

Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ.	Τομ.	σελ.	Αθήνα
Bull. Geol. Soc. Greece	XXII	159 - 170	1990
	Vol.	pag.	Athens

**“FRAMBOIDAL” ΜΟΡΦΗ ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗ ΣΕ
ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΟΥΧΟΥΣ ΠΥΡΙΤΙΚΟΥΣ ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΥΣ ΤΗΣ
ΗΦΑΙΣΤΕΙΟΪΖΗΜΑΤΟΓΕΝΟΥΣ ΣΕΙΡΑΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΣΚΡΑ
ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΚΙΛΚΙΣ (Β. ΕΛΛΑΔΑ)**

Κ. ΜΙΧΑΗΛΙΔΗΣ*, Μ. ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ*, Π. ΤΣΑΜΑΝΤΟΥΡΙΔΗΣ**

Σ Υ Ν Ο Ψ Η

Στην εργασία αυτή περιγράφεται για πρώτη φορά η παρουσία σιδηροπυρίτη σε "framboidal" μορφή μέσα σε βιτουμενιούχους πυριτικούς σχιστολίθους της ηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς στην περιοχή Σκρα, νομού Κιλκίς. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στα μορφολογικά χαρακτηριστικά (μέγεθος, σχήμα, εξωτερικό περίγραμμα, εσωτερική δομή) των σχηματισμών αυτών σε στιλπνές τομές. Το μέγεθος των "framboids" κυμαίνεται από 1μm μέχρι 20μm με το μεγαλύτερο ποσοστό (60%) να έχει μέγεθος 2μm. Το εξωτερικό περίγραμμα και η εσωτερική δομή τους παρουσιάζουν ποικιλία μορφών, λόγω διαγενετικών επιδράσεων. Συνήθως βρίσκονται μεμονωμένα αλλά μπορεί να σχηματίζουν σμήνη από ομαδοποίηση γειτονικών "framboids" στα οποία ο αριθμός των "framboids" φτάνει τα 100.

Η γένεση των "framboids" αποδίδεται στη δράση της οργανικής ύλης που τα συνοδεύει, καθώς επίσης και στην ηφαιστειοϊζηματογενή διεργασία στην περιοχή.

A B S T R A C T

In this paper the presence of framboidal pyrite within the bitumenous chert chists of the volcanosedimentary series from the Skra area, Kilkis district, is studied for the first time. The special emphasis was on the morphological features (size, shape, outline, internal structure) of the framboids in polished sections. The framboids have sizes between 1μm and 20μm across, with the major amount (60%) at 2μm. The external outlines and the internal structure of the framboids exhibit a varying appearance due to diagenetic processes. They are usually found individually but swarms of them including up to 100 framboids may result by the grouping of adjacent framboids.

The genesis of the framboids is attributed to the action of the accompanying organic matter as well as to the volcanosedimentary process in the area.

K. MICHAELIDIS - M. VAVELIDIS AND P. TSAMANDOURIDIS. Framboidal pyrite in the bitumenous chert schists of the volcanosedimentary series from the Skra area, Kilkis district (N. Greece).

*Αριστοτέλειο Παν/μιο Θεσ/νικης. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Γεωχημείας
540 06 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, Ελλάδα.

**ΙΓΜΕ, Φράγκων 1, 243 09 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, Ελλάδα.

Ληγοκινώθηκε στη Συνεδρία της Θεσσαλονίκης στις 28/5/87

Ψηφιακή Βιβλιοθήκη "Θεόφραστος" - Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.

Ο όρος "framboidal pyrite" (σιδηροπυρίτης σε μορφή μούρου) είναι ένας ιστολογικός όρος που προτάθηκε για πρώτη φορά από τον RUST (1935) για να χαρακτηρίσει τη συγκέντρωση ιδιόμορφων μικροκρυστάλλων σιδηροπυρίτη σε σφαιροειδείς συμπαγείς σχηματισμούς (framboids) που δίνουν τη μορφή μούρου (γαλλικό framboise). Το μέγεθος των μικροκρυστάλλων κυμαίνεται από 0.25 μέχρι 3μm (συνήθως είναι κάτω από 1μm), ενώ η μέγιστη διάμετρος που έχει παρατηρηθεί σε "framboids" είναι μέχρι 100μm. Η σφαιροειδής μορφή του σιδηροπυρίτη ήταν γνωστή από πολύ παλαιότερα (DOSS 1912, THIESSEN 1920, SCHEIDERHÖHN 1923).

Οι LOVE and AMSTUTZ (1969) χρησιμοποίησαν το γενικότερο όρο "cluster" (τσαμπί) για να περιγράψουν τη διάταξη κόκκων σιδηροπυρίτη γύρω από κάποιο κεντρικό σημείο, είτε αυτό κατέχεται, είτε όχι από σιδηροπυρίτη. Επίσης ο LOVE (1971) χρησιμοποίησε τους όρους "Polyframboidal" και "Polyframboid" για να περιγράψει σφαιροειδείς σχηματισμούς που αποτελούνται από μεγάλο αριθμό απλών "framboids".

Η μορφή αυτή του σιδηροπυρίτη έχει περιγραφεί από τον LOVE (1957, 1971) σε μια μεγάλη ποικιλία ιζηματογενών σχηματισμών διαφορετικής ηλικίας, αλλά πιο συχνά σε σύγχρονα ιζήματα.

Βρέθηκε επίσης σε μερικά κοιτάσματα ανθράκων (BOCTOR et al. 1976; PARRATT and LULLERUD 1979), σε πολλά ιζηματογενή κοιτάσματα σουλφιδίων βασικών μετάλλων (RUST 1935, BAKER 1960, LOVE 1962, AMSTUTZ et al. 1974), καθώς επίσης σε υδροθερμικής γένεσης πυριτικές φλέβες ή αμυγδαλόλιθους μέσα σε ηφαιστειακά πετρώματα (STEINIKE 1963, LOVE and AMSTUTZ 1969, OSTWALD and ENGLAND 1977).

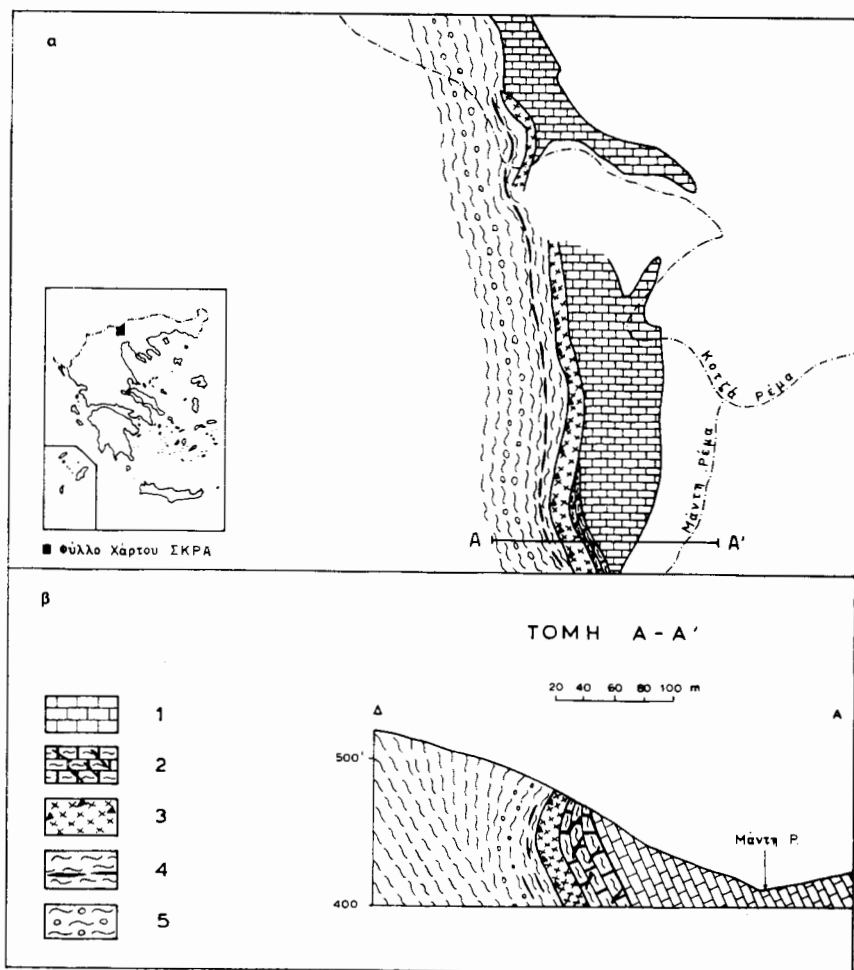
Η "framboidal" μορφή υπήρξε επίσης και είναι το αντικείμενο ευρείας πειραματικής έρευνας (BERNER 1969, FARRAND 1970, SUNAGAWA et al. 1971, SWEENEY and KAPLAN 1973, TAYLOR 1982).

Πολλά είναι τα ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν, όπως: πρόελευση συστατικών, απαιτούμενο φυσικοχημικό περιβάλλον, συμβολή της οργανικής ύλης στο σχηματισμό τους, σφαιροειδής μορφή, διάταξη των μικροκρυστάλλων στο χώρο, ρόλος κολλοειδών και "sol" διαλυμάτων, ενδιάμεσες φάσεις μέχρι το σχηματισμό του σιδηροπυρίτη κ.α.

Υπάρχει μία εκτεταμένη βιβλιογραφία πάνω στο θέμα αυτό αλλά η συζήτηση ακόμα εξακολουθεί να είναι ανοικτή.

Στον ελληνικό χώρο έχει περιγραφεί η παρουσία "polyframboidal" μορφών στις μαύρες άμμους των Λουτρών Ελευθερών Καβάλας (PAPADAKIS and MICHAILIDIS 1977, PAPADAKIS and AMSTUTZ 1980), καθώς και απλών "framboids" στα συνιζηματογενή έως συνδιαγενετικά και στα καρστικά κοιτάσματα Pb-Zn της θάσου (VAVELIDIS 1984).

Στην εργασία αυτή περιγράφονται για πρώτη φορά, η παρουσία και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά "framboidal" μορφής σιδηροπυρίτη σε βιτουμενιούχους πυριτικούς σχιστολίθους της ηφαιστειοιζηματογενούς σειράς στην περιοχή Σκρα του νομού Κιλκίς.



Σχ. 1. Γεωλογικός χάρτης 1:5000 (α) και γεωλογική τομή Α-Α' (β) της περιοχής μελέτης (κατά ΤΣΑΜΑΝΤΟΥΡΙΔΗΣ και ΧΑΤΖΗΚΥΡΚΟΥ 1985).
 1. Ασβεστόλιθοι σειράς Γρίβας. 2. Βιτουμειούχος πυριτικός σχιστόλιθος με μεταλλοφορία "framboidal" μορφής σιδηροπυρίτη. 3. Πυριτική ζώνη. 4. Σερικιτικοί-χλωριτικοί σχιστόλιθοι με μεταλλοφορία μικτών θειούχων μεταλλευμάτων. 5. Ρυολιτικοί τόφοι.

Fig. 1. Geological map 1:5000 (a) and E-W cross section (b) of the studied area (after TSAMANDOURIDIS and CHATZIKIRKOS 1985).
 1. Limestones of the Griva series. 2. Bitumenous chert schist with framboidal pyrite mineralization. 3. Siliceous zone. 4. Sericite-chlorite schists with mixed sulphide mineralization. 5. Rhyolitic tuffs.

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

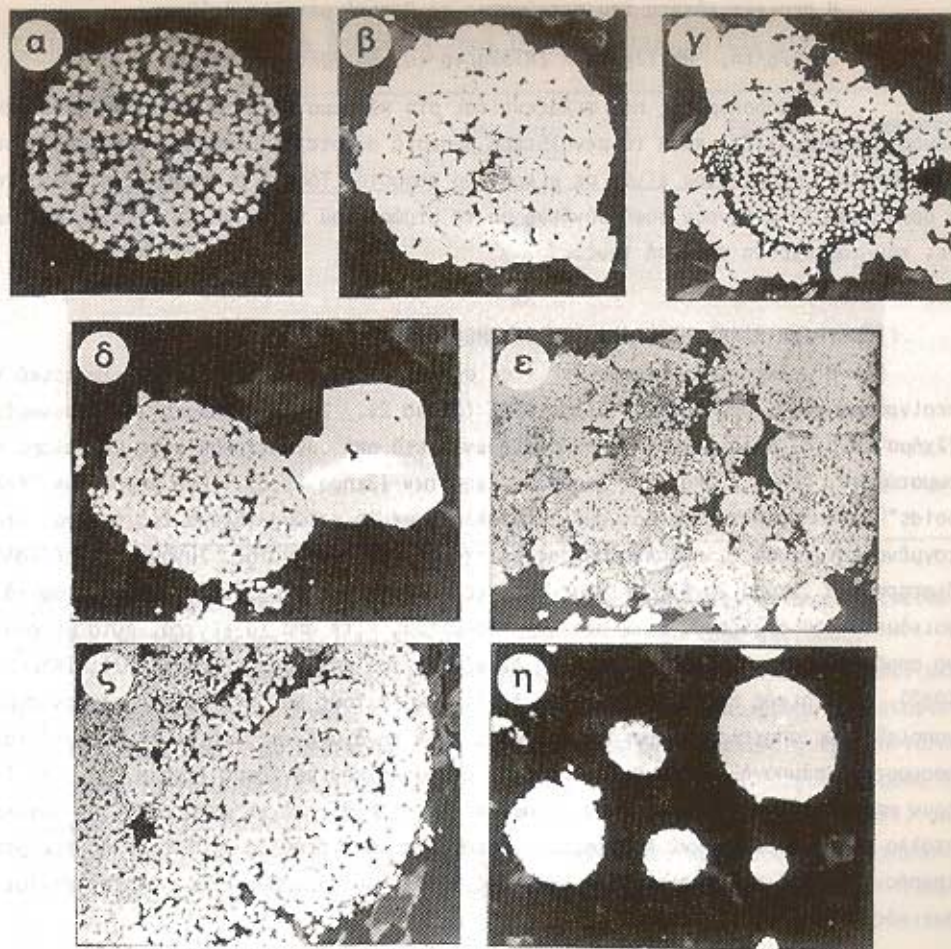
Η περιοχή Σκρα βρίσκεται ανατολικά της οροσειράς του Πάικου και ανήκει γεωτεκτονικά στη ζώνη του Αξιού και ειδικότερα στις υποζώνες Πάικου και Προπαϊονίας (MERCIER 1966) ή στις ενότητες Πάικου και Γευγελή (ΚΟΚΚΕΛ 1986). Περιλαμβάνει τις εξής σειρές πετρωμάτων από κάτω προς τα πάνω:

- α) Σ ε ι ρ ά Γ κ ό λ α Τ σ ο ύ κ α (Τριαδικό-Ιουρασικό) με μάρμαρα, δολομίτες και ασβεστολίθους, που έχει υποστεί χαμηλού βαθμού μεταμόρφωση.
- β) Η φ α ι σ τ ε ι ο ὕ ζ η μ α τ ο γ ε ν ή ς σ ε ι ρ ά Κ α σ τ α ν ε ρ ή ς (Σχήμα 1) που αποτελείται από σερικιτικούς, χλωριτικούς σχιστολίθους (4) που περιέχουν μεταλλοφορία μικτών θειούχων, με επικράτηση του ενός ή του άλλου τύπου κατά θέσεις (ΤΣΑΜΑΝΤΟΥΡΙΔΗΣ 1980) και που εναλλάσσονται με ρυολιθικούς τόφφους (5). Σ'αυτούς παρατηρούνται μικρές χαλαζιακές κόντες και ασβεστολιθικές παρεμβολές. Προοδευτικά η σειρά αυτή εξελίσσεται προς τα ανώτερα μέλη σε μία πυριτική ζώνη (3) που αποτελεί τον καθοδηγητικό ορίζοντα της μεταλλοφορίας μικτών θειούχων μεταλλευμάτων. Στη συνέχεια παρατηρείται ένας ορίζοντας μαύρου βιτουμενιούχου πυριτικού σχιστόλιθου (2) που φιλοξενεί την "framboïdal" μορφή του σιδηροπυρίτη. Από τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών απολιθωμάτων στους ασβεστολιθικούς φακούς (MERCIER et SAUVAGE 1965) προσδιορίσθηκε Ιουρασική και πιθανόν Κιμμερίδιος ηλικία της ηφαιστειοϋζηματογενούς σειράς.
- γ) Σ ε ι ρ ά Γ ρ ί β α ς (1) με τεφρούς-ανοικτότεφρους κρυσταλλικούς ασβεστολίθους σε εναλλαγές με δολομίτες, σχιστολίθους και σερικιτικούς σχιστολίθους Άνω Ιουρασικής ηλικίας.
- δ) Ο φ ε ι ο λ ι θ ι κ ή σ ε ι ρ ά με γάββρους, διαβάσες και δολερίτες.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ο βιτουμενιούχος-πυριτικός σχιστόλιθος που φιλοξενεί τη μεταλλοφορία του σιδηροπυρίτη σε "framboïdal" μορφή, αποτελεί τμήμα του ευρύτερου μεταλλοφόρου ορίζοντα της ηφαιστειοϋζηματογενούς σειράς της Καστανερής. Είναι ένα γκριζόμαυρο, πολύ λεπτόκοκκο πέτρωμα, με εμφανή στρώση των συστατικών του που περιλαμβάνουν χαλαζία, σερικίτη, σιδηροπυρίτη και οργανική ύλη. Η μικροκρυσταλλική μορφή του χαλαζία δεν αφήνει αμφιβολίες για μία αρχικά κολλοειδή μορφή αποθέσεως του ορυκτού. Μόνο τοπικά παρατηρείται ανακρυστάλλωση του χαλαζία σε μεγαλύτερα συσσωματώματα κόκκων.

Χημικές αναλύσεις σε 3 δείγματα του πετρώματος με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης έδωσαν κατά μέσο όρο την εξής σύσταση:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Απόλεια πυρώσεως
89,85	3,40	00,0	0,58	0,58	0,03	1,03	0,35	0,03	1,81	1,32



Σχ. 2. Μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (οπιοθοδιασκεδαζόμενα ηλεκτρόνια) που δείχνουν τη "framboidal" μορφή του σιδηροπυρίτη από την περιοχή Σκρα. α-β: Καλά διατηρημένα "framboids" σιδηροπυρίτη με συγκεντρική διάταξη των μικροκρυστάλλων (Μεγέθυνση 3500X και 1200X αντίστοιχα). γ: "framboid" σιδηροπυρίτη με ωσειδές σχήμα σε γειτονία με συσσωμάτωμα κρυστάλλων σιδηροπυρίτη (Μεγέθυνση 2000X). δ: "Framboïd" σιδηροπυρίτη που περιβάλλεται από κρυστάλλους σιδηροπυρίτη νεώτερης γενεάς (Μεγέθυνση 2300X). ε-ζ: Αποικίες από "framboids" διαφορετικού σχήματος και μεγέθους μέσα σε κύρια μάζα μικροκρυστάλλων σιδηροπυρίτη (Μεγέθυνση 2300X και 1800X αντίστοιχα). η: "framboids" σιδηροπυρίτη σε μορφή συμπανών σφαιροειδών σωμάτων (Μεγέθυνση 700X).

Fig. 2. SEM photomicrographs (back-scattered electrons) showing framboidal pyrite from Skra area. α-β: Well preserved pyrite framboids with a concentric arrangement of the microcrystals (Magnification 3500X and 1200X respectively). γ: Pyrite framboid with ovoidal shape adjacent to pyrite crystal aggregates (Magnification 2000X). δ: Pyrite framboid surrounded by a later generation of pyrite crystals (Magnification 2300X). ε-ζ: Colonies of framboids varying in size and shape enclosed in a matrix of pyrite microcrystals (Magnification 2300X and 1800X respectively). η: Pyrite framboids in the form of massed spherules (Magnification 700X).

Η περιεκτικότητα του πετρώματος σε βασικά μέταλλα βρέθηκε:

Cu:47g/tn, Pb:12g/tn, Zn:32g/tn και Ag:9g/tn

Ο σιδηροπυρίτης που φιλοξενείται στο πέτρωμα είναι ομοιόμορφα κατανεμημένος και σχηματίζει κατά το μεγαλύτερο ποσοστό αυτοτελείς κρυστάλλους, ενώ οι "framboïdal" μορφές του είναι σε μικρότερο ποσοστό. Τόσο ο σιδηροπυρίτης, όσο και η οργανική ύλη δείχνουν σαφή σύνδεση με τη στρώση του πετρώματος, γεγονός που δείχνει την ταυτόχρονη απόθεσή τους.

ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ "FRAMBOIDS"

Η μελέτη των "framboïds" σε στιλπνές τομές έδειξε ότι το εξωτερικό τους περίγραμμα είναι από κυκλικό μέχρι οβάλ (Σχήμα 2). Συνήθως βρίσκονται μεμονωμένα (Σχήμα 2α,β,δ) αλλά μπορεί να σχηματίζουν, μετά από συγκέντρωσή τους σε χαλαρά συσσωματώματα, σμήνη ή αποικίες διαφόρων σχημάτων (Σχήμα 2ε,ζ). Ένα μέρος των "framboïds" παρουσιάζονται πεπλατυσμένα παράλληλα με τη στρώση (Σχήμα 2ε) ή είναι διαταγμένα κατά ομάδες παράλληλα προς τη στρώση του πετρώματος. Συνήθως είναι καλά διατηρημένα (Σχήμα 2α,β), αλλά σε μερικές περιπτώσεις παρουσιάζουν καταστροφικά φαινόμενα που αρχίζουν, είτε από την περίμετρο, είτε από το κέντρο. Αυτά μπορούν να αποδοθούν στη συμπαγοποίηση ή τη διαγένεση του πετρώματος (LOVE 1971, TAYLOR 1982). Σε μερικές περιπτώσεις τμήμα ή στο σύνολό τους τα "framboïds" έχουν συμπαγοποιηθεί ως αποτέλεσμα συγκρυσταλλώσεως κατά τη διαγένεση. Έτσι δημιουργούνται σφαιροειδή συμπαγή σώματα σιδηροπυρίτη διαφορετικού μεγέθους (Σχήμα 2η). Δε λείπουν επίσης οι περιπτώσεις όπου το αρχικό "framboïd" έχει μετατραπεί σε μονοκρυσταλλο σιδηροπυρίτη, ενώ παρατηρούνται και όλα τα ενδιάμεσα στάδια αυτής της μετατροπής. Σ'αυτές τις περιπτώσεις μετά από χάραξη με τη χρήση HNO_3 αποκαλύπτεται ο αρχικός "framboïdal" ιστός.

Οι μικροκρύσταλλοι του σιδηροπυρίτη στα "framboïds" μπορεί να παρουσιάζουν μια συγκεντρική (Σχήμα 2α-β) ή παράλληλα προς ορισμένες κατευθύνσεις διάταξη, αλλά στις πιο πολλές περιπτώσεις δεν παρουσιάζουν καμιά συγκεκριμένη εσωτερική δομή.

Το μέγεθος των μικροκρυστάλλων σιδηροπυρίτη στα "framboïds" που δεν έχουν υποστεί καμία τροποποίηση είναι ομοιόμορφο και κυμαίνεται από κλάσμα του μm μέχρι $1\mu\text{m}$. Αντίθετα στις περιπτώσεις που έχουμε φαινόμενα ανακρυσταλλώσεως φτάνουν τα $5\mu\text{m}$.

Έχουν παρατηρηθεί όμως και περιπτώσεις όπου γύρω από ένα ισοκοκκώδες "framboïd" υπάρχει ένας δακτύλιος από μεγαλύτερους κρυστάλλους σιδηροπυρίτη νεότερης γενεάς (Σχήμα 2γ). Παρόμοιες περιπτώσεις αναφέρονται από τους LOVE and AMSTUTZ (1969), OSTWALD and ENGLAND (1977) και VAVELIDIS (1984).

Το μέγεθος των "framboïds" που μελετήθηκαν κυμαίνεται από $1\mu\text{m}$ μέχρι $20\mu\text{m}$,

Πίνακας 1. Μέγεθος των "framboids" σιδηροπυρίτη από την περιοχή Σκρα του Ν. Κιλκίς.

Table 1. Size of pyrite framboids from the Skra area, Kilkis district.

Διάμετρος σε μm	Αριθμός "framboids"	Επί τις % ποσοστό στο σύνολο
1	140	25,10
2	340	60,00
3	52	9,30
4	11	1,90
5	4	0,70
6	4	0,70
8	2	0,40
9	2	0,40
30	2	0,40

ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό τους (60%) έχει μέγεθος 2 μm . Στον πίνακα 1 δίνεται το μέγεθος 557 "framboids" και το ποσοστό % συμμετοχής του κάθε μεγέθους.

Στις περιπτώσεις όπου έχουμε σμήνη ή αποικίες έχουν καταμετρηθεί μέχρι 100 "framboids" και η συνολική τους διάμετρος φθάνει τα 2mm. Είναι χαρακτηριστικό ότι τα "framboids" των αποικιών βρίσκονται μέσα σε ένα νεφέλωμα μικροκρυστάλλων σιδηροπυρίτη του ίδιου ή διαφορετικού μεγέθους (Σχήμα 2ε,ζ). Τέτοιες μορφές αναφέρονται και από τους LOVE and AMSTUTZ (1966), PAPUNEN (1966), LOVE (1971) και MASSAAD (1974) και είτε αποτελούν το αρχικό στάδιο που προηγείται του σχηματισμού των "framboids" (MASSAAD 1974), είτε προκύπτουν από την καταστροφή των "framboids" κατά την συμπαγοποίηση του πετρώματος Ξενιστή (LOVE 1971).

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και η εσωτερική δομή των "framboids" που μελετήθηκαν πλησιάζουν περισσότερο στον τύπο Chattanooga Shale που περιγράφουν οι LOVE and AMSTUTZ (1969).

ΓΕΝΕΣΗ ΤΗΣ "FRAMBOIDAL" ΜΟΡΦΗΣ ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗ.

Η παρουσία της "framboidal" μορφής του σιδηροπυρίτη σε μια μεγάλη ποικιλία πετρολογικών σχηματισμών με διαφορετικές φυσικοχημικές συνθήκες περιβάλλοντος δεν επέτρεψε τη διατύπωση μιας κοινής απόψεως για την ερμηνεία του σχηματισμού της.

Από τις πολλές θεωρίες που κατά καιρούς έχουν προταθεί για την ερμηνεία της "framboidal" μορφής σιδηροπυρίτη, οι πιο σημαντικές είναι τρεις:

(α) Απευθείας αντικατάσταση βακτηριδίων από το σιδηροπυρίτη (SCHNEIDERHÖHN 1923).

Κάθε ένας μικροκρύσταλλος αποτελεί την πλήρωση ενός βακτηριδιακού κυττάρου.

(β) Πλήρωση με σιδηροπυρίτη οργανικών σφαιριδίων ή αεροθαλάμων, εξού και το σφαιροειδές σχήμα τους (RICKARD 1970).

(γ) Ανόργανη προέλευση, συνήθως από ανακρυστάλλωση κολλοειδούς υλικού σιδηροσουλφιδίου (RUST 1935, STEINIKI 1963, LOVE 1967, 1971, BERNER 1969, LOVE and AMSTUTZ 1969, FARRAND 1979, SUNAGAWA et al. 1971 και άλλοι).

Η παρουσία "framboidal" σιδηροπυρίτη σε μαγματικά πετρώματα (STEINIKI 1963, LOVE and AMSTUTZ 1969, OSTWALD and ENGLAND 1977) υδροθερμικής γενέσεως δείχνει ότι ο ιστός αυτός δεν αποτελεί αποκλειστικά ένδειξη ιζηματογενούς περιβάλλοντος, αλλά γενικότερα ένδειξη συνθηκών σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τον RICKARD (1970) το ανώτερο όριο σταθερότητας των κολλοειδών (περίπου 200°C) συμπίπτει ή είναι ανώτερο της μέγιστης θερμοκρασίας σχηματισμού της "framboidal" μορφής. Επίσης όπως αναφέρει ο RICKARD (1969) χαμηλή θερμοκρασία και ουδέτερο ως αλκαλικό περιβάλλον pH είναι παράγοντες που ελαττώνουν τη διαλυτότητα του σιδηροπυρίτη και γι' αυτό θεωρούνται ως προϋπόθεση για το σχηματισμό και την παραπέρα διατήρηση των "framboids".

Η άμεση συμμετοχή της οργανικής ύλης στο σχηματισμό των "framboids" πολύ γρήγορα αμφισβητήθηκε (VALLENTYNE 1963a, 1963b, LOVE 1964). Η έρευνα των LOVE and AMSTUTZ (1966) έδειξε ότι η διάταξη των μικροκρυστάλλων σιδηροπυρίτη σ' αυτά είναι κρυσταλλογραφική και δεν ανταποκρίνεται σε καμιά γνωστή δομή βακτηριδιακού κυττάρου ή αποικίας. Επίσης σε σύγχρονης γενέσεως "framboidal" μορφής σιδηροπυρίτη απουσιάζουν υπολείμματα οργανικής ύλης ως ενδιάμεσο υλικό.

Η ύπαρξη της βιογενούς δράσεως ως προαπαιτούμενου παράγοντα για το σχηματισμό των "framboids" αποδείχθηκε ως μη αναγκαία με την εργαστηριακή σύνθεσή τους (BERNER 1969, FARRAND 1970) κάτω από συνθήκες παρόμοιες με εκείνες που επικρατούν σε θαλάσσιο περιβάλλον ελεύθερο από βακτηρίδια.

Εκείνο που μπορεί να λεχθεί με βεβαιότητα για την οργανική ύλη, είναι ότι ο ρόλος της μπορεί να είναι έμμεσος με τη δημιουργία περιβάλλοντος αναγκαίου για το σχηματισμό του σιδηροπυρίτη, δηλαδή δημιουργία αναγωγικών συνθηκών και προσφορά ύλης όπως S, H₂S. Οποσδήποτε όμως παίζει ένα ρόλο κλειδί για τη διατήρηση των "framboids" στο φυσικό ιζηματογενές περιβάλλον από παραπέρα διαλυτοποίηση ή ανακρυστάλλωση.

Από τις πειραματικές εργασίες του FARRAND (1970) σε συνθήκες ιζηματογενέσεως έως αρχής της διαγενέσεως προέκυψε ότι τα "framboids" είναι αποτέλεσμα κατάβυθίσεως του σιδηροπυρίτη σε ελεύθερη αιώρηση από κανονικά διαλύματα Fe, και S υψηλής συγκεντρώσεως. Η διατήρησή τους όμως προϋποθέτει προστασία από παραπέρα διάλυση με την κρυστάλλωση άλλων συστατικών όπως π.χ. χαλαζία. Έτσι λοιπόν το περιβάλλον αποθέσεώς τους μπορεί να θεωρηθεί το μεταβατικό όριο μεταξύ του σκληρού πετρώματος και του θαλασσίου νερού.

Εκείνο που αποτελεί επίσης πρόβλημα στην ερμηνεία της γενέσεως των "fra-

mboids" είναι κατ'αρχήν η προέλευση των συστατικών του (Fe και S), καθώς και η μορφή του σιδήρου που παίρνει μέρος στο σχηματισμό του σιδηροπυρίτη. Ο σίδηρος μπορεί να προέρχεται από οποιαδήποτε πηγή, χερσαία, θαλάσσια ή υποθαλάσσια, ενώ το S (ή το H₂S) για τη σύνθεση του σιδηροπυρίτη μπορεί να είναι βιογενούς προελεύσεως ή από βιολογική δράση ή να προέρχεται από υποθαλάσσια ηφαιστειακή δραστηριότητα.

Η αρχική μορφή του σιδήρου είναι κατά ορισμένους το Fe(OH)₃ (TAYLOR 1982), χημικές ενώσεις σιδήρου (FARRAND 1970, MASSAAD 1974, BOCTOR et al. 1976) όπου παίζουν ρόλο τα προϊόντα διασπάσεως της οργανικής ύλης ή για πολλούς ερευνητές κάποια μορφή μόνο- ή πολυ-σουλφιδίου (BERNER 1964a, 1964b, RICKARD 1970, SWEENEY and KAPLAN 1973).

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν πιο πάνω σχετικά με τη διεργασία σχηματισμού της "framboidal" μορφής σιδηροπυρίτη, στην περιοχή μελέτης μπορούμε να δεχθούμε τα εξής:

Το περιβάλλον που φιλοξενεί τα "framboids" (βιτουμενιούχος πυριτικός σχιστόλιθος) είναι πλούσιο σε οργανική ύλη. Αυτή θα πρέπει σε κάποιο βαθμό να έπαιξε ρόλο στο σχηματισμό τους και οπωσδήποτε στη διατήρησή τους.

Επίσης η παρουσία του μικροκρυσταλλικού χαλαζίτα, που αρχικά είχε κολλοειδή χαρακτήρα, αποτέλεσε το μέσο απομονώσεως και προστασίας των "framboids" από παραπέρα διάλυση ή καταστροφή της δομής τους.

Από την άλλη πλευρά η άμεση σύνδεση της γενέσεως του πετρώματος ξενιστή με τη διεργασία της ηφαιστειοϊζηματογενούς δράσεως στην περιοχή, με την οποία συνδέεται και η μεταλλοφορία μικτών θειούχων μεταλλευμάτων (ΤΣΑΜΑΝΤΟΥΡΙΔΗΣ 1980), μας επιτρέπει να δεχθούμε τρεις πιθανές πηγές προελεύσεως του θείου για το σχηματισμό της "framboidal" μορφής σιδηροπυρίτη:

- α) Αποκλειστική βιογενής δράση με ελευθέρωση S ή H₂S.
- β) Αποκλειστική υποθαλάσσια ηφαιστειακή δράση που έχει πιθανόν προσφέρει και την απαιτούμενη ποσότητα σιδήρου.
- γ) Συνδυασμένη δράση των δύο προηγούμενων διεργασιών.

Επικρατέστερη άποψη μπορεί να θεωρηθεί η τρίτη περίπτωση δηλαδή ο συνδυασμός βιογενούς δράσεως και υποθαλάσσιας ηφαιστειακής δραστηριότητας, αφού και οι δύο παράγοντες, όπως αναφέρθηκε, έχουν ενεργό παρουσία στην περιοχή. Χρονικά η γένεση της "framboidal" μορφής έλαβε χώρα κατά την ιζηματοπόθεση, όπως μαρτυρά η διάταξη των "framboids" παράλληλα στη στρώση του πετρώματος. Το περιβάλλον αποθέσεως ήταν αναγωγικό και οι συνθήκες pH ουδέτερες ως αλκαλικές, όπως αναφέρουν οι KULLERUD (1967) και RICKARD (1970).

Η συμπαγοποίηση και παραπέρα διαγένεση του πετρώματος ξενιστή είχαν ως αποτέλεσμα τα φαινόμενα τροποποίησεως της "framboidal" μορφής. Η ένταση όμως αυτών των

επιδράσεων δεν ήταν αρκετή για να αλλοιώσει στο σύνολό της τη χαρακτηριστική αυτή μορφή του σιδηροπυρίτη.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη της "framboidal" μορφής σιδηροπυρίτη στους βιτουμενιούχους πυριτικούς σχιστολίθους της ηφαιστειοϊζηματογενούς σειράς της περιοχής Σκρα, έδειξε ότι τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά παρουσιάζουν ποικιλία μορφών, ως αποτέλεσμα διαγενετικών επιδράσεων. Τα καλώς διατηρημένα "framboids" παρουσιάζουν μερικές φορές μια οργανωμένη διάταξη των μικροκρυστάλλων στο χώρο. Αντίθετα αυτά που έχουν τροποποιηθεί παρουσιάζουν φαινόμενα ανακρυσταλλώσεως, συμπαγοποίησεως ή καταστροφής.

Η γένεση της μορφής αυτής του σιδηροπυρίτη έλαβε χώρα χρονικά κατά την ιζηματοπόθεση, κάτω από αναγωγικές συνθήκες και σε ουδέτερο ως αλκαλικό περιβάλλον. Στη διαδικασία της γενέσεως έπαιξαν ρόλο, τόσο η οργανική ύλη, όσο και η υποθαλάσσια ηφαιστειότητα της περιοχής. Το πυριτικό περιβάλλον και η οργανική ύλη έπαιξαν προστατευτικό ρόλο στη διατήρηση των "framboids".

Ευχαριστίες: Ευχαριστούμε τον κ. Β. Κυριακόπουλο για τη λήψη των SEM φωτογραφιών στον μικροαναλυτή JSM-840A του Παν/μίου Θεσ/νίκης, καθώς και την Κα Β. Λυμπεροπούλου-Κατή για τη δακτυλογράφηση του κειμένου.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- AMSTUTZ, G.C., ZIMMERMAN, R.A. and LOVE, L.G. (1974). Copper deposit at Cornwall, Missouri: observations on the petrology, the sedimentary features and the sulfides (especially the framboidal pyrite). - *N. Jb. Miner. Mh.*, 289-307.
- BAKER, G. (1960). Some Australian occurrences of micro-spherular pyrite. - *N. Jb. Miner. Abh.*, 94, 564-583.
- BERNER, R.A. (1964a). Iron sulfides formed from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. - *J. Geol.*, 72, 293-306.
- BERNER, R.A. (1964b). Stability fields of iron minerals in anaerobic marine sediments. - *J. Geol.*, 72, 826-834.
- BERNER, R.A. (1969). The synthesis of framboidal pyrite. - *Econ. Geol.*, 64, 383-384.
- BOCTOR, N.Z., KULLERUD, G. and SWEANY, J.L. (1976). Sulfide minerals in Seelyville Coal III, Chinook Mine, Indiana. - *Mineral. Deposita*, 11, 249-266.
- ROSS, B. (1912). Melnikovit, ein neues Eisensulfid, und seine Bedeutung für die Genesis der Kieslagerstätten. -2. *prakt Geol.*, 20, 353-383.
- FARRAND, M. (1970). Framboidal sulfides precipitated synthetically. - *Mineral. Deposita*, 5, 237-247.
- KOCKEL, F. (1986). Die Vardar -(Axios-)Zone. -In: V. JACOBSHAGEN (ed.). "Geologie von Griechenland". Gebrüder. Borntraeger, Berlin. p 150-168.
- LOVE, L.G. (1957). Micro-organisms and presence of syngenetic pyrite. -*Quart. Jour. Geol. Soc. London*, 113, 429-440.
- LOVE, L.G. (1962). Biogenic primary sulphide of the Permian Kupferschiefer and Mare Slate. - *Econ. Geol.*, 57, 350-366.
- LOVE, L.C. (1964). Early diagenetic pyrite in fine grained sediments and the gene-

- sis of the sulphide ores. -In: *Sedimentology and ore genesis* (G.C. AMSTUTZ, Ed.) Elsevier, 11-17.
- LOVE, L.G. (1967). Early diagenetic iron sulphide in Recent sediments of the Wash, England. - *Sedimentology*, 9, 327-352.
- LOVE, L.G. (1971). Early diagenetic polyframboidal pyrite, primary and redeposited, from the Wenlockian Denbigh Grit Group, Conway, North Wales, U.K. - *Journ. Sed. Pet.*, 41, 1035-1044.
- LOVE, L.G. and AMSTUTZ, G.C. (1966). Review of microscopic pyrite from the Devonian Chattanooga Shale and Rammelsberg Banderz. - *Fortschr. Min.*, 43, 273-309.
- LOVE, L.G. (1969). Framboidal pyrite in two andesites. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 3, 97-108.
- MASSAAD, M. (1974). Framboidal pyrite concretions. - *Mineral. Deposita*, 9, 87-89.
- MERCIER, J. (1966). Étude géologique des zones internes des Hellénides en Macédoine centrale (Grèce). - *1re These. Ann. Géol. des Pays Hellén.*, 20, 1-596 (1968B).
- MERCIER, J. et SAUVAGE, J. (1965). Sur la géologie de la Macédoine centrale: les tufs volcaniques et les formation volcano-détritiques pliocènes à pollens et spores d'Almopia (Grèce). - *Ann. Géol. des Pays Hellén.*, 16, 188-201.
- OSTWALD, J. and ENGLAND, B.M. (1977). Notes on framboidal pyrite form Allandale, New South Wales, Australia. - *Mineral. Deposita*, 12, 111-116.
- PAPADAKIS, A. and MICHAILIDIS, K. (1977). Polyframboidal pyrite formations in Greek Beaches. - *Sci. Annals Fac. Phys. and Mathem. Univ. Thessaloniki*, 17, 353-363.
- PAPADAKIS, A. and AMSTUTZ, G.C. (1980). Rogenpyrite in recent beach sands of Loutra Eleftheron, Greece. - *N. Jb. Miner. Mh.*, 4, 175-180.
- PARRATT, R.L. and KULLERUD, G. (1979). Sulfide minerals in Coal Bed V. Minnehaha Mine, Sullivan County, Indiana. - *Mineral. Deposita*, 14, 195-206.
- PAPUNEN, H., (1966). Framboidal texture of the pyritic layer found in a peat bog in SE. Finland. - *Comptes Rendus Soc. Géol. Finl.*, XXXIII, 117-125.
- RICKARD, D.T. (1969). The chemistry of iron sulfide formation at low temperature. - *Stockholm Contr. Geology*, 2, 67-95.
- RICKARD, D.T. (1970). The origin of framboids. - *Lithos*, 3, 269-293.
- RUST, G.W. (1935). Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, Southeastern Missouri. - *J. Geol.*, 43, 398-426.
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1923). Chalkographische Untersushung des Mansfelder Kupferschiefers. - *N. Jb. Miner. Geol. Paläont.*, 47, 1-38.
- STEINIKE, K. (1963). A further remark on biogenic sulfides: Inorganic pyrite spherules. - *Econ. Geol.*, 58, 998-1000.
- SUNAGAWA, I., ENDO, Y. and NAKAI, N. (1971). Hydrothermal synthesis of framboidal pyrite. - *Soc. Mining Geol. Japan, Spec. issue*, 2, 10-14.
- SWEENEY, R.E. and KAPLAN, I.R. (1973). Pyrite framboidal formation: Laboratory synthesis and marine sediments. - *Econ. Geol.*, 68, 618-634.
- TAYLOR, G.R. (1982). A mechanism for framboid formation as illustrated by a volcanic axhalative sediment. - *Mineral. Deposita*, 17, 23-36.
- THIESSEN, R. (1920). Occurrence and origin of finely disseminated sulphur compounds in coal. - *Trans. Am. Inst. Miner. and Metal. Eng.*, 863, 913-931.
- ΤΣΑΜΑΝΤΟΥΡΙΔΗΣ, Π. (1980). Μελέτη της θελούχου μεταλλοφορίας της περιοχής Ανατολικού Πάλκου (Ν. Κιλκίς). - *Κοιτασματολογικές μελέτες*, No 13, 1-39, ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- ΤΣΑΜΑΝΤΟΥΡΙΔΗΣ, Π. και ΧΑΤΖΗΚΥΡΚΟΥ, Α. (1985). Γεολογικός χάρτης περιοχής Σκρα κλίμακα 1:5.000.
- VALLENTYNE, J.R. (1963a). Isolation of pyrite spherules from recent sediments. - *Oceanogr. Limnol.*, 8, 16-30.
- VALLENTYNE, J.R. (1963b). A chemical study of pyrite spherules isolated from sediments of Little round Lake, Ontario. - In: *Biochemistry of S isotopes* (M.L. JENSEN, Ed.) 144-152, Yale University.
- VAVELIDIS, M. (1984). Neue Beobachtungen zur Genese der schichtgebundenen Pb - Zn

(Fe - Ba - As - Ag - Cu) und der Au - Vorkommen auf Thasos (Nordgriechenland) mit einem Beitrag zur Geologie, Petrographie und zum Metamorphosegrad des Gesteinskomplexes der Insel. - *Diss. Univ. Heidelberg*, 355 p.p.