In: Papuen (ed), *Mineral Deposits*. Balkema Publishers, Rotterdam, 414-417.
- Economou-Eliopoulos M., Sambanis G. & Karkanas P. 1999a. Trace element distribution in chromitites from the Pindos ophiolites complex, Greece: Implications for chromite exploration. In: Stanley et al. (eds), *Mineral Deposits: Processes to Processing*, Balkema, Rotterdam, 713-716.
- Economou-Eliopoulos M., Tarkian M. & Sambanis G. 1999b. On the geochemistry of chromitites from the Pindos ophiolite complex, Greece. *Chem. Erde*, 59, 19-31.
- Filipidis A. 1996. Chemical variation of olivine in the serpentinite of the central section in the Xerolivado chromite mine of Vourinos, Greece. *N. Jb. Miner. Abh.*, 170, 189-205
- Filipidis A., Kassoli-Fournaraki A. & Kantiranis N. 2000. Chromites in the southern sector of Xerolivado chrome mine of Vourinos, Macedonia, Greece. Πρακτικά 1ου Συνεδρίου της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Κοζάνη, 485-497.
- Gauthier A. 1984. La ceinture ophiolitique de Chalcidique (Grèce du Nord): Etude D'un cas de variations longitudinales, Petrologiques et structurales. Thèse pour l'obtention du grade de Docteur 3e Cycle, Univ. de Nancy. 291p.
- Irvine T.N. 1967. Chromian spinel as petrogenetic indicator. Part 2: Petrology applications. *Canad. J. Earth. Sci.*, 4, 71-103.
- Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H., Blum K., Cendales M., Dreibus G., Spettei B., Lorenz V. & Wande H. 1979. The abundance of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proc. 10th Lynar Planet. Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta*, 2, 2031-2050.
- Jacques A.L. & Green D.H. 1980. Anhydrous melting of peridotite at 0-15 kb pressure and the genesis of tholeiitic overlying harzburgite tectonite. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 86, 390-398.
- Jung G., Musallam K., Burgath K., Kockel F., Mohr M. & Raschka H. 1980. Ultramafic and related rocks of Chalkidiki. *Proc. Internat. Symp. Metals in Mafic and Ultramafic Complexes*, 3, Inst. Geol. Mining Research, Athens, Greece, 24-42.
- Kaufmann G., Kockel F. & Mollat H. 1976. Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula Formation in the Innermost Zone of the Hellenides (Northern Greece). *Bull. Soc. Geol. France*, (7)18, 225-230.
- Kockel F. 1986. Die Vardar-(Axios)Zone. In: Jacobshagen V. (ed), *Geologie von Griechenland*. Borntraeger, Berlin, 150-168.
- Kockel F., Mollat H. and Walter H. W. 1977. Erläuterungen zur Geologischen Karte der Chalkidiki und angrenzender Gediete 1:100.000 (Nord Griechenland). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- Leblanc M. 1995. Chromitite and ultramafic rock compositional zoning through a paleotransform fault, Poum, New Caledonia. *Econ. Geol.* 90, 2028-2039.
- Michailidis K.M. & Sklavounos S.A. 1996. Chromite ores in Gerakini-Ormylia ophiolites, Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Chem. Erde*, 56, 97-115.
- Mussallam K., Jung D. & Burgath K. 1981. Textural features and chemical characteristics of chromites in ultramafic rocks, Chalkidiki complex (Northeastern Greece). *Tscherm. Min. Petr. Mitt.* 29, 75-101.
- Paktunc A.D. & Cabri L.J. 1995. A proton- and electron-microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian spinel. *Lithos*, 35, 261-282.
- Papadakis A. 1977. Formation, geology and geochemistry of chromite deposits of Triadion, Thessaloniki (Greece). *Sci. Annals, Fac. Phys. and Mathem., Univ. Thessaloniki*, 17, 299-322.
- Papadakis & Michailidis 1978. Geochemistry of minor elements of the chromites from the Vermion-Vora and Vourinos areas (Greece). *Sci. Annals, Phys. and Mathem., Univ. Thessaloniki*, 18, 247-265.
- Rassios A. 1993. Advanced tectonic and geochemical methods for chromite exploration in ophiolites. *Eur. Community Final Tectonical Report*, 163p.
- Sun S-S & Nesbitt R.W. 1977. Chemical heterogeneity of the Archaean mantle, composition of the earth and mantle evolution. *Earth and Planet. Sci. Let.*, 35 (3), 429-448.
- Spangenberg K. 1943. Die Chromitlagerstätte von Tampadel in Zobten. *Z. Prakt. Geol.*, 51, 13-35.
- Stosch H.-G. 1981. Sc, Cr, Co and Ni partitioning between minerals from spinel peridotite xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78, 166-174.
- Thayer T.P. 1970. Chromite segregations as petrogenetic indicator. *The Geological Society of South Africa*, sp. suppl. 1, 380-390.
- Tindle A.G. & Pearce J.A. 1983. Assimilation and partial melting of continental crust: Evidence from the mineralogy and geochemistry of autoliths and xenoliths. *Lithos*, 16, 185-202.
- Zhou M.-F., Robinson P.T. & Bai W.-J. 1994. Formation of podiform chromitites by melt/rock interaction in the upper mantle. *Mineral. Deposita*, 29, 98-101.



## ABSTRACT

### **TRACE ELEMENT STUDY OF GERAKINI-ORMYLIA CHROMITITES OF THE WESTERN CHALKIDIKI OPHIOLITE COMPLEX**

Kalitsi A.<sup>1</sup>, Michailidis K.<sup>2</sup>, Christofides G.<sup>2</sup> and Kassoli A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Department of Communication and Hydraulic Works , School of Rural and Surveying Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, kkalitsi@topo.auth.gr*

<sup>2</sup> *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki*

The chromite ore occurrences which are hosted in the Gerakini-Ormylia ophiolites, forming part of the West Chalkidiki dismembered ophiolite complex, are geochemically studied. These chromitites are of high-Cr (Cr# 66-79) and are characterized as Alpine-type. The following average trace element values were found (ppm): Co 169, Cu 18, Ni 770, Mn 1199, Zn 401, Ti 1917. The high Cr# values of the chromites denote that they have crystallized from magma derived from an extensive degree of partial melting of mantle peridotite or/and from partial melting of an already depleted mantle residue. Incompatible Ti gradually increases from the massive ore-type to banded and disseminated. The higher concentration of this element compared to the average mantle composition denote a fractional crystallization of chromite ore. This is closely related to the presence of the chromite ore within the transition zone of the ophiolite sequence.