



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

Εθνικόν και Καποδιστριακόν Πανεπιστήμιον Αθηνών

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΙ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΣΤΗΝ ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗ

Νικόλαος Καλαντζής (1114201400027)

Επιβλέπων: Ιωάννης Μήτσος (Επίκουρος Καθηγητής)

Αθήνα 2021

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1) Εισαγωγή	3
1.1) Ιστορική Αναδρομή Μεταλλευτικής Δραστηριότητας στην Λαυρεωτική.	4
2) Γεωτεκτονική διάρθρωση της Λαυρεωτικής.	7
2.1) Αυτόχθονη ενότητα Αττικής.....	8
2.2) Ενότητα Κυανοσχιστολίθων (Cycladic Blueschist Unit).	8
2.3) Ανω-Κρητιδικοί Ασβεστόλιθοι και Μεσο-Μειοκαινικά ιζήματα.....	9
3) Γεωτεκτονική υποβοήθηση στην δημιουργία μεταλλοφόρων σωμάτων και στην αποκάλυψη τους στην επιφάνεια.	9
4) Πλουτωνισμός στο Λαύριο	12
5) Τύποι μεταλλοφορειών στην περιοχή του Λαυρίου.....	14
5.1) Μεταλλοφορία Mo (\pm W) πορφυρικού τύπου.	17
5.1.1) Ορυκτολογία.....	18
5.1.2) Ρευστά εγκλείσματα	18
5.1.3) Γένεση	19
5.2) Μεταλλοφορία Pb-Zn-Cu-Ag-Au από αντικατάσταση ανθρακικών υψηλής θερμοκρασίας....	20
5.2.1) Τεκτονικός έλεγχος και μορφές μεταλλοφορίας.....	20
5.2.2) Ορυκτολογία.....	21
5.2.3) Προέλευση υδροθερμικών ρευστών	24
5.3) Φλεβική-λατυποπαγοειδής μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag-Au	25
5.3.1) Γεωτεκτονική τοποθέτηση των φλεβικών-λατυποπαγοειδών μεταλλοφοριών	25
5.3.2) Εξορυκτική Σημασία.....	28
5.3.3) Ορυκτολογία.....	28
5.3.4) Ρευστά εγκλείσματα	30
5.3.5) Προέλευση υδροθερμικών ρευστών	30
5.3.6) Γένεση	31
5.4) Μεταλλοφορία skarn Fe-Cu-Bi-Au	33
5.4.1) Κοίτασμα μαγνητίτη τύπου skarn.....	33
5.4.2) Ορυκτολογία μαγνητίτη	35
5.4.3) Γένεση	36
5.5) Ο χρυσός στα μεταλλεύματα του Λαυρίου	38
5.5.1) Ορυκτολογία.....	39
5.5.2) Γένεση	40
5.6) Υπεργενετικές μεταλλοφορίες	41
5.6.1) Gossan.....	42
5.6.2) Υπεργενετική μεταλλοφορία Fe	45

5.6.3) Υπεργενετική μεταλλοφορία Zn	46
6) Περιβαλλοντική επιβάρυνση της Λαυρεωτικής και οι επιπτώσεις της.	49
7) Προτάσεις για περαιτέρω δράσεις και έρευνα	52
8) Παράρτημα	54
9) Βιβλιογραφία	56

1) Εισαγωγή

Το μεταλλευτικό και μεταλλουργικό συγκρότημα της Λαυρεωτικής αποτελεί αδιαμφισβήτητα γεωλογικό και αρχαιολογικό μουσείο. Η μοναδικότητα του βασίζεται αφενός στην πλούσια εξορυκτική του ιστορία, από τα ιστορικά χρόνια μέχρι και τα τέλη του 20^{ου} αιώνα, και αφετέρου, στην παρουσία τουλάχιστον πέντε τύπων μεταλλοφοριών, σε χωρική συσχέτιση μεταξύ τους που καταλαμβάνουν έκταση πάνω από 150km². Εικάζεται πως στο εξορυκτικό κέντρο του Λαυρίου τουλάχιστον 3500 τόνοι αργύρου και 1.400.000 τόνοι μολύβδου εξορύχθηκαν στα ιστορικά χρόνια, σε περιεκτικότητες 50 g/t αργύρου και 7% μολύβδου. Οι πέντε τύποι μεταλλοφορίας που συναντώνται είναι, 1) μεταλλοφορία Mo-W πορφυρικού τύπου, 2) μεταλλοφορία skarn Fe-Cu-Bi-Au, 3) μεταλλοφορία Pb-Zn-Cu-Ag-Au αντικατάστασης ανθρακικών υψηλής θερμοκρασίας, 4) φλεβική-λατυποπαγής μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag-Au και 5) υπεργενετικές μεταλλοφορίες Fe,Zn. Η παρούσα εργασία έχει σκοπό την αναλυτική περιγραφή των προαναφερθέντων μεταλλοφοριών, του γεωδυναμικού καθεστώτος που υπήρξε αρωγός στον σχηματισμό τους, των ορυκτολογικών και κοιτασματολογικών χαρακτηριστικών τους, καθώς και του μηχανισμού γένεσης που οδήγησε στον σχηματισμό τους. Επίσης, θα παρουσιαστεί το καίριο πρόβλημα της ρύπανσης της Λαυρεωτικής χερσονήσου και της αστικής περιοχής του Λαυρίου, ως αποτέλεσμα της μακροχρόνιας μεταλλουργικής και εξορυκτικής δραστηριότητας και οι επιπτώσεις της στο εδαφικό κάλυμμα και στην ανθρώπινη υγεία.

1.1) Ιστορική Αναδρομή Μεταλλευτικής Δραστηριότητας στην Λαυρεωτική.

Η αρχαία Αθήνα υπήρξε μια από τις ισχυρότερες πόλεις-κράτη της κλασικής περιόδου. Υπήρξε κοιτίδα τόσο των θετικών επιστημών όσο και της φιλοσοφίας. Πέραν όμως της πολιτισμικής προόδου, είχε γνωρίσει και τεράστια οικονομική άνθιση, γεγονός που την εδραίωσε ως μια από τις πλουσιότερες πόλεις-κράτη της Αρχαίας Ελλάδας. Είναι ευρέως γνωστό ότι η οικονομική υπεροχή της αρχαίας Αθήνας αποδίδεται κατά μεγάλο ποσοστό στην ευρύτερη περιοχή της Λαυρεωτικής, νοτιοανατολικά της Αθήνας, που φιλοξενεί πλούσια μεταλλοφόρα κοιτάσματα σε άργυρο (Ag) και μόλυβδο (Pb). Η μεταλλευτική δραστηριότητα διήρκεσε για μερικές εκατοντάδες χρόνια φτάνοντας στον 3^ο αιώνα π.Χ. οπότε και παρήκμασε. Έρευνες δείχνουν ότι πάνω από 3500 t αργύρου και 1,4 Mt μολύβδου εξορύχθηκαν από τον 5^ο μέχρι και τον 4^ο αιώνα π.Χ. (Skarpelis 2007 και σχετικές αναφορές εντός).

Τα ορυχεία στην συνέχεια, ξαναλειτούργησαν το 1866, με σκοπό την ανάκτηση αργύρου, μολύβδου και ψευδαργύρου, καθώς και μικροποσότητες χαλκού και φθορίτη (Skarpelis 2007, και οι σχετικές αναφορές εντός). Η εξορυκτική δραστηριότητα τον 19^ο αιώνα εστίασε στην εκμετάλλευση υπεργενετικά οξειδωμένων κοιτασμάτων του ψευδαργύρου (Zn), σιδήρου (Fe), αργύρου (Ag) και μολύβδου (Pb) (Skarpelis 2007 και σχετικές αναφορές εντός) μεγάλης οικονομικής σημασίας μέχρι την εξάντληση τους, οπότε και σταμάτησε.

Το Λαύριο είναι μια από τις αρχαιότερες περιοχές εξορυκτικής και μεταλλευτικής δραστηριότητας, που ξεκινούν από το τέλος της Νεολιθικής περιόδου 5000 χρόνια πριν (Voudouris et al. 2021). Αρχαιολογικά ευρήματα, όπως κεραμικά είδη και πέτρινα σφυριά τοποθετούν χρονικά την αρχική φάση εξόρυξης γύρω στο τέλος της Νεολιθικής περιόδου με αρχή πρωιμής Ελλαδικής περιόδου, πριν από 3200 χρόνια π.Χ. (Voudouris et al. 2021, και σχετικές αναφορές εντός). Η μεγάλη περίοδος 5000 χρόνων διακοπτόμενης μεταλλευτικής δραστηριότητας σε συνδυασμό με την ιστορική σημασία των κοιτασμάτων, προάγουν το εξορυκτικό κέντρο του Λαυρίου σε μοναδικό στον κόσμο (Voudouris et al. 2021). Ακόμα και οι νόμοι που διέπουν την εξορυκτική διαδικασία ανά τον κόσμο, έχουν τις ρίζες τους στους κανόνες που διαμορφώθηκαν κατά την εξόρυξη αργύρου στο κέντρο του Λαυρίου (Voudouris et al. 2021). Η ασυνήθιστα μεγάλη περιεκτικότητα σε άργυρο του κοιτάσματος σε συνδυασμό με τη φθινή εξαναγκαστική εργασία, ήταν άμεσα υπεύθυνη για την επέκταση της Αθηναϊκής πόλης-κράτους στην αρχαιότητα (Voudouris et al. 2021).

Η εξορυκτική διαδικασία στο Λαύριο είναι γνωστή για την μόνη καταγεγραμμένη στον κόσμο, οριζόντια εκσκαφή σε βάθος μέχρι και 100 μέτρων μέσω αλληλένδετων υπόγειων γαλαριών και στοών, που χρειάστηκαν σύνθετη οργάνωση και τεχνολογικές και μηχανικές πρωτοπορίες σε συνδυασμό με άριστη γεωλογική αντίληψη (Voudouris et al. 2021).

Η υπέργεια κατεργασία του μεταλλεύματος είναι επίσης κρίσιμης σημασίας, καθώς το μετάλλευμα μετά την εξόρυξη του κατεργαζόταν σε ειδικά σχεδιασμένες εγκαταστάσεις όπως δεξαμενές, 'πλυντήρια', μύλους άλεσης και κατέληγε σε φούρνους για να τακεί (Voudouris et al. 2021).

Το μέταλλευμα που εξορυσσόταν από τις γαλαρίες εισερχόταν σε μεγάλους μύλους άλεσης όπου κονιορτοποιόταν σε λεπτόκοκκη μορφή και ύστερα διαχωριζόταν μέσω της τεχνικής της επίπλευσης σε μεγάλες κατασκευές, τα 'πλυντήρια' (Periferakis et al. 2019). Αυτή η τεχνική βασίζεται στην αρχή ότι το αργυροχαλκούχο μέταλλευμα μέσα στο εξορυσσόμενο πέτρωμα (γαληνίτης ή κερουσίτης) είναι βαρύτερο από τα συνοδά στεία υλικά και για αυτόν τον λόγο δεν επιπλέει (Periferakis et al. 2019). Το πρώτο βήμα της μεταλλουργικής διαδικασίας ήταν να τακεί το μέταλλευμα ώστε να εξαχθεί ο πλούσιος σε άργυρο μόλυβδος και ύστερα το υπόλειμα απορριπτόταν. Στην συνέχεια, ο πλούσιος σε άργυρο μόλυβδος υποβαλλόταν στην διεργασία της κυπέλλωσης, όπου ο μόλυβδος αναφλεγόταν και καιγόταν σε φούρνους με την συνεχή παροχή αέρα. Στο τέλος έμενε μόνο ο καθαρός άργυρος στο δάπεδο του φούρνου ενώ το παραπροϊόν λιθάργυρος απορριπτόταν. Αυτή η τεχνική δύο σταδίων εξασφάλιζε την επιτυχή εξαγωγή έως και 99% του καθαρού αργύρου από το μέταλλευμα. Επιπροσθέτως η έλλειψη σταθερής τροφοδοσίας νερού στην περιοχή οδήγησε στην κατασκευή ενδεδεχούς συστήματος μεταφοράς και αποστράγγισης, που εξασφάλιζε την αδιάλειπτη λειτουργία των 'πλυντηρίων' αλλά και την ανακύκλωση του νερού για μην είναι αναγκαία η αναπλήρωση του από πηγές σε μεγάλες αποστάσεις (Periferakis et al. 2019).

Τα σημαντικότερα κοιτάσματα που εξορύσσονταν βρίσκονταν στην λεγόμενη τρίτη και πρώτη επαφή, δηλαδή την επαφή Κατώτερου Μαρμάρου και Σχιστόλιθων Καμάριζας και την επαφή Ανώτερου Μαρμάρου και ρήγματος αποκόλλησης, αντίστοιχα (Voudouris et al. 2021 και σχετικές αναφορές εντός). Η εξόρυξη από το 4000 π.Χ. μέχρι και το 1000 π.Χ. περιορίστηκε στην εκτεθειμένη και ρηγή πρώτη επαφή, με το μέταλλευμα των Ag, Pb, Fe, Cu να είναι χαμηλής περιεκτικότητας και η εξόρυξη μικρής κλίμακας προχώρησε βαθύτερα με την ανακάλυψη της τρίτης επαφής το 483 π.Χ. όπου η ποιότητα του μεταλλεύματος αυξήθηκε και εδραιώθηκε η μεγάλης κλίμακας εξορυκτική διαδικασία και μεταλλουργική επεξεργασία (Voudouris et al. 2021).

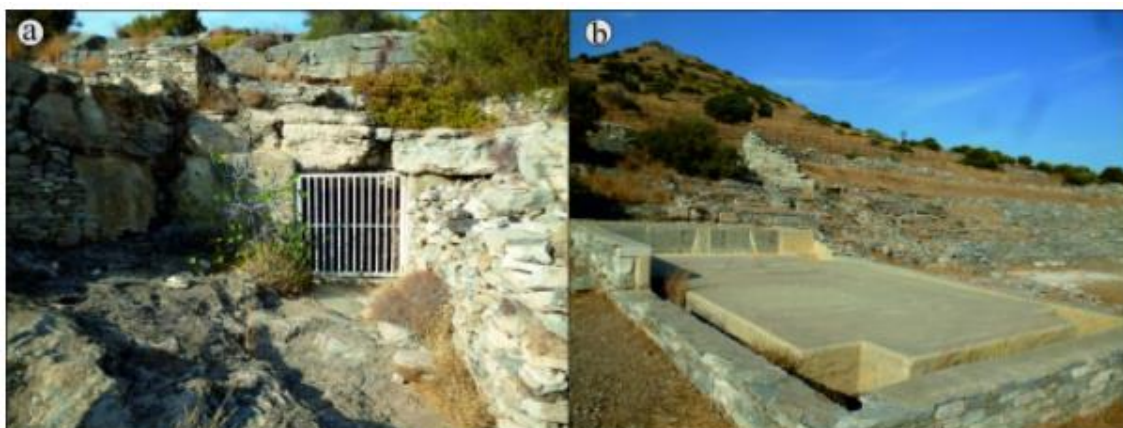
Η σύγχρονη μεταλλουργική και εξορυκτική δραστηριότητα ξεκίνησε το 1864 με την επαναεπεξεργασία και ανάτξη των αρχαίων σκωριών. Οι μεταλλευτικές εταιρείες 'The Metallurgical Company of Lavrio' (1873-1927) και 'French Mining Company of Lavrio' (1875-1981) λειτούργησαν κυρίως στην περιοχή της Καμάριζας (μεταλλεία Hilarion, Clemence, Jean Baptiste, Serpieri και Christiana) και στην περιοχή της Πλάκας-Βιλλιάς και εγκατέστησαν πλήρες μεταλλουργικό συγκρότημα επεξεργασίας μεταλλεύματος (Voudouris et al. 2021).

Το Λαύριο είναι μοναδική περιοχή για την προαγωγή της επιστήμης της Γεωλογίας καθώς προσφέρει υλικό για έρευνα σε πολλούς τομείς όπως γεωλογική έρευνα, ορυκτολογία, κοιτασματολογία, γεωχημεία, διεργασίες κατεργασίας μεταλλεύματος αλλά και σε άλλες επιστήμες όπως της αρχαιολογίας, περιβαλλοντολογίας και πολιτικο-κοινωνικών επιστημών (Voudouris et al. 2021).

Η παγκόσμια φήμη της μεταλλευτικής περιοχής του Λαυρίου, δυστυχώς, έχει προσελκύσει μεγάλο αριθμό ανεξάρτητων τοπικών και ξένων εμπόρων που εκμεταλλεύονται τον υπόγειο ορυκτολογικό πλούτο της χωρίς έλεγχο, κάτι που έχει οδηγήσει στην γεωλογική υποβάθμιση της, πολλές φορές με ταυτόχρονη καταστροφή πολύτιμων επιστημονικών πληροφοριών. Όντας περιοχή γεωλογικής και αρχαιολογικής κληρονομιάς καθιστάται αναγκαία η διατήρησή της.



1. 'Πλυντήριο' μεταλλεύματος βορειοδυτικά του Θορικού όπου φαίνεται η αυλάκωση στην οποία γινόταν η επίπλευση, και στον κέντρο η περιοχή στεγνώματος του μεταλλεύματος (Vanhove et al. 2002)



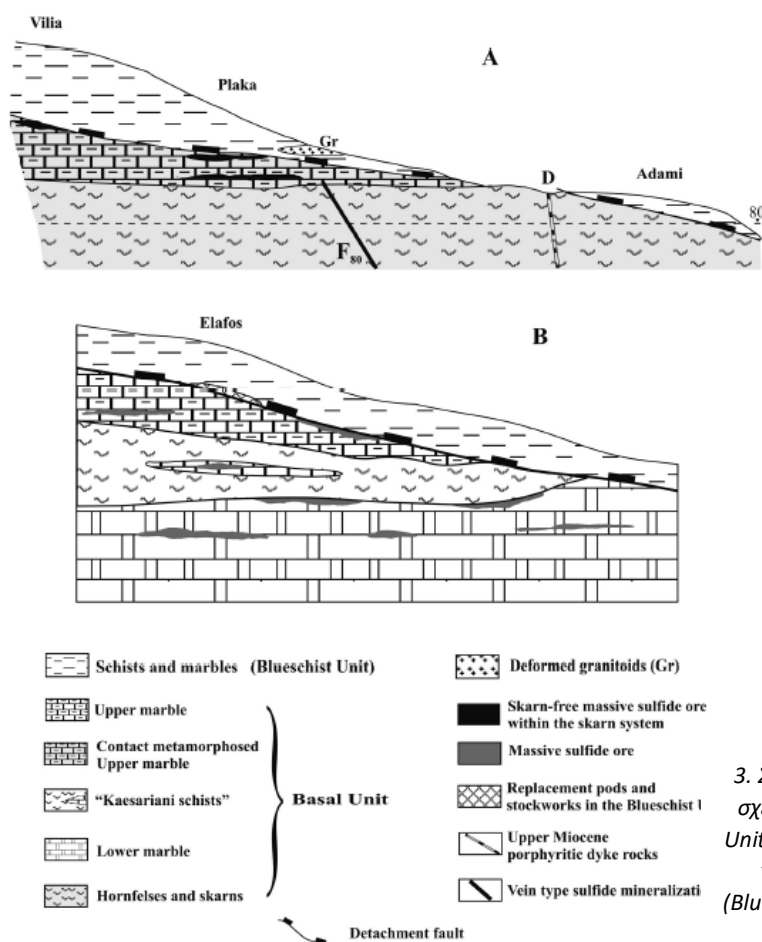
2. Αριστερά, είσοδος σε αρχαία γαλαρία στην περιοχή του Θορικού. Δεξιά, μοντέρνα ανακατασκευή, 'πλυντηρίου' μεταλλεύματος με το αρχαίο θέατρο του Θορικού στο παρασκήνιο (Periferakis et al. 2019).

2) Γεωτεκτονική διάρθρωση της Λαυρεωτικής.

Η χερσόνησος της Λαυρεωτικής τοποθετείται γεωγραφικά στο ΝΑ τμήμα της Αττικής και ορίζει το δυτικό σύνορο της μεταμορφικής ζώνης της Αττικο-Κυκλαδικής στην εσωτερική περιοχή του Ελληνικού ορογενετικού τόξου. Χαρακτηρίζεται από καθεστώς έντονης εφελκυστικής δραστηριότητας με μορφή ρηγμάτων αποκόλλησης τα οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την εμφάνιση πλήθους μεταλλοφοριών.

Η Αττικο-Κυκλαδική ζώνη απαρτίζεται από δύο σημαντικά τεκτονικά τεμάχη που έχουν υπερτεθεί πάνω στη σχετικά αυτόχθονη ενότητα της Αττικής. Τα γεωλογικά, ορυκτολογικά και μεταμορφικά χαρακτηριστικά της αυτόχθονης ενότητας Αττικής είναι όμοια με αυτά της παρα-αυτόχθονης ενότητας του Ολύμπου (Skarpelis 2007 και σχετικές αναφορές εντός). Τα δύο αυτά σημαντικά τεκτονικά τεμάχη που υπερτίθενται στην ενότητα της Αττικής αποτελούν το Κατώτερο Κυανοσχιστολιθικό τέμαχος και το Ανώτερο Κυανοσχιστολιθικό τέμαχος της ενότητας των Κυκλάδων.

Συγκεκριμένα για την περιοχή του Λαυρίου, μέσω ρηγμάτων αποκόλλησης, έρχεται σε επαφή η αυτόχθονη ενότητα της Αττικής (Basal Unit, στην εικ. 1), που αποτελεί τη βάση, με το Κατώτερο τέμαχος των Κυανοσχιστολίθων Κυκλάδων ως οροφή (Blueschist Unit, στην εικ. 1).



3. Σχηματική αναπαράσταση της τεκτονικής σχέσης μεταξύ της Ενότητας Αττικής (Basal Unit) και του Κατώτερου Κυανοσχιστολιθικού τεμάχους της ενότητας των Κυκλάδων (Blueschist Unit). A: Περιοχή Πλάκας (B-N) και B: Έλαφος (Δ-Α) (Skarpelis 2007)

2.1) Αυτόχθονη ενότητα Αττικής.

Η αυτόχθονη ενότητα της Αττικής αποτελείται από Τριαδικής-Ιουρασικής έως Μέσο-Ηωκαινικής ηλικίας μάρμαρα με ενδιαστρώσεις σχιστολίθων, ενώ καλύπτονται από ελαφρά μεταμορφωμένο φλύσχη συνιστώμενο κυρίως από μαρμαρυγιακό μεταπηλίτη ηλικίας Ηωκάνου-Ολιγοκαίνου (Skarpelis 2007, και οι σχετικές αναφορές εντός). Οι διακριτοί ορίζοντες μαρμάρων ονομάστηκαν 'Ανώτερο Μάρμαρο' και 'Κατώτερο Μάρμαρο' ενώ ο ενδιαστρωμένος σχιστόλιθος ονομάζεται 'Σχιστόλιθος Καισαριανής'.

Σύμφωνα με το απολιθωματοφόρο αρχείο, η ιζηματογένεση τους έλαβε μέρος κατά το Άνω Τριαδικό-Κάτω Ιουρασικό (Skarpelis 2007 και σχετικές αναφορές εντός). Με την εύρεση υπολειμματικού γλαυκοφανή και φεγγίτη υψηλού Si στον μεταφλύσχη υποδείχθηκε ότι το αυτόχθονο της Ενότητας Αττικής μεταμορφώθηκε σε συνθήκες HP-LT (~10 kbar/350°C), ενδεικτικές θερμοκρασίες κυανοσχιστολιθικής μεταμόρφωσης μέσω της επαφής της με γρανιτοειδές σώμα που εισχώρησε σε αυτή. Χρονολογήσεις Rb-Sr, Ar⁴⁰ – Ar³⁹ τοποθετούν το θερμικό μέγιστο της μεταμόρφωσης σε ηλικία περίπου 23 Ma (Skarpelis 2007, και σχετικές αναφορές εντός).

Γρανιτοειδή σώματα συναντώνται κυρίως σε διείσδυση στον σχιστόλιθο Καισαριανής και στο Ανώτερο Μάρμαρο.

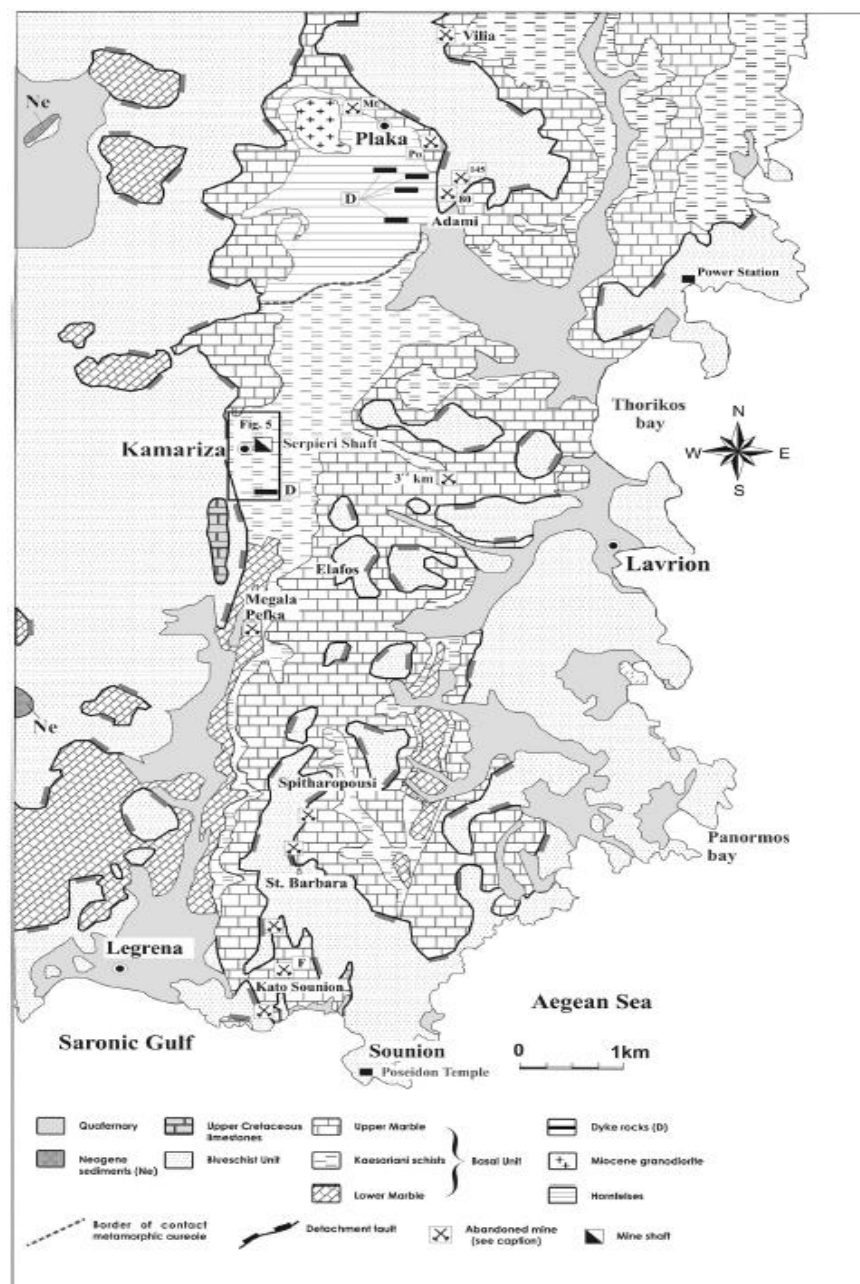
2.2) Ενότητα Κυανοσχιστολίθων (Cycladic Blueschist Unit).

Η ενότητα Κυανοσχιστολίθων χαρακτηρίζεται από δύο χαρακτηριστικές φάσεις μεταμόρφωσης, μια υψηλής πίεσης μεταμόρφωση σε συνθήκες κυανοσχιστολιθικής φάσης (12-20 kbar, 450-550°C) κατά το Ηώκαινο και μια ανάδρομη μεταμόρφωση σε μέσες συνθήκες πίεσης (5-9 kbar, 450-550°C) κατά το Ολιγόκαινο/Μειόκαινο. Πετρώματα υψηλής πίεσης μεταμόρφωσης κυριαρχούν στην κορυφή της ενότητας ενώ πετρώματα ανάδρομης μεταμόρφωσης στην βάση (Skarpelis 2007, και σχετικές αναφορές εντός).

Πετρολογική εξέταση αναδεικνύει την παρουσία HP-LT μεταπηλιτών, μεταψαμμιτών και κυανοσχιστολιθικών μεταβασιτών που έχουν μεταμορφωθεί ανάδρομα σε πρασινοσχιστόλιθους (Skarpelis 2007). Γενικά, τα εν λόγω μεταβασικά πετρώματα ακολούθησαν μια πορεία μεταμόρφωσης από πρόδρομη εκλογιτική σε ανάδρομη επιδοτική κυανοσχιστολιθική και εν τέλει σε ανάδρομη πρασινοσχιστολιθική (Skarpelis 2007, και σχετικές αναφορές εντός). Η παρουσία γρανιτοειδών σωμάτων με διεισδυτικούς χαρακτήρες είναι επίσης σημαντική μέσα σε μεταπηλίτες (Skarpelis 2007, και σχετικές αναφορές εντός).

2.3) Ανω-Κρητιδικοί Ασβεστόλιθοι και Μεσο-Μειοκαινικά ιζημάτα.

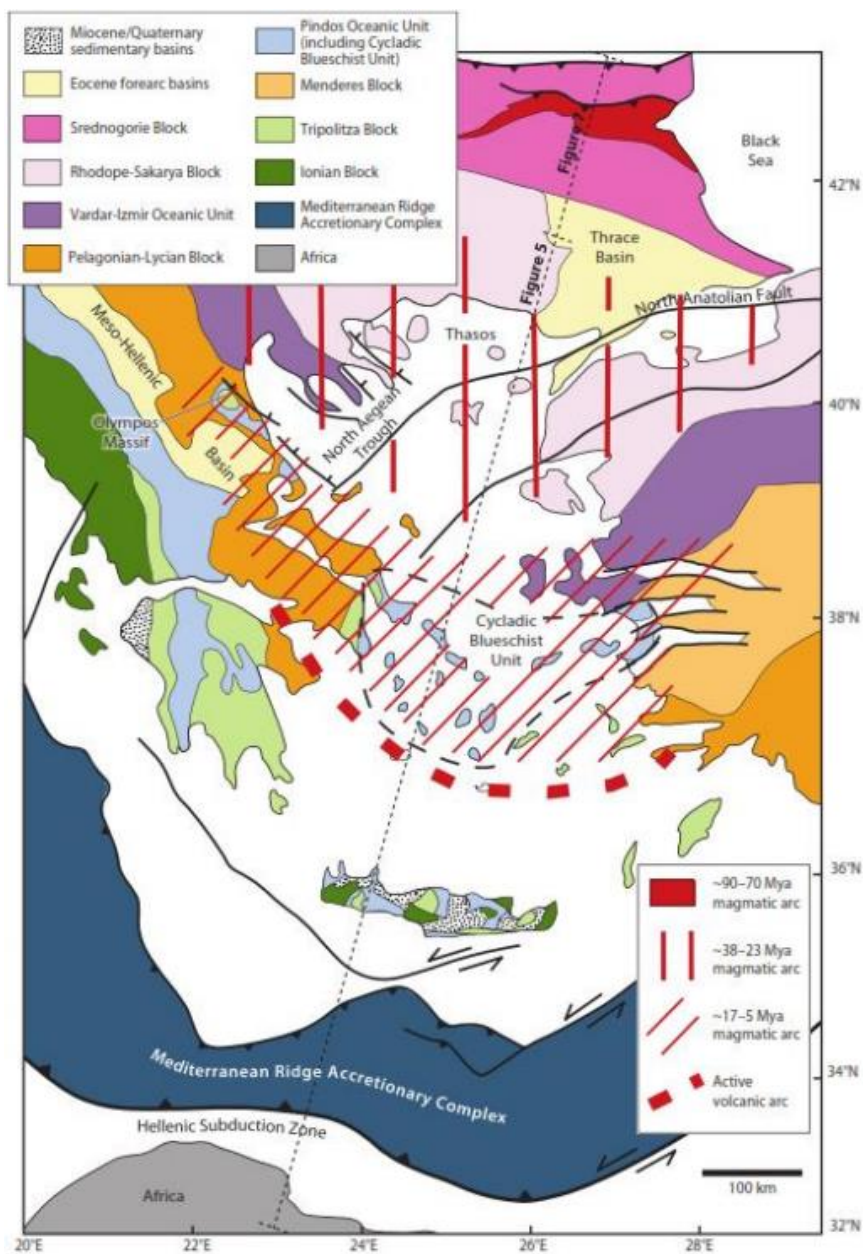
Στην κορυφή της στρωματογραφικής κολώνας του Λαυρίου έχουμε τεκτονική υπέρθεση των Κυανοσχιστολίθων πάνω σε σειρά Ανω-Κρητιδικών ασβεστολίθων στρωματογραφικά ανάλογων του Ανώτερου κυανοσχιστολιθικού τεμάχου της ενότητας των Κυκλάδων και Μεσο-Μειοκαινικών λιμναίων ανθρακικών ιζημάτων (Skarpelis 2007, και σχετικές αναφορές εντός). Τα ανθρακικά πετρώματα σε άμεση επαφή με τους υποκείμενους μεταπηλίτες των Κυανοσχιστολίθων παρουσιάζουν ισχυρά φαινόμενα πυριτίωσης ενδεικτικό της έντονης μετακίνησης ρευστών κατά την διέυθυνση της τεκτονικής επαφής (Skarpelis 2007).



4. Γεωλογικός χάρτης Λαύριο με θέσεις μεταλλείων και μεταλλοφοριών. (Skarpelis 2007)

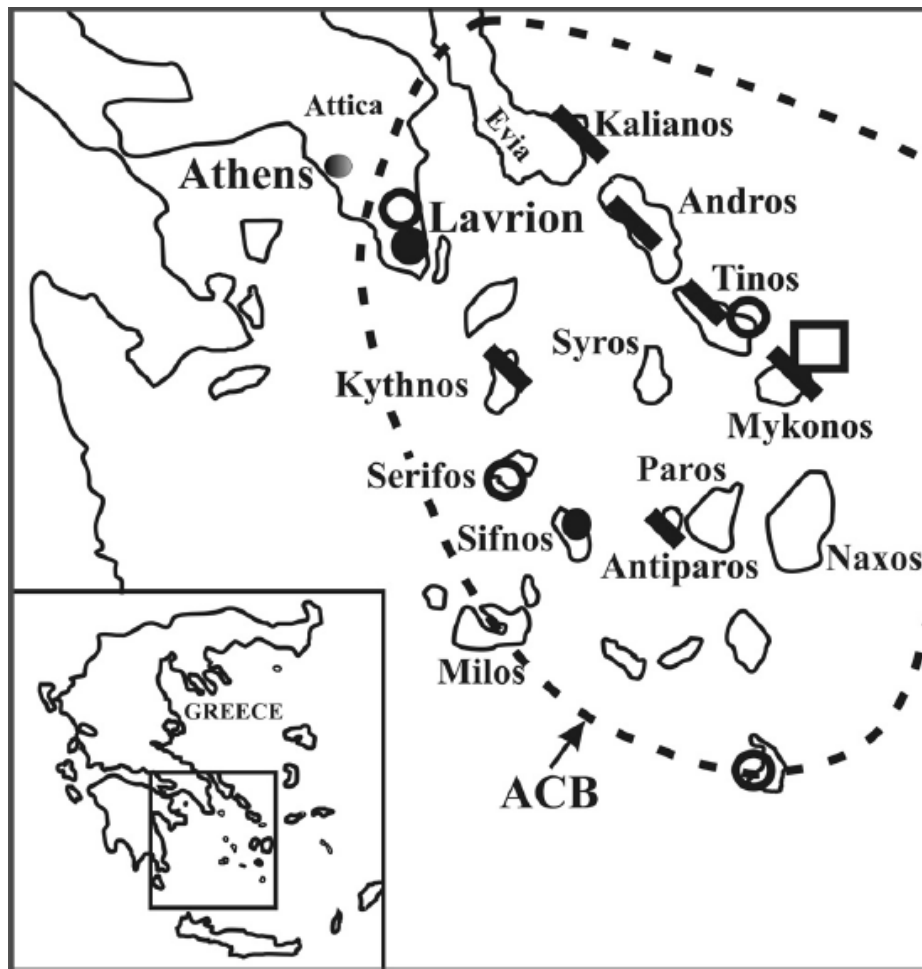
3) Γεωτεκτονική υποβοήθηση στην δημιουργία μεταλλοφόρων σωμάτων και στην αποκάλυψη τους στην επιφάνεια.

Η γεωλογική εξέλιξη της Ελλάδας είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τον Αλπικό κύκλο ορογένεσης που διακρίνεται από διαδοχικά επεισόδια ανοίγματος και αναπτύξεως ωκεανού και επεισόδια υποβύθισης και τελικά σύγκρουσης, στο παλαιοπεριβάλλον της Νεο-Τηθύος, γνωστό και ως το Ορογενές των Ελληνίδων (Voudouris 2016, και σχετικές αναφορές εντός).



5. Τεκτονικός χάρτης της περιοχής του Αιγαίου με τις κύριες τεκτονικές ζώνες και την πορεία του μαγματικού τόξου πάνω από την ζώνη υποβύθισης (Voudouris 2016).

Η Καινοζωική εξέλιξη των Ελληνίδων επηρεάζεται από την υποβύθιση της Αφρικανικής κάτω από την Ευρασιατική πλάκα (Voudouris 2016). Φαινόμενα υποβύθισης ωκεανών συνοδεύονται από χαρακτηριστικά μαγματικά φαινόμενα και εκδήλωση ηφαιστειακής δραστηριότητας κατά μήκος του ηφαιστειακού τόξου. Συγκεκριμένα, το ενεργό ηφαιστειακό τόξο του Νότιου Αιγαίου στην ανατολική Μεσόγειο, εμφανίζοντας καθεστώτα εφελκυσμού μεγάλης κλίμακας, μαγματισμού, ρηγματώσης και εκταφής, αποτελεί σημαντικό παράγοντα αποκάλυψης μεγάλων μεταλλοφόρων σωμάτων (Voudouris 2016).



6. Τοποθεσίες Μειοκαινικών μεταλλοφοριών στην ευρύτερη περιοχή της Αττικοκυκλαδικής Ζώνης, στο Νότιο Αιγαίο. Τύπου Skarn (άδειος κύκλος) , Συμπαγή Θειούχα από αντικατάσταση ανθρακικών (συμπαγής κύκλος), μεταλλοφορία από δράση ρηγμάτων αποκόλλησης (τετράγωνο), επιθερμικές φλέβες (γραμμή) (Skarpelis 2007)

4) Πλουτωνισμός στο Λαύριο

Το σύστημα μεταλλοφοριών στο Λαύριο δημιουργήθηκε και εξελίχτηκε στον χώρο γύρω από ένα Μειοκαινικής ηλικίας (8,3-9,3 Ma) πλουτώνιο σώμα, τον γρανοδιορίτη της Πλάκας, σε μια περιφερειακή απόσταση 2.5 Km γύρω από αυτό. Το σύστημα μεταλλοφοριών δημιουργήθηκε στα πλαίσια του γεωτεκτονικού καθεστώτος υποβύθισης της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική. Σε αυτό το καθεστώς ο πλουτωνίτης της Πλάκας ανήλθε λόγω Μειοκαινικού εφελκυστικού επεισοδίου έκτασης στο Αιγαίο (Voudouris et al. 2007).

Στο Λαύριο γρανιτικά σώματα είναι εμφανή στην επιφάνεια, ως συμπαγείς γρανοδιοριτικοί όγκοι όπως ο γρανοδιορίτης της Πλάκας και ως πολυάριθμες πορφυριτικές φλέβες διεύθυνσης ΔΒΔ-ΑΝΑ. Ο γρανοδιορίτης της Πλάκας είναι η μεγαλύτερη διείσδυση με επιφανειακό μέγεθος περίπου 0.5 km² (Bonsall et al. 2011). Αερομαγνητικά δεδομένα δείχνουν την παρουσία μεγάλων βαθολίθων και το γεγονός ότι οι πορφυριτικές φλέβες είναι αποφύσεις μιας μεγαλύτερης γρανιτικής διείσδυσης στο υπέδαφος της περιοχής του Λαυρίου (Bonsall et al 2011, και σχετικές αναφορές εντός). Ο γρανοδιορίτης διείσδυσε στο κατώτερο κυανοσχιστολιθικό τέμαχος των Κυκάδων (Lower Cycladic Blueschist Unit, LCBU) καθώς και στους Σχιστόλιθους Καισαριανής και το Ανώτερο μάρμαρο της αυτόχθονης ενότητας της Αττικής (Basal Unit) (Voudouris et al. 2007). Γεωχρονολόγηση K-Ar σε βιοτίτη από τον γρανοδιορίτη της Πλάκας έδωσε εύρος ηλικιών μεταξύ 8,3-9,3 Ma (Bonsall et al. 2011, και σχετικές αναφορές εντός) για την τοποθέτηση του, ενώ πορφυριτική φλέβα έδωσε ηλικία 9.4 ± 0.3 Ma που θεωρείται και η ελάχιστη ηλικία εμφάνισης μαγματικών φαινομένων (Bonsall et al. 2011). Ο Skarpelis (2007) θεωρεί πως η διείσδυση των φλεβών πραγματοποιήθηκε πριν την απόθεση του γρανοδιορίτη.

Το αδρόκοκκο μέρος του γρανοδιορίτη της Πλάκας είναι συμπαγές έως και ασθενώς παραμορφωμένο και αποτελείται κυρίως από χαλαζία, υπιδιόμορφο πλαγιόκλαστο, K-ούχο άστριο και σκουρόχρωμο βιοτίτη ενώ κεροστίλβη και μαγνητίτης αποτελούν μικρό ποσοστό της σύστασης (Berger et al. 2012). Όλα τα γρανιτοειδή έχουν υποστεί ασθενή έως ισχυρή πυριτική, ανθρακική και σερικιτική εξαλλοίωση, παρ'όλα αυτά οι φλέβες σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι ο συμπαγής γρανοδιορίτης της Πλάκας. Γεωχημικές αναλύσεις δειγμάτων γρανοδιορίτη της Πλάκας (Εικ. 7) έδειξαν ότι η σύσταση του γρανοδιορίτη της Πλάκας είναι ελαφρώς υπεραργλική και οι φλέβες μεταργλικής έως υπεραργλικής σύστασης. Τα γρανιτοειδή του Λαυρίου ταξινομούνται ως τύπου-I γρανίτες (Berger et al. 2012).

Table 1 Whole-rock geochemistry of granitoids from the Lavrion district, Greece.

	AB11-13 Dike	AB11-15 Dike	AB11-16 Dike	AB11-17 Dike	AB11-18 Dike	AB11-20 Orthogneiss	AB11-24 Plaka pluton	AB11-30 Dike	AB11-31 Orthogneiss
SiO ₂	70.84	63.02	63.31	62.09	60.38	72.89	67.91	63.40	61.55
Al ₂ O ₃	15.05	15.45	15.97	14.87	14.88	13.12	14.85	15.05	14.96
Fe ₂ O _{3(T)}	2.92	4.51	4.25	2.48	3.66	2.83	3.47	3.36	3.02
MnO	0.02	0.33	0.44	0.06	0.16	0.05	0.03	0.02	0.06
MgO	0.79	1.44	0.80	1.08	0.59	0.54	0.89	1.07	1.05
CaO	2.01	3.65	3.64	6.13	6.07	2.01	3.27	3.59	5.57
Na ₂ O	2.59	0.05	0.14	0.09	0.09	3.59	3.18	1.38	0.99
K ₂ O	4.56	4.01	4.72	3.63	4.22	2.35	3.16	4.36	2.76
TiO ₂	0.42	0.54	0.55	0.48	0.51	0.24	0.44	0.46	0.47
P ₂ O ₅	0.08	0.12	0.11	0.11	0.10	0.04	0.11	0.11	0.10
LOI	1.40	6.94	6.93	7.83	8.08	1.29	0.95	5.78	8.32
Total	100.7	100.1	100.9	98.85	98.75	98.95	98.27	98.58	98.83

7. Γεωχημεία ολικού πετρώματος γρανιτοειδών από την περιοχή του Λαυρίου (Berger et al. 2012)

5) Τύποι μεταλλοφοριών στην περιοχή του Λαυρίου.

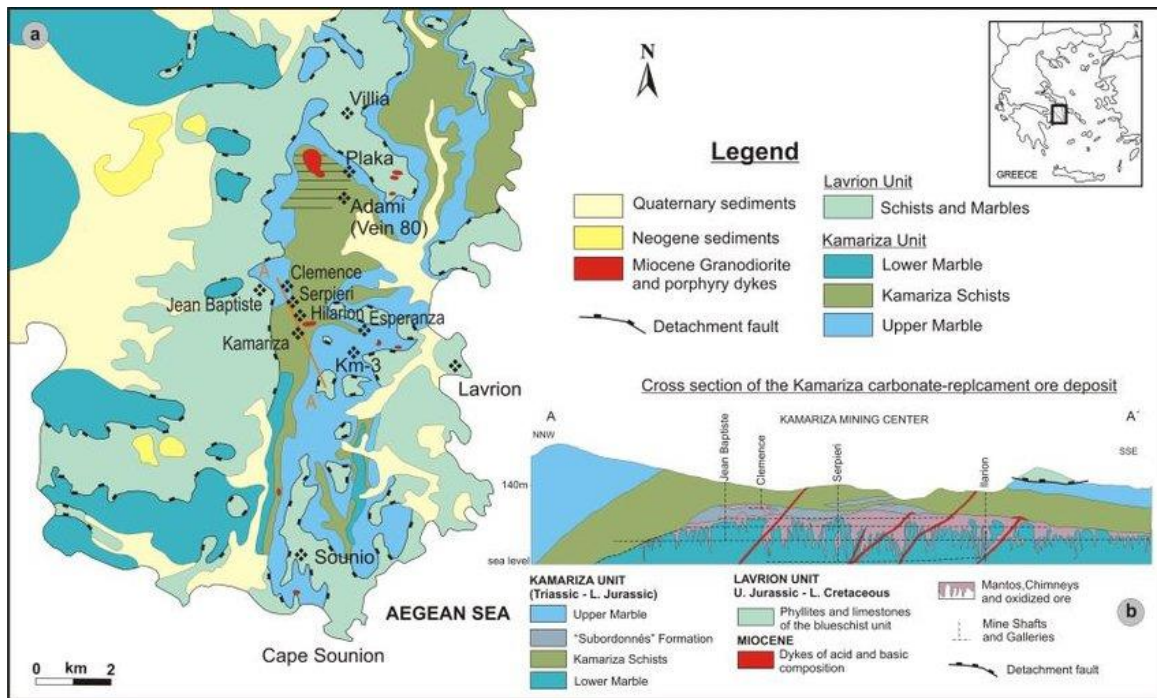
Είναι ευρέως διαδεδομένο από την επιστημονική κοινότητα ότι το Λαύριο αποτελεί μια περιοχή μεγάλου κοιτασματολογικού ενδιαφέροντος για την πλούσια μεταλλουργική της ιστορία αλλά κυρίως για την πληθώρα τύπων μεταλλοφοριών που συναντώνται.

Η περιοχή του Λαυρίου είναι μοναδική καθώς παρουσιάζονται πέντε τύποι μεταλλοφορίας, με στενή χωρική συσχέτιση μεταξύ τους, και εκτείνονται σε περιοχή περίπου 150 km² (Voudouris et al. 2021).

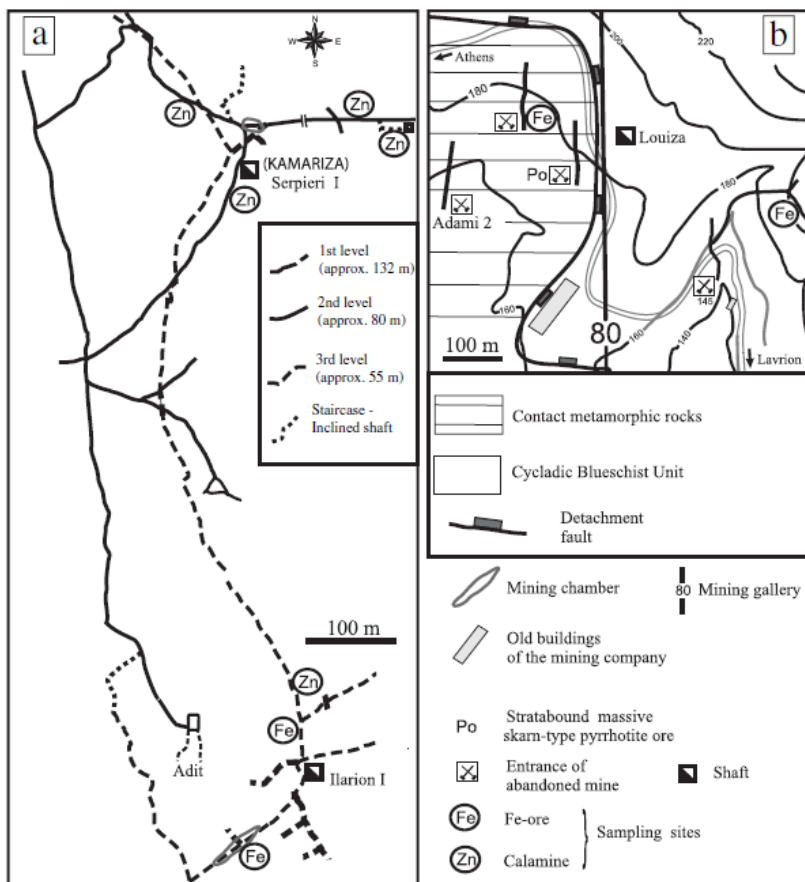
Οι πέντε αυτοί τύποι μεταλλοφορίας είναι: 1) μεταλλοφορία Mo-W πορφυρικού τύπου, 2) μεταλλοφορία skarn Fe-Cu-Bi-Au, 3) μεταλλοφορία Pb-Zn-Cu-Ag-Au αντικατάστασης ανθρακικών υψηλής θερμοκρασίας, 4) φλεβική-λατυποπαγοειδής μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag-Au και 5) υπεργενετικές μεταλλοφορίες Fe,Zn. Αυτές οι μεταλλοφορίες βρίσκονται είτε κοντά η μια στην άλλη είτε αλληλοεπικαλύπτονται κατά τόπους στην περιοχή της Πλάκας όπου είναι χωρικά συσχετισμένες με τον γρανοδιορίτη της Πλάκας και τα συγγενικά dikes. Πέρα από την περιοχή της Πλάκας συναντώνται και σε άλλες τοποθεσίες του Λαυρίου όπως για παράδειγμα στο μεταλλείο Serpieri στην περιοχή της Καμάριζας (Voudouris et al. 2021).

Η περιοχή του Λαυρίου περιέχει δυο κύρια εξορυκτικά κέντρα την Πλάκα και την Καμάριζα καθώς και πολλά μικρότερα που καταλαμβάνουν μια ευρύτερη περιοχή 150 km². Οι δυο μεγάλες περιοχές διαθέτουν μεγάλο υπόγειο δίκτυο στοών σε βάθος μέχρι και 125 μέτρων σε πολλαπλά παράλληλα επίπεδα. Το ευρύτερο εξορυκτικό κέντρο της Καμάριζας (Εικ.9α) περιλαμβάνει τα υπόγεια μεταλλεία Clemence, Ιλάριον, Serpieri, Jean-Baptiste και Χριστιανά καθώς και εκατοντάδες στοές και σύραγγες εξόρυξης, όπως και το ευρύτερο εξορυκτικό κέντρο της Πλάκας(7b). Κάποια από τα πιο φημισμένα μεταλλεία στο εξορυκτικό κέντρο της Πλάκας είναι το Αδάμι και η στοά 80 (Φιλόνι) (<https://www.mindat.org/loc-1932.html>)

Οι μεταλλοφορίες του Λαυρίου είναι λιγοθολογικά και τεκτονικά ελεγχόμενες και η απόθεση των μεταλλοφοριών έγινε κάτω από εφελκυστικές συνθήκες (Voudouris et al. 2021) Η σχέση των μεταλλοφοριών μεταξύ τους μέσω παραγενετικών μελετών και υπαίθρια παρατήρηση υποδεικνύουν ότι η μεταλλοφορία τύπου Skarn σχηματίστηκε πριν την δημιουργία των μεταλλοφοριών από αντικατάσταση ανθρακικών και φλεβικού τύπου (Bonsall et al. 2011). Οι υπεργενετικές μεταλλοφορίες ακολούθησαν.



8. Γεωλογικός χάρτης με θέσεις μεταλλείων, μεταλλοφοριών και σχηματική γεωλογική τομή της μεταλλοφορίας από αντικατάσταση ανθρακικών (Voudouris et al. 2018).



9. Υπόγειο δίκτυο στοών στο εξορυκτικό κέντρο της Καμάριζας (a), και της Πλάκας (b). Περιλαμβάνονται θέσεις υπεργενετικών μεταλλοφοριών και μεταλλοφοριών skarn (Skarpelis & Argyraki 2008)

Deposit	Host rocks	Styles of mineralization	Orientation of mineralization	Gangue minerals	Ore minerals	References
Kamariza-Illarion	Marble-schist contact	Mantos, chimneys, detachment fault mineralization	Mantos (N-S)	Cal, Qtz, Dol, Fl, Gp, Brt	Py, Mrc, Po, Apy, Ccp, Gn, Sp, Bmt, Bi, Au, Tn, Td, Eng, Cv, Bn, Bou, Wtc, Emp, Aik, Lil, Mum, Ag-cu-bi ss	This study Voudouris and Economou-Eliopoulos (2003) Skarpelis (2007) Voudouris et al. (2008a, b)
Kamariza-Jean Baptiste	Lower and upper marble-marble-schist contact	Subordonnés, veins, mantos, chimneys, detachment fault mineralization	Mantos (N-S) Veins (NW-SE, N-S, NE-SW)	Cal, Qtz, Dol, Fl, Gp, Brt	Py, Mrc, Po, Apy, Ccp, Gn, Sp, Sb-Bmt, Td, Eng, Bn, Mat, Stn, Pet	This study Voudouris and Economou-Eliopoulos (2003) Skarpelis (2007) Voudouris et al. (2008a, b)
Kamariza-Serpieri	Marble-schist contact	Mantos, chimneys, detachment fault mineralization	Mantos (N-S)	Cal, Qtz, Dol, Fl	Py, Mrc, Po, Apy, Ccp, Gn, Sp, Bi, Au, Td, Bn	This study Voudouris and Economou-Eliopoulos (2003) Skarpelis (2007) Voudouris et al. (2008a, b)
Kamariza-Clemence	Lower and upper marble-marble-schist contact	Subordonnés, veins, mantos, chimneys, detachment fault mineralization	Mantos (N-S) Veins (NW-SE, N-S, NE-SW)	Cal, Qtz, Dol, Fl	Py, Mrc, Apy, Ccp, Gn, Sp, Gdf, Bmt, Au, Td, Tn, Eng, Bn	This study Voudouris and Economou-Eliopoulos (2003) Skarpelis (2007) Voudouris et al. (2008a, b)
Kamariza-Christiana	Marble-schist contact	Mantos, chimneys	Mantos (N-S)	Cal, Qtz, Dol, Fl	Py, Mrc, Apy, Ccp, Gn, Sp, Bi, Au, Td, Bn	Voudouris et al. (2008a, b)
Esperanza	Schists marble-schist contact	Mantos, chimneys, veins	Mantos (N-S)	Cal, Fl	Py, Mrc, Apy, Gn, Sp, Po, Ccp, Cv, Cc	This study
Sounio	Schists marble-schist contact	Mantos, chimneys, veins, detachment fault mineralization	Mantos (N-S) Veins (NW-SE)	Cal, Fl, Sd, Brt	Py, Apy, Ccp, Gn, Sp, Po, Cc, Cv	This study Skarpelis (2007)
Villia	Schists marble-schist	Mantos, chimneys	Mantos (N-S)	Cal, Sd, Brt	Py, Apy, Ccp, Gn, Sp, Mrc, Po, Cv, Cc	This study
Avlaki	Schist	Mantos	Mantos (N-S)	Carb	Py, Apy, Mrc, Gn, Sp, Ccp, Td, Cv, Cc	This study
Megala Pefka	Marble marble-schist contact	Mantos, chimneys, veins	Mantos (N-S) Veins (NW-SE)	Cal, Brt, Fl	Py, Gn, Sp, Apy, Mrc, Ccp, Cv, Cc	This study
Kiafa Mariza	Upper marble	Mantos	Mantos (N-S)	Cal, Brt, Fl, Sd	Gn	This study

Abbreviations: Ag-cu-bi = silver-copper-bismuth solid solution, Aik = aikinite, Apy = arsenopyrite, Au = native gold, Brt = barite, Bi = native bismuth, Bmt = bismuthinite, Bn = bornite, Bou = boulangerite, Cal = calcite, Carb = carbonate, Cc = chalcocite, Ccp = chalcopyrite, Cv = covellite, Dol = dolomite, Emp = emplectite, Eng = enargite, Fl = fluorite, Gdf = gersdorffite, Gn = galena, Gp = gypsum, Lil = lillianite, Mat = matildite, Mrc = marcasite, Mum = mummite, Pet = petrukite, Po = pyrrhotite, Py = pyrite, Qtz = quartz, Sb-Bmt = antimonian bismuthinite, Sd = siderite, Sp = sphalerite, Stn = stannite, Td = tetrahedrite, Tn = tennantite, Wtc = wittichenite

10. Συλλογή γεωλογικών και ορυκτολογικών δεδομένων κοιτασμάτων της περιοχής του Λαυρίου (Bonsall et al. 2011)

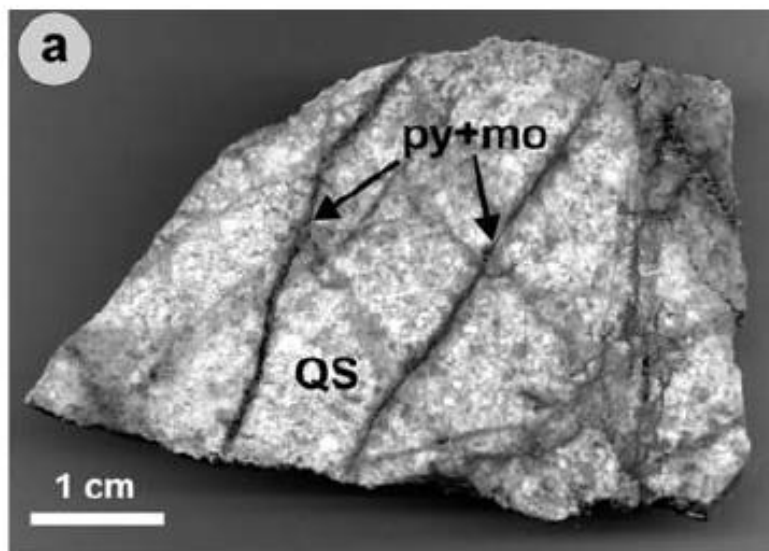
5.1) Μεταλλοφορία Mo (\pm W) πορφυρικού τύπου.

Στην εγγύτερη περιοχή του γρανοδιορίτη της Πλάκας και διατέμνοντας τον, παρουσιάζεται μεταλλοφορία πορφυρικού Mo (\pm W), με επιφανειακές διαστάσεις περίπου 400*300 m² (Voudouris et al. 2021). Ο τύπος μεταλλοφορίας αυτός παρουσιάζεται υπό τη μορφή χαλαζιακών φλεβών κατά φυλλόμορφες ομάδες και stockworks, που τέμνουν τον γρανοδιορίτη, και αποτελούνται κυρίως από μεσωκοκκώδη χαλαζία και υδροθερμικό βιοτίτη καθώς και από τα παρακάτω αναφερόμενα μεταλλικά ορυκτά (Εικ.10,11). Οι χαλαζιακές αυτές φλέβες έχουν διεύθυνση περίπου ΒΔ-ΝΑ, κάθετη προς αυτή του εφελκυστικού πεδίου και έχουν πάχος μέχρι και 40 cm (Voudouris et al. 2021).

Ο γρανοδιορίτης έχει εξαλλοιωθεί έντονα από υδροθερμικά ρευστά και η πρωτογενής μεταλλοφορία αποτελείται από σιδηροπυρίτη, μολυβδενίτη, χαλκοπυρίτη, πυρροτίτη και σεελίτη με σύνοδα ορυκτά μοναζίτη-(Ce), ξενοτίμη-(Y), ζirkόνιο, θορίτη, ρουτίλιο και πρόσφατα υδροθερμικά σχηματισμένα μέλη της ομάδας του αλουνίτη (Voudouris et al. 2021).

Πορφυρικού τύπου μεταλλοφορία Mo (\pm W) παρουσιάζεται επίσης στο μεταλλείο Serpieri στην Καμάριζα, όπου μικρογρανιτικά dikes αλληλοτέμνονται από χαλαζιακά stockworks που περιέχουν πυρροτίτη, αρσеноπυρίτη, σιδηροπυρίτη, και γαληνίτη. Τα φλεβίδια σχετίζονται με την ανθρακική-σερικιτική εξαλλοίωση του host rock που επικαλύπτει δευτερογενή βιοτίτη και Κ-άστριο, μέρος ενός πρώιμου γεγονότος καλιούχου εξαλλοίωσης.

Με χημικές αναλύσεις της μεταλλοφορίας της Πλάκας ανιχνεύθηκαν έως και 1200 ppm Mo, 760 ppm W, 101 ppm Co, 5 ppm As, 3 wt% Fe αλλά και μέχρι 22 ppb Au (Voudouris et al. 2008).



11. Φλεβίδια χαλαζία με σιδηροπυρίτη (py) και μολυβδαινίτη (mo) που τέμνει χαλαζιακό-σερικιτικό εξαλλοιωμένο γρανοδιορίτη πορφυρικού τύπου. (Voudouris et al. 2008)

5.1.1) Ορυκτολογία

Ο σιδηροπυρίτης είναι γενικότερα πολύ κοινός στις μεταλλοφορίες του Λαυρίου, όπως και σε μεταλλοφορίες Mo(\pm W) πορφυρικού τύπου (Voudouris et al. 2008). Σχηματίζει ιδιόμορφους έως υπιδιόμορφους κρυστάλλους μέχρι και 150 μ m σε διάμετρο και συσχετίζεται με μολυβδαινίτη στην πρώιμη πορφυρικού τύπου μεταλλοφορία (Voudouris et al. 2008).

Ο πυρροτίτης είναι κύριο ορυκτό στα skarn και στις μεταλλοφορίες από αντικατάσταση ανθρακικών αλλά και σε μικρότερες ποσότητες σε πορφυρικού και φλεβικού-λατυποπαγούς τύπου μεταλλοφορίες. Σχηματίζει αλλοτριόμορφους κρυστάλλους μέχρι και 200 μ m σε μήκος συσχετιζόμενοι με σιδηροπυρίτη (Voudouris et al. 2008).

Ο χαλκοπυρίτης εμφανίζεται στην πορφυρικού τύπου μεταλλοφορία σε μορφή διασκορπισμένων κόκκων σε συσχέτιση με σιδηροπυρίτη και μολυβδαινίτη αλλά και ως αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι (Voudouris et al. 2008). Ένα κοινό χαρακτηριστικό του χαλκοπυρίτη σε όλους τους τύπους μεταλλοφοριών στο Λαύριο είναι η παρουσία σκελετικών κρυστάλλων σφαλερίτη που θεωρείται πως είναι προϊόντα απόμειξης (Voudouris et al. 2008).

Ο μολυβδαινίτης παρουσιάζεται στο εσωτερικό των φλεβιδίων χαλαζία που τέμνουν τον γρανοδιορίτη της Πλάκας σε επιμήκεις λωρίδες μέχρι και 1 cm είτε διασκορπισμένος στον χαλαζία ή ως σύμφυση με σιδηροπυρίτη. Ηλεκτρονικές μικροαναλύσεις δείχνουν περιεχόμενο σε Re να κυμαίνεται μεταξύ 0.01 και 0.13 wt% (με μέση τιμή 0.02 wt%), τιμές όμοιες με μολυβδαινίτη σε κοιτάσματα Mo και Mo-Cu πορφυρικού τύπου σε άλλες περιοχές στον κόσμο. Πιθανή είναι και η συσχέτιση του με γουλφενίτη (PbMoO₄). Αξίζει να σημειωθεί πως η περιεκτικότητα του Re στον μολυβδαινίτη της πορφυρικού τύπου μεταλλοφορίας της Πλάκας έρχεται σε αντίθεση με το πολύ υψηλό ποσοστό 4.2 wt% Re των κοιτασμάτων Cu-Mo της Ροδόπης στην Δυτική Θράκη (Voudouris et al. 2008, και σχετικές αναφορές εντός).

5.1.2) Ρευστά εγκλείσματα

Τα ρευστά εγκλείσματα στην μεταλλοφορία Mo(\pm W) πορφυρικού τύπου και οι θερμομετρικές συνθήκες των εγκλεισμάτων αυτών συνάδουν με ίδιες μεταλλοφορίες σε άλλες περιοχές του κόσμου. Παρ'όλα αυτά ευτηκτικές θερμοκρασίες από ρευστά εγκλείσματα σε φαινοκρυστάλλους χαλαζία και στα φλεβίδια σιδηροπυρίτη-μολυβδαινίτη δείχνουν πως στο υδροθερμικό ρευστό επικρατούσε το NaCl και CaCl₂, με το τελευταίο να είναι γενικότερα ασυνήθιστο σε μεταλλοφορίες τέτοιου είδους (Voudouris et al. 2008, και σχετικές αναφορές εντός). Η κατανομή των θερμοκρασιών των ρευστών εγκλεισμάτων προς χαμηλότερες θερμοκρασίες (220°- 190° C) κατά τα τελευταία στάδια λειτουργίας του υδροθερμικού συστήματος φαίνεται να αναδεικνύει διαδικασία μίξης ενός μέτριας αλμυρότητας με ένα χαμηλής αλμυρότητας υδατικό διάλυμα που μάλιστα δείχνει να ευθύνεται για τον σχηματισμό της ύστερης μεταλλοφορίας φλεβικού τύπου (Φλέβα Φιλόνι 80).

5.1.3) Γένεση

Η θερμοκρασία απόθεσης της μεταλλοφορίας είναι 270°- 360° και η πίεση 50-200 bars (<1km βάθος) από υδροθερμικό ρευστό (Voudouris et al. 2008). Η διαδικασία βρασμού κατά την απόθεση είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία συνυπαρχόντων υδροθερμικών ρευστών, ενός μέτρια αλμυρού (23–24wt% NaCl) και ενός ισχυρώς αλμυρού (33–40wt% NaCl) (Voudouris et al. 2008).

Μελέτη της μεταλλοφορίας και σύγκριση της και με άλλες του ίδιου είδους σε άλλες περιοχές στον κόσμο δείχνουν πως η απόθεση της μεταλλοφορίας Mo(\pm W) πορφυρικού τύπου μάλλον προέκυψε από διαχωρισμό φάσης του ρευστού. Διαχωρισμός φάσης σε επιφανειακά επίπεδα στην περιοχή της Πλάκας και η μετάβαση από θραυσιγενείς σε πλαστικές συνθήκες είχε ως αποτέλεσμα την προαγωγή και την δημιουργία ενός εκτεταμένου δικτύου φλεβών και ρηγματώσεων μέσα στον γρανοδιορίτη. Η δημιουργία και η λειτουργία αυτού του δικτύου αύξησε την διαπερατότητα του γρανοδιορίτη και βοήθησε την διέλευση μεταλλοφόρων ρευστών στον κενό χώρο που δημιουργήθηκε (Voudouris et al. 2008, και σχετικές αναφορές εντός).



12. Υπαίθριες φωτογραφίες στην περιοχή του γρανοδιορίτη της Πλάκας, **a**. Φλεβίδια χαλαζία που περιέχουν μεταλλοφορία μολυβδαινίου πορφυρικού τύπου, **b**. χαλαζιακά stockworks και ομάδες φυλλόμορφων χαλαζιακών φλεβών με οξειδωμένη μεταλλοφορία πορφυρικού τύπου που τέμνουν τον εξαλλοιωμένο γρανοδιορίτη. (Voudouris et al. 2021)

5.2) Μεταλλοφορία Pb-Zn-Cu-Ag-Au από αντικατάσταση ανθρακικών υψηλής θερμοκρασίας

5.2.1) Τεκτονικός έλεγχος και μορφές μεταλλοφορίας

Η μεταλλοφορία Pb-Zn-Cu-Ag-Au από αντικατάσταση ανθρακικών αποτελεί τον πιο οικονομικά σημαντικό τύπο μεταλλοφορίας στην περιοχή του Λαυρίου.

Η συμπαγής θειούχος μεταλλοφορία είναι λιθολογικά και τεκτονικά ελεγχόμενη και υφίσταται στο Ανώτερο Μάρμαρο, στο Κατώτερο Μάρμαρο αλλά και στην επαφή σχιστολίθων Καισαριανής με Κατώτερο Μάρμαρο. Μικρά τεμάχια μπορούν να βρεθούν και στους σχιστολίθους Καισαριανής (Bonsall et al. 2011).

Διαπιστώθηκε ότι τα κοιτασματοφόρα σώματα αυτά έχουν κλίση προς Β-N και ΒΔ-ΝΑ φορά κλίσης που ταιριάζει με το μεγάλο ρήγμα αποκόλλησης που διατρέχει την περιοχή του Λαυρίου (εικ. 4).

Η γεωμετρία του κοιτάσματος είναι δύο μορφών, οι οποίες είναι στρωματοπεριορισμένες. Παρουσιάζεται ως φακοί (lenses) της κλίμακας του εκατοστού και ως mantos και chimneys της κλίμακας των δεκάδων μέτρων (Bonsall et al. 2011).

Το μεγαλύτερο μέρος του κοιτάσματος Pb-Zn-Cu-Ag-Au φέρει φέρει χαρακτηριστικά τυπικά της μορφής manto του οποίου το μέγεθος είναι από μερικά εκατοστά έως μερικά μέτρα και οι επαφές τους με το περιβάλλον πέτρωμα είναι συνήθως απότομες, όπου αυτές είναι εμφανείς. Οι επαφές αυτές δείχνουν υδροθερμική εξαλλοίωση, διάλυση του μαρμάρου και σύνδρομη ανακρυστάλλωση του ασβεστίτη με αντικατάσταση του από μικροκοκκώδη ασβεστίτη, Mg-ασβεστίτη, σιδηρίτη και ανκερίτη (Skarpelis 2007).

Τα μεταλλοφόρα σώματα, πινακοειδούς και φακοειδούς σχήματος, είναι τοποθετημένα με δύο τρόπους, εντός των δυο μαρμάρων (Ανώτερο είτε Κατώτερο) είτε σε λιγότερες περιπτώσεις και σε μικρότερη ανάπτυξη, εντός των μαρμάρων που είναι ενδιαστρωμένα εντός του σχιστόλιθου Καισαριανής (Εικ. 3β).

Τα μεταλλοφόρα σώματα που εντοπίζονται εντός των δυο μαρμάρων (Ανώτερο ή Κατώτερο) βρίσκονται είτε εν μέρει σε συμφωνία, είτε σε διασταύρωση, σε σχέση με την μωλυντική φύλλωση. Η μορφή τους είναι φακοειδής ή επίπεδη στρωματοειδής, παράλληλα με το επίπεδο φύλλωσης, κοντά στην επαφή με τους ενδιαστρωμένους σχιστόλιθους Καισαριανής. Μικρότερα σώματα εμφανίζονται στο εσωτερικό των ενδιαστρώσεων μαρμάρων στους σχιστόλιθους Καισαριανής, μικρής όμως σημασίας (Skarpelis 2007). Πρέπει να τονιστεί ότι και οι δύο τοπικές εμφανίσεις είναι λιθολογικά και τεκτονικά ελεγχόμενες και η τοποθέτησή τους σύγχρονη με το καθεστώς εφελκυστικής παραμόρφωσης που επικρατεί στην περιοχή της Λαυρεωτικής. Περαιτέρω, ο τρόπος με τον οποίο εμφανίζονται υποδεικνύει ότι η απόθεση της μεταλλοφορίας από ενεργά υδροθερμικά ρευστά συνέβη κατά κύριο λόγο κατά την μετάβαση των ξενιστών από καθεστώς πλαστικής σε καθεστώς θραυσιγενούς παραμόρφωσης (Skarpelis 2007).

Θειούχα μεταλλεύματα Pb-Zn-Cu-Ag-Au τύπου chimney είναι αρκετά σπάνια, με προσανατολισμό σε μεγάλη κλίση ως προς το επίπεδο φύλλωσης των μαρμάρων και αποτελούνται από ταινιωτά σουλφίδια και χαλαζία (Skarpelis 2007).

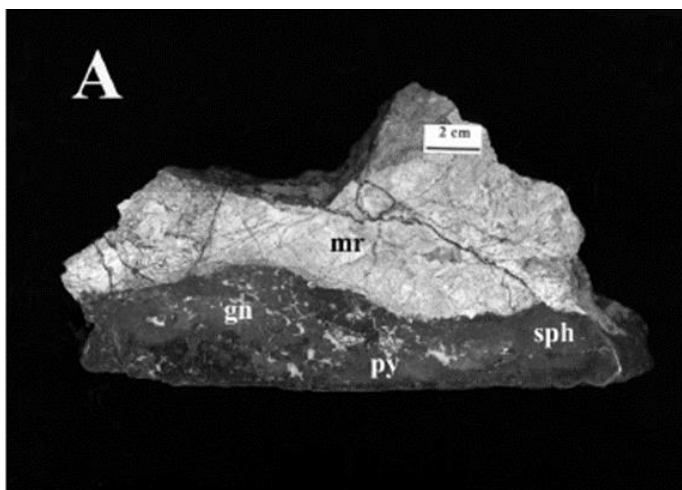
Η απόθεση τους πιθανολογείται ότι έλαβε μέρος μεταξύ ρηγμάτων κατά το στάδιο θραυσιγενούς παραμόρφωσης των ξενιστών, η συμβολή όμως των ρηγμάτων αυτών ως τροφοδότες υδροθερμικών ρευστών σε περιοχές ευνοϊκές για απόθεση μεταλλοφοριών δεν είναι ακόμα εμπειριστατωμένη καθώς χωρική σχέση μεταξύ των chimney και των γειτονικών mantos δεν είναι προφανής (Skarpelis 2007) .

Μεταλλοφόρα σώματα κατά την φορά του ρήγματος αποκόλλησης είναι κυρίως τοποθετημένα σε θραυσιγενείς δομές στο υπερκείμενο ανθρακικό στρώμα της Ενότητας Κυανοσχιστολίθων (Καμάριζα, Έλαφος, Σπιθαροπούσι, Αγία Βαρβάρα, Κάτω Σούνιο) και μέσα στο Ανώτερο Μάρμαρο κοντά στο ρήγμα αποκόλλησης. Τα περισσότερα από αυτά εμφανίζονται ως ακανόνιστα σώματα από αντικατάσταση, stockworks και φλεβίδια. Stockworks χαλαζία και φθορίτη παρατηρούνται κατά μήκος μικρών ρωγμών εφελκυσμού κάθετα στο ρήγμα αποκόλλησης και η μεταλλοφορία είναι ισχυρά οξειδωμένη. Η περιοχή πλησίον του ρήγματος παρουσιάζει ολόενα και αυξανόμενη υδροθερμική εξαλλοίωση στο πέτρωμα του υπερκείμενου και υποκείμενου τεμάχους, γεγονός που υποδεικνύει ότι μέσω της τεκτονικής αυτής δομής υδροθερμικά διαλύματα διεΐσδυσαν στο περιβάλλον πέτρωμα (Skarpelis 2007).

5.2.2) Ορυκτολογία

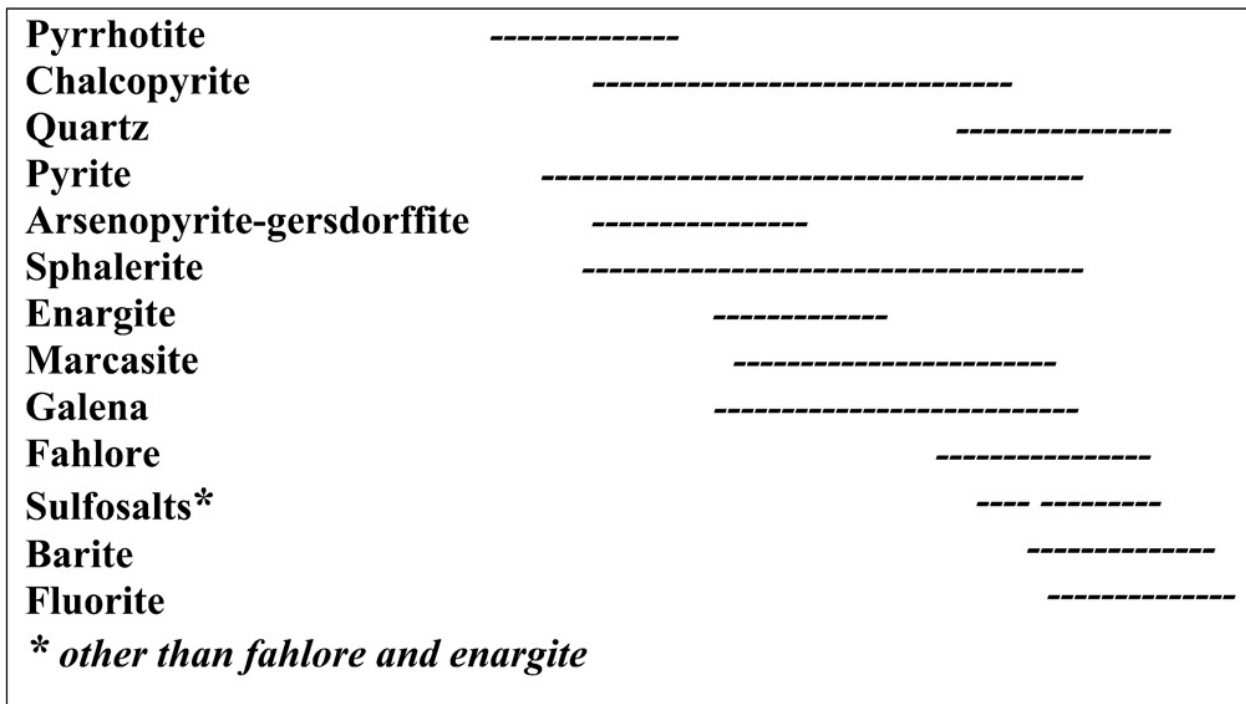
Το θειούχο μέταλλευμα των mantos κατά κύριο λόγο απαρτίζεται κυρίως από σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη και μικρότερες ποσότητες χαλκοπυρίτη, αρσеноπυρίτη και τετραεδρίτη, ενώ σώματα κυπρίτη περιέχουν κυρίως σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, χαλκοπυρίτη και σφαλερίτη, γαληνίτη και θειοάλατα σε μικρότερη συγκέντρωση (Skarpelis 2007).

Τό κοίτασμα περιέχει και σημαντικό ποσοστό στείρων υλικών, κυρίως ασβεσίτη, Mg-ασβεσίτη, σιδηρίτη και ανκερίτη. Οι κόκκοι γαληνίτη, σφαλερίτη, σιδηροπυρίτη και των στείρων είναι συνήθως μεσοκοκκώδεις έως αδροκοκκώδεις σε μέγεθος (Skarpelis 2007).



13. Θειούχο μέταλλευμα Pb-Zn-Ag από αντικατάσταση μαρμάρου (Μεταλλείο Καμάριζας) (Skarpelis 2007) gn: γαληνίτης, py: σιδηροπυρίτης, sph: σφαλερίτης

Γενικά, οι αναλογίες και υφές των θειούχων μεταλλευμάτων ποικίλουν ισχυρά από θέση σε θέση μέσα στο ίδιο το κοίτασμα και μεταξύ γειτονικών θειούχων σωματίων και μπορούν να εντοπιστούν μικροσκοπικά και μακροσκοπικά.



14. Παραγενετική ακολουθία της μεταλλοφορίας τύπου *manto* (Pb-Zn-Ag από αντικατάσταση ανθρακικών) (Skarpelis 2007)

Σύμφωνα με το παραγενετικό μοντέλο (Skarpelis 2007), ο πυρροτίτης είναι το πρώτο ορυκτό που σχηματίστηκε. Η απόθεση του πυρροτίτη ξεκίνησε νωρίς και συνέχισε για όλη την διάρκεια της μεταλλοφορίας. Στην συνέχεια αποτέθηκε ο αρσеноπυρίτης, ο σφαλερίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο γκρινοκίτης ο γαληνίτης και τα θειοάλατα. Ορυκτά πλούσια σε Ag εκτός του fahlore, σχηματίστηκαν αργότερα στην ακολουθία με τον φθορίτη, βαρίτη και χαλαζία να είναι στα τελευταία ορυκτά που σχηματίστηκαν.

Table 1. Microprobe analyses of sulfides.

Pyrrhotite¹				
	mean (n = 26)	max	min	sd
Fe wt %	61.04	62.2	59.5	0.74
S	38.66	40.1	37.7	0.78
Sphalerite				
		mole% ZnS	mole% FeS	mole% MnS
Skarns²				
	mean (n = 50)	80.37	20.04	0.83
	sd	0.99	0.75	0.07
	max	82.88	21.64	1
	min	78.49	18.08	0.69
Mantos³				
	mean (n = 53)	86.70	12.95	0.12
	sd	2.45	2.46	0.12
	max	90.04	18.95	0.5
	min	82.95	9.91	0.01
Galena³				
	Pb*	Ag	Bi	S
mean (n = 37)	85.19	0.19	0.13	13.24
max	86.66	0.40	0.26	14.33
min	79.98	0.04	0.01	11.46
sd	1.23	0.09	0.07	0.50
Pyrite⁴				
	Fe	S	As	Ni
mean (n = 79)	47.03	52.66	0.64	0.01
max	48.92	54.66	2.93	0.07
min	43.18	40.87	0.03	0.01
sd	1.17	1.74	0.81	0.02
Arsenopyrite⁵				
	Fe	As	S	
mean (n = 22)	33.34	32.47	33.94	
max	33.82	36.46	37.11	
min	31.4	29.18	31.56	
sd	0.76	2.61	1.54	

¹ Pyrrhotite from skarn ores and skarn-free replacements (locations marked as Mt, Po, Vilia mine on Fig. 2).

² 80.

³ CAR, SERP, ILA, SUB, SN.

⁴ CAR, SERP, ILA, SN. ⁵ CAR, SERP, ILA.

* Analyses of galena, pyrite and arsenopyrite in wt %.

15. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροανάλυσης (EPMA) σουλφιδίων. (Skarpelis 2007)

καταλήγουν ότι υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση στην χημική σύσταση του αρσеноπυρίτη όσο αφορά το ποσοστό σε As που κυμαίνεται μεταξύ 29,2 και 36,5 at. %

Οι άφθονες συγκεντρώσεις σφαλερίτη, γαληνίτη και χαλκοπυρίτη σε μεταλλοφορίες τύπου manto υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχουν εμπλουτισμοί σε άλλα στοιχεία εκτός από Cd, Ag, και Au. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Skarpelis (2007) χρυσός δεν παρατηρήθηκε με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε σιδηροπυρίτη και αρσеноπυρίτη και καταλήγει ότι ο χρυσός ανήκει στην κατηγορία του 'αόρατου' χρυσού. Επίσης καταλήγει ότι η διακύμανση συστάσεων FeS 9-19 mole% στον σφαλερίτη σε συνύπαρξη με σιδηροπυρίτη στα Pb-Zn-Ag mantos του Λαυρίου υποδεικνύουν ισχυρές μεταβολές στο πεδίο ενδιάμεσης σουλφιδίωσης, συγκριτέες με το συνάθροισμα σιδηροπυρίτη + χαλκοπυρίτη + τετραεδρίτη (Skarpelis 2007, και σχετικές αναφορές εντός).

Ορυκτοχημικές αναλύσεις των κυριότερων σουλφιδίων που διεξάχθηκαν από τον Skarpelis (2007) έδειξαν ότι σχεδόν όλος ο σφαλερίτης είναι μαρματίτης, είδος πλούσιου σε Fe σφαλερίτη. Το περιεχόμενο σε Fe του σφαλερίτη στα mantos κυμαίνεται μεταξύ 9 με 19 mole% FeS (Εικ.15). Το περιεχόμενο του σφαλερίτη σε Zn έχει μέση τιμή 86 mole% ZnS. Αξίζει να σημειωθεί ότι το περιεχόμενο Fe στον πυρροτίτη και τον σιδηροπυρίτη σε κοιτάσματα skarn είναι μεγαλύτερο και κυμαίνεται μεταξύ 18 με 22 mole% FeS.

Ο γαληνίτης και ορυκτά της ομάδας των θειοαλάτων (sulfosalts) όπως το fahlore είναι οι κύριοι φορείς Ag. Η μικρή συμμετοχή όμως του fahlore στα μεταλλοφόρα σώματα σε συνδυασμό με την αφθονία του γαληνίτη, δεν τον αναδεικνύουν ως τον κυρίαρχο από τους δύο. Συγκεκριμένα, μέγιστες συγκεντρώσεις Ag στον γαληνίτη είναι 0,5 at. % με τη μέση τιμή να κυμαίνεται στα 0,23 at. %. Στον fahlore η συγκέντρωση σε Ag κυμαίνεται μεταξύ 0,22 και 2,05 at. %, αλλά είναι λιγότερο άφθονος από τον γαληνίτη.

Ηλεκτρονική μικροανάλυση αρσеноπυρίτη από δείγματα manto

5.2.3) Προέλευση υδροθερμικών ρευστών

Είναι προφανές ότι η επίδραση υδροθερμικών ρευστών στην απόθεση της μεταλλοφορίας υπήρξε καταλυτικής σημασίας και ο προσδιορισμός της προέλευσης τους αποτελεί πολύ σημαντικό σημείο εστίασης.

Μετά από ισοτοπικές αναλύσεις ^{13}C και ^{18}O σε ρευστά εγκλείσματα προτάθηκαν δυο πηγές υδροθερμικού ρευστού, μια μαγματική και μια μεταμορφική. Παρατηρείται μια σημαντική εξάντληση σε ισότοπα ^{13}C και ^{18}O που μπορεί να είναι αποτέλεσμα αντίδρασης υψηλής θερμοκρασίας ρευστών με τα πετρώματα-ξενιστές. Η εξάντληση αυτή μπορεί να συνδεθεί και με απλή ψύξη του υδροθερμικού ρευστού από 400-150 βαθμών κελσίου ύστερα από μίξη του με μετεωρικό νερό που εισέβαλε στο ισχυρά διαπερατό ανθρακικό πέτρωμα. Ύστερα από μελέτες υποδείχθηκε ότι η μίξη δυο ρευστών ενός μαγματικού και ενός μετεωρικού-μεταμορφικού αποτελεί πολύ πιθανή περίπτωση κάτι το οποίο φαίνεται και από αναλύσεις ισοτόπων ^{34}S που υποδεικνύουν διπλή πηγή προέλευσης ρευστών. Θερμοκρασίες βασισμένες στο ισότοπο ^{34}S από ζευγάρια σιδηροπυρίτη-γαληνίτη και σφαλερίτη-σιδηροπυρίτη αποκαλύπτουν τουλάχιστον τρεις θερμικούς «παλμούς» κατά την απόθεση θειούχου μεταλλοφορίας από αντικατάσταση ανθρακικών στις θερμοκρασίες, α) $\sim 360^\circ\text{C}$, β) $320^\circ\text{-}280^\circ\text{C}$ και γ) $260^\circ\text{-}200^\circ\text{C}$ (Skarpelis 2007, και σχετικές αναφορές εντός).

5.3) Φλεβική-λατυποπαγοειδής μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag-Au.

5.3.1) Γεωτεκτονική τοποθέτηση των φλεβικών-λατυποπαγοειδών μεταλλοφοριών

Η περιοχή του Λαυρίου έχει δεχτεί ισχυρά την επίδραση της λειτουργίας του συστήματος αποκόλλησης των Δυτικών Κυκλάδων (West Cycladic Detachment System, WCDS) (Scheffer et al. 2019, και σχετικές αναφορές εντός). Οι μεταλλοφορίες υπό εξέταση, εμφανίζονται περιορισμένες στο υποκείμενο τέμαχος του WCDS μέσα στο Ανώτερο Μάρμαρο, σε σχιστόλιθους Καισαριανής (ή σχιστόλιθοι Καμάριζας) ή στην επαφή μεταξύ σχιστόλιθων και Κατώτερου Μαρμάρου.

Φλεβικές-λατυποπαγοειδείς μεταλλοφορίες Pb-Zn-Ag-Au εμφανίζονται στην περιοχή του Θορικού, στα Μεγάλα Πεύκα, στο Σπιθαροπούσι, στην Φλέβα 80 στην περιοχή της Πλάκας και στην θέση Ιλάριον.

Φλέβα 80

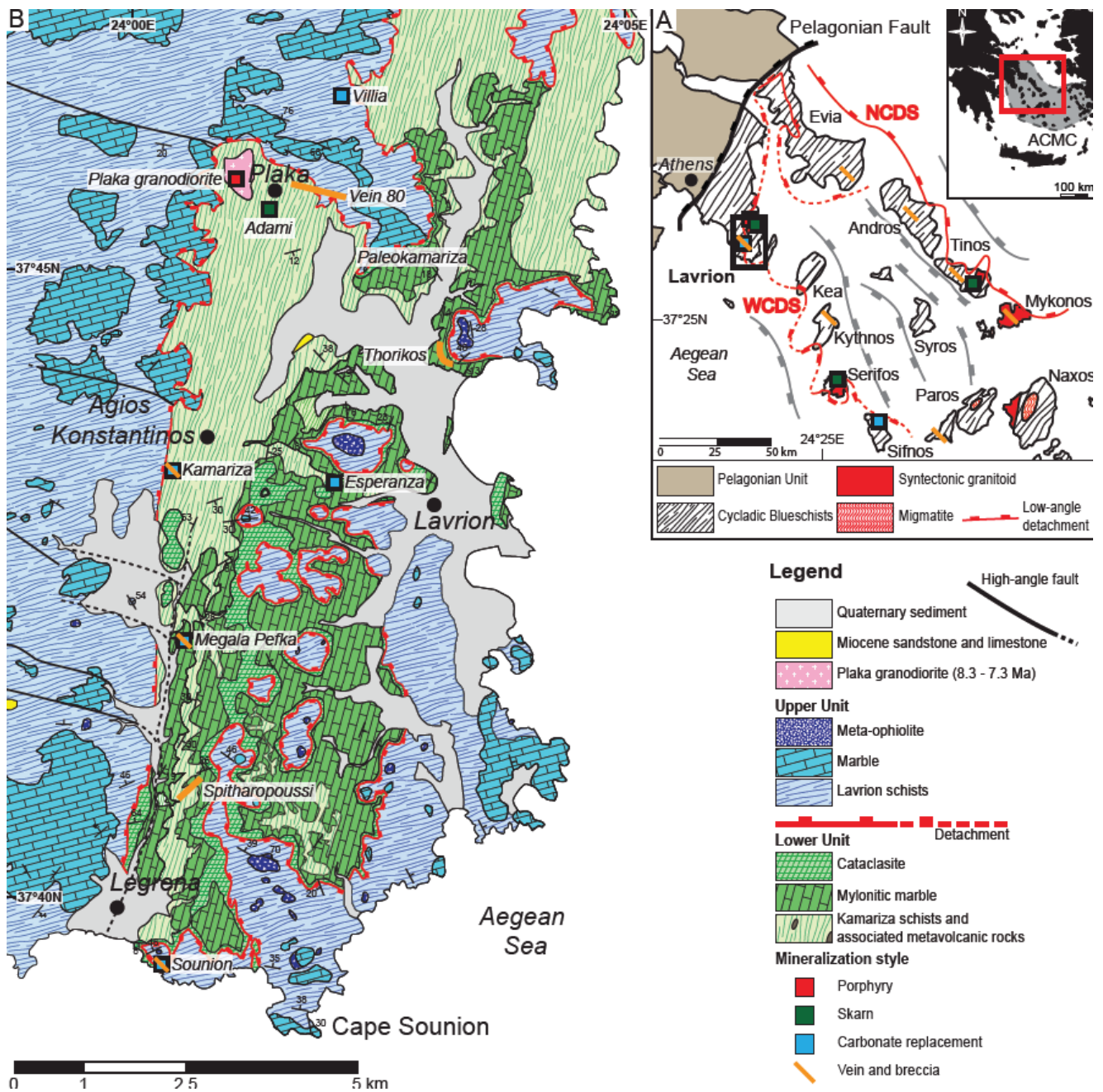
Η Φλέβα 80 βρίσκεται 800 μέτρα ανατολικά του γρανοδιορίτη της Πλάκας στο Βόρειο τμήμα της περιοχής του Λαυρίου. Αποτελείται από ένα υπο-οριζόντιο σύστημα φλεβών με πάχος έως 2 m και μήκος μέχρι και 1 km, με διεύθυνση ANA-ΔΒΔ, με μικρή κλίση προς τα Νότια. (Scheffer et al. 2019). Εκτείνεται από την μεταμορφική άλω που περιβάλλει τον γρανοδιορίτη, προς το μεταλλείο Αδάμι (Bonsall et al. 2011). Ο Skarpelis (2007) πρότεινε ότι η Φλέβα 80 σχηματίστηκε κατά το εφελκυστικό επεισόδιο του Μειοκαίνου, λόγω της όμοιας κλίσης και φοράς βύθισης της Φλέβας 80 με το σύστημα αποκόλλησης των Δυτικών Κυκλάδων (WCDS). Λατυποποίηση εμφανίζεται κατά θέσεις, ενώ σε άλλες η θειούχος μεταλλοφορία της Φλέβας 80 είναι συμπαγής (Bonsall et al. 2011). Η Φλέβα 80 αποτελεί πολυμεταλλικό σύστημα φλεβών Pb-As-Sb-Cu-Ag που τέμνει κερατίτες, μυλωνιτικά και κατακλαστικά μάρμαρα, ενώ τέμνει ταυτόχρονα το ρήγμα αποκόλλησης της περιοχής του Λαυρίου και τις γύρω μεταλλοφορίες από αντικατάσταση ανθρακικών (Scheffer et al. 2019).

Θορικός

Το κοίτασμα του Θορικού βρίσκεται στο ανατολικό μέρος της χερσονήσου του Λαυρίου και νοτιοανατολικά της Φλέβας 80. Αποτελείται από υπο-οριζόντιο σύστημα φλεβών πάχους από 60 cm έως 1 m και μήκους έως και 800 m, στο εσωτερικό μυλωνιτικού Ανώτερου Μαρμάρου, σε περίπου παράλληλη διεύθυνση με την μυλωνιτική φύλλωση του μαρμάρου, ενώ τοπικά μπορεί και να το τέμνει (Scheffer et al. 2019).

Σπιθαροπούσι

Το κοίτασμα της περιοχής Σπιθαροπούσι αποτελείται από φλέβα πάχους έως 1 m και τέμνει ασύμφωνα την μυλωνιτική φύλλωση που ορίζουν οι σχιστόλιθοι Καισαριανής με κατεύθυνση προς τα ΒΑ και φορά βύθισης 25° N-NA (Scheffer et al. 2019).



Τα κοιτάσματα στις θέσεις Μεγάλα Πεύκα και Ιλάριον συναντώνται λατυποπαγοποιημένα σε υπο-οριζόντιες φλέβες στο μέτωπο της επαφής Κατώτερου Μαρμάρου και σχιστολίθων Καισαριανής (Scheffer et al.2019).

16. Γεωλογικός χάρτης του Ανατολικού τμήματος της χερσονήσου του Λαυρίου με τις θέσεις των μεταλλοφοριών Pb-Zn-Ag φλεβικού-λατυποπαγοειδούς τύπου (Αριστερά). Σχηματικός χάρτης του δυτικού τμήματος του μεταμορφικού συμπλέγματος των Κυκλάδων. Διακρίνονται τα δύο συστήματα ρηγμάτων αποκόλλησης NCDS, WCDS. (Scheffer et al. 2019)



17. Δομική σχέση των φλεβικών-λατυποπαγοειδών μεταλλοφοριών Pb-Zn-Ag-Au του Λαυρίου, στις θέσεις Θορικό, Φλέβα 80 (Μεταλλείο Πλάκας), Σπιθαροπούσι, Μεγάλα Πεύκα και Ιλάριον.

A. Μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag από την φλέβα 80 μέσα σε λατυποπαγές μάρμαρο ακριβώς κάτω από το ρήγμα αποκόλλησης B-C. Το οξειδωμένο κοίτασμα του Θορικού αποτελείται από οριζόντια κατακλαστική στρώση ενσωματωμένη στο Ανώτερο Μάρμαρο λίγα μέτρα κάτω από το ρήγμα αποκόλλησης.

D. Φλέβα Pb-Zn-Ag υψηλού φθορίου στο Σπιθαροπούσι τέμνοντας τους σχιστόλιθους Καμάριζας

E. Μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag από την θέση Μεγάλα Πεύκα στους σχιστόλιθους Καμάριζας

F. Μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag από το φρεάτιο εξόρυξης Ιλάριον στο μεταλλείο της Καμάριζας μέσα σε λατυποποιημένο κατώτερο μάρμαρο στην επαφή με σχιστόλιθους Καμάριζας. (Φωτογραφικό υλικό από Scheffer et al. 2019)

5.3.2) Εξορυκτική Σημασία

Οι φλεβικές-λατυποπαγοειδείς μεταλλοφορίες έχουν υπάρξει από τις πιο οικονομικά σημαντικές στην περιοχή του Λαυρίου από την εποχή της Αρχαίας Αθήνας μέχρι και την αρχή του 20^{ου} αιώνα, με την κύρια εξορυκτική δραστηριότητα μεταξύ του 5^{ου} και του 4^{ου} αιώνα π.Χ. Η οικονομική εκμετάλλευση των μεταλλοφοριών ώθησε την τότε πόλη-κράτος των Αθηνών σε μεγάλη ανάπτυξη. Τουλάχιστον 3.500t Ag και 1.4 Mt Pb εξορύχθηκαν κατά την περίοδο αυτή με συγκεντρώσεις ~20 wt% Pb και 400ppm Ag (Scheffer et al. 2019, και σχετικές αναφορές εντός).

5.3.3) Ορυκτολογία

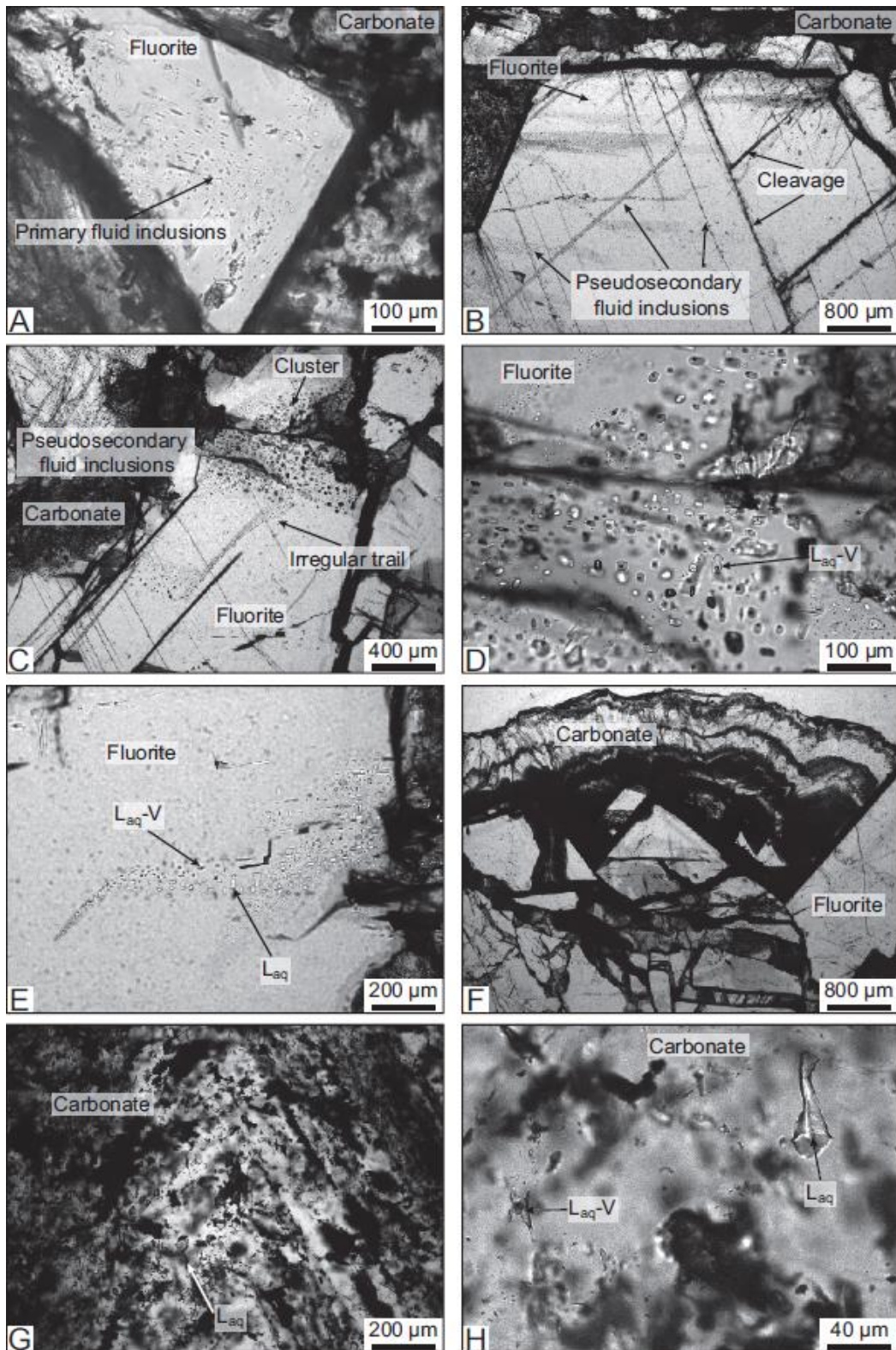
Οι φλεβικές και λατυποπαγοειδείς μεταλλοφορίες του Λαυρίου αποτελούνται γενικά από θειούχα μεταλλικά ορυκτά των Pb-Zn-Cu-Fe-Ag όπως γαληνίτη, σφαλερίτη, βουρνωνίτη, ακανθίτη, μέσα σε στείρα μάζα κυρίως από φθορίτη και ασβεσίτη (Scheffer et al. 2019). Παρόντα επίσης είναι, φρειβεργίτης, τετραεδρίτης, πυραργυρίτης-προυσίτης, πεαρσίτης-πολυβασίτης, αρσενοπυρίτης, αυτοφυής Ag, αυτοφύες As, αργεντίτης και σπάνια στιβνίτης και σανδαράχη (Skarpelis 2007).

Ο αυτοφυής Ag εντοπίζεται σε συμπαγή μορφή και μορφή σύρματος σε στενή συσχέτιση με τον πλούσιο σε Ag γαληνίτη, αργεντίτη, πολυβασίτη, προυσίτη, πεαρσίτη, φτωχό σε Fe σφαλερίτη και ασβεσίτη (Skarpelis 2007).

Κατά τον ίδιο συγγραφέα το αυτοφύες As εντοπίζεται ως δενδριτικά εγκλείσματα μέσα σε γαληνίτη σε μεγέθη από 1-200 μm και ως βοτρυοειδή συσσωματώματα σε ανοιχτές διακλάσεις ανθρακικών ορυκτών.

Ο σφαλερίτης είναι κυρίως φτωχός σε Fe (0,5-3 mole% FeS), πολύ χαμηλότερης περιεκτικότητας από τον πλούσιο σε Fe σφαλερίτη των manto και των skarn (Skarpelis 2007). Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέγιστη συγκέντρωση Ag σε συγκεντρώσεις γαληνίτη έχει εντοπιστεί σε φλεβικού τύπου μεταλλοφόρια στο μεταλλείο της Πλάκας και είναι της τάξεως των 5754 ppm (0,5754 %) (Skarpelis 2007). Κατά τον ίδιο συγγραφέα το αυξημένο ποσοστό σε Ag της φλεβικής μεταλλοφορίας οφείλεται στην παρουσία φρειβεργίτη, γαληνίτη υψηλού Ag, αργεντίτη, αυτοφυή Ag, πυραργυρίτη-προυσίτη, πεαρσίτη-αρσενοπολυβασίτη.

Αναλύσεις ρευστών εγκλεισμάτων στον φθορίτη δείχνουν χαμηλότερο λόγο Cl/Br από ότι τα μαγματικής προέλευσης ρευστά εγκλείσματα σε χαλαζία στον πορφύρη της Πλάκας, δεδομένο που δεν συνάδει με την ύπαρξη μαγματικής πηγής προέλευσης. Αναλύσεις στον φθορίτη δείχνουν συγγενετική κρυστάλλωση από υδροθερμικό ρευστό, ενώ επίσης μπορεί ο φθορίτης να επανακινητοποιήθηκε και να ανακρυσταλλώθηκε (Scheffer et al. 2019, και σχετικές αναφορές εντός). Οι χαμηλές προς μέσες τιμές περιεχομένου σε ΣREE του φθορίτη στο Λαύριο που είναι κυρίως κάτω από 45ppm είναι συμβατές με ιζηματογενής προέλευση του φθορίτη (Scheffer et al. 2019, και σχετικές αναφορές εντός).



18. Μικροφωτογραφίες ρευστών εγκλεισμάτων σε φθορίτη και ασβεσίτη στις θέσεις Θορικό, Σπιθαροπούσι, Μεγάλα Πεύκα. **A.** Πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα παγιδευμένα παράλληλα στην ζώνη ανάπτυξης του φθορίτη. **B.** Ψευδο-δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα παγιδευμένα παράλληλα στα τρία επίπεδα διάτμησης του φθορίτη. **C.** Ακανόνιστα ίχνη και συσσωματώματα ψευδο-δευτερογενών ρευστών εγκλεισμάτων με στρογγυλεμένα, επιμηκυμένα και αρνητικά κρυσταλλικά σχήματα. **D.** Διπλής φάσης ρευστού-ατμού, πρωτογενή και δευτερογενή ρευστά εγκλείσματα με στρογγυλεμένα, επιμηκυμένα και αρνητικά κρυσταλλικά σχήματα. **E.** Σύμπλεξη πρωτογενούς ρευστού εγκλεισματος ρευστού-ατμού με ρευστό έγκλεισμα. **F.** Καστανός ασβεσίτης σχηματισμένος σε προηγούμενης σχηματισμένο φθορίτη. **G.** Πολλά ακανόνιστα ρευστά εγκλείσματα στα επίπεδα κρυστάλλωσης ασβεσίτη. **H.** Τυχαίως προσανατολισμένα πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα σε ασβεσίτη. (Φωτογραφικό υλικό από Scheffer et al 2019).

5.3.4) Ρευστά εγκλείσματα

Αναλύσεις μικροθερμομετρίας και φασματοσκοπίας Raman σε ρευστά εγκλείσματα, δείχνουν πως το υδροθερμικό ρευστό παγιδεύτηκε κατά την κρυστάλλωση του φθορίτη και αντιπροσωπεύει το υδροθερμικό ρευστό που σχετίζεται με την απόθεση των φλεβικών και λατυποπαγοειδών μεταλλοφοριών (Scheffer et al. 2019). Αυτά τα ρευστά εγκλείσματα φέρουν ομοιότητες με αντίστοιχα ρευστά εγκλείσματα σε επανακρυσταλλοποιημένο χαλαζία κοντά στο ρήγμα αποκόλλησης, τα οποία είχαν αναγνωρισθεί ως καθοδικά επιφανειακά ρευστά που διεισδύουν μέσω ρηγματώσεων στο εφελκυστικό καθεστώς της οπισθοδρόμησης της πλάκας του Αιγαίου (Scheffer et al. 2017).

Επίσης, η ισοτοπική σύνθεση των ρευστών εγκλεισμάτων στον φθορίτη είναι πιθανό να αντανακλούν την ανάμειξη εξατμισμένου θαλασσινού νερού και μετεωρικών ρευστών.

5.3.5) Προέλευση υδροθερμικών ρευστών

Οι Scheffer et al. (2019) καταλήγουν πως δεν είναι απαραίτητη η παρουσία μαγματικού ρευστού για να εξηγήσει την μεταφορά και την απόθεση των μεταλλικών στοιχείων που δημιούργησαν τις φλεβικές-λατυποπαγοειδείς μεταλλοφορίες Pb-Zn-Ag-Au. Αντιθέτως, τα κοιτάσματα αυτά ήταν προϊόντα καθοδικών μετεωρικών υδροθερμικών ρευστών, που αναμείχθηκαν με εξατμισμένο θαλασσινό νερό κατά την διάρκεια συνθηκών θραυσιγενούς παραμόρφωσης που διευκόλυνε την κινητοποίηση, μεταφορά και απόθεση των μεταλλοφοριών. Λόγω της απουσίας μαγματικού υδροθερμικού ρευστού στον σχηματισμό των φλεβικών-λατυποπαγοειδών μεταλλοφοριών Pb-Zn-Ag-Au, είναι πιθανό ότι τα μεταλλικά στοιχεία επανακινητοποιήθηκαν από ρευστά που αντέδρασαν με υψηλού φθορίου κοιτάσματα αντικατάστασης ανθρακικών. Καταλυτικός παράγοντας αποτέλεσε το καθεστώς θραυσιγενούς παραμόρφωσης που δημιούργησε διόδους μετακίνησης ρευστών μετά το πέρας της μαγματικής δραστηριότητας.

5.3.6) Γένεση

Η μεταφορά θερμότητας και στοιχείων μέσω ρευστών είναι ο σημαντικότερος τρόπος μεταφοράς τους στον φλοιό της Γης. Η παρουσία υδροθερμικών μεταλλοφοριών σε κλίμακα φλοιού αποδεικνύει την ύπαρξη ροής υδροθερμικών ρευστών που οδηγεί στην έκπλυση, επανακινητοποίηση, μεταφορά και τελικά απόθεση οικονομικά σημαντικών στοιχείων. Τα υδροθερμικά ρευστά αυτά μπορεί να είναι μεταμορφικής, μαγματικής, θαλάσσιας, πορικής ή και μετεωρικής προέλευσης (Scheffer et al. 2019, και σχετικές αναφορές εντός). Μεγάλη σημασία στον καθορισμό της πηγής των μεταλλικών στοιχείων στα κοιτάσματα έχει η εύρεση της πηγής των ρευστών που τα εναπόθεσαν. Η ύπαρξη μαγματικών διεισδύσεων είναι κρίσιμης σημασίας διότι παράγει θερμική ενέργεια απαραίτητη για την δημιουργία μεταγωγικού υδροθερμικού συστήματος που οδηγεί την κυκλοφορία των ρευστών. Η συνεισφορά των επιφανειακών ρευστών, στα υδροθερμικά συστήματα, που οδηγούν στην έκπλυση στοιχείων των πετρωμάτων κατά την κάθοδο τους είναι επίσης σημαντική (Scheffer et al. 2019). Η κυκλοφορία αυτών των επιφανειακών ρευστών βελτιώνεται μέσω ενεργών ρηγμάτων στον φλοιό ειδικότερα κατά την λειτουργία και ανάπτυξη μεταμορφικών συμπλέγματος όπως στην περίπτωση μας του Αττικό-Κυκλαδικού Μεταμορφικού Συμπλέγματος (Attico-Cycladic Metamorphic Complex, ACMC). Η ταυτόχρονη λειτουργία ρηγμάτων αποκόλλησης μικρής κλίσης, που συνοδεύει φαινόμενα εκταφής κατά την διάρκεια εφελκυστικής δραστηριότητας μπορεί να προωθήσει επιφανειακά ρευστά σε βάθος 10 με 15 km. Έτσι, η λειτουργία μωλυντικών-κατακλαστικών μικρής κλίσης ρηγμάτων αποκόλλησης, που σηματοδοτούν την είσοδο σε συνθήκες μετάβασης πλαστικο-θραυσιγενούς ζώνης, αποτελούν μηχανισμό κρίσιμης σημασίας για την απόθεση μεταλλοφοριών καθώς παρουσιάζουν ευνοϊκές συνθήκες μετακίνησης και ανάμιξης ρευστών.

Η θέση των κυριότερων μεταλλοφοριών φλεβικού τύπου κατά μήκος του ρήγματος αποκόλλησης αποτέλεσε υπόδειξη ότι οι επικρατούσες συνθήκες πλαστικής έως θραυσιγενούς παραμόρφωσης παίζουν σημαντικό ρόλο στην κινητοποίηση, μεταφορά και απόθεση μετάλλων στην περιοχή. Σύμφωνα με το παραγενετικό μοντέλο που έχει προταθεί η φλεβική-λατυποπαγοειδής μεταλλοφορία σχηματίστηκε αργότερα στην παραγενετική ακολουθία (Scheffer et al. 2019). Κατά τους ίδιους συγγραφείς η προοδευτική εκταφή των μαρμάρων και των σχιστολίθων στην περιοχή του Λαυρίου ως αποτέλεσμα των εφελκυστικών συνθηκών οπισθοδρόμησης της πλάκας του Αιγαίου επέτρεψε την δημιουργία ενός μη-μαγματικού υδροθερμικού συστήματος με κυρίαρχα συστατικά τα επιφανειακά και μετεωρικά ρευστά. Η ύπαρξη ρευστών εγκλεισμάτων με τιμές μικρής έως μέσης αλατότητας, χαμηλό Br/Cl και η ισοτοπική σύνθεση σε C, O, H του φθορίτη και ασβεσίτη, στις φλεβικές-λατυποπαγοειδής μεταλλοφορίες, συμβαδίζουν με το σενάριο μη-μαγματικού υδροθερμικού συστήματος προέλευσης των μεταλλοφοριών αυτών (Scheffer et al. 2019).

Ο Skarpelis (2007) επίσης καταλήγει ότι η μεταλλοφορία Pb-Zn-Ag-Au φλεβικού-λατυποπαγοειδούς τύπου της Πλάκας τοποθετείται χρονικά μετά τα φαινόμενα μεταμόρφωσης επαφής και μπορεί να αποτελεί και το τελευταίο γεγονός μεταλλογένεσης.

Minerals	Hypogene				Supergene
	Porphyry-style	Skarn	Carbonate replacement	Vein/Breccia	Gossan
Quartz				*	
Sericite					
Pyrite					
Molybdenite					
Chalcopyrite					
Pyrrhotite					
Scheelite					
Magnetite					
Hematite					
Galena				*	
Sphalerite				*	
Arsenopyrite					
Bi-sulfosalt					
Tennantite					
Tetrahedrite					
Bourmonite				*	
Enargite					
Luzonite					
Perroudite				*	
Fluorite				*	*
Calcite				*	
Barite				*	
Ag-Tetrahedrite					
Acanthite				*	*
Native Ag				*	
Pyrargyrite					
Stephanite					
Miargyrite					
Fe-Cu-Bi-Mn oxides					*
Fe-Mn-Ba hydroxides					*
Ca-Pb-Mg-Cu-Fe sulfates					
Pb-Zn-Ca-Cu-Bi hydroxy-carbonates					*
Arsenates					
Phosphates					

19. Παραγενετική ακολουθία των μεταλλοφοριών Μο πορφυρικού τύπου, Skarn, αντικατάστασης ανθρακικών, φλεβικών-λατυποπαγοειδών καθώς και Gossan στην περιοχή του Λαυρίου (Scheffer et al. 2019)

5.4) Μεταλλοφορία skarn Fe-Cu-Bi-Au

Η άνοδος μάγματος στα ανώτερα τμήματα του φλοιού στην περιοχή του Λαυρίου προκάλεσε μεταμόρφωση επαφής εις βάρος των περιβάλλοντων σχιστολίθων (Σχιστόλιθοι 'Καισαριανής') προς σχηματισμό ασβεστοπυριτικών κερατιτών (Skarpelis 2007) στην άλω μεταμόρφωσης επαφής. Η ψύξη και κρυστάλλωση του μάγματος σε συνδυασμό με εφελκυστικό καθεστώς ώθησε την δημιουργία συστήματος διακλάσεων και ρηγματώσεων στον πλουτωνίτη αλλά και στους κερατίτες που παίζει καθοριστικό ρόλο στην κυκλοφορία των υδροθερμικών ρευστών που θα ακολουθήσουν. Οι διεργασίες μετασωμάτωσης που χαρακτηρίζουν ένα skarn ξεκινούν με την αποδέσμευση μαγματικών υδροθερμικών ρευστών λόγω της κρυστάλλωσης του μάγματος. Η αντίδραση των ρευστών αυτών με το ανθρακικό περιεχόμενο της περιοχής της Πλάκας (μάρμαρο) οδηγεί στον σχηματισμό Ca-skarn.

Άλως μεταμόρφωσης επαφής

Η άλως καλύπτει μεγάλη έκταση περιμετρικά του γρανοδιορίτη της Πλάκας και φιλοξενεί στρωματοπεριορισμένη μεταλλοφορία τύπου skarn συμπαγούς μαγνητίτη έως μαγνητίτη-πυρροτίτη. Ορυκτές παραγενέσεις στους κερατίτες αναδεικνύουν ότι ο πρωτόλιθος των κερατιτών, οι σχιστόλιθοι Καισαριανής, μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες θερμοκρασίας μεταξύ 440 και 600 βαθμούς κελσίου, με παρουσία ρευστής φάσης πλούσιας σε H₂O σε πίεση 1.0-1.5kbar (Economou et al. 1981, και σχετικές αναφορές εντός). Οι κερατίτες έχουν αντικατασταθεί από στρωματοπεριορισμένα Ca-skarn που αποτελούνται κυρίως από πλούσιο σε Ca-γρανάτη (ανδραδίτη), διοψιδικό-εδενβεργιτικό κλινοπυρόξενο, κεροσίλβη, αστρίους και σκαπόλιθο, με επίδοτο, ακτινόλιθο, χλωρίτη και ασβεσίτη τα κύρια ανάδρομα ορυκτά skarn. Το ανάδρομο στάδιο εξέλιξης του skarn χαρακτηρίζεται κυρίως από θειούχα ορυκτά βασικών μετάλλων και πλούσια σε Ag θειοάλατα (Skarpelis 2007).

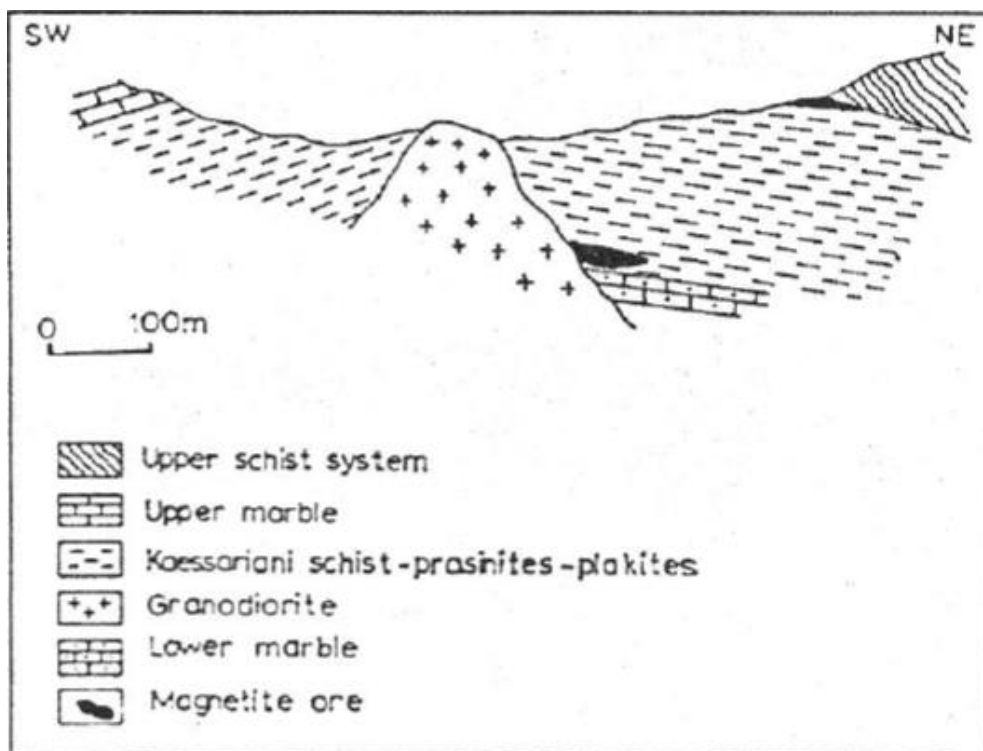
5.4.1) Κοίτασμα μαγνητίτη τύπου skarn

Τα κοιτάσματα μαγνητίτη τύπου skarn βρίσκονται σε δύο ορίζοντες, ένα εφαπτομενικά στον γρανοδιορίτη της Πλάκας κοντά στην επαφή κερατιτών και κατώτερου μαρμάρου σε βάθος μερικών εκατονταδών μέτρων και ένα μακρύτερα από τον γρανοδιορίτη εκτεθειμένο στην επιφάνεια περίπου 300 m ΒΑ από αυτόν (Economou et al. 1981).

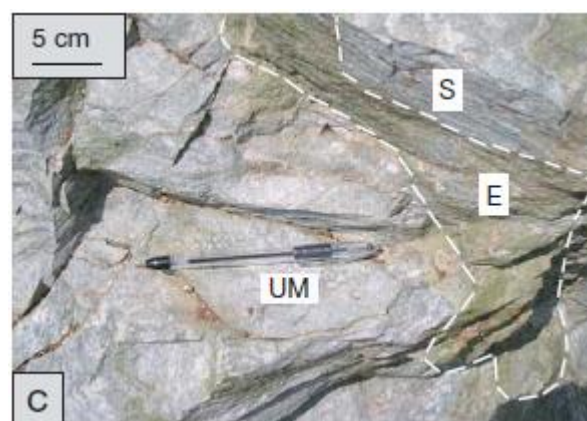
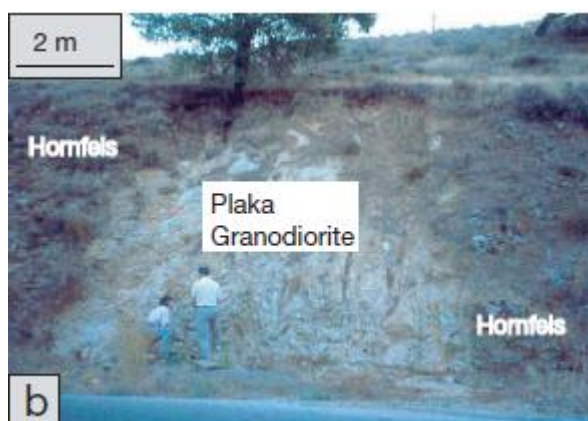
Το κοιτάσμα μαγνητίτη εφαπτομενικά στον γρανοδιορίτη έχει μέγιστο πάχος 40 m και διαστάσεις 1000x400 m² με διεύθυνση Β 30° Α και η ύπαρξη του έχει γίνει γνωστή μέσα από διερευνητικές γεωτρήσεις. Το κοιτάσμα έχει γενικά φακοειδή μορφή, παρουσιάζεται όμως και σε εναλλασόμενα στρώματα με τον ξενιστή, ο οποίος έχει παρόμοια σύσταση με αυτή του κοιτάσματος αποτελούμενος από κερατίτη, επίδοτο, γρανάτη και πυρόξενο (Economou et al. 1981).

Το δεύτερο κοιτάσμα μαγνητίτη βρίσκεται εκτεθειμένο στην επιφάνεια περίπου 300 m ΒΑ από τον γρανοδιοριτικό όγκο της Πλάκας, σε ύψος περίπου 150 m, στην επαφή κερατίτη με ανώτερο μάρμαρο ή με το Κατώτερο Κυανοσχιστολιθικό τέμαχος των Κυκλάδων (Lower Cycladic Blueschist Unit). Το πάχος του είναι μικρό και σε σημεία απουσιάζει τελείως (Economou et al. 1981).

Τα κοιτάσματα μαγνητίτη περιλαμβάνουν επίσης θειούχα ορυκτά ως φλεβίδια όπως πυρροτίτη και σιδηροπυρίτη, ενώ στην επαφή κοιτάσματος με μάρμαρο συναντάται αιματίτης αλλά όχι μέσα στον συμπαγή μαγνητίτη. Το ποσοστό αιματίτη αυξάνεται σε σχέση με την απόσταση από τον γρανοδιόριτη και τα θειούχα ορυκτά του Zn, Fe, Pb βρίσκονται μεταξύ μαρμάρου και σχιστόλιθου ή μαρμάρου και γρανοδιόριτη (Economidou et al. 1981). Μαγνητίτης και μαγνητίτης-αιματίτης συναντώνται εγγύτερα στον γρανοδιόριτη ενώ οι παραγενέσεις σιδηροπυρίτη-πυρροτίτη και σφαλερίτη-γαληνίτη-σιδηροπυρίτη συναντώνται μακρύτερα από αυτόν (Bonsall et al. 2011). Παραγένεση σιδηροπυρίτη-μαρκασίτη που είναι επίσης παρούσα φαίνεται να σχηματίστηκε ως αντικατάσταση του πυρροτίτη ύστερα από προπυλιτικό επεισόδιο εξαλλοίωσης και η ύπαρξη του θεωρείται υπόδειξη μακροχρόνιας λειτουργίας μαγματικού-υδροθερμικού συστήματος (Economidou et al. 1981, και σχετικές αναφορές εντός).



18. Σχηματική γεωλογική τομή που δείχνει τις θέσεις των κοιτασμάτων μαγνητίτη στην περιοχή του Λαυρίου (Economidou et al. 1981)



20. Αριστερά, κερατίτες στην επαφή του γρανοδιορίτη της Πλάκας. Δεξιά, Ανώτερο Μάρμαρο(UM) και ενδιαστρωμένοι σχιστόλιθοι (S) κοντά στο Νότιο όριο του γρανοδιορίτη της Πλάκας. Εμφανίζεται συμπαγές επιδοτικό Skarn (E) (Bonsall et al. 2011)

5.4.2) Ορυκτολογία μαγνητίτη

Οι κρύσταλλοι μαγνητίτη παρουσιάζονται από ιδιόμορφοι έως αλλοτριόμορφοι κρύσταλλοι και κάποιες φορές παρουσιάζουν φαινόμενα μαρτιτοποίησης, δηλαδή εξαλλοίωσης σε μαρτίτη, ψευδόμορφο του μαγνητίτη (Economidou et al. 1981). Η κυριότερη παραγένεση είναι μαγνητίτης-πυρόξενος-χλωρίτης, ενώ οι ακόλουθες παραγενέσεις είναι επίσης παρούσες, μαγνητίτης-πυρόξενος-γρανάτης ± χαλαζίας, μαγνητίτης-επίδοτο-γρανάτης ± χλωρίτης (Economidou et al. 1981).

Table 1. Electron microprobe analyses of magnetite from Plaka area of Laurium mines

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	0.45	0.37	0.30	0.56	0.19	0.26	0.24	0.00	0.27	1.41	0.99
Al ₂ O ₃	0.63	0.41	0.54	1.00	0.33	0.34	0.88	0.94	0.00	0.29	0.27
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	67.50	68.96	67.98	68.10	68.29	68.56	68.01	68.44	68.80	67.48	67.92
FeO	30.36	31.03	30.67	30.29	30.31	30.72	30.41	30.70	30.76	30.31	30.64
MgO	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00	0.00	0.92	0.63	0.00	0.47	0.22
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.23	0.00	0.24	0.00	0.31	0.00	0.24	0.00	0.00	0.35	0.27
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.17	100.77	99.73	100.29	99.43	99.88	100.70	100.71	99.83	100.48	100.31

21. Αναλύσεις ηλεκτρονικού μικροαναλυτή του μαγνητίτη στην περιοχή της Πλάκας (Economidou et al. 2011).

Table 2. Trace elements of magnetite (X.R.F. method) from Plaka area of Laurium mines

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nb	2	—	1	2	0	0	6	6	4
Zr	14	9	5	10	9	11	8	12	7
Y	3	4	3	2	1	3	10	4	3
Sr	14	1	—	1	4	—	0	11	23
Rb	1	—	1	—	—	—	2	—	—
Zn	160	143	233	306	230	80	161	88	256
Cu	54	46	34	48	43	207	75	61	60
Ni	31	43	12	30	50	47	—	31	38
Cr	80	24	54	21	44	4	23	25	5
Ce	5	8	18	—	11	6	20	9	—
Nb	—	—	6	3	—	5	3	—	—
V	44	46	30	23	41	7	124	28	17
Ti	470	270	190	220	310	35	210	370	23
La	9	2	8	0	7	12	—	7	12
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sc	—	—	—	—	—	—	—	—	—

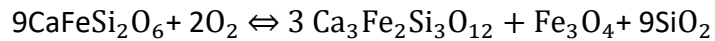
22. Ανάλυση ιχνοστοιχείων με XRF στον μαγνητίτη από την περιοχή του Πλάκας (Economou et al. 2011).

Ο μαγνητίτης φαίνεται να είναι καθαρός καθώς οι περιεκτικότητες του σε Si, Al, Mg, Ca, Ti, Mn, Ni, Cr είναι αμελητέες και οι περιεκτικότητες του σε ιχνοστοιχεία είναι πολύ χαμηλές (Economou et al. 1981). Η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε Zn και Cu σε κάποια δείγματα οφείλεται πιθανότατα στην παρουσία θειούχων ορυκτών του Zn και Cu και η υψηλή περιεκτικότητα Ti σε ελλιπή διαχωρισμό του μαγνητίτη από τα πυριτικά ορυκτά ενώ πρέπει να σημειωθεί ότι οι χημικές συστάσεις του μαγνητίτη στις δύο διαφορετικές τοποθεσίες δεν δείχνουν ουσιώδεις διαφορές (Economou et al. 1981).

5.4.3) Γένεση

Η γένεση του κοιτάσματος σχετίζεται με την θερμική μεταμόρφωση επαφής λόγω της διείσδυσης του γρανοδιορίτη της Πλάκας στον ανώτερο φλοιό και την δημιουργία κερατιτών στην άλω μεταμόρφωσης επαφής, αλλά και σε μετασωματικές διαδικασίες λόγω αποδέσμευσης υδροθερμικών ρευστών κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης του γρανοδιορίτη που δημιούργησαν skarn (Economou et al. 1981). Κατά την δημιουργία των σχετιζόμενων με skarn ορυκτών, μετασωματικές διαδικασίες με την βοήθεια ρευστών φάσεων οδήγησαν στην αντικατάσταση προυπάρχοντων ορυκτών από νέα ψευδόμορφα ορυκτά. Οι ρευστές φάσεις υπήρξαν καταλυτικής σημασίας και η πορεία τους μέσα από τα διάφορα πετρώματα και μέσω θερμοκρασιακών αλλαγών, μετέβαλλαν την αρχική τους σύσταση και επέτρεψαν την απόθεση ορυκτών σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή τους. (Economou et al. 1981). Μέσω ισοτοπικών αναλύσεων μπορεί να διατυπωθεί η εξής ακολουθία ορυκτών.

Σε πρώτο στάδιο σχηματίζεται η παραγένεση γρανάτης, πυρόξενος, βολλαστονίτης σε θερμοκρασία τουλάχιστον 550° C, στην συνέχεια σε επόμενο στάδιο έχουμε αντικατάσταση του γρανάτη και πυροξένου από επίδοτο, αμφίβολο, χαλαζία, πλαγιόκλαστο, και μαγνητίτη σε θερμοκρασίες 480-550° C και τέλος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουμε σχηματισμό ασβεστίτη και σε υδροθερμικό στάδιο τον σχηματισμό θειούχων ορυκτών (Economidou et al. 1981). Ο σχηματισμός του μαγνητίτη θεωρείται εν κατακλείδι ότι έλαβε μέρος αφενός κατά την θερμική μεταμόρφωση του πυρόξενου λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας και f_{O_2} σύμφωνα με την αντίδραση:



(παραγένεση εδενβεργίτης+γρανάτης+μαγνητίτης+χαλαζίας)

και αφετέρου λόγω μετασωματικών διαδικασιών από ρευστή φάση που αποδεσμεύτηκε από τον γρανοδιορίτη της Πλάκας κατά την κρυστάλλωση του (Economidou et al. 1981).

5.5) Ο χρυσός στα μεταλλεύματα του Λαυρίου

Ορυκτολογικές μελέτες στην περιοχή του Λαυρίου ανέδειξαν την εκτεταμένη παρουσία ορυκτών φάσεων των μετάλλων του χρυσού, αργύρου και βισμούθιου. Συγκεκριμένα ο Au εμφανίζεται στο μεταλλείο Clemence της Καμάριζας, αφενός σε στενή σχέση με το αυτοφυές Bi σε μεταλλοφορίες υψηλής περιεκτικότητας σε Cu, και αφετέρου στην παραγένεση gersdorffite + βισμούθινίτης + αυτοφυής χρυσός, υπό μορφή εγκλεισμάτων σε γαληνίτη (Voudouris 2005).

Με χημικές αναλύσεις ολικού πετρώματος από το μεταλλείο Clemence της Καμάριζας σε φλεβικού τύπου Pb - Zn - As - Bi - Ni - Au μεταλλοφορίες, ανιχνεύθηκαν περιεκτικότητες της μεταλλοφορίας σε Au και Ag που ξεπερνούν τα 100 g/t, μαζί με Pb και Zn >1 wt%, Ni μέχρι και 9700 ppm, Sn >100 ppm, και Bi >2000 ppm (Εικ. 23) (Voudouris et al. 2018)

Η χρυσοφόρος μεταλλοφορία Pb - Zn - As - Bi - Ni - Au στο μεταλλείο Clemence σχηματίστηκε μεταξύ μαρμάρου και σχιστολίθου Καμάριζας (ή Καισαριανής), με πλήρωση κενού χώρου και παρουσιάζει ορυκτολογική ζώνωση (Εικ. 24). Σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, σφαλερίτης κυριαρχούν στο εξωτερικό μέρος της φλέβας, ενώ γαληνίτης, και φθορίτης κυριαρχούν στο κέντρο της. Παραγενετικές σχέσεις στην φλέβα υποδεικνύουν την αρχική απόθεση σιδηροπυρίτη, αρσеноπυρίτη, σταννίτη και σφαλερίτη υψηλού Fe, με ακόλουθη απόθεση του gersdorffite, βισμούθινίτη και αυτοφυούς Au, και ύστερα την απόθεση χαλκοπυρίτη, τεναντίτη/τετραεδρίτη, βουρνονίτη, εναργίτη, και σφαλερίτη χαμηλού Fe (Voudouris et al. 2018).

	Mo	Cu	Au	Ag	Pb	Zn	As	Sb	Ni	Co	Te	Sn	Bi	Cd
CLM-1	0.26	5869	0.04	>100	>10,000	536	>10,000	>2000	3.1	14.7	1.63	28.4	93.9	12.1
CLM-2	0.25	3485	0.10	>100	>10,000	1129	>10,000	>2000	11.6	42.7	1.48	27	85.2	9.35
CLM-3	0.11	323	0.04	>100	>10,000	>10,000	4952	1554	1.1	83.9	1.51	25.1	12.4	304
CLM-4	1.90	45.1	bd	7.97	1441	324	1338	62	8.9	92.2	0.03	0.9	0.74	3.87
CLM-6	0.31	2503	>100	>100	>10,000	326	>10,000	>2000	9686	118	1.26	16.4	>2000	14.6
CLM-6B	0.26	>10,000	3.80	>100	>10,000	>10,000	7983	>2000	388	80.4	1.34	>100	133	171
Km3-1	4.31	933	0.08	>100	>10,000	4195	>10,000	>2000	>10,000	207	1.73	8.3	1.29	15.5
Km3-2	35.8	45.2	0.02	>100	>10,000	1591	>10,000	>2000	>10,000	175	2.10	5.7	0.81	4.09
Km3-3	11.7	88.9	0.08	>100	>10,000	864	>10,000	>2000	>10,000	231	2.25	8.1	1.18	5.06
S-1	5.62	175	0.02	0.07	10.7	145	431	1.21	0.4	20.6	1.76	3.1	4.38	0.43
S-3	0.19	29.8	0.03	0.04	15	79.6	410	0.72	1.3	21.3	0.24	0.3	0.26	0.13
S-5	0.49	15.4	0.03	1.22	831	26.2	512	14.4	219	41.7	0.08	0.4	0.14	0.19
S-8b	2.82	18.8	0.01	0.03	110	69.3	8.8	12.8	0.8	68.5	<0.02	0.7	0.17	0.41
S-9	0.88	30.8	0.03	0.09	38.4	136	15.2	0.76	6.2	51.9	<0.02	0.4	0.11	0.19
S-11	5.37	74.2	0.05	0.25	32.8	166	121	0.77	2.9	15.7	0.14	3.7	0.87	0.18

23. Περιεκτικότητες ιχνοστοιχείων (σε ppm) της μεταλλοφορίας στο μεταλλείο Clemence (CLM) και στο μεταλλείο 'km3' (Km3) αλλά και σε πορφυρικού τύπου φλεβική μεταλλοφορία στο μεταλλείο Serpieri (S), bd=κάτω από το εύρος ανίχνευσης. (Voudouris et al. 2018).

Τέλος, αποτέθηκε ο γαληνίτης που περιέχει απομειγμένους κόκκους και εγκλείσματα σεμσεγίτη, μπουλαντζερίτη, αυτοφυούς αντιμονίου, τετραεδρίτη υψηλής περιεκτικότητας σε Ag, στεφανίτη, και μιαργυρίτη. Χαλαζίας είναι το κύριο στείρο ορυκτό στα αρχικά στάδια της απόθεσης, με ακόλουθη απόθεση του φθορίτη το οποίο συνοδεύει τον γαληνίτη (Voudouris et al. 2018).



24. Αριστερά, Φλεβική μεταλλοφορία Pb-Zn-As-Ni-Au-Bi μεταξύ μαρμάρου και σχιστολίθου στο μεταλλείο Clemence της Καμάριζας. Δεξιά, δείγμα χειρός της ζωνώδους φλεβικής μεταλλοφορίας από το μεταλλείο Clemence της Καμάριζας. (Voudouris et al. 2018)

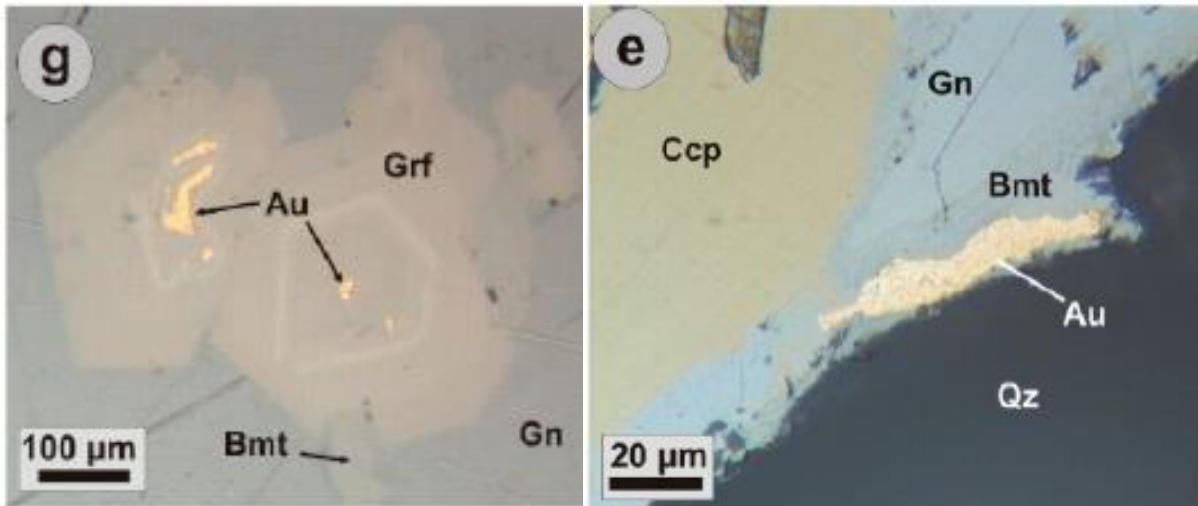
5.5.1) Ορυκτολογία

Ο γαληνίτης περιέχει εγκλείσματα gersdorffite, σεμσεγίτη, βισμούθινη, βουρνονίτη, αυτοφυούς αντιμονίου και αυτοφυούς χρυσού (Εικ. 25). Επίσης περιέχει και κόκκους μπουλαντζερίτη, τετραεδρίτη υψηλής περιεκτικότητας σε Ag, στεφανίτη και μιαργυρίτη (Voudouris et al. 2018).

Τα θειοάλατα του βισμούθιου όπως ο βισμούθινης και ο ουσταρασίτης παρουσιάζονται συνήθως ως πρισματικοί κρύσταλλοι στον gersdorffite και τον γαληνίτη, και είναι στενά συνδεδεμένα με την απόθεση αυτοφυούς χρυσού (Voudouris 2005). Ο βισμούθινης και ο ουσταρασίτης περιέχουν αξιοσημείωτα ποσοστά σε χρυσό, πιθανότατα ως υπομικροσκοπικά εγκλείσματα (Voudouris 2005).

Αυτοφυής χρυσός συνήθως εμφανίζεται σε κρυστάλλους μέχρι και 150 μm σε μορφές εγκλεισμάτων στον gersdorffite. Μπορεί όμως να βρεθεί και μέσα σε βισμούθινη αλλά και/ή σαν απομονωμένοι κόκκοι υπό μορφής εγκλεισμάτων στον γαληνίτη. Περιέχει 11.50 με 18.56 wt% Ag (Voudouris et al. 2018).

Ο gersdorffite παρουσιάζεται ως ζωνώδεις ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σε μορφή εγκλεισμάτων στον γαληνίτη και σαν στεφάνια στον σιδηροπυρίτη και τον αρσеноπυρίτη.



25. Μικροφωτογραφίες από λεπτές τομές δειγμάτων από το μεταλλείο *Clemence* στην Καμάριζα. Αριστερά, ζωνώδης *gersdorffite* με αυτοφυή *Au* και βισμουθινίτη περικλειόμενος από γαληνίτη. Δεξιά, χαλκοπυρίτης περικλειόμενος από γαληνίτη, βισμουθινίτη και αυτοφυή χρυσό με χαλαζία. (Voudouris et al. 2018).

(*Au*: χρυσός, *Grf*: *gersdorffite*, *Gn*: γαληνίτης, *Bmt*: βισμουθινίτης, *Ccp*: χαλκοπυρίτης, *Qz*: χαλαζίας)

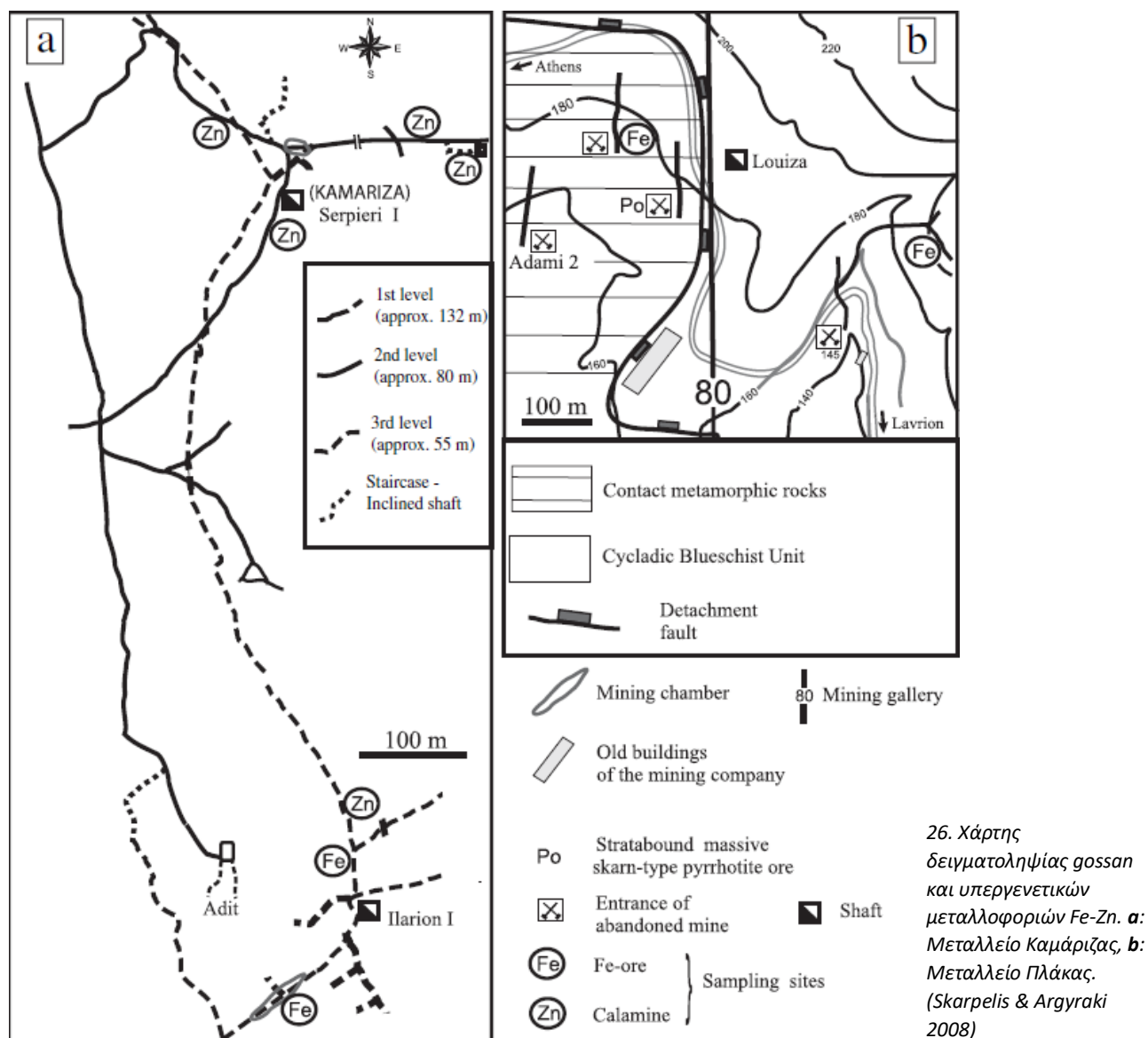
5.5.2) Γένεση

Ο εκτεταμένος συσχετισμός του χρυσού και του αργύρου με το βισμούθιο είναι αρκετά εμφανής (Voudouris 2005) στην περιοχή της Καμάριζας. Το βισμούθιο εισάχθηκε στο πέρας αρκετών επαναλαμβανόμενων συμβάντων κυκλικής επανατροφοδοσίας όπως υποδεικνύεται από την εμφάνιση του στις παραγενέσεις: αυτοφυές Bi + αυτοφυής Au, θειοάλατα Bi-Cu-Pb-Ag-Sb σε μεταλλοφορίες υψηλού Cu, και βισμουθινίτης + *gersdorffite* + αυτοφυής Au. Η παρουσία της παραγένεσης αυτοφυές Bi + αυτοφυής Au πιθανότατα οφείλεται στην αποσύνθεση του μαλδονίτη. Μαλδονίτης δεν έχει παρουσιαστεί στον χρυσοφόρο γαληνίτη αλλά η στενή σχέση βισμουθινίτη και χρυσού μπορεί να υποδεικνύει σουλφιδίωση μαλδονίτη κατά την διάρκεια υδροθερμικής δραστηριότητας (Voudouris 2005). Επίσης, η στενή σχέση Bi-Au στην μεταλλοφορία της Καμάριζας υποδεικνύει την παρουσία κοντινής μαγματικής πηγής. Αυτή η στενή σχέση μεταξύ των παραγενέσεων *gersdorffite* + βισμουθινίτης + αυτοφυής χρυσός και αυτοφυής χρυσός + αυτοφυές βισμούθιο είναι τυπικό χαρακτηριστικό των reduced-type μαγματικών υδροθερμικών συστημάτων και σαφής υπόδειξη μαγματικής προσφοράς στο σύστημα. Παρ' όλα αυτά νέα δεδομένα που υποδεικνύουν την επανακινητοποίηση και έκπλυση μετάλλων από προηγούμενες μεταλλοφορίες και ξενιστές ως πηγή μετάλλων, δεν μπορεί να αγνοηθεί (Voudouris et al. 2018).

5.6) Υπεργενετικές μεταλλοφορίες

Ορισμένα μεταλλοφόρα σώματα θειούχων μεταλλευμάτων στην περιοχή του Λαυρίου παρουσιάζουν ισχυρά φαινόμενα οξείδωσης ως αποτέλεσμα της προοδευτικής αποσάθρωσης της περιοχής λόγω της ανόδου της Αττικο-κυκλαδικής ζώνης και του γενικού καθεστώτος εφελκυσμού που επικρατεί. Η δημιουργία ρωγμών και διακλάσεων πίεσης διευκολύνουν την είσοδο και μετακίνηση μετεωρικού νερού εκπλέοντας τους σχηματισμούς από τους οποίους διέρχονται και αποθέτουν βασικά μέταλλα βαθύτερα στις ζώνες υπεργενετικού εμπλουτισμού.

Υπεργενετικές μεταλλοφορίες οικονομικού ενδιαφέροντος στην περιοχή του Λαυρίου είναι μεταλλοφορίες Fe και Zn και η παρουσία gossan.

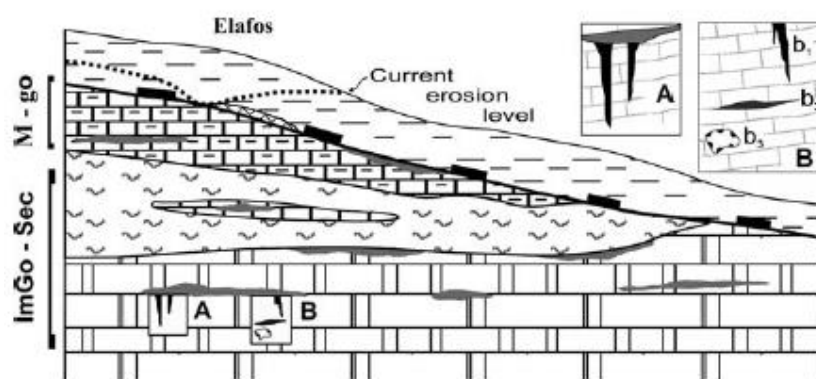


Η οξειδωμένη ζώνη που μπορεί να παρατηρηθεί μπορεί να υπερβαίνει τα 270 μέτρα σε πάχος, κατά θέσεις ακόμα και κάτω από την στάθμη της θάλασσας. Αξίζει να σημειωθεί η ισχυρή παρουσία όξινης απορροής στην περιοχή και δείγματα νερού στα μεταλλεία Πλάκας και Καμάριζας έχουν pH μεταξύ 2 και 7 ενώ λιμνάζοντα νερά κοντά στις θειούχες μεταλλοφορίες δίνουν pH έως 2 (Skarpelis & Argyraki 2008). Χημικές αναλύσεις από υπεδαφικό νερό πάνω από την στάθμη του νερού δείχνουν ισχυρή μόλυνση.

5.6.1) Gossan

Σχηματισμούς gossan ή 'σιδηρά καλύμματα' συναντάμε επάνω ή κοντά σε μεγάλες αποθέσεις συμπαγών θειούχων μεταλλοφοριών και είναι προϊόντα οξείδωσης των ορυκτών που απαρτίζουν μια τέτοια μεταλλοφορία. Οικονομικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν περιοχές με συγκεντρώσεις βασικών μετάλλων που ονομάζονται ζώνες υπεργενετικού εμπλουτισμού και βρίσκονται στο εσωτερικό των gossan σχετικά κοντά στην επιφάνεια.

Εμφανίσεις gossan συναντάμε στα υπόγεια μεταλλεία της Πλάκας και της Καμάριζας, σε όλα τα επίπεδα τους. Αποτελούν τυπικούς σχηματισμούς gossan πλούσιους σε Fe και είναι το προϊόν οξείδωσης των συμπαγών θειούχων μεταλλοφοριών κοντά στο ρήγμα αποκόλλησης (Skarpelis & Argyraki 2008). Το gossan περιγράφεται ως ένας σιδηρομαγγανιούχος σχηματισμός (Skarpelis & Argyraki 2008, και σχετικές αναφορές εντός). Το gossan και το οξειδωμένο μέταλλευμα είναι ορυκτολογικά και χημικά πολύπλοκα και εξαρτάται από την υπογενετική μεταλλοφορία, τον βαθμό οξείδωσης και έκπλυσης στοιχείων και τις τοπικές υδρολογικές συνθήκες. Η οξειδωμένη ζώνη που είναι παρατηρήσιμη σήμερα έχει πάχος 270 μέτρα, παρ'όλα αυτά όμως έχει μεγάλη τοπική διακύμανση λόγω των διαφόρων τοπικών παλαιο-υδρολογικών συνθηκών (Skarpelis & Argyraki 2008).



27. Σχηματική γεωλογική τομή που δείχνει την υπογενετική μεταλλοφορία και την υπεργενετική μεταλλοφορία Fe και Zn στο μεταλλείο της Καμάριζας. Στην τομή φαίνεται επίσης η θέση του τρέχοντος μετώπου αποσάθρωσης(---), και η θέση ώριμων και ανώριμων Gossan, M-go και ImGo αντίστοιχα. Υπεργενετικές μεταλλοφορίες Fe (A) και Zn (B) αναπτύσσονται σε βάθος. (Skarpelis 2007)

Τα κυριότερα υπεργενετικά ορυκτά παρόντα στο gossan και στην υποκείμενη ζώνη οξείδωσης είναι γκαϊτίτης, αιματίτης, κερουσίτης, ανγκλεσίτης, γιαιοσίτης, σμιθσονίτης, ημιμορφίτης, υδροζινκίτης, πλουμπογιαροσίτης, αδαμίτης, αζουρίτης, μαλαχίτης,

αναμπεργκίτης, γύψος, σκοροδίτης, κοβελίτης, βευοδαντιτης, ολιβεντιτης, ετερολίτης, υδροετερολίτης, Mg-αβεσσίτης, αραγωνίτης, ανκερίτης, κτενασίτης, κυανοτριχίτης, χαλκανθίτης, βροχανθίτης, χρύσοκολλα και κυπρίτης (Skarpelis & Argyraki 2008).

Γιαροσίτης και γκαιτίτης σχηματίζονται από αντικατάσταση σιδηροπυρίτη και πυροτίτη, ο κερουσίτης, ο ανγκλεσίτης και ο πλουμπογιαροσίτης είναι τα κύρια προϊόντα αποσάθρωσης του γαληνίτη, ο σφαλερίτης μετατρέπεται σε σμιθσονίτη, ημιμορφίτη, hydrozincite, ετερολίτη και γκαιτίτη και ο χαλκοπυρίτης και ο εναργίτης αντικαθίστανται από χαλκοσίτη, γκαιτίτη, κοβελίτη, υδροξειανθρακικά του Cu, κυπρίτη, αυτοφυή χαλκό και αρσενικούχο. Η οξείδωση του αρσενοπυρίτη έχει ως αποτέλεσμα την καθίζηση σκοροδίτη, γκαιτίτη, μιμετίτη και απροσδιόριστα ορυκτά ένυδρου αρσενικούχου σιδήρου. Χρυσός και αυτοφύες βισμούθιο είναι παρόντα σε διασπορά, σε συναθροίσεις βισμούθιτη-βισμίτη (Skarpelis & Argyraki 2008, και σχετικές αναφορές εντός).

Table 1 Minerals identified in analyzed samples of gossant

Oxides	
Hematite	Fe ₂ O ₃
Cuprite	Cu ₂ O
Bismite	Bi ₂ O ₃
Pyrolusite	MnO ₂
Hydroxides	
Goethite	α-FeOOH
Psilomelane	Ba(Mn ²⁺ Mn ⁴⁺) ₈ O ₁₆ (OH) ₄
Sulfates	
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Anglesite	PbSO ₄
Epsomite	MgSO ₄ ·7H ₂ O
Hexahydrate	MgSO ₄ ·6H ₂ O
Cyanotrichite	Cu ₄ Al ₂ SO ₄ (OH) ₁₂ ·2H ₂ O
Chalcanthite	CuSO ₄ ·5H ₂ O
Brochantite	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆
Copiapite	Fe ²⁺ Fe ³⁺ ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ ·20H ₂ O
Jarosite	KFe ³⁺ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Plumbojarosite	PbFe ³⁺ ₆ (SO ₄) ₄ (OH) ₁₂
Beudantite	PbFe ₃ AsO ₄ SO ₄ (OH) ₆
Serpierite	Ca(Cu,Zn) ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O
Tamarugite	NaAl(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
Melanterite	FeSO ₄ ·7H ₂ O
Devilleite	CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O
Ktenasite	(Cu,Zn) ₅ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O
Rostite†	AlSO ₄ (OH, F)·5H ₂ O
Moorhouseite†	(Co,Ni,Mn)SO ₄ ·6H ₂ O
Peretaite†	CaSb ₄ O ₄ (OH) ₂ (SO ₄) ₂ ·2H ₂ O
Khademite†	AlSO ₄ F·5H ₂ O
Bieberite†	CoSO ₄ ·7H ₂ O
Carbonates and hydroxycarbonates	
Cerussite	PbCO ₃
Smithsonite	ZnCO ₃
Aragonite	CaCO ₃
Ankerite	Ca(Mg,Fe ²⁺ ,Mn)(CO ₃) ₂
Azurite	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Malachite	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Rosasite	(Cu,Zn) ₂ (CO ₃)(OH) ₂
Hydrozincite	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
Bismutite	(BiO) ₂ CO ₃
Arsenates	
Adamite	Zn ₂ AsO ₄ (OH)
Olivenite	Cu ₂ AsO ₄ OH
Mimetite	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl
Scorodite	Fe ³⁺ AsO ₄ ·2H ₂ O
Manganarsite†	Mn ²⁺ ₃ AsO ₄ (OH) ₄
Phosphates	
Monetite†	CaHPO ₄
Chalcosiderite†	CuFe ³⁺ ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·4H ₂ O
Chloride	
Sophiite†	Zn ₂ (SeO ₃)Cl ₂
Silicates	
Chrysocolla	(Cu, Al) ₂ H ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O
Hemimorphite	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O
Native metals	
Silver	Ag
Bismuth	Bi
Gold	Au

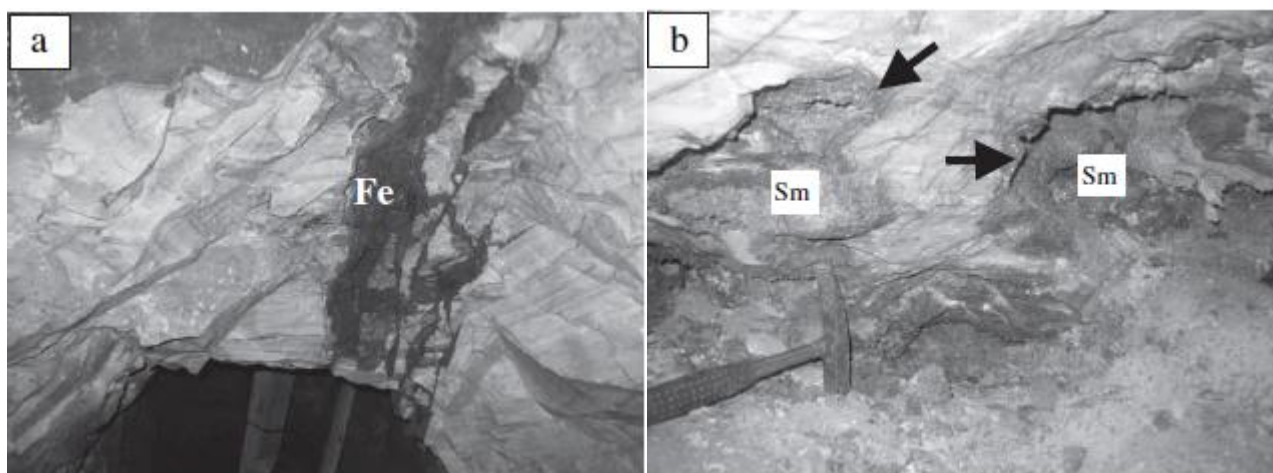
†Formulas from Williams (1990).

‡Identified in Lavrion for the first time.

28. Ορυκτά που αναγνωρίστηκαν
στο gossan.
(Skarpelis & Argyraki 2008).

5.6.2) Υπεργενετική μεταλλοφορία Fe

Υπεργενετική μεταλλοφορία Fe συνήθως συναντάται κάτω από θειούχα μεταλλεύματα ή κάτω από το gossan τους, όταν και όπου αυτά (τα θειούχα μεταλλεύματα) διατέμνουν το επίπεδο στρώσης (Skarpelis & Argyraki 2008). Το σιδηρούχο μέταλλευμα παρατηρείται κυρίως σε κοιλότητες διάλυσης του μαρμάρου και κατά μήκος ρωγματώσεων (tension gashes) οπότε και η υπεργενετική μεταλλοφορία είναι τεκτονικά ελεγχόμενη από διακλάσεις με φορά ΒΑ-ΝΔ. Οξείδια και υδροξείδια του Fe εντοπίζονται παράλληλα στα τοιχώματα των θειούχων μεταλλευμάτων σε στρώσεις υποδεικνύοντας συνεχή διάλυση του μαρμάρου, δημιουργία ανοιχτών χώρων στους οποίους αποτέθηκαν υπεργενετικά ορυκτά και το πάχος τους ξεπερνάει τις δεκάδες μέτρα ενώ το ύψος τους μεταξύ μερικών μέτρων και μερικών δεκάδων μέτρων. Αυτή η υπεργενετική μεταλλοφορία περιγράφηκε ως ιζηματογενής μεταλλοφορία στο εσωτερικό καρστικών σχηματισμών (Skarpelis & Argyraki 2008, και σχετικές αναφορές εντός).



29. **a.** Υπεργενετική μεταλλοφορία Fe κατά μήκος διάκλασης, **b.** Βοτρυοειδής σχηματισμός σμιθσονίτη σε καρστικό έγκοιλο. (Skarpelis & Argyraki 2008)

Ο γκαιίτης και ο αιματίτης κυριαρχούν ορυκτολογικά ενώ ο σμιθσονίτης, αδαμίτης, αζουρίτης, μαλαχίτης είναι τα κυριότερα σύννοδα ορυκτά με τον σμιθσονίτη να γεμίζει τα κενά στο σιδηρούχο μέταλλευμα ενώ υπολειματικά ορυκτά όπως βαρίτης, φθορίτης και χαλαζίας δεν ανιχνεύθηκαν.

5.6.3) Υπεργενετική μεταλλοφορία Zn

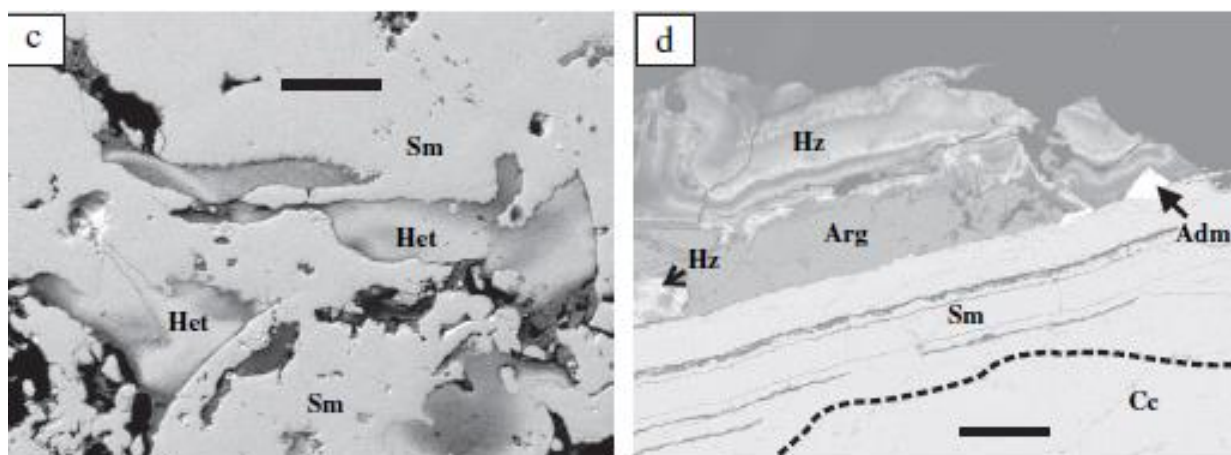
Η υπεργενετική μεταλλοφορία Zn, ή 'καλαμίνα' όπως ονομάζεται, αναπτύσσεται κυρίως σε βοτρυοειδή συσσωματώματα γεμίζοντας τον κενό χώρο κατά μήκος επίπεδων ή παραεπίπεδων εφελκυστικών ρωγμών ή ως στρωματοπεριοσμένα επίπεδα στρώματα μέσα στο μάρμαρο. Επίσης εντοπίζεται ως βοτρυοειδή ή σφαιρικά συσσωματώματα πάνω στα τοιχώματα καρστικών έγκοιλων (Skarpelis & Argyraki 2008).

Τα κυριότερα ορυκτά της μεταλλοφορίας είναι σμιθσονίτης, hydrozincite, ημιμορφίτης, με Zn-δολομίτη, ασβεσίτη, αραγωνίτη, και γκαϊτίτη ως στείρα υλικά (Skarpelis 2005). Ένα ερυθρόχρωμο στρώμα αποτελούμενο από ασβεσίτη και Zn-δολομίτη εντοπίζεται μεταξύ του μητρικού μαρμάρου και των βοτρυοειδών συσσωματωμάτων και στα κενά του στρώματος έχει αποτεθεί σμιθσονίτης ενώ μικροκρυσταλλικός γκαϊτίτης είναι σε διασπορά με κόκκους ασβεσίτη και δολομίτη. Ηλεκτρονιακές μικροαναλύσεις στον σμιθσονίτη έδειξαν μικρή αντικατάσταση του Zn από Ca, Fe, Mn και Cd, ενώ αναλύσεις με SEM έδειξαν ότι η κίτρινη ποικιλία του σμιθσονίτη από την Καμάριζα χαρακτηρίζεται από υψηλό ποσοστό σε Cd, Fe, Mn ενώ η μπλέ ποικιλία σμιθσονίτη έχει υψηλό ποσοστό σε Cd και Cu (Εικ.30) (Skarpelis & Argyraki 2008).

Table 3 Chemical analyses of smithsonite concentrates

Sample no	Fe %	Cu $\mu\text{g g}^{-1}$	Cd $\mu\text{g g}^{-1}$	Mn $\mu\text{g g}^{-1}$
3 (yellow)	0.13	78	3261	1424
7 (blue)	0.03	1489	2629	428

30. Χημικές αναλύσεις των ποικιλιών σμιθσονίτη (Skarpelis & Argyraki 2008)



31. **c.** Ετερολίτης σε συνύπαρξη με σμιθσονίτη σε μεταλλοφορία Zn πλήρωσης χώρου, **d.** Λωρίδα αραγωνίτη με αδαμίτη και hydrozincite πάνω σε κρούστα σμιθσονίτη που αντικαθιστά ασβεσιτικό μάρμαρο (Skarpelis & Argyraki 2008).

Οι υπεργενετικές μεταλλοφορίες Fe και Zn του Λαυρίου σχηματίστηκαν από υπεργενετικές διαδικασίες κατεισδύοντος μετεωρικού νερού στην υπογενετική θειούχο μεταλλοφορία, οξείδωση του θειούχου μεταλλεύματος και ταυτόχρονη επανακινητοποίηση μεταλλικών στοιχείων και εν τέλει την επαναπόθεση τους σε κενούς χώρους που δημιουργήθηκαν από την διάλυση μαρμάρου από όξινα διαλύματα. Η πτώση της στάθμης των υπόγειων υδάτων κάτω από το επίπεδο του ρήγματος αποκόλλησης διευκόλυνε τις υπεργενετικές διαδικασίες. Γενικά η ηλικία της μεταλλοφορίας δεν είναι απόλυτα ακριβής αλλά πιθανολογείται πως έλαβε μέρος στο Πλειόκαινο ως αποτέλεσμα του εφελκυστικού καθεστώτος της Αττικο-Κυκλαδικής Ζώνης (Skarpelis & Argyraki 2008).

Γεωχημικές μελέτες έδειξαν ότι τα περισσότερα δείγματα υπεργενετικού Fe έχουν μέση περιεκτικότητα 50,5 wt% Fe και του υπεργενετικού Zn 38 wt% Zn και μέτριες τιμές Cd, ενώ και τα δυο είναι εμπλουτισμένα σε Cu με το ποσοστό As να είναι χαμηλό και το ποσοστό Ag, Bi, Co, Ni, Sb, Mn, P, Au, Sn, Mo, Ti εξαιρετικά χαμηλό. Τα στοιχεία στα οποία είναι περισσότερο εμπλουτισμένες οι υπεργενετικές μεταλλοφορίες είναι As, Cu, Cd, Zn ενώ μικρός εμπλουτισμός σε Pb, Mg, Mn, S δείχνουν ότι η έκπλυση του gossan δεν είναι ολοκληρωτική (Skarpelis & Argyraki 2008).

Table 4 Descriptive chemical statistics for bulk samples of gossan and supergene non-sulfide ore

Element	Mean	Median	SD	Minimum	Maximum
Gossan samples (n = 12)					
Fe (%)	44	51	16	14	58
Zn (%)	6.0	3	11	0.02	38
Cu (%)	0.4	0.1	0.5	0.01	1.3
Pb (%)	0.8	0.2	1.5	0.01	4.9
Ca (%)	0.7	0.4	1.1	0.2	4.3
Mg (%)	1.4	0.1	4.7	0.04	16
Mn (%)	1.0	0.1	1.6	0.01	3.9
As (%)	0.8	0.5	0.9	0.01	3.0
S (%)	0.2	0.1	0.2	0.05	0.6
P (%)	0.1	0.1	0.04	0.02	0.2
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	226	94	318	5	933
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	105	33	217	13	780
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	58	60	39	8	112
Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	156	29	281	20	978
Supergene ore samples (n = 9)					
Fe (%)	43	49	13	23	56
Zn (%)	11	5	13	2	35
Cu (%)	1	1	1	0.3	3
Pb (%)	0.05	0.01	0.06	0.01	0.19
Ca (%)	0.5	0.5	0.2	0.3	0.7
Mg (%)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4
Mn (%)	0.2	0.2	0.2	0.04	0.8
As (%)	2	2	1	0.4	3
S (%)	0.07	0.06	0.02	0.05	0.1
P (%)	0.08	0.08	0.02	0.04	0.1
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	496	148	686	28	1686
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	39	41	15	18	61
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	58	55	32	21	111
Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	98	51	103	20	315

32. Χημικές αναλύσεις ολικού πετρώματος δειγμάτων gossan και Fe-Zn υπεργενετικών μεταλλοφοριών (Skarpelis & Argyraki 2008).

Η μεγάλη συγκέντρωση σε Fe και Zn στα υπεργενετικά μεταλλοφόρα σώματα υποδεικνύουν ότι τα πρώιμα θειούχα μεταλλεύματα ήταν πολύ πλούσια σε σιδηροπυρίτη και η παραγωγή όξινων διαλυμάτων κατά την οξείδωση τους διευκόλυνε την έκπλυση μεταλλικών στοιχείων και την μετακίνηση τους μέσω του υπεδαφικού νερού. Η συγκέντρωση σε θειούχα του σιδήρου στην υπογενετική μεταλλοφορία είναι πολύ σημαντικός παράγοντας στην αποδοτική οξείδωση και διατήρηση υπεργενετικών ορυκτών Zn (Skarpelis & Argyraki 2008).

Ο Pb παρόλο που συμμετέχει με μεγάλη συγκέντρωση στο θειούχο μετάλλευμα, βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση στην υπεργενετική μεταλλοφορία, κυρίως επειδή είναι δυσκίνητο μέταλλο σε υδάτινα διαλύματα με $pH < 6$. Αντιθέτως τα στοιχεία στα οποία είναι εμπλουτισμένη η υπεργενετική μεταλλοφορία εκπλένονται από το υπογενετικό θειούχο μετάλλευμα και παραμένουν σε διάλυμα μέχρι να επανέρθει το pH σε τιμές ευνοϊκές για την επαναπόθεση τους (Skarpelis & Argyraki 2008). Κατά τους ίδιους συγγραφείς η κύρια υπογενετική πηγή Cu είναι ο χαλκοπυρίτης και χαλκούχα θειοάλατα, ενώ το As απελευθερώνεται από πλούσιο σε As σιδηροπυρίτη, λολιγκίτη και αρσενικούχα θειοάλατα. Η οξείδωση πλούσιων σε σφαλερίτη μεταλλοφοριών απελευθερώνει συγκεντρώσεις Fe, Cd, Mn και τα σχετικά ιχνοστοιχεία In, Ge, Ga. Κύρια πηγή Cd είναι ο σφαλερίτης και η χαμηλή περιεκτικότητα σε Au στο gossan και στην υπεργενετική μεταλλοφορία δείχνουν ότι ο χρυσός δεν επαναποτέθηκε στο υπεργενετικό αυτό περιβάλλον.

6) Περιβαλλοντική επιβάρυνση της Λαυρεωτικής και οι επιπτώσεις της.

Η πολυετής μεταλλευτική-μεταλλουργική δραστηριότητα στην περιοχή της Λαυρεωτικής συντέλεσε στην οξεία πολυστοιχειακή ρύπανση του εδάφους, του υδροφόρου ορίζοντα και της αστικής περιοχής του Λαυρίου, με την απελευθέρωση τοξικών μετάλλων όπως μόλυβδος, αρσενικό, αντιμόνιο, κάδμιο, χαλκός, υδράργυρος και ψευδάργυρος (Δημητριάδης κ.α. 2001).

Κύριο αίτιο της πολυστοιχειακής ρύπανσης που πλήττει την αστική και αγροτική περιοχή του Λαυρίου είναι η επιπόλαια εγκατάλειψη τεραστίων εκτάσεων μεταλλουργικών απορριμμάτων που καλύπτουν περίπου το 25% της αστικής περιοχής του Λαυρίου με την έκτασή τους να ξεπερνάει τα 7.235 km².

Τα εν λόγω μεταλλουργικά απορρίμματα κατά τους ίδιους συγγραφείς είναι :

- **Σκωρίες**, τα απορρίμματα από την τήξη του μεταλλεύματος για την εξαγωγή αργυρούχου μολύβδου, τα οποία βρίσκονται συγκεντρωμένα σε φυσικούς λόφους στο Νότιο και Βόρειο τμήμα του Λαυρίου και στις παραλίες.
- **Το υλικό αμμοβολής** από την θραύση των σκωριών, κατά τον καθαρισμό λέβητων και δεξαμενών, το οποίο λανθασμένα χρησιμοποιείται και ως επίστρωση δρόμων, υπόστρωμα σε αγωγούς και ως υλικό μόνωσης στα θεμέλια κτηρίων.
- **‘Σιδηροπυρίτες’ ή ‘πυρίτες’**, απορρίμματα εμπλουτισμού του μεταλλεύματος. Κύριο αίτιο δημιουργίας του φαινομένου της όξινης απορροής στα υπόγεια ύδατα.
- **Απορρίμματα επίπλευσης**, στείρα υλικά που διαχωρίστηκαν από το μέταλλευμα, καλύπτουν τεράστιες εκτάσεις καθώς και σημαντικό μέρος του αστικού κέντρου του Λαυρίου. Περιέχουν μεγάλες ποσότητες σε τοξικά στοιχεία όπως μόλυβδος, κάδμιο, αρσενικό και αντιμόνιο.

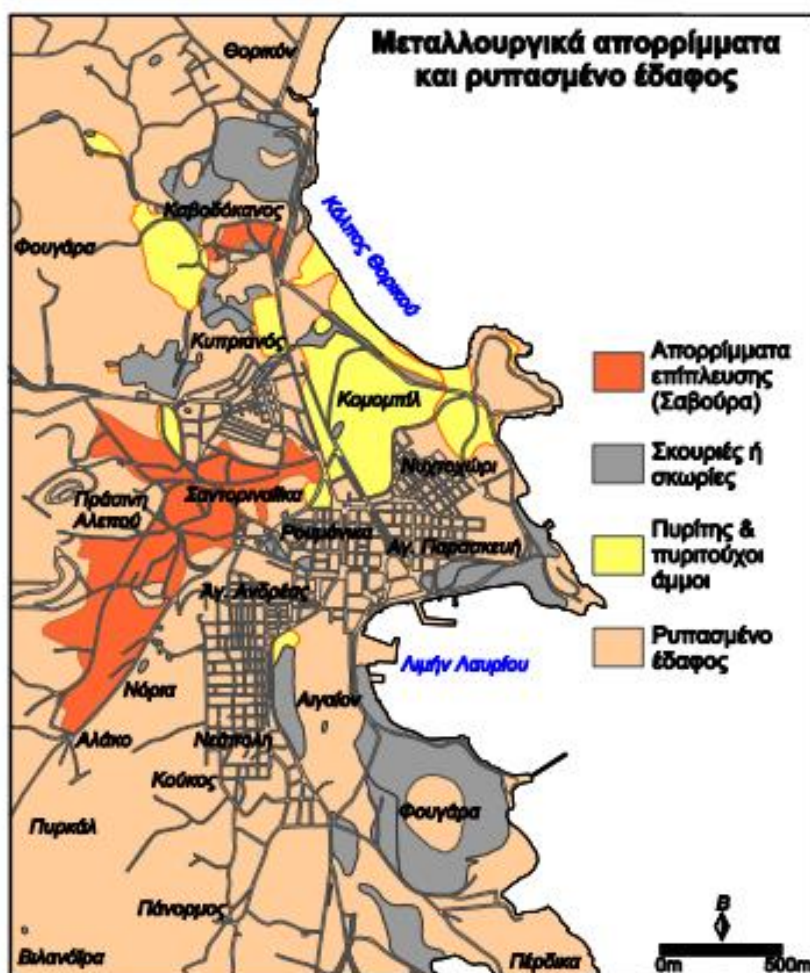


33. Στο κεντρικό τμήμα της φωτογραφίας φαίνεται η κάλυψη από απορρίμματα επίπλευσης/εμπλουτισμού. (Δημητριάδης κ.α. 2001).



34. Αριστερά, 'πυρίτης' (κόκκινο) και σκουρίες (μαύρο). Κέντρο, σκουρίες ως υπόστρωμα στην αυλή σχολείου. Δεξιά, σκουρία σε μικρή απόσταση από κατοικημένη περιοχή (Δημητριάδης κ.α. 2001)

Το μεγαλύτερο τμήμα της Λαυρεωτικής χερσονήσου και όλης της αστικής περιοχής του Λαυρίου, είναι έντονα ρυπασμένο από τοξικά μέταλλα, που βάζει σε κίνδυνο την υγεία των κατοίκων και ιδιαίτερα των παιδιών που ζούν στην περιοχή. Επειδή τα περισσότερα από αυτά τα τοξικά στοιχεία είναι αερομεταφερόμενα, ο αέρας αποτελεί οδό μεταφοράς της ρύπανσης στους κατοίκους (Δημητριάδης κ.α. 2001).



35. Χάρτης μεταλλουργικών απορριμμάτων και ρυπασμένο έδαφος (Δημητριάδης κ.α. 2001).

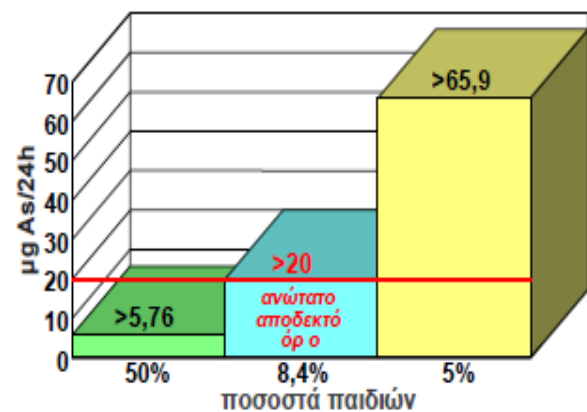
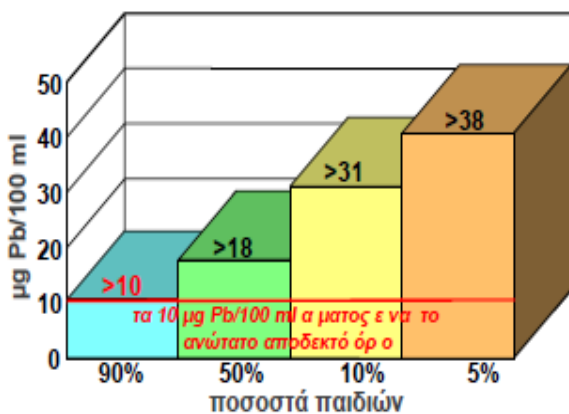
Πέρα από την προσβολή του εδαφικού καλύμματος του Λαυρίου, τίθεται σε κίνδυνο και η υγεία των κατοίκων της περιοχής του Λαυρίου καθώς επιδημιολογικές μελέτες υποδεικνύουν την μεγάλη γεωγραφική κατανομή του Pb στο αίμα και τα νεογιλά δόντια των παιδιών καθώς και τις συγκεντρώσεις As στα ούρα παιδιών και ενηλίκων (Δημητριάδης κ.α. 2001).

Συγκεκριμένα, στατιστική ανάλυση των συγκεντρώσεων Pb στο αίμα δείγματος 235 παιδιών που κατοικούν στο Λαύριο, δείχνει ότι:

- Το 90% των παιδιών έχουν περισσότερο από 10 $\mu\text{g Pb}/100\text{ ml}$ αίματος, με το ανώτατο αποδεκτό όριο Pb στο αίμα παιδιών να είναι 10 $\mu\text{g Pb}/100\text{ ml}$ αίματος.
- Το 50% των παιδιών έχουν περισσότερο από 18 $\mu\text{g Pb}/100\text{ ml}$ αίματος,
- Το 10% των παιδιών έχουν περισσότερο από 31 $\mu\text{g Pb}/100\text{ ml}$ αίματος
- Το 5% των παιδιών έχουν περισσότερο από 38 $\mu\text{g Pb}/100\text{ ml}$ αίματος.

Επίσης, στατιστική ανάλυση συγκεντρώσεων As στα ούρα σε δείγμα 235 παιδιών που κατοικούν στο Λαύριο, με ανώτατο αποδεκτό όριο As στα ούρα 24ώρου να είναι 20 $\mu\text{g}/24\text{hr}$, δείχνει ότι:

- Το 8,4% των παιδιών έχουν περισσότερο από 20 $\mu\text{g As}$ στα ούρα 24ώρου,
- Ενώ το 5% έχουν περισσότερο από 65,9 $\mu\text{g As}$ στα ούρα 24ώρου.



36. Κατανομή συγκεντρώσεων Pb και As στο αίμα και στα ούρα 235 παιδιών που κατοικούν στο Λαύριο (Δημητριάδης κ.α. 2001).

Αξίζει να σημειωθεί πως επιδημιολογικές έρευνες που έγιναν την δεκαετία του 1980 έδειξαν ότι υπάρχει ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των υψηλών επιπέδων Pb, στο αίμα των παιδιών (>10 µg Pb/100ml αίμα) και των σύνθετων νοητικών λειτουργιών, δηλαδή του δείκτη νοημοσύνης και του λεκτικού νοητικού πηλίκου. Επιπροσθέτως, ιατρικές έρευνες εντόπισαν συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων Pb στο αίμα των παιδιών και σχετική μείωση της ανάπτυξης τους, όσο αφορά την περιφέρεια του κρανίου και του στήθους (Δημητριάδης κ.α. 2001).

Όσον αφορά τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, προκαταρκτικές μελέτες έδειξαν ότι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν ρυπάνει τον υδροφόρο ορίζοντα, όπως για παράδειγμα η υπεράντληση στο παρελθόν, οι χρήσεις βόθρων αλλά και αγροτικών δραστηριοτήτων (Δημητριάδης κ.α. 2001). Η ρύπανση του υπογείου νερού όμως από τον όγκο μεταλλουργικών απορριμμάτων, παρόλο που φαίνεται να έχει αρχίσει όσο αφορά τις συγκεντρώσεις Cd, Pb και Zn, δεν έχει ακόμη ξεπεράσει τα μέγιστα αποδεκτά όρια του ποσίου νερού. Οι σχετικά αυξημένες τιμές τους κατά τους ίδιους συγγραφείς είναι προειδοποιούν ότι η κατείδυση τους έχει αρχίσει.

Στατιστικές παράμετροι	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	SO ₄ ²⁻	NO ₂	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Όριο ανίχνευσης	1	10	10	1	1	10	10	10	0,1	0,001	0,3	0,001
Μέγιστη συνιστώσα συγκέντρωση	5,0	50,0	3000,0	200,0	50,0	50,0	50,0	5000,0	250,0	0,1	50,0	0,5
Ελάχιστη τιμή	<1,0	<10,0	<10,0	<1,0	19,0	<10,0	<10,0	10,0	18,6	0,0	<0,3	0,0
Μέγιστη τιμή	4,0	10,0	110,0	36,0	1970,0	10,0	30,0	1000,0	1405,0	14,0	137,7	0,8
Μέση τιμή	1,2	6,3	15,3	13,5	176,7	6,3	10,3	211,3	377,2	0,9	44,7	0,1
Διάμεση τιμή	1,0	5,0	5,0	9,0	32,0	5,0	5,0	60,0	317,5	0,0	37,4	0,1
Πρώτο τεταρτημόριο	0,5	5,0	5,0	2,8	25,0	5,0	5,0	30,0	207,6	0,0	21,9	0,0
Τρίτο τεταρτημόριο	1,0	8,8	10,0	24,3	40,8	8,8	10,0	165,0	423,8	0,0	52,4	0,1
Τυπικό σφάλμα μέσης τιμής	0,3	0,6	7,0	3,2	129,1	0,6	2,3	82,0	81,9	0,9	9,6	0,1
95% διάστ. εμπ. μέσης τιμής	0,7	1,3	14,9	7,0	277,0	1,3	5,0	175,8	175,7	2,0	20,6	0,1
99% διάστ. εμπ. μέσης τιμής	0,9	1,8	20,9	9,7	387,0	1,8	6,9	245,6	245,5	2,8	28,8	0,2
Τυπική απόκλιση (±)	1,2	2,3	27,0	12,6	500,1	2,3	9,0	317,4	317,2	3,6	37,2	0,2
Συντελεστής διακύμανσης (%)	96,7	36,1	175,8	93,0	283,1	36,1	86,7	150,2	84,1	386,5	83,2	158,2

Σημείωση: Οι τιμές είναι σε µg/l ή ppb και mg/l ή ppm

37. Στατιστικές παράμετροι του υπογείου νερού στην αστική περιοχή του Λαυρίου, οι παράμετροι που υπερβαίνουν τα ανώτατα αποδεκτά όρια έχουν τονιστεί (Δημητριάδης κ.α. 2001 και σχετικές αναφορές εντός).

Το ρυπαντικά αυτά φορτία παραμένουν στο έδαφος για πολύ περισσότερο χρόνο από ότι σε άλλα συστατικά της βιόσφαιρας (π.χ. αέρας) και στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων ως ρυπαντικών ουσιών, η ρύπανση στο έδαφος θεωρείται σχεδόν μόνιμη. Η ημιζωή των βαρέων μετάλλων στα εδάφη, όπως έχει υπολογιστεί με λυσιμετρικές συνθήκες ποικίλει σημαντικά (Zn από 70 έως 150 χρόνια, Cd από 13 έως 1100 χρόνια, Cu από 310 έως 1500 χρόνια, As 2000 χρόνια και για τον Pb από 740 έως 5900 χρόνια) (Δημητριάδης κ.α. 2001 και οι σχετικές αναφορές εντός). Παρ' όλα αυτά, λόγω της εκτεταμένης παρουσίας ρυπαντών στην Λαυρεωτική χερσόνησο και της αστικής περιοχής του Λαυρίου η ρύπανση του Λαυρίου μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σχεδόν μόνιμη .

7) Προτάσεις για περαιτέρω δράσεις και έρευνα

Η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα έχει εστιάσει τα τελευταία χρόνια στο μεταλλοφόρο σύστημα του Λαυρίου, με αποτέλεσμα με την πάροδο του χρόνου να έχουν γίνει άλματα προόδου στην κοιτασματολογική εξερεύνηση της περιοχής. Παρόλο που η επιστημονική κοινότητα έχει αποκτήσει μια αναλυτική και εμπειριστατωμένη γνώση για τους μηχανισμούς που διέπουν την δημιουργία του συστήματος αυτού, υπάρχουν ακόμα πτυχές του που χρίζουν περαιτέρω έρευνας και μελέτης.

Η εξερεύνηση της χρυσοφόρου μεταλλοφορίας Pb-Ni-Bi-Au-Ag στο μεταλλείο Clemence της Καμάριζας έχει υποδείξει πως η πηγή των μεταλλοφόρων διαλυμάτων που την απέθεσαν είναι σε μεγάλο βαθμό μαγματική (Voudouris 2005, Voudouris et al. 2018). Παρόλα αυτά είναι πιθανή και συνιστάται να εξερευνηθεί περαιτέρω η συμμετοχή μη-μαγματικών ρευστών στην απόθεση της. Επίσης, η ηλικία σχηματισμού των υπεργενετικών μεταλλοφοριών δεν είναι ακριβώς γνωστή και είναι χρήσιμο να περιοριστεί περαιτέρω το εύρος της.

Τέλος, με βάση την ανωτέρω παρουσίαση του περιβαλλοντικού αντίκτυπου λειτουργίας του μεταλλευτικού-μεταλλουργικού κέντρου του Λαυρίου, καθιστάται καίρια η αποτελεσματική διαχείριση των μεταλλουργικών απορριμμάτων τέτοια ώστε να παύσει να αποτελεί κίνδυνο για την δημόσια υγεία. Ταυτόχρονα, ο τοπικός πληθυσμός πρέπει να ενημερωθεί για τις αρνητικές επιπτώσεις στη υγεία του, οι οποίες οφείλονται στην εκτεταμένη περιβαλλοντική ρύπανση, καθώς και να γίνουν υποδείξεις για την προσωρινή προστασία του, μέχρι να δοθεί ολοκληρωμένη λύση. Ο Δήμος της Λαυρεωτικής πρέπει να διασφαλίσει την μη χρησιμοποίηση των μεταλλουργικών απορριμμάτων εμπλουτισμού αλλά και των μη-σιδηρούχων σκουριών και των απορριμμάτων αμμοβολής στην κατασκευαστική βιομηχανία. Τέλος, η γεωργική και αγροτική δραστηριότητα των κοινοτήτων της Λαυρεωτικής πρέπει να ενημερωθούν για την γεωχημική καταλληλότητα του εδάφους στο οποίο καλλιεργούν, ώστε να διασφαλιστεί η μη μεταφορά των τοξικών ουσιών μέσω των καλλιεργιών και ζώων στον τελικό ανθρώπινο αποδέκτη.

8) Παράρτημα

Αγκλεσίτης	Anglesite	PbSO ₄
Αδαμίτης	Adamite	Zn ₂ (AsO ₄)(OH)
Αζουρίτης	Azurite	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Αιματίτης	Hematite	Fe ₂ O ₃
Ακανθίτης	Acanthite	Ag ₂ S
Ακτινόλιθος	Actinolite	Ca ₂ (Mg _{4.5-2.5} Fe _{0.5-2.5})Si ₈ O ₂₂ OH ₂
Αλουνίτης	Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Αναμπεργκίτης	Anabergite	Ni ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O
Ανκερίτης	Ankerite	Ca(Fe ²⁺ ,Mg)(CO ₃) ₂
Αραγωνίτης	Aragonite	CaCO ₃
Αργεντίτης	Argentite	Ag ₂ S
Πολυβασίτης	Polybastie	[(Ag,Cu) ₆ (Sb,As) ₂ S ₇][Ag ₉ CuS ₄]
Αρσеноπυρίτης	Arsenopyrite	FeAsS
Ασβεσίτης	Calcite	CaCO ₃
Αυτοφυής Άργυρος	Native Silver	Ag
Αυτοφυές Αρσενικό	Native Arsenic	As
Αυτοφυής Χαλκός	Native Copper	Cu
Αυτοφυής Χρυσός	Native Gold	Au
Βαρίτης	Barite	BaSO ₄
Βευδαντιτης	Beudantite	PbFe ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆
Βιοτίτης	Biotite	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Βουρνωνίτης	Bournonite	PbCuSbS ₃
Βροχανθίτης	Brochantite	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
Γαληνίτης	Galena	PbS
Γιαροσίτης	Jarosite	KFe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Γκαϊτίτης	Goethite	α-Fe ³⁺ O(OH)
Γκρινοκίτης	Greenockite	CdS
Γλαυκοφανής	Glaucophane	Na ₂ [[Mg ₃ Al ₂]Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Γουλφενίτης	Wulfenite	Pb(MoO ₄)
Γύψος	Gypsum	CaSO ₄ · 2H ₂ O
Διοψίδιος	Diopside	CaMgSi ₂ O ₆
Εδενβεργίτης	Hedenbergite	CaFe ²⁺ Si ₂ O ₆
Εναργίτης	Enargite	Cu ₃ AsS ₄
Επίδοτο	Epidote	(Ca ₂)Al ₂ Fe ³⁺ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)O(OH)
Ετερολίτης	Hetaerolite	ZnMn ₂ O ₄
Ζιρκόνιο	Zircon	Zr(SiO ₄)
Ημιμορφίτης	Hemimorphite	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ · H ₂ O
Θωρίτης	Thorite	Th(SiO ₄)
Κερουσίτης	Cerussite	PbCO ₃
Κοβελίτης	Covellite	CuS
Κτενασίτης	Ktenasite	ZnCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ · 6H ₂ O
Κυανοτριχίτης	Cyanotrichite	Cu ₄ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ · 2H ₂ O
Κυπρίτης	Cuprite	Cu ₂ O
Λουζωνίτης	Lawsonite	CaAl ₂ (Si ₂ O ₇)(OH) ₂ · H ₂ O

Μαγνητίτης	Magnetite	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$
Μαλαχίτης	Malachite	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Μαδονίτης	Maldonite	Au_2Bi
Μαρκασίτης	Marcasite	FeS_2
Μαρματίτης	Marmatite	$(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$
Μαρτίτης	Martite	Fe_2O_3
Μιαργυρίτης	Miargyrite	AgSbS_2
Μολυβδαινίτης	Molybdenite	MoS_2
Μοναζίτης-(Ce)	Monazite-(Ce)	$\text{Ce}(\text{PO}_4)$
Ξενοτίμης-(Y)	Xenotime-(Y)	$\text{Y}(\text{PO}_4)$
Ολιβενίτης	Olivenite	$\text{u}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
Ουσταρασίτης	Ustarasite	$\text{Pb}(\text{Bi},\text{Sb})_6\text{S}_{10}$
Πεαρσίτης	Pearceite	$[\text{Ag}_9\text{CuS}_4][(\text{Ag},\text{Cu})_6(\text{As},\text{Sb})_2\text{S}_7]$
Πλουμπογιαροσίτης	Plumbojarosite	$\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Πολυβασίτης	Polybasite	$[(\text{Ag},\text{Cu})_6(\text{Sb},\text{As})_2\text{S}_7][\text{Ag}_9\text{CuS}_4]$
Προυσίτης	Proustite	Ag_3AsS_3
Πυραργυρίτης	Pyrrargyrite	Ag_3SbS_3
Πυρροτίτης	Pyrrhotite	Fe_{1-x}S ($x=0$ έως 0.17)
Ρουτίλιο	Rutile	TiO_2
Σανδαραχη	Realgar	As_4S_4
Σεελίτης	Scheelite	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$
Σεμσεγίτης	Semseyite	$\text{Pb}_9\text{Sb}_8\text{S}_{21}$
Σερικίτης	Sericite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Σιδηρίτης	Siderite	FeCO_3
Σιδηροπυρίτης	Pyrite	FeS_2
Σκαπόλιθος (σειρά)	Scapolite (series)	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$ to $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$
Σκοροδίτης	Scorodite	$\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Σμιθσονίτης	Smithsonite	ZnCO_3
Στεφανίτης	Stephanite	Ag_5SbS_4
Στιβνίτης	Stibnite	Sb_2S_3
Σφαλερίτης	Sphalerite	ZnS
Τεναντίτης (ομάδα)	Tennantite(group)	$\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{C}^{2+})\text{As}_4\text{S}_{12}\text{S}$
Τετραεδρίτης (ομάδα)	Tetrahedrite(group)	$\text{Cu}_6(\text{Cu}_4\text{C}^{2+})\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}$
Υδροεταερολίτης	Hydrohetaerolite	$\text{ZnMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Υδροζινκίτης	Hydrozincite	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$
Φεγγίτης	Phengite	$\text{KAl}_{1.5}(\text{Mg},\text{Fe})_{0.5}(\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Φθορίτης	Fluorite	CaF_2
Φρειβεργίτης(υποομάδα)	Freibergite (subgroup)	$([\text{Ag}_6]^{4+},((\text{Cu},\text{Ag})_4\text{C}^{2+})\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}_{0-1}$
Χαλαζία	Quartz	SiO_2
Χαλκανθίτης	Chalcanthite	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Χαλκοπυρίτης	Chalcopyrite	CuFeS_2
Χρυσόκολλα	Chrysocolla	$\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x(\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $x < 1$
Fahlore (σειρά τεναντίτη-τετραεδρίτη)	Fahlore (tennantite-tetrahedrite series)	-
Gersdorffite	Gersdorffite	NiAsS

9) Βιβλιογραφία

Berger A., Schneider David A., Grasemann Bernhard, Stockli D., (2012): Footwall mineralization during Late Miocene extension along the West Cycladic Detachment System, Lavrion, Greece, - Terra Nova, 25, 181–191, 2013.

Bonsall T.A., Spry P.G., Voudouris P.C., Tombros S., Seymour K.S., and Melfos V., (2011): The geochemistry of carbonate-replacement Pb-Zn-Ag mineralization in the Lavrion district, Attica, Greece: Fluid inclusion, stable isotope, and rare earth element studies: Economic Geology, v. 106, p. 619–651.

Economou M., Skounakis S., Papathanassiou C., (1981): Magnetite Deposits of Skarn Type from the Plaka Area of Laurium, Greece. - Chem. Erde 40 (1981), 241-232.

Periferakis A., Paresoglou I., Paresoglou N., (2019): The significance of the Lavrion mines in Greek and European Geoheritage. Geologist Journal 48 – Geological heritage in Europe.

Scheffer C., Tarantola A., Vanderhaeghe O., Voudouris P., Spry P., G., Rigaudier T., Photiades A.; The Lavrion Pb-Zn-Ag-Rich Vein and Breccia Detachment-Related Deposits (Greece): Involvement of Evaporated Seawater and Meteoric Fluids During Postorogenic Exhumation. Economic Geology 2019; 114 (7): 1415–1442. doi: <https://doi.org/10.5382/econgeo.4670>.

Skarpelis N., (2007). The Lavrion deposit (SE Attica, Greece): Geology, mineralogy, and minor elements chemistry. Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen. 183. 227-249. 10.1127/0077-7757/2007/0067.

Skarpelis N., Argyraki A, (2009). The geology and origin of supergene ores in Lavrion (Attica, Greece). Resource Geology. 00076. 1-14.

Vanhove D., Mussche Herman., (2002): Ores From the ore Washeries in the Lavriotiki. Metalla. 9.

Voudouris P. (2016): A Field Guide on the Geology and Mineralogy of Lavrion, Attica, Greece- Dept. of Mineralogy and Petrology, Faculty of Geology and Geoenvironment, National and Kapodistrian University of Athens.

Voudouris, P. (2005) Gold and silver mineralogy of the Lavrion deposit Attika/Greece. In: Mao, J.W., Bierlein, F.P. (Eds.) Mineral deposit research: Meeting the global challenge. Springer, Berlin: 1089-1092.

Voudouris P., Mavrogonatos C., Rieck B., Kolitsch Uwe., Spry P., Scheffer C., Tarantola A., Vanderhaeghe O., Galanos E., Melfos V., Zaimis S., Soukis K., Photiades A., (2018): The Gersdorffite-Bismuthinite-Native Gold Association and the Skarn-Porphyry Mineralization in the Kamariza Mining District, Lavrion, Greece. Minerals. 8. 10.3390/min8110531.

Voudouris P., Melfos V., Mavrogonatos C., Photiades A., Moraiti E., Rieck B., Kolitsch U., Tarantola A., Scheffer C., Morin D., Vanderhaeghe O., Spry P.G., Ross J., Soukis K., Vaxevanopoulos M., Pekov IV., Chukanov NV., Magganas A., Kati M., Katerinopoulos A., Zaimis

S. The Lavrion Mines: A Unique Site of Geological and Mineralogical Heritage. Minerals. 2021; 11(1):76. <https://doi.org/10.3390/min11010076>

Voudouris P., Melfos, V., Spry, P. et al. Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece. Miner Petrol 93, 79–110 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00710-007-0218-0>.

Δημητριάδης Α., Βέργου Αικ., Βλαχογιάννης Ν., (2001): Η ρύπανση της Λαυρεωτικής χερσονήσου και του αστικού περιβάλλοντος του Λαυρίου από τα μεταλλευτικά-μεταλλουργικά απορρίμματα και οι επιπτώσεις στην υγεία του τοπικού πληθυσμού. «Πρακτικά της Θ' Επιστημονικής Συνάντησης Νοτιοανατολικής Αττικής», Λαύριον, 13-16 Απριλίου 2000. Εταιρεία Μελετών Λαυρεωτικής, Καλύβια Θορικού Αττικής, Ελλάδα.