

## ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥΧΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΓΡΕΒΕΝΩΝ (ΟΦΕΙΟΛΙΘΟΙ ΠΙΝΔΟΥ), Δ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ

Μιχαηλίδης Κ.<sup>1</sup>, Νυμφόπουλος Μ.<sup>2</sup>, Nicholson Κ.<sup>3</sup> και Τρώντσιος Γ.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη.

<sup>2</sup> ΙΓΜΕ, Παράρτημα Θεσσαλονίκης, Φράγκων 1, 546 26 Θεσσαλονίκη

<sup>3</sup> Environment Division, School of Applied Sciences, The Robert Gordon University, Aberdeen AB1 1 HG, UK

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

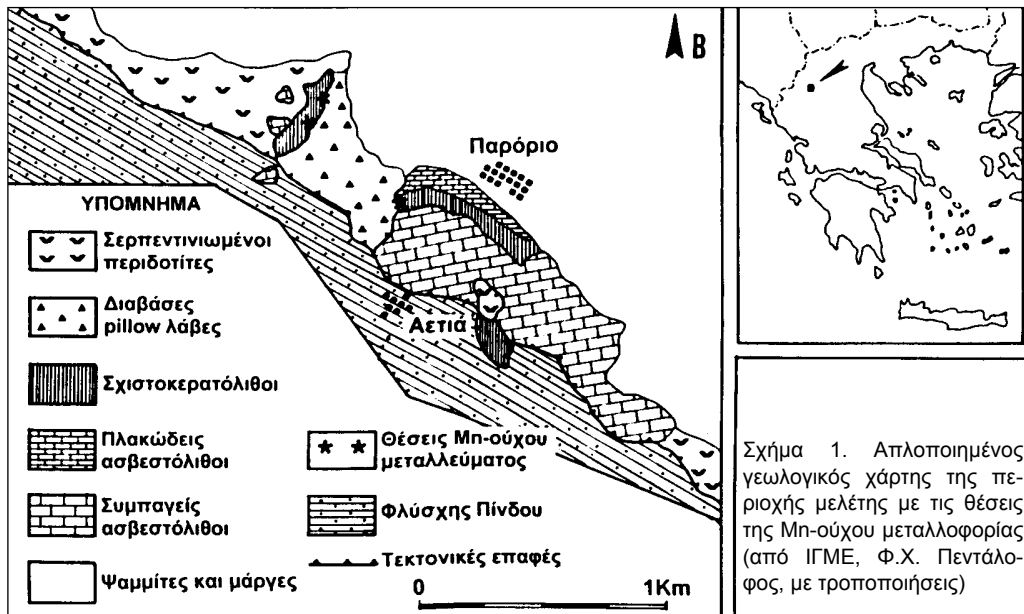
Στην περιοχή Γρεβενών της Δ. Μακεδονίας εντοπίστηκε η παρουσία Mn-ούχου μεταλλοφορίας οξειδίων εντός μιας σχιστοκερατολιθικής διάπλασης (ραδιολαριούχοι κερατόλιθοι – ασβεστιτικοί πηλίτες) που καλύπτει σπλιτιωμένους διαβάσεις της οφειολιθικής σειράς της Πίνδου. Η μεταλλοφορία εμφανίζεται συμπαγής με τη μορφή μικρών κοιτών στους κερατολίθους και ως διάσπαρτη με τη μορφή μικροκονδύλων (μέχρι 3 εκ.) ή συγκριμάτων (< 1 εκ.) μέσα στους ασβεστιτικούς πηλίτες. Ορυκτολογικά αποτελείται κυρίως από μαγγανίτη, που έχει αντικατασταθεί τοπικά από πυρολουσίτη, από μικροκρυσταλλικό χαλαζία και χαλκηδόνιο. Από χημική άποψη η μελετούμενη Mn-ούχος μεταλλοφορία και οι περιβάλλοντες λιθολογικοί σχηματισμοί είναι πολύ όμοιοι με εκείνους που δημιουργούνται σε σύγχρονες συνθήκες υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας και τη δράση υδροθερμικών διεργασιών. Συνεπώς, η Mn-ούχος μεταλλοφορία των Γρεβενών που συνδέεται με τους οφειολίθους της Πίνδου αποτέθηκε κατά μήκος κέντρων επέκτασης του θαλάσσιου πυθμένα εντός του ωκεανού της Νεο-Τηθύος. Οι υψηλές τιμές του λόγου Mn/Fe (17-22) της μεταλλοφορίας σε σχέση με τους περιβάλλοντες σχηματισμούς (0,01 - 0,35) δείχνουν ότι η κλασμάτωση μεταξύ Fe και Mn έγινε πριν από την απόθεση. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σε Cu, Ni, Co και Zn σε σχέση με τους σύγχρονες γένεσης μεταλλοφόρους σχηματισμούς αποδίδεται σε συνδρομή υδατογενών διαλυμάτων. Αυτό δείχνει ότι τα οξείδια του Mn συγκεντρώθηκαν σχετικά αργά και μακριά από τα κέντρα υδροθερμικής αποφόρισης.

### 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία στον Ελλαδικό χώρο μεταλλοφορίας οξειδίων του Mn, που συνδέονται γενετικά με οφειολίθους, αποτέλεσε το αντικείμενο έρευνας πολλών ερευνητών (π.χ. Markopoulos & Skounakis 1980, Panagos & Varnavas 1981,1984, Varnavas & Panagos 1983,1984, Skarpelis et al. 1992, Kelepertsis 1996).

Η μεταλλοφορία αυτή στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μικρής έκτασης, έχει τη μορφή φακών, θυλάκων ή διασπορών και φιλοξενείται σε πυριτικά χημικά ιζήματα της κατηγορίας των κερατολίθων και ραδιολαριούχων κερατολίθων που συνδέονται με τους οφειολίθους. Από τα γεωλογικά, ορυκτολογικά και γεωχημικά δεδομένα αυτών των ερευνών προέκυψε το συμπέρασμα ότι η Mn-ούχος μεταλλοφορία είναι το αποτέλεσμα κυρίως υδροθερμικών διεργασιών που συνδέονται με την υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση εντός μικρών ωκεάνειων λεκανών κατά το Ιουρασικό.

Ανάλογης μορφής Mn-ούχοι σχηματισμοί έχουν εντοπιστεί σε σχιστοκερατολιθική διάπλαση με οφειολίθους κοντά στο χωριό Παρόριο των Γρεβενών (Σχ. 1) και αποτέλεσαν το αντικείμενο αυτής της έρευνας. Έτσι, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διεκρίνιση των συνθηκών γένεσης των σχηματισμών αυτών με τη χρήση γεωλογικών, ορυκτολογικών και κυρίως γεωχημικών δεδομένων αλλά και με τη σύγκριση με τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών στον Ελλαδικό χώρο και εκείνα ερευνών σε σύγχρονες γένεσης ωκεάνεια περιβάλλοντα.



## 2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή έρευνας βρίσκεται κοντά στο όριο Υποπελαγονικής ζώνης και ζώνης της Πίνδου (Φ.Χ. Πεντάλοφος, ΙΓΜΕ). Η σχιστοκερατολιθική διάπλαση με οφειολίθους που φιλοξενεί τη Μn-ούχο μεταλλοφορία (Σχ. 1) αποτελεί μικρή προέκταση του οφειολιθικού συμπλέγματος της Πίνδου. Το σύμπλεγμα αυτό περιλαμβάνει μια ολοκληρωμένη ακολουθία πετρωμάτων από υπερβασικά (χαρτσβουργίτες – δουνίτες) και βασικά (γάββρους, διαβάσεις, βασάλτες – μαξιλαροειδείς λάβες) (Capedri et al. 1980, 1985) και πιστεύεται ότι δημιουργήθηκε κατά το Μέσο-Ιουρασικό (~ 170 Ma Smith 1977, Jones 1990) σε γεωτεκτονικό περιβάλλον ζώνης πάνω από υποβύθιση (SSZ: supra-subduction zone).

Στην περιοχή μελέτης εμφανίζονται σερπεντινωμένοι περιδοίτες και σπιλιτινωμένοι διαβάσεις οι οποίοι καλύπτονται από τη σχιστοκερατολιθική διάπλαση, από πλακώδεις και συμπαγείς ασβεστολίθους (Ιουρασικό – Κάτω Κρητιδικό έως Άνω Κρητιδικό) και Μετα-Ολιγοκαινικά ιζήματα (μάργες και ψαμίτες). Η σχιστοκερατολιθική διάπλαση περιλαμβάνει ερυθρούς – ραδιολαριούχους κερατολίθους και σχιστοποιημένους ασβεστιτικούς πηλίτες.

## 3 ΜΟΡΦΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

Η Μn-ούχος μεταλλοφορία διακρίνεται σε τρεις μορφές:

- α) συμπαγούς τύπου
- β) μορφής μικροκονδύλων
- γ) μορφής συγκριμάτων

Ο συμπαγής τύπος δημιουργεί ακανόνιστες μικρές κοίτες διαστάσεων μέχρι 2μ μήκος και 0,5μ πάχος μέσα στους ερυθρούς ραδιολαριούχους κερατολίθους που είναι μαζώδεις ή κατά θέσεις στρωματοειδείς. Στην τελευταία περίπτωση παρατηρούνται διαστρώσεις του Μn-ούχου μεταλλεύματος με κερατόλιθο, γεγονός που δείχνει σύγχρονο τρόπο απόθεσης.

Οι μικροκόνδυλοι είναι συνδεδεμένοι με τον σχιστοποιημένο ασβεστιτικό πηλίτη από τον οποίο εύκολα αποχωρίζονται στην επιφάνεια με τη διαδικασία της αποσάθρωσης. Έχουν δισκοειδείς, ελλειψοειδείς, περίπου σφαιρικό αλλά και ακανόνιστο σχήμα, με τη μεγάλη διάστασή τους να φτάνει μέχρι 3 εκ.. Οι δισκοειδείς και ελλειψοειδείς μορφές είναι διαταγμένες παράλληλα με τη σχιστότητα του πετρώματος ξενιστή. Εξωτερικά, άλλοτε είναι λείοι και άλλοτε ακανόνιστοι. Μερικές φορές δείχνουν φαινόμενα εξωτερικής διάρρηξης. Σε αντίθεση με τους σύγχρονους κόνδύλους μαγγανίου,

στα μεγάλα βάθη των ωκεανών (Hein et al. 1997, Usui & Someya 1997), η δομή των μικροκόνδουλων της περιοχής Γρεβενών χαρακτηρίζεται από την απουσία πυρήνα και συγκεντρικών φλοιών. Ανάλογης μορφής κόνδυλοι περιγράφονται από τους Βαρνάβας & Πανάγος (1981) μέσα σε πελαγικούς ασβεστολίθους Άνω Κρητιδικής ηλικίας στην περιοχή Πανόρμου Φωκίδας.

Τα συγκρίματα είναι πάντοτε μικρότερα από 1 εκ. και σε πολύ αραιή κατανομή. Συνήθως αποτελούνται από συμφύσεις Mn-ούχων ορυκτών με σύνδρομο υλικό και φιλοξενούνται μέσα σε συμπαγές ανθρακικό περιβάλλον που δημιουργεί εστρωμένα εγκλείσματα στον ασβεστόχο πηλίτη.

#### 4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αντιπροσωπευτικά δείγματα από όλους τους λιθολογικούς σχηματισμούς της περιοχής μελέτης αναλύθηκαν για τα κύρια στοιχεία Mn, Fe, Al και για τα ιχνοστοιχεία Ba, Co, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr και V με τη μέθοδο ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) στο Πανεπιστήμιο Robert Gordon του Aberdeen (Ηνωμένο Βασίλειο). Τα όρια ανίχνευσης ήταν 0,01 κ.β. % για τα κύρια στοιχεία και 1 ppm για τα ιχνοστοιχεία.

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου διερχόμενου και ανακλωμένου φωτός και τη χρήση ακτίνων-Χ. Οι χημικές αναλύσεις των ορυκτών έγιναν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) τύπου JEOL JSM-840 εφοδιασμένου με αναλυτικό σύστημα LINKAN 10000 EDS. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: 15KV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο, διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων 1μm και χρόνος μέτρησης 100 sec. Το λογισμικό σύστημα επεξεργασίας ήταν 2AF – 4/FLS της LINK. Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα φυσικά ή συνθετικά ορυκτά και καθαρά μέταλλα. Οι αναλύσεις των ορυκτών του Mn έγιναν με σκοπό να διαπιστωθεί η πιθανή παρουσία των μεταλλικών στοιχείων ως ολιγοστοιχείων στη σύστασή τους.

Πίνακας 1. Όρια διακύμανσης σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία των διαφόρων λιθολογικών τύπων της περιοχής μελέτης.

Λιθολογικός τύπος	Διαβάσης (n = 5)	Κερατόλιθοι (n = 13)	Συμπαγές μετάλλευμα Mn (n = 10)	Μικροκόνδυλοι (n = 5)	Ασβεστιπικοί πηλίτες με συγκρίματα (n = 12)
Κύρια στοιχεία (κ.β.%)					
Mn	0,10 – 0,40	0,09 – 1,56	24,36 – 45,12	20,18 – 23,10	0,12 – 0,90
Fe	2,14 – 7,75	4,69 – 11,43	1,22 – 2,45	1,04 – 1,25	0,86 – 12,49
Al	1,10 – 3,21	0,19 – 3,18	1,08 – 1,78	1,06 – 1,74	0,25 – 3,05
Ιχνοστοιχεία (ppm)					
Ba	27 – 251	21 – 68	580 – 782	694 – 760	49 – 278
Cu	10 – 1667	10 – 138	168 – 240	452 – 1313	10 – 318
Co	11 – 54	5 – 48	102 – 195	56 – 70	4 – 28
Ni	9 – 59	36 – 122	289 – 348	107 – 155	14 – 128
V	42 – 122	19 – 154	162 – 218	214 – 318	41 – 105
Zn	51 – 209	40 – 160	206 – 264	202 – 246	31 – 196
Pb	2 – 18	6 – 58	<1	<1	5 – 47
Cr	2 – 191	2 – 53	<1	2 – 4	<1
Mn /Fe	0,02 – 0,09	0,01 – 0,26	17,7 – 22,20	16,75 – 19,97	0,02 – 0,35

#### 5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

Τα περισσότερα δείγματα συμπαγούς μεταλλεύματος και οι μικροκόνδυλοι αποτελούν ανάμειξη ποσότητας πυριτικού υλικού με τα ορυκτά του Mn που είναι κυρίως ο μαγγανίτης και ο πυρολουσίτης. Σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρήθηκαν σφαιρικές μορφές ανάπτυξης του μαγγανίτη που πιθανόν να αποτελούν προϊόντα αντικατάστασης (ψευδομορφώσεις) ραδιολαρίων (Skarpelis et al.

1992, Shah & Khan 1999). Ο πυρολουσίτης αναπτύσσεται τοπικά σε βάρος του μαγγανίτη και παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά σπασίματα συστολής που προκύπτουν σ' αυτή την αφυδατωτική διεργασία (Ramdohr 1967). Ιδιαίτερα χαρακτηριστικός είναι ο τρόπος ανάπτυξης του πυρολουσίτη στους μικροκονδύλους όπου αρχίζει από την περίμετρό τους και μπορεί να συνεχίζεται προς το εσωτερικό μέχρι την πλήρη σχεδόν αντικατάσταση.

Οι κερατόλιθοι αποτελούνται από μικροκρυσταλλικό χαλαζία, χαλκηδόνιο και διάσπαρτους μικρούς κρυστάλλους αιματίτη που δίνουν το ερυθρωπό χρώμα. Τοπικά παρατηρείται μεγάλος αριθμός από ψευδομορφώσεις σκελετικών σωμάτων ραδιολαρίων με χαρακτηριστικό στρογγυλό ή ελλειψοειδές σχήμα. Συχνά διατρέχονται από διαρρήξεις που έχουν πληρωθεί από ασβεσίτη, ενώ τοπικά παρατηρούνται διασπορές από ασβεσίτη και αργιλικά ορυκτά.

## 6 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Η κατανομή των ιχνοστοιχείων στα κοιτάσματα Mn αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο στην προσπάθεια ερμηνείας του τρόπου σχηματισμού τους. Επίσης, οι εκτεταμένες έρευνες πάνω στον τρόπο γένεσης των κοιτασμάτων Mn σε σύγχρονα περιβάλλοντα βοήθησε σημαντικά στην κατανόηση του τρόπου σχηματισμού κοιτασμάτων παλαιότερων εποχών (π.χ. Bonnatti et al. 1972, Glasby 1972, Varnavas & Panagos 1984).

Στον Πίνακα 1 δίνονται τα όρια διακύμανσης στα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν για όλους τους λιθολογικούς τύπους της περιοχής μελέτης.

Οι υψηλότερες τιμές Mn, μέχρι 45,12 κ.β.%, παρατηρούνται στο συμπαγές μέταλλευμα, ενώ στους μικροκονδύλους το Mn φτάνει μέχρι 23,10 κ.β.%. Ο σίδηρος είναι επίσης υψηλότερος (μέχρι 2,45 κ.β.%) στο συμπαγές μέταλλευμα από ότι στους μικροκονδύλους (μέχρι 1,25 κ.β.%). Οι συγκεντρώσεις Fe στα Mn-ούχα ορυκτά κυμαίνονται μεταξύ 0,58 και 1,83 κ.β.%. Το Al σημειώνει ίδιες περίπου τιμές (1,06 – 1,78 κ.β.%) και στους δύο τύπους μεταλλοφορίας και αποδίδεται κατά ένα μέρος στην παρουσία κλαστικών κόκκων αργιλικών ορυκτών (Cregar et al. 1982).

Όπως προέκυψε από τις μικροαναλύσεις των Mn-ούχων ορυκτών το Al μπορεί να φτάνει τιμές μέχρι 0,51 κ.β.% και συνεπώς υποκαθιστά θέσεις του Mn ως ολιγοστοιχείο, ιδιαίτερα στο μαγγανίτη ( $Mn^{3+} \Leftrightarrow Al^{3+}$ ) σύμφωνα με τους Turner & Buseck (1983).

Σε ό,τι αφορά τα ιχνοστοιχεία μπορούν να επισημανθούν τα εξής:

Το βάριο φαίνεται σαφώς να συνδέει την παρουσία του με τη μεταλλοφορία, αφού σημειώνει τις υψηλότερες τιμές (580 – 782 ppm) στο συμπαγές μέταλλευμα. Μπορεί να αποτελεί κύριο στοιχείο Mn-ούχων ορυκτών όπου μπορεί να φιλοξενείται σε δομές σωλήνα (Turner & Buseck 1983). Οι τιμές που μετρήθηκαν με μικροαναλυτή στα ορυκτά του Mn φτάνουν μέχρι 0,66 κ.β.%.  
Ο χαλκός επίσης παρουσιάζει υψηλές τιμές στη μεταλλοφορία, ιδιαίτερα στους μικροκονδύλους (μέχρι 0,13 κ.β.%), γιατί λόγω της χημικής συγγένειας και παρόμοιας ιοντικής ακτίνας του με το Mn μπορεί να το αντικαθιστά στα ορυκτά του. Μετρήθηκαν τιμές μέχρι 0,37 κ.β.% με το μικροαναλυτή.

Οι υψηλές τιμές Cu που παρατηρούνται σε δείγματα διαβάση οφείλονται στην παρουσία διάσπαρτων κόκκων χαλκοπυρίτη σ' αυτούς.  
Τα κοβάλτιο και νικέλιο με ίδια χημική συμπεριφορά σημειώνουν τις υψηλότερες τιμές στο συμπαγές μέταλλευμα και κατά συνέπεια υποδηλώνουν υποκατάσταση του Mn. Οι μέγιστες τιμές που βρέθηκαν με το μικροαναλυτή είναι 0,17 κ.β.%.

Τα βανάδιο και ψευδάργυρος, παρόλο που δείχνουν να σχετίζονται οι υψηλότερες τιμές τους με τη μεταλλοφορία Mn, σημειώνουν σχετικά υψηλές τιμές και σε δείγματα όλων των υπόλοιπων λιθολογικών σχηματισμών. Ο Zn έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το Mn και μπορεί να το υποκαθιστά στα ορυκτά της μεταλλοφορίας μαγγανίτη και πυρολουσίτη (Michailidis et al. 1997). Η περιεκτικότητα των ορυκτών του Mn σε Zn ανέρχεται σε 0,35 κ.β.% και του βαναδίου σε 0,24 κ.β.%.

Ο μόλυβδος απουσιάζει από τη Mn-ούχο μεταλλοφορία και αυτό γιατί η μεγάλη ιοντική του ακτίνα καθιστά απαγορευτική την υποκατάσταση του Mn (Turner & Buseck 1983).

Τέλος το χρώμιο δείχνει σαφώς τη σύνδεσή του με τους διαβάσεις και δευτερευόντως με τους κερατόλιθους.

Με σκοπό να συγκριθεί η σύσταση της Mn-ούχου μεταλλοφορίας της περιοχής μελέτης με αυτήν άλλων περιοχών της Ελλάδας, καθώς και άλλων περιοχών του κόσμου γνωστού γενετικού τύπου, στον Πίνακα 2 δίνονται οι μέσες περιεκτικότητες στα στοιχεία που αναλύθηκαν. Από αυτόν γίν-

νεται φανερό ότι η χημική σύσταση της μελετούμενης μεταλλοφορίας προσομοιάζει με εκείνη των άλλων περιοχών της Ελλάδας.

Σε σύγκριση όμως με τα σύγχρονης γένεσης κοιτάσματα σε ωκεάνιο περιβάλλον παρουσιάζουν διαφορές. Από τα υδροθερμικής προέλευσης παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές σε ορισμένα ιχνοστοιχεία ενώ από τα υδατογενή – κονδύλους Mn έχουν σημαντικά χαμηλότερες περιεκτικότητες σε όλα τα ιχνοστοιχεία.

## 7 ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

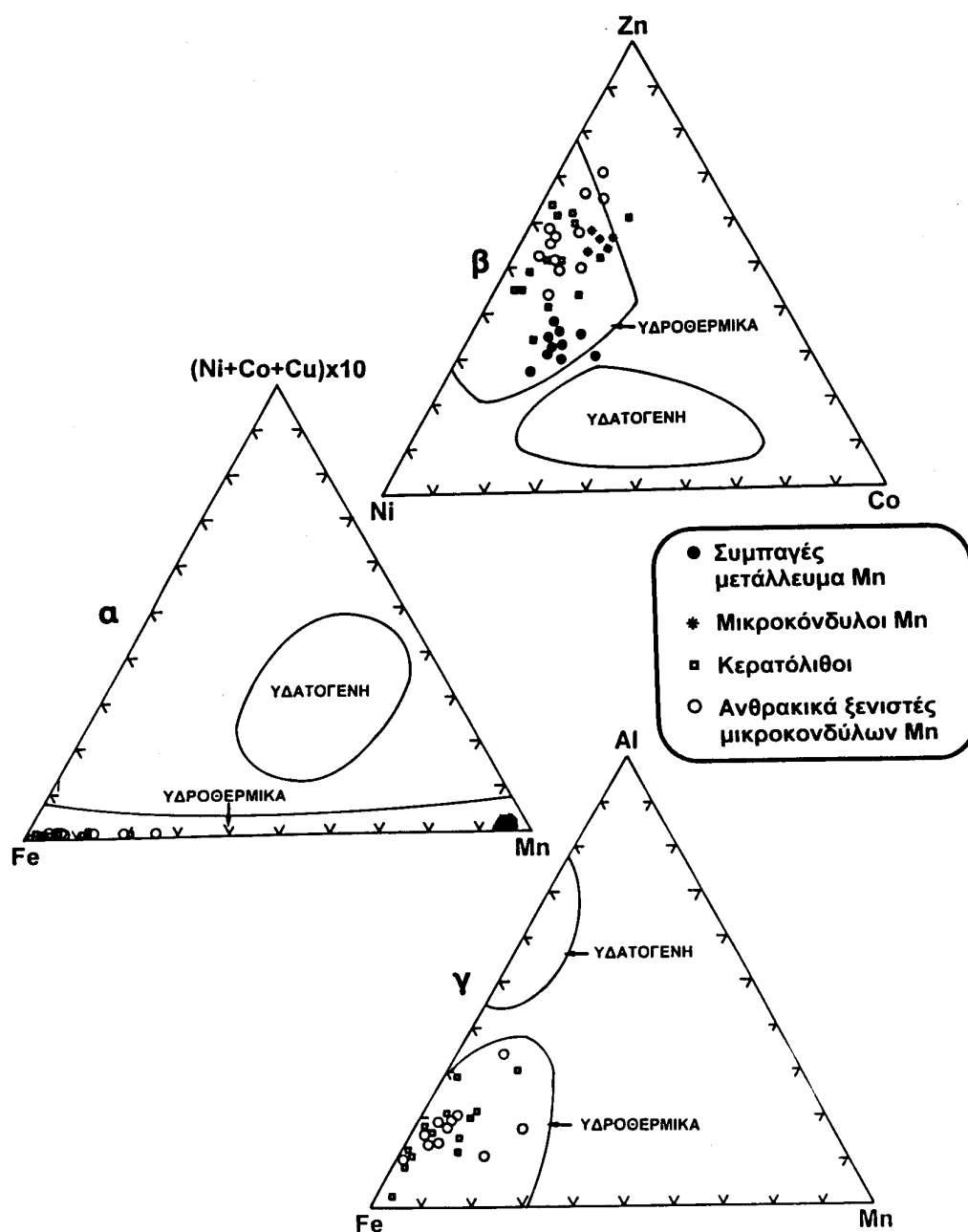
Οι κύριοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάζουν τη χημική σύσταση των Mn-ούχων κοιτασμάτων είναι: η προέλευση των μετάλλων, το βάθος του νερού, οι φυσικοχημικές συνθήκες (Eh, pH) κατά τη διάρκεια της απόθεσης και ο ρυθμός ιζηματοπτώσεως (Frakes & Bolton 1992, Cronan 1997).

Πίνακας 2. Μέση χημική σύσταση (κ.β.%) Mn-ούχων σχηματισμών περιοχής Γρεβενών και άλλων περιοχών της Ελλάδας, καθώς και σύγχρονων κοιτασμάτων διαφορετικής γένεσης.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mn	39,04	21,63	36,20	24,26	38,84	47,52	35,62	47,00	41,00	16,17	22,20
Fe	1,87	1,16	0,17	1,31	0,37	0,94	0,85	0,66	0,80	15,61	19,00
Al	1,49	1,45	0,11	1,39	0,62	1,11	0,92	0,20	-	3,10	-
(ppm)											
Ba	708	733	1407	2808	2618	-	-	-	-	-	-
Cu	204	788	40	116	192	871	173	80	120	2561	1480
Co	130	63	204	112	393	393	119	13	33	2987	1300
Ni	320	125	94	119	345	244	101	124	310	4888	5500
V	188	279	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	230	233	57	38	164	217	83	93	400	710	750

1. Συμπαγές μέταλλευμα και 2. Μικροκόνδυλοι περιοχής Γρεβενών, 3. Κόζιακας (Skarpelis et al. 1992), 4. Ανατολική Όρθρος (Kelepertsis 1996), 5. Κόνδυλοι Mn Πανόρμου Φωκίδας (Βαρνάβας & Πανάγος 1981), 6. Αργολίδα (Panagos & Varnavas 1981), 7. Όρθρος (Panagos & Varnavas 1981), 8. Υδροθερμικές αποθέσεις οξειδίων Mn (Galapagos, Ειρηνικός) (Moorby & Cronan 1983), 9. Υδροθερμικά κοιτάσματα σε μη επεκτεινόμενα κέντρα στο ΝΔ Ειρηνικό (Moorby et al. 1984), 10. Κόνδυλοι Mn και άλλα Fe-Mn κοιτάσματα οξειδίων βαθιάς θάλασσας, 11. Υδατογενείς φλοιοί (Dymond et al. 1984).

Ο τρόπος ανάπτυξης της Mn-ούχου μεταλλοφορίας μέσα στη σχιστοκερατολιθική με οφειολίθους διάπλαση δεν αφήνει καμιά αμφιβολία για μια συνιζηματογενή απόθεσή της. Για την ερμηνεία του τρόπου γένεσης τέτοιων περιπτώσεων κοιτασμάτων έχουν διατυπωθεί δύο κύριες απόψεις σχετικά με την προέλευση των μετάλλων, που στηρίχθηκαν κυρίως στις έρευνες σε σύγχρονης γένεσης κοιτάσματα σε θαλάσσιο περιβάλλον (π.χ. Bonnatti et al. 1972, Meylan et al. 1981, Crerar et al. 1982, Lalou 1983, Chester 1990, Nicholson 1992). Η μία απ' αυτές αποδέχεται την απόθεση απευθείας από υδροθερμικά διαλύματα που σχετίζονται με υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση. Η δεύτερη αποδέχεται μια αργή υδατογενή καταβύθιση από το θαλάσσιο νερό (π.χ. κόνδυλοι Mn βαθιάς θάλασσας). Μεταξύ των δύο κατηγοριών κοιτασμάτων υπάρχουν σαφείς διαφορές ως προς την περιεκτικότητα σε κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία, έτσι ώστε η χρήση διακριτικών διαγραμμάτων να επιτρέπει τον εύκολο διαχωρισμό τους (Usui & Someya 1997). Τα σύγχρονα υποθαλάσσια υδροθερμικά κοιτάσματα οξειδίων του Mn στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων (Cu, Zn, Ni, Co) από ότι τα πελαγικά ιζήματα, αλλά πολύ χαμηλότερες των υδατογενών κοιτασμάτων Mn-Fe (Cronan 1980, Usui & Someya 1997).



Σχήμα 2. Προβολή των αναλύσεων του μεταλλεύματος ή/και των άλλων λιθολογικών σχηματισμών σε διακριτικά διαγράμματα όπου δίνονται και τα αντίστοιχα πεδία σύστασης των υδροθερμικών και υδατογενών κοιτασμάτων.  
 α: Διάγραμμα Mn-Fe-(Ni+Co+Cu)X10 των Bonnatti et al. (1972) και Creger et al. (1982) για μεταλλοφορία και πετρώματα.  
 β: Διάγραμμα Zn-Ni-Co των Choi & Hariya (1972) για μεταλλοφορία και πετρώματα.  
 γ: Διάγραμμα Al-Fe-Mn των Adachi et al. (1986) για τα πετρώματα ξενιστές.

Στο Σχήμα 2α και β προβλήθηκαν οι αναλύσεις των διαφόρων τύπων μεταλλοφορίας και των πετρωμάτων ξενιστών στα διακριτικά διαγράμματα Mn-Fe-(Ni+Co+Cu) των Bonnatti et al. (1972) και Creger et al. (1982) και Zn-Co-Ni των Choi & Hariya (1992) αντίστοιχα. Απ' αυτά προκύπτει σα-

φώς η υδροθερμική προέλευση των σχηματισμών αυτών. Στο Σχήμα 2γ προβλήθηκαν οι αναλύσεις μόνο των πετρωμάτων ξενιστών στο διακριτικό διάγραμμα Al-Fe-Mn των Adachi et al. (1986) όπου προκύπτει πάλι ένας σαφής υδροθερμικός χαρακτήρας.

Από χημική άποψη οι Mn-ούχες μεταλλοφορίες της περιοχής Γρεβενών δείχνουν ότι ορισμένα από τα στοιχεία (Πίνακας 2) σημειώνουν υψηλότερες τιμές από ότι τα σύγχρονα τυπικά υδροθερμικά. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη συνδρομή και υδατογενών διαλυμάτων (Skarpelis et al. 1992). Τα στοιχεία αυτά καταβυθίστηκαν συγχρόνως ή προσροφήθηκαν στα κολλοειδή υδροξείδια του μαγγανίου. Έντονη συνδρομή υδατογενών διαλυμάτων συμβαίνει στις περιπτώσεις θαλάσσιων περιοχών με πολύ αργό ρυθμό ιζηματοπόθεσης (Frakes & Bolton 1992, Nicholson 1992).

Με δεδομένο ότι τα Mn-ούχα μεταλλεύματα της περιοχής Γρεβενών σχηματίστηκαν από υδροθερμικές διαδικασίες παρόμοιες με αυτές που συμβαίνουν στις σύγχρονες μεσο-ωκεάνειες ράχες, ο σχηματισμός τους πρέπει να συνδέεται με τον ωκεανό της Νεο-Τηθύος που αποτελεί το χώρο προέλευσης των οφειολίθων της Πίνδου (Jones 1990). Τα μεταλλεύματα δημιουργήθηκαν κατά μήκος κέντρων επέκτασης θαλάσσιου πυθμένα (sea floor spreading centers) και στη συνέχεια εφίππεύθηκαν σε ηπειρωτικά περιθώρια ως τμήμα των οφειολίθων της Πίνδου. Πολύ όμοια κοιτάσματα έχουν περιγραφεί και σε άλλους οφειολίθους στον κόσμο (π.χ. Crerar et al. 1982, Roy 1992, Shah & Khan 1999), ενώ άλλες υποθαλάσσιες προέλευσης υδροθερμικές μεταλλοφορίες Mn οξειδίων φιλοξενούνται σε διαφορετικό γεωλογικό περιβάλλον (Liakopoulos et al. 2001).

Ο σίδηρος και το μαγγάνιο είναι διαχωρισμένα με χαρακτηριστικό τρόπο κατά την απόθεση από τα υδροθερμικά διαλύματα, παρουσιάζοντας υψηλές ή χαμηλές αναλογίες Mn/Fe στα χημικά ιζήματα που αποθέτονται. Από τον Πίνακα 1 γίνεται φανερό ότι ο λόγος Mn/Fe είναι πολύ υψηλότερος στη Mn-ούχο μεταλλοφορία (συμπαγές μέταλλευμα: 18 – 22, μικροκόνδυλοι 17-20) από ότι στα περιβάλλοντα ιζήματα (0,01 – 0,35). Η σημαντική ελάττωση του παραπάνω λόγου με την αύξηση του σιδήρου στα δεύτερα δείχνει τη σημαντική διαφοροποίηση της χημικής συμπεριφοράς των στοιχείων αυτών, σε σχέση με το γεωχημικό περιβάλλον ή τις θερμοδυναμικές συνθήκες, από την πηγή προέλευσης έως την απόθεσή τους, δηλαδή ότι ο διαχωρισμός μεταξύ Fe και Mn συνέβη πριν την απόθεση.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) και το pH του υδροθερμικού διαλύματος επιδρούν στην απόθεση του Mn και Fe (Hem 1972, Frakes & Bolton 1992, Roy 1992). Στο περιβάλλον απόθεσης, ο σίδηρος ως ασταθής στο διάλυμα αποτίθεται κοντά στα κέντρα επέκτασης, ενώ το Mn ως σταθερότερο πιο μακριά (Panagos & Varnavas 1984, Roy 1992).

Τα ανερχόμενα υδροθερμικά διαλύματα από τα οποία αποτέθηκαν τα οξείδια του Mn ήταν σχετικά εκπλυμένα σε μεταλλικά ιχνοστοιχεία, λόγω της απόθεσης σουλφιδίων στους υποκείμενους διαβάσεις. Η πιθανή υδατογενής προσθήκη ορισμένων ιχνοστοιχείων στο μέταλλευμα δηλώνει ότι τα οξείδια του Mn συγκεντρώθηκαν σχετικά αργά, γεγονός που επιβεβαιώνει μια απόθεση μακριά από το κέντρο υδροθερμικής αποφόρτισης. Σε υδροθερμικές συνθήκες διαπιστώθηκε ότι το Mn μπορεί να μεταφέρεται σε αξιοσημείωτες αποστάσεις, μέχρις ότου έρθει σε επαφή με οξειδωτικό περιβάλλον, όπου καταβυθίζεται ως ορυκτό οξείδιο του Mn (Gammons & Seward 1996).

Παρόλα αυτά όμως τα Mn-οξείδια δεν είχαν αρκετό χρόνο για να προσροφήσουν μέταλλα από το θαλασσινό νερό, λόγω της γρήγορης καταβύθισής τους.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βαρνάβας Σ. & Πανάγος Α. 1981. Προκαταρκτική μελέτη κοιτασμάτων κονδύλων μαγγανίου της περιοχής Πανόρμου (Φωκίδας). Ορυκτός Πλούτος, 11, 13-22.
- Adachi M., Yamamoto K. & Sugisaki R. 1986. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the modern Pacific: their geologic significance as indication of ocean ridge activity. *Sed. Geol.*, 47, 125-148.
- Bonatti E., Kraemer T & Rydell 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In: Horn D. (ed.). *Ferromanganese deposits on the ocean floor* Washington D.C. National Science Foundation, 149-166.
- Capedri S., Venturelli G., Bocchi G., Dostal J., Garuti G. & Rossi A. 1980. The geochemistry and petrogenesis of an ophiolitic sequence from Pindos, Greece. *Contrib. Mineral Petrol.*, 74, 189-200.
- Capedri S.M., Lekkas E., Papanikolaou D., Skarpelis N., Venturelli G. & Gallo F. 1985. The ophiolite of the Koziakas range, Western Thessaly (Greece). *Neues Jahrb. Geol. Paläontol. Abh.*, 152(1), 45-64.
- Chester, R. 1990. *Marine geochemistry*. Unwin Hyman, London.

- Choi J. H. & Hariya Yu. 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in Tokoro belt, Northeastern Hokkaido, Japan, *Econ. Geol.*, 87, 1265-1274.
- Crerar D.A., Namson J., Chyi M.S., Williams L. & Feigenson I.M. 1982. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues and implication for hydrothermal convection at spreading centers. *Econ. Geol.*, 77, 519-540.
- Cronan D.S. 1980. Underwater minerals. Academic Press London 362 pp.
- Cronan D.S. 1997. Some controls on the geochemical variability of manganese nodules with particular reference to the tropical S. Pacific. In: Nicholson K., Hein J.R., Bühn B. & Dasgupta S. (eds). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits* Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 139-151.
- Dymond, J.M., Lyle B. Finney D.Z., Piper K, Murhy R, Conrad & Pisiias N. 1984. Ferromanganese nodules from MANOP Sites H,S and R-control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 931-949.
- Frakes L. & Bolton B. 1992. Effects of ocean chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits. *Econ. Geol.*, 87, 1207 – 1217.
- Gammons C.H. & Seward T.M. 1996. Stability of manganese (II) chloride complexes from 25 to 300°C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60(22), 4295-4311.
- Glasby G.P. 1972. The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. *Marine Geology*, 13, 57-72.
- Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P., Manheim F.T., Bau M., Kang J.K. & Lubrick N. 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In: Nicholson K., Hein J.R., Bühn B. & Dasgupta S. (eds). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 123-138.
- Hem J.D. 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Amer. Bul.*, 83, 443-450.
- Jones G. 1990. Tectono-stratigraphy and Evolution of the Mesozoic Pindos ophiolite and associated units, NW Greece. Ph. D. Thesis, University of Edinburgh, 394 pp.
- Kelepertsis A. 1996. Manganese rich cherts in siliceous sedimentary rocks with basic rock intercalations, East Othris mountain, Greece. *Mineral Wealth*, 99, 7 – 13.
- Lalou C. 1983. Genesis of ferromanganese deposits: hydrothermal origin. In: Roma P.A., Boström K., Laubier L. & Smith K.L. (eds): *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centres*. Plenum, New York, p. 503-534.
- Liakopoulos A., Glasby G.P., Papavassiliou C.T. & Boulegue J. 2001. Nature and origin of the Vani manganese deposit, Milos, Greece: an overview. *Ore Geology Reviews*, 18, 181-209.
- Markopoulos T. & Skounakis S. 1980. Barium-haltige Manganerze bei Kournovo, Othrys. *Ann. Geol. Pays Hel.*, 29, 800-807.
- Meylan M.A., Glasby G.P., Knedler K.E. Johnston J.H. 1981. Metalliferous deep-sea sediments. In: Wolf K.H. (ed.). *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Elsevier, Amsterdam, 9, 77-178.
- Michailidis K.M., Nicholson K., Nimfopoulos M.K. & Patrick R.A.D. 1997. An EPMA and SEM study of the Mn-oxide mineralization of Kato Nevrokopi, Macedonia, northern Greece: Controls on formation of the Mn<sup>4+</sup> oxides. In: Nicholson K., Hein J.R., Bühn B. & Dasgupta S. (eds). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 265-280.
- Moorby, S.A. & D.S. Cronan, 1983. The geochemistry of hydrothermal and pelagic sediments from the Galapagos Hydrothermal Mainds PSDP Leg 70, *Mineral. Mag.*, 47, 291-300.
- Moorby, S.A., Cronan, D.S. and Glasby, G.P., 1984: Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 433-441.
- Nicholson K. 1992. Contrasting mineralogical – geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Econ. Geol.*, 87, 1253-1264.
- Panagos A.G. & Varnavas S.P. 1981. Preliminary observations on manganese deposits in the areas of Othris and Argolis (eastern Greece). In: Augustidis S.S. (ed.) *Proc. Intern. Symp. Metallogeny of Mafic and Ultramafic complexes 2*, Athens, 257- 280.
- Panagos A.G. & Varnavas S.P. 1984. On the genesis of some manganese deposits from eastern Greece. In: Wauschkuhn A., Kluch C. & Zimmerman R.A. (eds). *Syngeneses and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits*. Springer-Verlag, Heidelberg, p. 553-561.
- Ramdohr P. 1967. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, New York 1174 pp.
- Roy S. 1992. Environments and processes of manganese deposition. *Econ. Geol.*, 87, 1218-1236.
- Skarpelis N., Hatzipanagiotou K. & Kaiserloglou M. 1992. Manganiferous cherts in siliceous sediments overlying the Koziakas ophiolite, Western Thessaly, Greece. *Can. Mineral.*, 30, 415-421.
- Shah M.T. & Khan A. 1999. Geochemistry and origin of Mn-deposits in the Waziristan ophiolite complex, north Waziristan, Pakistan. *Mineral. Deposita*, 34, 697-704.



- Smith A.G. 1977. Othrys, Pindos and Vourinos ophiolites and the Pelagonian zone. Proc. Colloq. on Aegean Region, Proc. 3, 1369-1374.
- Turner S. & Buseck P.R. 1983. Defects in nsutite ( $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>) and dry cell battery efficiency. Nature, 304, 143-146.
- Usui A. & Someya M. 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the NW Pacific. In: Nicholson K., Hein J.R., Bühn B. & Dasgupta S. (eds). Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 177-198.
- Varnavas, S.P. & Panagos, A.G. (1983): The use of trace metals in elucidating the genesis of some Greek and Cyprus manganese and ferromanganese deposits. In: Augustithis S.S. (ed.). The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems and Controversies. Theophrastus Publications, Athens, Greece, 819-857.
- Varnavas S.P. & Panagos A.G. (1984): Mesozoic metalliferous sediments from the ophiolites of Ermioni, Greece; analogue to recent mid-ocean ridge ferromanganese deposits. Chem. Geol., 42, 227-242.

## ABSTRACT

### **GEOCHEMISTRY AND ORIGIN OF MANGANESE-ORES IN THE GREVENA AREA (PINDOS OPHIOLITES), WESTERN MACEDONIA**

Michailidis K.<sup>1</sup>, Nimfopoulos M.<sup>2</sup>, Nicholson K.<sup>3</sup> and Trontsios G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Dept. Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21 Thessaloniki, Greece.*

<sup>2</sup> *Institute of Geology & Mineral Exploration, Thessaloniki Branch, 1 Fragon street 546 26 Thessaloniki, Greece.*

<sup>3</sup> *Environment Division, School of Applied Sciences, The Robert Gordon University, Aberdeen AB1 1HG, UK.*

In the Grevena area of W. Macedonia, manganese oxide mineralization was found hosted within a shale-chert formation (radiolarian cherts – calcschists) overlying spilitized diabases of the Pindos ophiolite complex. The mineralization is massive within the cherts forming small pockets, and disseminated in the calcschists forming nodules (up to 3 cm) or concretions (<1cm). Manganite, locally replaced by pyrolusite, microcrystalline quartz and chalcedony are the main mineral constituents. Chemically, the studied Mn-mineralization and associated lithologies are very similar to those formed by submarine effusive and hydrothermal processes in modern oceans. Hence, the Grevena area Mn-mineralization which is spatially associated with the Pindos ophiolites, originated along sea floor spreading centers within the Neo-Tethys Ocean. The high Mn/Fe ratios of the mineralization (17-22) compared to that of the associated lithologies (0,01-0,35) denote that the fractionation of Mn and Fe occurred before of their precipitation. The higher concentrations of Cu, Ni, Co and Zn, compared to the modern metalliferous ocean formations are attributed to the hydrogenous input of these trace metals. This suggests that the Mn oxides accumulated relatively slowly, which is consistent with deposition away from the centers of hydrothermal discharge.