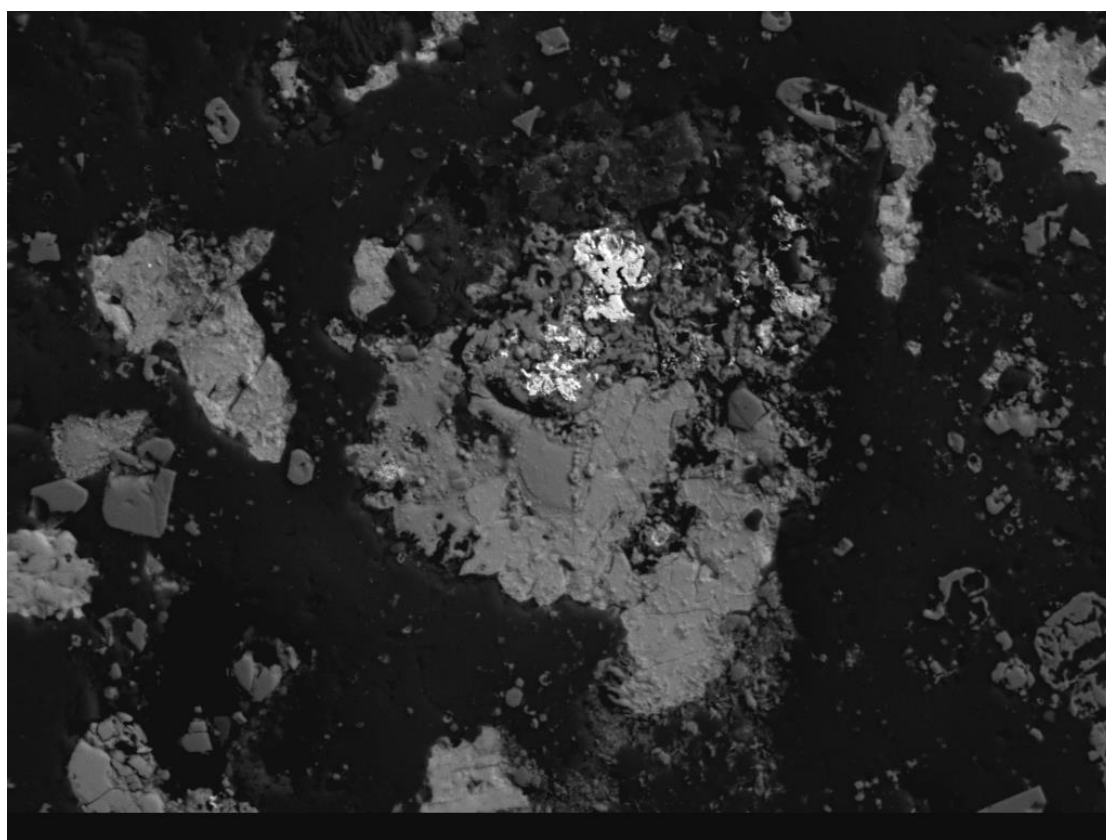


**Διερεύνηση Μεταλλικών και Σύνδρομων Φάσεων σε Δείγματα
Μεταλλοφοριών του Ελλαδικού Χώρου με Χρήση Σύγχρονων
Αναλυτικών Τεχνικών σε Μικροκλίμακα**

Παρασκευή Α. Μόσχου



100μm
Εικόνα SEM - EDS οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) του δείγματος PD 10 –
88 από το κοίτασμα Au Λόφου του Περάματος

Τριμελής επιτροπή:
Σταύρος Τριανταφυλλίδης, Λέκτορας
Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Αναπληρωτής Καθηγητής
Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια

ΑΘΗΝΑ 2016

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την εξέταση δειγμάτων μεταλλοφορίας σε μικρο- και νανοκλίμακα από το κοίτασμα χρυσού (Au) και αργύρου (Ag) της περιοχής του “Λόφου του Περάματος” στη Θράκη στη Βορειοανατολική Ελλάδα. Σειρά δειγμάτων από πυρήνες γεωτρήσεων του κοιτάσματος αναλύθηκαν με τις τεχνικές της Οπτικής Μικροσκοπίας ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός, της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy/ SEM), της Φασματομετρίας Μάζας Δευτερογενών Ιόντων με Βάση το “Χρόνο Πτήσης” (Time – of – Flight Secondary Ion Mass Spectrometry/ TOF – SIMS) και της Φασματοσκοπίας Micro – Raman (Micro – Raman Spectroscopy). Μέσα από τον συνδυασμό των τεχνικών, συνοψίζουμε τα χαρακτηριστικά σύστασης του κοιτάσματος, σύμφωνα με τις ορυκτολογικές φάσεις που παρατηρούνται, θέτοντάς τα παράλληλα σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία, η οποία αποτελείται από παλαιότερες έρευνες και μελέτες επάνω στο κοίτασμα. Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση των μεταλλικών φάσεων του κοιτάσματος, των ορυκτολογικών φάσεων που εμπεριέχουν χρυσό, καθώς και της ορυκτολογίας των σύνδρομων ορυκτών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι τεχνικές της Οπτικής Μικροσκοπίας ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός, της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), της Φασματομετρίας Μάζας Δευτερογενών Ιόντων με Βάση το "Χρόνο Πτήσης" (TOF – SIMS) και της Φασματοσκοπίας Micro – Raman (Micro – Raman Spectroscopy) χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ορυκτολογίας των μεταλλικών και σύνδρομων ορυκτών του επιθερμικού κοιτάσματος Au και Ag του "Λόφου του Περάματος" στη Θράκη, ΒΑ Ελλάδα. Το κοιτάσμα στο "Λόφο του Περάματος" εντοπίζεται στο Ανατολικό περιθώριο της Τριτογενούς μολασσικής λεκάνης των Πετρωτών. Η επεξεργασία των δειγμάτων στο οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης οδήγησαν στην επιλογή μίας περιοχής με ιδιαίτερο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον για ανάλυση και δημιουργία χαρτών κατανομής με SEM και TOF – SIMS. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με SEM και Raman και σε άλλα δείγματα του κοιτάσματος. Από τις αναλύσεις προέκυψε ότι ο χρυσός εμφανίζεται κυρίως ως ελεύθερος με κυμαινόμενα ποσοστά αργύρου και σε μικρότερο βαθμό με τη μορφή τελλουριδίων χρυσού και αργύρου. Επίσης, εμφανίζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις τα θειούχα ορυκτά σιδηροπυρίτης και κοβελλίνης και τα θειοάλατα τενναντίτης και εναργίτης. Τα κυριότερα σύνδρομα ορυκτά είναι ο βαρίτης, το SiO_2 , είτε άμορφο είτε ως χαλαζίας, και ο ανατάσης. Φωσφορικές φάσεις εντοπίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και σχετίζονται με υπογενετικά φαινόμενα υδροθερμικών εξαλλοιώσεων.

ABSTRACT

Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Time – of – Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF – SIMS) and Micro – Raman Spectroscopy were employed to investigate the ore and gangue mineralogy of the Perama Hill Au – Ag deposit, Thrace, NE Greece. The Perama Hill deposit is located at the eastern margin of the Tertiary Petrota graben. Thin sections from drill core samples were investigated by Optical Microscopy in order to identify regions of special mineralogical interest. A specific sample was selected and chemical analyses and mapping by SEM and TOF – SIMS were applied. In addition, SEM-EDS analyses and Micro – Raman Spectroscopy on other samples were performed in order to identify major ore and gangue minerals. Native gold is the major form identified with ranging silver content, whereas Au and Au-Ag tellurides are also observed. Moreover, several primary sulfides and sulfosalts are identified including pyrite, tennantite, enargite and covellite. Major gangue phases include barite, SiO₂, either amorphous or quartz, and anatase. Phosphates are minor phases and are related to hypogene hydrothermal alteration phenomena.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ	1
1.1	Γεωλογία της περιοχής	1
1.2	Περιφερειακά επιθερμικά συστήματα	3
1.3	Επιθερμικά συστήματα στα Πετρωτά και το κοίτασμα του Περάματος	4
2.	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	8
2.1	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy/ SEM) με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών-X (Energy Dispersive X-ray Spectrometer/ EDS)	8
2.1.1	Επεξεργασία Δειγμάτων στο Λογισμικό INCA	11
2.2	Φασματομετρία Μάζας Δευτερογενών Ιόντων με Βάση το "Χρόνο Πτήσης" (Time- of- flight Secondary Ion Mass Spectrometry/TOF-SIMS)	13
2.2.1	Αρχές λειτουργίας της TOF – SIMS	15
2.2.2	Οργανολογία	16
2.2.3	Πεδίο Εφαρμογών	18
2.2.4	Επεξεργασία Δειγμάτων στο Λογισμικό spaceTOF	18
2.3	Φασματοσκοπία Micro-Raman (Micro-Raman Spectroscopy)	20
3.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	22
4.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	25
4.1	Οπτικό Μικροσκόπιο	25
4.2	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope/ SEM)	30
4.2.1	Χημικές Αναλύσεις	30
4.2.2	Χάρτες Κατανομής	34
4.3	Φασματόμετρο Μάζας Δευτερογενών Ιόντων με Βάση το "Χρόνο Πτήσης" (Time- of- flight Secondary Ion Mass Spectrometer/TOF-SIMS)	41
4.4	Φασματοσκόπιο Micro-Raman (Micro-Raman Spectroscopy)	44
4.4.1	Σιδηροπυρίτης (FeS ₂)	45
4.4.2	Κοβελίνης (CuS)	48
4.4.3	Ανατάσης (TiO ₂)	49
4.4.4	Χαλαζίας (SiO ₂)	52

5.	ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	55
5.1	Ανάλυση της περιοχής ενδιαφέροντος του δείγματος PD 10-88 με τεχνικές SEM και TOF-SIMS	55
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	74
7.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	76

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

1.1 Γεωλογία της περιοχής

Το κοίτασμα χρυσού και αργύρου στο “Λόφο του Περάματος” βρίσκεται στο Ανατολικό περιθώριο της μολασσικής λεκάνης των Πετρωτών. Η μολασσική λεκάνη αποτελεί ένα τεκτονικό βύθισμα, που βρίσκεται εντός ενός υπόβαθρου μεταϊζηματογενών πετρωμάτων που ανήκουν στη “Ζώνη της Ροδόπης” (Paradopoulos, 1982), η οποία γειτνιάζει με τη Μάζα της Ροδόπης.

Η Μάζα της Ροδόπης και η περιφερειακή γεωτεκτονική ενότητα της Ροδόπης στη Θράκη χαρακτηρίζονται από εκτενή συνορογενετικό μαγματισμό, από το Ολιγόκαινο ως το Μειόκαινο. Τα μαγματικά πετρώματα της μολασσικής λεκάνης των Πετρωτών περιλαμβάνουν πλουτώνια (μονζονίτες, μονζοδιορίτες, γρανοδιορίτες), υποηφαιστειακά (πορφυρικοί χαλαζιακοί μονζοδιορίτες) και ηφαιστειακά (ανδেসίτες, δακίτες) και χαρακτηρίζονται ως ασβεσταλκαλικά έως ασβεσταλκαλικά υψηλού καλίου (Eleftheriadis 1990; Christofides et al., 1998). Τα παραπάνω είναι μέρος της Αλπικής ορογένεσης, η οποία είναι αποτέλεσμα της σύγκρουσης της Αφρικανικής με την Ευρασιατική λιθοσφαιρική πλάκα (Fytikas et al., 1984; Pe-Piper et al., 1998).

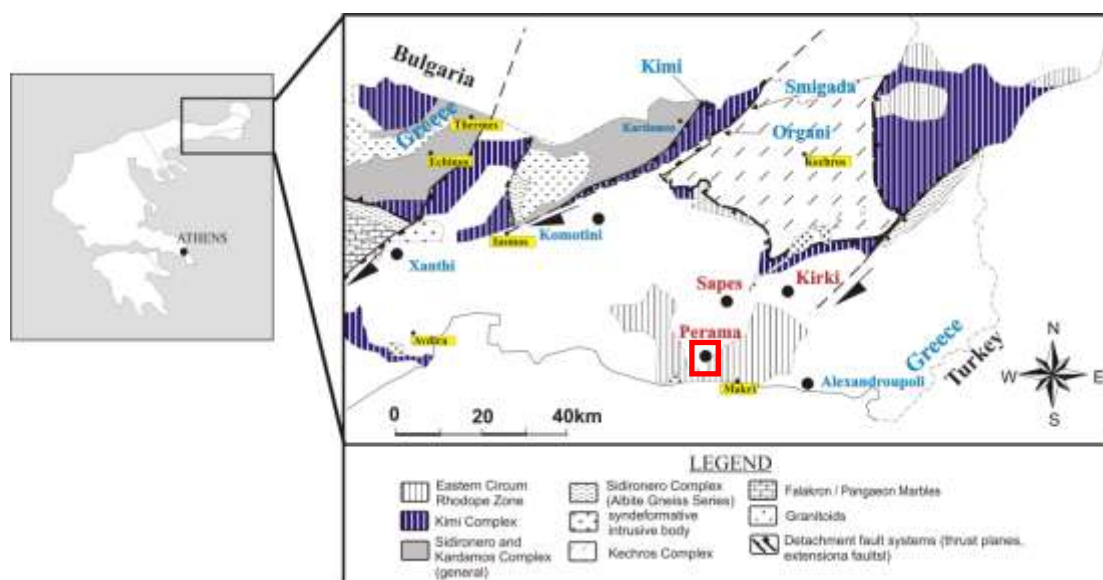
Στη γεωλογία της ευρύτερης περιοχής, κυρίαρχα είναι τα μεσοζωικής ηλικίας μεταμορφωμένα πετρώματα, τα οποία ανήκουν στην ενότητα της Ροδόπης (Περιροδοπική – Circum Rhodope). Στη Θράκη, η ενότητα της Ροδόπης χωρίζεται στις υποενότητες της Μάκρης και του Δρυμού – Μελίας (Kouris, 1980). Η ενότητα της Μάκρης (Τριαδικό έως Ανώτερο Ιουρασικό) τεκτονικά υπέρκειται της Μάζας της Ροδόπης. Η ενότητα έχει χωριστεί στη σειρά των Κατώτερων Μεταϊζηματογενών και στη σειρά των Ανώτερων Μεταηφαιστειοϊζηματογενών, η οποία προήλθε από μαφικούς ηφαιστίτες, πυροκλαστίτες, πηλίτες και ψαμμίτες. Βασικά έως ενδιάμεσης σύστασης ηφαιστειακά πετρώματα συμπεριλαμβάνονται στην Ανώτερου Κρητιδικού ενότητα Δρυμού – Μελίας (Cheliotis, 1986).

Το μεταμορφωμένο υπόβαθρο ανατολικά του κοιτάσματος Αι του Περάματος είναι μέρος της Μάζας της Ροδόπης. Αποτελείται από Μεσοζωικά μάρμαρα και ασβεστιτικούς σχίστες, τα οποία υπερκαλύφθηκαν κατά μήκος ενός κύριου επιπέδου διάτμησης από πρασινοσχιστόλιθους και μεταόξινα πετρώματα πιθανόν Ιουρασικής έως Κρητιδικής ηλικίας (Magganis et al., 1991). Μεταγάββροι, πιθανόν Παλαιοκαινικοί, αποτελούν το κατώτερο τμήμα της μολασσικής λεκάνης, και μπορεί να είναι σύγχρονα με τον εφελκυσμό ο οποίος ακολούθησε αμέσως μετά τη σύγκρουση κατά το Ανώτερο Κρητιδικό-Τριτογενές.

Το τεκτονικό βύθισμα στα Πετρωτά καλύπτεται κυρίως από ασβεσταλκαλικά και σοσονιτικά ηφαιστειακά πετρώματα. Πετρογραφικές και γεωχημικές μελέτες υποδεικνύουν την ύπαρξη ασβεσταλκαλικών ανδεσιτών υψηλού καλίου έως δακιτών, σοσονιτικών ανδεσιτών, τραχυτικών μαγμάτων, ρυοδακιτικών ιγκνιμβριτών και ρυόλιθων (Arikas & Voudouris, 1998). Η μεταλλοφορία στο Λόφο του Περάματος φιλοξενείται σε έναν όξινο ηφαιστειακό επικλαστικό ψαμμίτη (ψαμμίτης του Περάματος) και μια υποκείμενη ακολουθία ανδεσιτικών breccia. Επίσης, υπάρχουν στην περιοχή μικρότερες εμφανίσεις από πηλίτες (ιλυόλιθοι) και ασβεστόλιθους (στο Βόρειο τμήμα της λεκάνης, ο επικλαστικός ψαμμίτης του Περάματος μεταβαίνει σταδιακά σε ασβεστόλιθο).

Ο ψαμμίτης του Περάματος διαμορφώθηκε σε περιβάλλον χερσαίας λεκάνης μικρού βάθους (περίπου 200 m). Θεωρείται πως είναι σύγχρονος με όξινες εκρήξεις στο δυτικό μέρος της μολασσικής λεκάνης (Lescuyer et al., 2003) (πυροκλαστικές ροές και επικαθήμενη τέφρα) και εμπεριέχουν θραύσματα υέλου, πυροκλαστικά τεμάχια και προϊόντα διάβρωσης από το Μεσοζωικό υπόβαθρο. Η ακολουθία του ανδεσιτικού breccia περιλαμβάνει υποθαλάσσιες ροές ανδεσίτη, *in situ* και ανακυκλωμένους υαλοκλαστίτες, παρένθετα στρώματα ανδεσίτη που φέρουν κροκαλοπαγή και στρωμένους τόφφους μικρού πάχους. Μία ζώνη ενδιάμεσου κροκαλοπαγούς που περιέχει ανακυκλωμένο κλαστικό υλικό από τον υποκείμενο ανδεσίτη δείχνει τη ζώνη μετάβασης από τα breccia στον ψαμμίτη (Lescuyer et al., 2003).

Συγκεκριμένα, τα υδροθερμικά ρευστά τα οποία πιθανότατα συνδέονται με το γειτονικό πορφυρικό σύστημα στη Μαρώνεια, κατευθύνθηκαν κατά μήκος του Ανατολικού επιπέδου ασυνέχειας στη μολασική λεκάνη των Πετρωτών, φτάνοντας μέχρι το σώμα του ανδεσιτικού breccia. Τα ρευστά αυτά εισχώρησαν στον ανδεσίτη μέσω των μικρορωγμών του breccia, τα οποία αποτέλεσαν τις ζώνες τροφοδοσίας των υδροθερμικών ρευστών προς τον φαμμίτη (Voudouris et al., 2007). Η δημιουργία του κοιτάσματος στο Πέραμα είναι αποτέλεσμα της οξειδωσης της μεταλλοφορίας που φιλοξενείται στον φαμμίτη από κατερχόμενα οξειδωτικά μετεωρικά νερά.



Εικ. 1: Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Ανατολικής Μακεδονίας – Θράκης, ΒΑ Ελλάδα, στον οποίο σημειώνονται οι θέσεις των κυριότερων επιθερμικών συστημάτων της περιοχής (από Krohe & Mroskos, 2002 με αλλαγές).

1.2 Περιφερειακά επιθερμικά συστήματα

Τα επιθερμικά συστήματα στις Σάπες είναι από τα πλέον σημαντικά (με σημαντικότερο το κοιτάσμα Viper, και λιγότερο σημαντικά τα κοιτάσματα Scarp και Αγ. Δημητρίου). Η περιοχή καλύπτεται από ασβεσταλκαλικά ηφαιστειακά πετρώματα ενδιάμεσης σύστασης συνοδευόμενα από υποηφαιστειακούς δακίτες, ανδεσίτες και δεισδύσεις χαλαζιακών μονζοδιοριτών. Το επιθερμικό σύστημα των Σαπών συνδέεται με δύο ομάδες

ορυκτών υπογενετικής εξαλλοίωσης, μια πρώιμη ομάδα όξινου θειικού τύπου και μια μεταγενέστερη.

Η μεταλλοφορία Au στον Άγ. Δημήτριο εμφανίζεται με δύο διαφορετικές μορφές: μία υποεπιφανειακή και μία υποκείμενη αυτής, υψηλότερης συγκέντρωσης, φιλοξενούμενη σε φλέβες χαλαζία μορφής stockwork (Τριανταφυλλίδης, 2006). Η μεταλλοφορία χαρακτηρίζεται από τρεις κύριες παραγενέσεις ορυκτών:

α. Θειούχα, χαλαζίας και τελλουρίδια. Χαρακτηριστικά ορυκτά: χαλαζίας (\pm αμέθυστος), σιδηροπυρίτης, αρσеноπυρίτης, σφαλερίτης, γαληνίτης, χαλκοπυρίτης, πυροτίτης, μαρκασίτης και τετραδυμίτης.

β. Θειοάλατα, χαλαζίας με χρυσό. Χαρακτηριστικά ορυκτά: χαλαζίας, εναργίτης, τετραεδρίτης, τενναντίτης και χρυσός.

γ. Χαλαζίας – χρυσός. Στο τελευταίο αυτό στάδιο εναποτέθηκαν φλέβες βαρίτη φέρουσες χρυσό.

Το επιθερμικό σύστημα στα Πεύκα φιλοξενείται σε όξινα ηφαιστειακά πετρώματα (δακίτες, ρυοδακίτες) και στο νότιο μέρος του σχετίζεται με αλκαλική ακολουθία. Μια εκτεταμένη περιοχή στα Πεύκα έχει υποστεί έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση. Μπορούν να διακριθούν τρεις τύποι εξαλλοίωσης: α. πυριτική εξαλλοίωση, β. προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση, γ. προπυλιτική εξαλλοίωση. Οι πυριτωμένες ζώνες βρίσκονται υπό τεκτονικό έλεγχο σε μεγάλο βαθμό. Μπορούν να χωριστούν σε οπαλιούχες, λεπτοκρυσταλλικού χαλαζία και χαλκηδόνιου. Η εμφάνιση του χρυσού εντοπίζεται σε φλέβες εντός των πυριτωμένων ζωνών (Bridges et al., 1997; Shawh and Constantinides, 2001).

1.3 Επιθερμικά συστήματα στα Πετρωτά και το κοίτασμα του Περάματος

Τα επιθερμικά συστήματα στα Πετρωτά έχουν αναπτυχθεί σε ηφαιστειοκλαστικά και επικλαστικά πετρώματα (Λόφος του Περάματος), σε ρυόλιθους (περιοχή Οδοντωτό) και μέσα σε υαλοκλαστίτες και κρυσταλλικούς τόφφους (περιοχή Μαυροκορυφή).

Το κοίτασμα χρυσού στο Λόφο του Περάματος είναι επιθερμικού τύπου και φιλοξενείται σε ψαμμίτες και ανδεσιτικά breccia (Εικ. 2). Περιγράφεται ως ένα αρχικά επιθερμικό σύστημα υψηλής θείωσης το οποίο αντικαταστάθηκε σταδιακά από σύστημα με χαρακτηριστικά ενδιάμεσης θείωσης οδηγώντας στον τελικό σχηματισμό μεταλλοφορίας φλεβών, πλέγματος φλεβιδίων χαλαζία – βαρίτη και διασπορών (Voudouris et al., 2007).

Στο κοίτασμα υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι μεταλλοφορίας, μία δομικά ελεγχόμενη μεταλλοφορία φλεβικού τύπου με θειούχα ορυκτά και θειοάλατα (στους υποκείμενους ανδεσίτες) και μία στρωματόμορφη (stratabound) οξειδωμένη στον υπερκείμενο ψαμμίτη (McAlister et al., 1999; Lescuyer et al., 2003; Evans, 2004). Αυτοί οι τύποι υπάρχουν καθώς η μεταλλοφορία έλαβε χώρα αρχικά διαμέσου δομικά ελεγχόμενων διακλάσεων – "τροφοδοτών" (feeder zones) τοποθετημένων μέσα στο ανδεσιτικό breccia. Μέσα σε αυτές τις "ζώνες τροφοδοσίας" κυκλοφόρησαν υδροθερμικά ρευστά, τα οποία έπειτα διαδόθηκαν μέσα στον πορώδη ψαμμίτη. Η πρωταρχική μεταλλοφορία (στο ανδεσιτικό breccia) χαρακτηρίζεται από παραγένεση υψηλής θείωσης, όμως η υψηλής θείωσης προχωρημένη αργιλική εξαλλοίωση, τυπική σε επιθερμικά συστήματα φιλοξενούμενα σε ηφαιστειακά πετρώματα (Hedenquist et al., 1996), είτε υπερκαλύφθηκε από μεταγενέστερη υπεργενετική αλλοίωση (οξειδωση) (Lescuyer et al., 2003), είτε από μεταγενέστερο στάδιο χαμηλής θείωσης. Η οξειδωση αυτή, η οποία προήλθε από κατερχόμενα μετεωρικά νερά, συνέβαλε στην απελευθέρωση του χρυσού στον ψαμμίτη.

Συγκεκριμένα οι τύποι μεταλλευμάτων στο Πέραμα είναι οι εξής:

- Ανδεσιτικά breccia με υαλοκλαστίτες εμφανίζονται κάτω από τα 100 m στο κέντρο του κοιτάσματος και χαρακτηρίζονται από εκτεταμένες διασπορές σιδηροπυρίτη σε μία κύρια μάζα που είναι προγενέστερη του silica flooding (δηλαδή της κυκλοφορίας διαλυμάτων πλούσια σε διοξειδίου του πυριτίου) και των μεταγενέστερων φλεβιδίων χαλαζία – βαρίτη. Η μεταλλοφορία που φιλοξενείται στα breccia χαρακτηρίζεται από σημαντικές ποσότητες θειούχων ορυκτών και θειοαλάτων. Η ορυκτολογία τους είναι περίπλοκη και περιλαμβάνει σιδηροπυρίτη, σταννίτη, κοβελλίνη, τελλουρίδια Au – Ag, γαληνίτη, ορυκτά της ομάδας του τετραεδρίτη, βισμούθινίτη, εναργίτη και

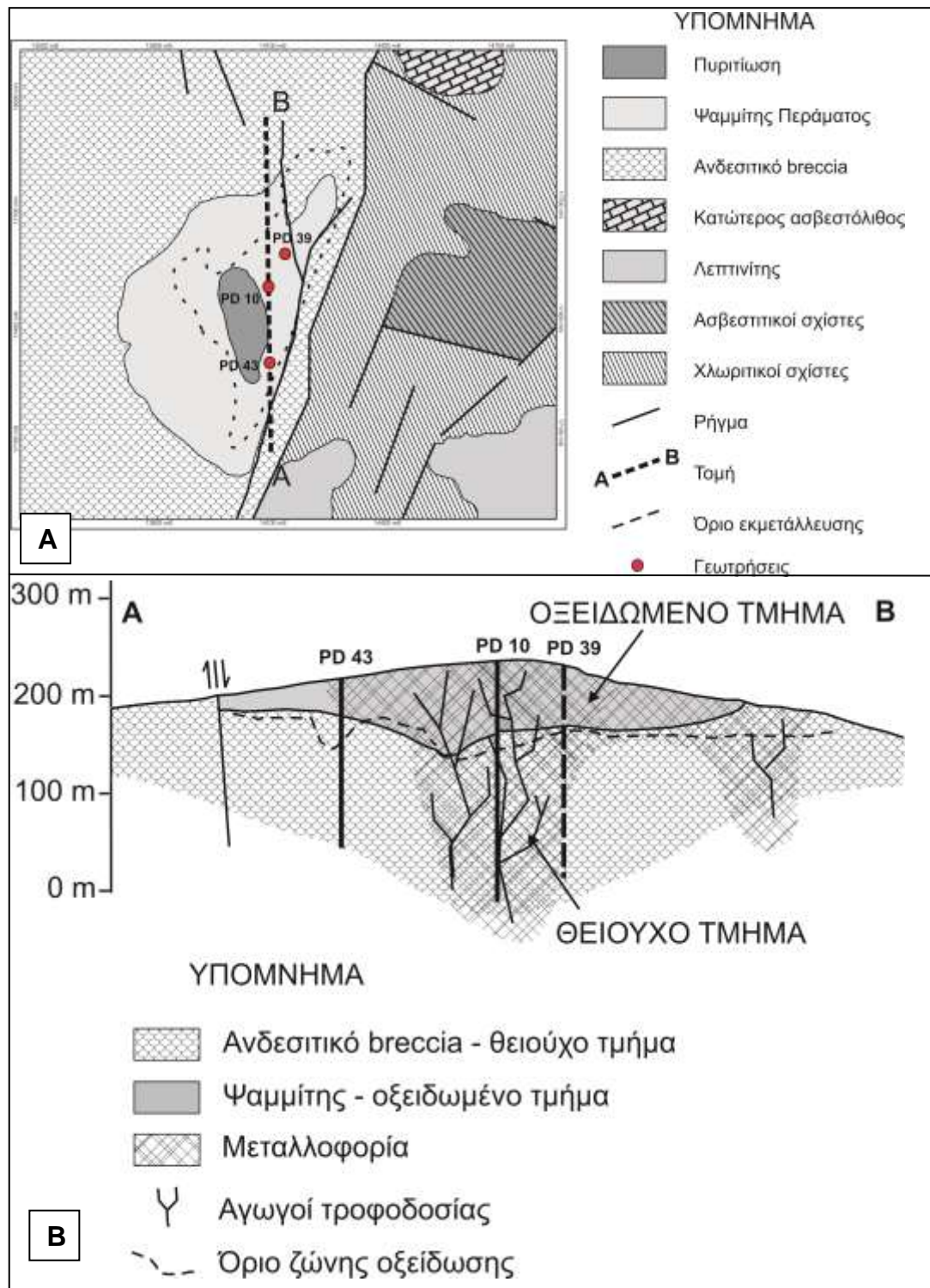
λουζονίτη (Lescuyer et al. 2003; Skarpelis et al. 2006; Voudouris et al. 2007). Ο βαρίτης αποτελεί το τελευταίο ορυκτό που αποτίθεται.

- Πυριτωμένος επικλαστικός ψαμμίτης και επιθερμικές φλέβες εμφανίζονται κοντά στην επιφάνεια (5 – 30 m) και επεκτείνονται σε βάθη μέχρι περίπου τα 100 m. Είναι εκτεθειμένα κοντά στο νότιο τμήμα του Λόφου του Περάματος. Αποτελούνται από λεπτόκοκκο ψαμμίτη με υψηλή παρουσία SiO₂ και εμποτισμούς καολινίτη, τα οποία τοπικά διακόπτονται εγκάρσια από φλεβίδια χαλαζία – βαρίτη.
- Οξειδωση του ανώτερου τμήματος του ψαμμίτη, στον οποίο κατά θέσεις παρουσιάζεται και πυροκλαστικό υλικό, διαμορφώνουν έναν ευδιάκριτο ορίζοντα που καλύπτει το Λόφο και μπορεί να επεκταθεί έως τα 30 m κάτω από την επιφάνεια. Βαρίτης γεμίζει τα υπάρχοντα κενά ενώ υπάρχουν έντονοι εμποτισμοί αιματίτη. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις Au στο κοίτασμα του Περάματος εντοπίζονται στο ανώτερο τμήμα, μέχρι βάθους 30 m περίπου από την επιφάνεια, όπου τα φαινόμενα υπεργενετικής αλλοίωσης είναι έντονα. Υψηλότερες συγκεντρώσεις ακόμη εντοπίζονται και στο κατώτερο τμήμα του ψαμμίτη, κοντά στη ζώνη μετάβασης, λόγω απότομης μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών, οπότε και ευνοείται η απόθεση ελεύθερου χρυσού.

Το κοίτασμα στο Λόφο του Περάματος είναι "μανιταροειδούς" μορφής, με περισσότερο από το 80% του χρυσού να είναι ελεύθερος και κατανεμημένος στον ψαμμίτη του Περάματος (Jurás et al. 2010). Το φακοειδές σώμα του οξειδωμένου μεταλλεύματος εκτείνεται σε περίπου 750 m σε διεύθυνση Β – Ν και έως 300 m σε διεύθυνση Α – Δ. Το πάχος του κυμαίνεται από τα 15 – 20 m στα πλευρά και φτάνει τα 120 m στο κέντρο του κοιτάσματος.

Οι υδροθερμικές εξαλλοιώσεις που παρατηρούνται στο κοίτασμα είναι: πυριτική και προχωρημένη αργιλική (σε βάθος), η οποία πιθανόν υπερκαλύφθηκε από μία μεταγενέστερη αργιλική εξαλλοίωση. Η μεταλλοφορία με υψηλές συγκεντρώσεις, έως και 35 g/t, σχετίζεται με βαρίτη στα ανώτερα οξειδωμένα τμήματα της πυριτωμένης ζώνης. Οι μεταγενέστερες φλέβες χαλαζία – βαρίτη χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις χρυσού, έως τα 4 g/t (Skarpelis et al. 1999). Ακόμη, ο χρυσός

βρίσκεται σε συσχετισμό με πολύ λεπτομερή σιδηροπυρίτη και με τη μορφή εγκλεισμάτων σε εναργίτη (Voudouris et al., 2007).



Εικ. 2: Α. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής του κοιτάσματος του λόφου του Περάματος με τις θέσεις των γεωτρήσεων που δειγματολήφθηκαν (ευγενική παραχώρηση από την Thracian Goldmining S.A., με αλλαγές). Β. Γεωλογική τομή διεύθυνσης Β – Ν από το κοιτάσμα του λόφου του Περάματος, στην οποία εμφανίζεται το κατώτερο όριο της ζώνης οξείδωσης (από Triantafyllidis, 2006 με αλλαγές). Η γεώτρηση PD 39 είναι εκτός της τομής Α – Β και παρουσιάζεται με διακεκομμένη γραμμή.

2. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Για την ανάλυση δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρεις σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές, η ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM, Scanning Electron Microscopy) με δυνατότητες σημειακής χημικής ανάλυσης (EDS, Energy Dispersive – Spectroscopy), η τεχνική Φασματομετρίας Μάζας Χρόνου Πτήσης (TOF-SIMS, Time – of – Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) και η Φασματοσκοπία Micro – Raman (Micro – Raman Spectroscopy). Μέσω της σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών και με τη βοηθητική χρήση του οπτικού μικροσκοπίου, έγιναν ποσοτικές και ποιοτικές χημικές αναλύσεις στοιχείων και ιχνοστοιχείων, καθώς και ο καθορισμός των ορυκτολογικών φάσεων του δείγματος.

2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy/ SEM) με Φασματόμετρο Ενεργειακής Διασποράς Ακτίνων – Χ (Energy Dispersive X – Ray Spectrometer/ EDS)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους χαρακτηρισμού μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της κυματικής φύσης του φωτός σε κλίμακες μεγεθύνσεων έως 1000× και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm (Κουή & Λυμπεροπούλου, 2009) σε συγκεκριμένες διατάξεις και με μονοχρωματικό φως, π.χ. πράσινο. Η απαίτηση για μεγαλύτερες μεγεθύνσεις οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου που κατασκευάστηκε και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope) (Κουή & Λυμπεροπούλου, 2009) (Εικ. 3).

Το SEM χρησιμοποιεί μία λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας 1 – 50 keV, η οποία, αφού περάσει μία ακολουθία δύο ή τριών φακών εστίασης (συνδυασμένοι με κατάλληλα διαφράγματα) καταλήγει να έχει μία διάμετρο που μπορεί να προσεγγίσει τα 2 – 10 nm (Κυριακίδης & Μπίνας, 2014). Αυτό βέβαια εξαρτάται από διάφορες κατασκευαστικές παραμέτρους των οργάνων,

όπως π.χ. στο είδος της πηγής πρωτογενών ηλεκτρονίων, στα στάδια εστίασης στην κολώνα δημιουργίας της δέσμης, στο μέγεθος του πεδίου επιτάχυνσης των πρωτογενών ηλεκτρονίων, στην εστιακή απόσταση του αντικειμενικού φακού. Κατά την διαδικασία χαρακτηρισμού ενός υλικού, με την πρωτογενή δέσμη σαρώνουμε και βομβαρδίζουμε το δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων διεισδύει στο δείγμα σε βάθος περίπου 1μm. Μέρος της εξέρχεται, παράγοντας μια πληθώρα σημάτων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία της εικόνας (Reed, 2005). Τα δύο σήματα που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons/ SE) και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons/ BSE), τα οποία και συλλέγονται από διαφορετικούς τύπους ανιχνευτών ηλεκτρονίων, όπως π.χ. από τον συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο ανιχνευτή που είναι ο Everheart – Thornley (E – T) (Reed, 2005).

Κύρια λειτουργία του SEM είναι η παραγωγή εικόνων αντικειμένων σε βάθος. Συνήθως εικόνες από δευτερογενή ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για να δείχνουν τοπογραφικές συγκρίσεις, ενώ οι εικόνες που προέρχονται από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, παρότι περιέχουν και τοπογραφικές πληροφορίες, χρησιμοποιούνται για να δείξουν διαφορές ως προς τη χημική σύσταση.

Ακόμη μία πολύ σημαντική λειτουργία, είναι η δυνατότητα εμφάνισης της χωρικής συγκέντρωσης ενός στοιχείου, καταγράφοντας έναν δισδιάστατο "χάρτη" από την ένταση μιας εκ των χαρακτηριστικών κορυφών ακτινών X του στοιχείου αυτού. Δηλαδή, ο χάρτης αυτός δεν δημιουργείται από την συνολική ένταση όλου του φάσματος αλλά από την επιλογή μιας μικρής περιοχής ενεργειών από το φάσμα η οποία περιέχει την χαρακτηριστική κορυφή του χημικού στοιχείου. Δηλαδή, το φασματόμετρο ED (EDS) συλλέγει απ' ευθείας όλη την ακτινοβολία X που εκπέμπεται από το δείγμα κατά τον βομβαρδισμό του με τη δέσμη ηλεκτρονίων και τις κατανέμει κατά ενέργεια. Από το πλήρες φάσμα επιλέγονται οι "περιοχές ενδιαφέροντος" των ενεργειακών ζωνών που περιέχουν τις κορυφές (peaks) των χημικών στοιχείων που θέλουμε να καταγράψουμε την κατανομή τους σε χάρτες, και οι εντάσεις αυτών χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία χαρτών (mapping).



Εικ. 3: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο SEM (Jeol6380LV).

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και αντίστοιχα η χημική ανάλυση παρουσιάζουν και κάποιους περιορισμούς, οι οποίοι επηρεάζουν είτε το δείγμα (π.χ. θέρμανση και χημική "μόλυνση" του δείγματος) είτε την εικόνα (π.χ. φόρτιση).

Το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμότητα στο σημείο πρόσπτωσης στο δείγμα, προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας τις περισσότερες φορές αμελητέα. Σε περιπτώσεις όμως, υλικών με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα η επίδραση της θερμότητας μπορεί να είναι σημαντική, προκαλώντας π.χ. την απώλεια διοξειδίου του άνθρακα από ανθρακικά ορυκτά και νερού από ένυδρα ορυκτά.

Ο όρος "μόλυνση" περιγράφει τα συλλογικά φαινόμενα κατά τα οποία στην επιφάνεια ενός δείγματος υπάρχει μια ξένη ουσία που παρεμβάλλεται στην ανάλυση του δείγματος. Τέτοιες παρεμβολές π. χ μπορεί να προέρχονται από ανθρακούχα υλικά, όπως για παράδειγμα τη διάσπαση ενός υδρογονάνθρακα. Υπολειπόμενα μόρια υδρογονανθράκων μπορούν δημιουργήσουν απόθεμα άνθρακα και σε επιφάνειες του θαλάμου κενού, προκαλώντας μόλυνση στα διαφράγματα και σε άλλα συστατικά μέρη του μικροσκοπίου (Reed, 2005).

Στο φαινόμενο της φόρτισης, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, εξαιτίας της χαμηλής τους ενέργειας, εύκολα παρεκκλίνουν από οποιοδήποτε φορτίο στην επιφάνεια του δείγματος. Το δείγμα μπορεί να επικαλυφθεί με αγώγιμο υλικό προκειμένου να αποτραπεί το φαινόμενο, όμως η ύπαρξη ελαττωμάτων στην

επικάλυψη επιφέρει αλλοιώσεις στις εικόνες των δευτερογενών ηλεκτρονίων (οι εικόνες των οπισθοσκεδαζόμενων επηρεάζονται λιγότερο) (Reed, 2005).

Περιορισμοί της τεχνικής επηρεάζουν επίσης και τα εξαγόμενα φάσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο "θόρυβος" (noise) στα φάσματα, ο οποίος προκύπτει από στατιστικές διακυμάνσεις κατά τη μέτρηση των φωτονίων.

Όσον αφορά την ποσοτική ανάλυση, στις περισσότερες περιπτώσεις είναι απαραίτητες οι διορθώσεις στην κύρια μάζα (matrix corrections) στα εξαγόμενα φάσματα. Οι διορθώσεις αυτές ενδέχεται να είναι ιδιαίτερα σημαντικές λόγω της δυσκολίας εύρεσης των κατάλληλων πρότυπων φασμάτων για σύγκριση.

2.1.1 Επεξεργασία Δειγμάτων στο Λογισμικό INCA

Το INCA Energy Software είναι το λογισμικό που χρησιμοποιείται για την βελτιστοποίηση των συνθηκών – παραμέτρων λειτουργίας του μικροσκοπίου SEM, την επεξεργασία και αποθήκευση των δεδομένων που λαμβάνει το EDS, καθώς και την απεικόνιση και εξαγωγή των αποτελεσμάτων του EDS (φάσματα, χάρτες).

Το λογισμικό αποτελείται από τέσσερα κύρια συστατικά μέρη:

1. Πλοηγοί (Navigators). Η πλατφόρμα του λογισμικού έχει πλοηγούς που βοηθούν τον χρήστη σε όλα τα στάδια της διαδικασίας μικροανάλυσης.
2. Διαχείριση δεδομένων (Data Management). Τα δεδομένα διαχειρίζονται και αρχειοθετούνται εύκολα μέσα σε projects και μπορούν εξίσου εύκολα να εμφανιστούν στο Δέντρο δεδομένων (Data tree). Σε κάθε project μπορούμε να εξετάσουμε παραπάνω από ένα δείγμα, και σε κάθε δείγμα παραπάνω από μία περιοχή ενδιαφέροντος. Παράλληλα, οι παρούσες συνθήκες λειτουργίας αποθηκεύονται μαζί με τα δεδομένα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων (εικόνες ηλεκτρονίων, φάσματα, χάρτες κ.ά.) μπορούν να εξαχθούν από το INCA με μία ποικιλία μορφών, επιτρέποντάς τους έτσι να διαβαστούν από κατάλληλα πακέτα λογισμικών.

3. Βοήθεια (Help). Υπάρχει ένα σύστημα βοήθειας πλήρως ενσωματωμένων με το λογισμικό, το οποίο παρέχει από on-line βοήθεια για εξειδικευμένες συμβουλές και καθοδήγηση, μέχρι tutorials για νέους χρήστες και συμβουλές για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων.
4. Εναλλακτικές Ενέργειας (Energy Options). Το σύστημα παρέχει τρεις navigators: Analyser, Point & ID, Mapping

Με μία σειρά κύριων βημάτων καθορισμένων από τους navigators, επιτυγχάνεται η διευκόλυνση του χρήστη και η επίτευξη των καλύτερων δυνατών αποτελεσμάτων.

Αρχικά, ορίζονται οι βέλτιστες συνθήκες του μικροσκοπίου για την μικροανάλυση με ακτίνες Χ. Κύρια στοιχεία που λαμβάνονται υπόψη είναι η κλίση του δείγματος (εάν αυτή υπάρχει) ειδικά στην ποσοτική ανάλυση, η τιμή της τάση επιτάχυνσης της δέσμης (acceleration voltage), τη ρύθμιση του ρεύματος της δέσμης και της σταθερότητά της, καθώς επίσης και την εστιακή απόσταση (working distance).

Οι προηγούμενες ρυθμίσεις γίνονται πριν από την ποσοτική ανάλυση, δηλαδή την ρύθμιση του οργάνου με την χρήση δειγμάτων αναφοράς (ορυκτών γνωστής συγκέντρωσης στα προς ανάλυση στοιχεία). Αρχικά πραγματοποιείται η βελτιστοποίηση των συνθηκών της δέσμης ηλεκτρονίων (Quant Optimization). Η βελτιστοποίηση αυτή γίνεται κατά την απόκτηση ενός φάσματος από καθαρό μέταλλο κοβαλτίου του οποίου το φάσμα χρησιμοποιείται από το λογισμικό για την μέτρηση του ρεύματος της δέσμης που χρησιμοποιεί σαν ρεύμα αναφοράς, καθώς και την ρύθμιση του αισθητήρα EDS κατά ενέργεια (θέσεις κορυφών). Ταυτοχρόνως καθορίζονται και οι βέλτιστες συνθήκες για την απόκτηση ακτίνων Χ (X – ray), όπως είναι το Livetime (ο χρόνος στον οποίο το σύστημα συλλέγει ακτίνες Χ), και το Process Time (ο χρόνος που ξοδεύεται για την ελάττωση του "θορύβου" του σήματος ακτίνων Χ από τον συλλέκτη EDS κατά την ανάλυση). Μετά από αυτά τα βήματα, μπορεί να γίνει επανέλεγχος της ποσοτικής ανάλυσης με τη χρήση διάφορων ορυκτών αναφοράς (γνωστής συγκέντρωσης/χημικής σύστασης).

Στη συνέχεια καθορίζονται οι βέλτιστες συνθήκες για την απόκτηση X – ray, όπως είναι το Livetime (ο χρόνος στον οποίο το σύστημα κατεργάζεται τις μετρήσεις στο φάσμα), το Process Time (ο χρόνος που ξοδεύεται για την ελάττωση του "θορύβου" του X – ray σήματος από τον EDS κατά την κατεργασία) η ενεργειακή εμβέλεια του φάσματος.

Με την απόκτηση πλέον του φάσματος, το λογισμικό παρέχει αυτόματη ταυτοποίηση των κορυφών (Auto ID), δίνει όμως τη δυνατότητα στο χρήστη να την πραγματοποιήσει μόνος του, εάν το επιθυμεί. Ακόμη, παρέχει τη δυνατότητα σύγκρισης φασμάτων από διάφορες περιοχές ενδιαφέροντος από οποιοδήποτε ανοιχτό project.

Στην περίπτωση της ποσοτικής ανάλυσης, απαιτείται ακριβής μέτρηση των εντάσεων των peaks του φάσματος. Όταν καθοριστούν οι εντάσεις αυτές, γίνεται σύγκριση με standards γνωστής σύστασης. ακολουθούμενη από διορθώσεις στην κύρια μάζα (matrix corrections), πριν καθοριστεί η συγκέντρωση κάθε στοιχείου. Το INCA Energy έχει αναπτύξει μέθοδο αντιμετώπισης των κυριότερων προβλημάτων που εμποδίζουν τις ακριβείς μετρήσεις, συγκεκριμένα τον περιορισμό του background και του statistical noise και τον διαχωρισμό των peaks.

2.2 Φασματομετρία Μάζας Δευτερογενών Ιόντων με Βάση το "Χρόνο Πτήσης" (Time – of – Flight Secondary Ion Mass Spectrometry/TOF – SIMS)

Η Time – of – flight Secondary Ion Mass Spectrometry (Εικ. 4) είναι μία ευαίσθητη μέθοδος ανάλυσης επιφάνειας, η οποία χρησιμοποιεί μία παλμική δέσμη ιόντων για να απομακρύνει ιόντα ατόμων και θραύσματα μορίων από την επιφάνεια του δείγματος, καθιστώντας την καταστρεπτική μέθοδο. Η σημειακή καταστροφή του δείγματος δίνει τη δυνατότητα να αποκαλύπτονται βαθύτερα σημεία κάτω από την αρχική επιφάνεια του δείγματος, παρέχοντας τη δυνατότητα εύρεσης της κατανομής των στοιχείων σε βάθος. Ο συνδυασμός αυτού με τη σάρωση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος μας δίνει τη δυνατότητα να διερευνούμε τη λεπτομερή χημική σύσταση του δείγματος στις τρεις πλέον διαστάσεις (Χατζηθεοδωρίδης, 2008). Η

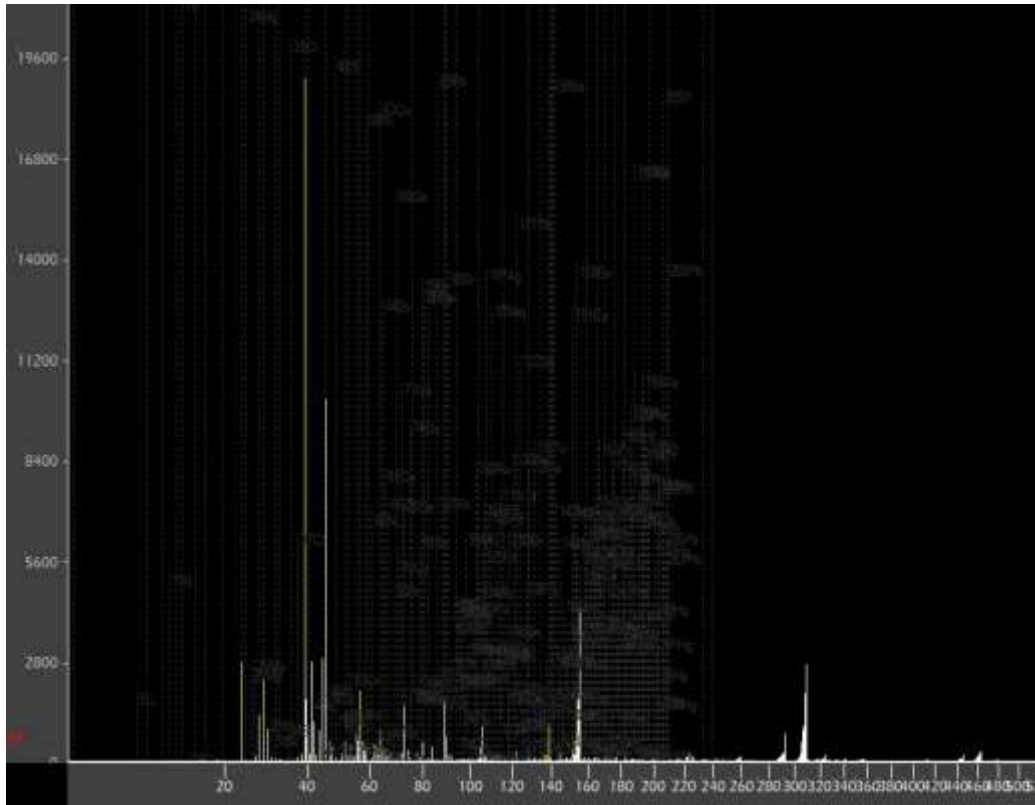
παρουσίαση των δεδομένων γίνεται με τη μορφή φασμάτων μάζας θετικών ή αρνητικών ιόντων (Εικ. 5) και με τη μορφή ιοντικών χαρτών που δείχνουν την κατανομή των στοιχείων ή των μορίων, οργανικών ή ανόργανων (Stowe et al. 1994). Τρία λειτουργικά μοντέλα είναι διαθέσιμα με την TOF – SIMS:

- Η φασματοσκοπία μαζών της επιφάνειας (mass spectrometry)
- Η εικονοποίηση της επιφάνειας (imaging) και οι χάρτες κατανομών
- Το προφίλ βάθους (depth profiling)

Η τεχνική είναι ικανή να προσφέρει λεπτομερή πληροφόρηση για την ατομική και μοριακή δομή των επιφανειών. Το εύρος μαζών που είναι δυνατόν να διακρίνει, αρχίζει από τη μονάδα μάζας, δηλαδή του υδρογόνου, μέχρι και πάνω από 600 amu (atomic mass units – μονάδες ατομικής μάζας). Αυτό καθιστά το σύστημα κατάλληλο για στοιχειακή και για μοριακή ανάλυση επιφανειών. Ακόμη, η τεχνική παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία (για ορισμένα στοιχεία το όριο είναι χαμηλότερο του 1 ppb), οπότε είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση ιχνοστοιχείων. Τα συστήματα με τις καλύτερες προδιαγραφές μπορούν εύκολα να διαχωρίσουν ακόμα και τα ισότοπα των στοιχείων για ισοτοπικές αναλύσεις (Χατζηθεοδωρίδης, 2008).



Εικ. 4: Το μικροσκόπιο TOF-SIMS.



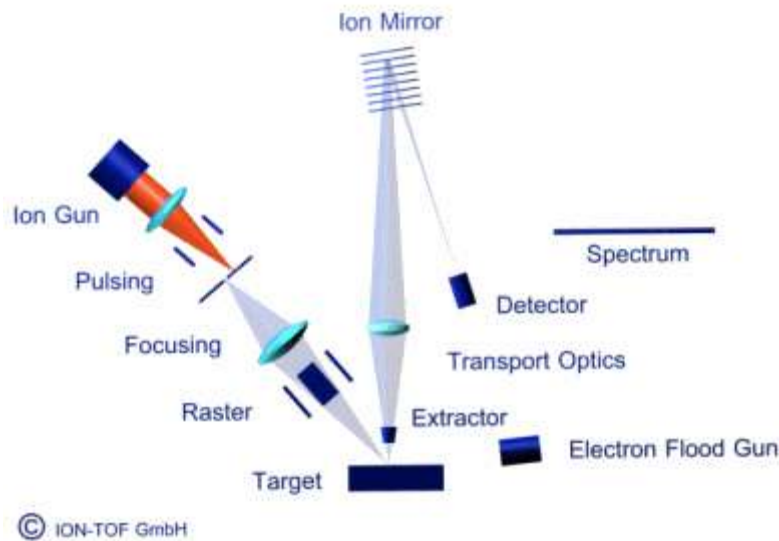
κατάλληλο χειρισμό των ηλεκτροστατικών δυνάμεων στην περιοχή εξόδου των ιόντων από το δείγμα, τα ιόντα προωθούνται επιταχυνόμενα (με σχεδόν την ίδια αρχική ταχύτητα για όλες τις μάζες) προς ένα σωλήνα μεταφοράς στο δρόμο τους προς τον συλλέκτη. Όλο το σύστημα και το δείγμα βρίσκονται συνεχώς κάτω από πολύ υψηλό κενό. Κάτω από τυπικές συνθήκες λειτουργίας, τα αποτελέσματα της TOF – SIMS περιλαμβάνουν:

1. Ένα φάσμα μαζών το οποίο καταμετρεί όλες τις ατομικές μάζες σε ένα εύρος από 0 έως και πάνω από 600 amu
2. Η δέσμη σάρωσης παράγει χάρτες για κάθε ενδιαφερόμενη μάζα σε κλίμακα μικρότερη του 1 μm
3. Προφίλ βάρους που παράγονται από την εκσκαφή των επιφανειακών ατομικών στρωμάτων του δείγματος μέσω της διαδικασίας του sputtering μετά από βομβαρδισμό της επιφάνειας από τη δέσμη ιόντων

2.2.2 Οργανολογία

Το μικροσκόπιο TOF-SIMS τυπικά περιλαμβάνει τα παρακάτω εξαρτήματα (Εικ. 6):

- Μία ή περισσότερες ιοντικές πηγές, οι οποίες συνήθως χρησιμοποιούν Ga^+ , Cs^+ , Au^+ , φουρελένια (C_{60})
- Ένα σύστημα πολύ υψηλού κενού αέρος, το οποίο χρειάζεται για να διατηρήσει την κινητική ενέργεια των ιόντων χωρίς μεταβολή καθ' όλη την διαδρομή και να αυξήσει την απόδοση του οργάνου ώστε να μπορεί να μετρά πολύ μικρές συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων
- Το σωλήνα μεταφοράς των ιόντων, ο οποίος είναι είτε κυκλικά σχεδιασμένος, χρησιμοποιώντας ηλεκτροστατικούς αναλυτές για να κατευθύνουν τη δέσμη ιόντων, είτε γραμμικά σχεδιασμένος, χρησιμοποιώντας ανακλαστικό καθρέπτη.



Εικ. 6: Σχεδιάγραμμα οργανολογίας του TOF-SIMS.

Το TOF – SIMS που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι εξοπλισμένο με δύο ιοντικές πηγές, μία για ανάλυση που παράγει πολύ μικρούς σε μήκος, έντονους παλμούς ιόντων για υψηλή ανάλυση μάζας, και μία χαμηλής ενέργειας πηγή για τη διάβρωση του δείγματος. Βασική αρχή με την οποία γίνεται η επιλογή της κατάλληλης ιοντικής πηγής είναι η επιλογή πρωτογενών ιόντων τα οποία δεν υπάρχουν στο δείγμα. Η ταύτιση των πρωτογενών ιόντων που εκπέμπονται από την πηγή με ορισμένα από τα δευτερογενή του δείγματος (π.χ. χρυσού) οδηγούν σε λανθασμένα συμπεράσματα. Παραδείγματος χάριν, στην παρούσα μελέτη, αποκλείστηκε η χρήση ιοντικής πηγής Au^+ , καθώς επρόκειτο να εξετασθεί δείγμα από κοίτασμα χρυσού. Αντ' αυτού, χρησιμοποιήθηκε πηγή ιόντων C_{60} (φουρελένια).

Στο θάλαμο κενού, λαμβάνουμε πίεση λειτουργίας της τάξης $5 \times 10^{-10} - 5 \times 10^{-9}$ mbar. Ακόμη, το όργανο έχει αναβαθμιστεί με τράπεζα, η οποία ψύχεται με τη χρήση υγρού αζώτου στην περίπτωση που αναλύονται οργανικά ή ένυδρα δείγματα.

Το σύστημα κενού και όλες οι ηλεκτρονικές συσκευές ελέγχονται από ηλεκτρονικό υπολογιστή με λογισμικό Windows TM. Ο υπολογιστής είναι εξοπλισμένος με ειδικό λογισμικό (bioTOF) για τον έλεγχο του συστήματος και την ανάλυση. Ο υπολογιστής είναι επίσης εξοπλισμένος με έναν μετατροπέα

χρόνου σε ψηφία (time – to – digital converter/ TDC) και μία γεννήτρια χρονισμού. Η τελευταία ελέγχει όλες τις παλμικές διαδικασίες του οργάνου, ενώ ο TDC πραγματοποιεί την time – of – flight μέτρηση των δευτερογενών ιόντων.

2.2.3 Πεδίο Εφαρμογών

Η τεχνική TOF – SIMS χρησιμοποιείται σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους υλικών όπως πολυμερή, φαρμακευτικά, ημιαγωγούς, και έχει εφαρμοστεί σε περιβαλλοντικές επιστήμες, στην ιατρική, τη βιολογία, την αρχαιολογία και άλλες επιστήμες, ενώ τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ευρέως και στην κοσμοχημεία. Ορισμένα από τα παραδείγματα εφαρμογών της μεθόδου είναι τα εξής:

- Ανάλυση της χημικής σύστασης και της ορυκτολογίας της επιφάνειας του Άρη μέσω της ανάλυσης του μετεωρίτη Nahkla (Vicenzi and Fahley, 2001)
- Ανάλυση εδαφών από την περιοχή των Άλπεων με σκοπό την απόκτηση ιστορικών – αρχαιολογικών στοιχείων για την εξέλιξη του Β' Καρχηδονιακού Πολέμου (Sodhi et al., 2006)
- Ταυτοποίηση και χημική ανάλυση ορυκτών σπάνιων γαιών (Chelgani et al., 2013)
- Χημική ανάλυση επιφάνειας εμφυτεύματος τιτανίου μετά τη χρήση του για ορθοπεδικές παθήσεις των οστών (Eriksson et al., 2006)
- Χαρακτηρισμός επιλεκτικότητας διαφόρων περιοχών επιφάνειας χαλκοπυρίτη σε υδρομεταλλουργικές διεργασίες (Al-Harashsheh et al., 2006)

2.2.4 Επεξεργασία Δειγμάτων στο Λογισμικό spaceTOF

Όλο το σύστημα TOF – SIMS ελέγχεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ανάλυση του φάσματος μαζών για κάθε δείγμα, καθώς και η απεικόνιση των στοιχείων και μορίων του δείγματος πραγματοποιούνται με τη χρήση ειδικού λογισμικού, που ονομάζεται bioTOF. Για την επεξεργασία και ερμηνεία των φασμάτων μάζας όμως χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό spaceTOF, ένα πρωτότυπο λογισμικό που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Ορυκτολογίας –

Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η επεξεργασία των δεδομένων γίνεται με την εκτέλεση συγκεκριμένων βημάτων που αναλύονται παρακάτω, τα οποία παρέχουν στον χρήστη μία πληθώρα χρήσιμων πληροφοριών για τη σύνθεση και το χημισμό της επιφάνειας του εξεταζόμενου δείγματος.

- Πρώτο βήμα για την επεξεργασία των δεδομένων του φάσματος αποτελεί η κατασκευή ιοντικών χαρτών κατανομής (imaging) για την κάθε κορυφή (peak) του φάσματος μάζας. Η κατανομή αυτή είναι ένας χάρτης συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου/ μορίου στην επιφάνεια του δείγματος που αναλύεται. Οι χάρτες κατανομών βοηθούν σημαντικά στην ταυτοποίηση των κορυφών, η οποία θα περιγραφεί σε επόμενο βήμα.
- Στις περισσότερες των περιπτώσεων στα φάσματα μαζών υπάρχουν μικρές αποκλίσεις των κέντρων των κορυφών από τις πραγματικές μάζες των αντίστοιχων στοιχείων. Η ταύτισή τους αποτελεί αναγκαία συνθήκη για την ταυτοποίηση των κορυφών. Η μεθοδολογία προσαρμογής του φάσματος στην πραγματική κλίμακα μαζών ή βαθμονόμηση (mass calibration) είναι απαραίτητη. Αυτό γίνεται με το λογισμικό sraceTOF, αρκεί να ταυτοποιηθούν αρχικά τα ισότοπα δύο στοιχείων με μεγάλη διαφορά μαζών που καλύπτει το εύρος μαζών του φάσματος. Η βαθμονόμηση ξεκινάει εντοπίζοντας ένα εύκολα αναγνωρίσιμο στοιχείο. Συνηθέστερα και βάσει εμπειρίας αναγνωρίζεται πρώτο το ^{24}Mg , εντοπίζοντας την κορυφή του στην αντίστοιχη τιμή amu (ατομικής μάζας απορρόφησης) στην οριζόντια γραμμή του διαγράμματος του φάσματος. Επιλέγοντας τη συγκεκριμένη κορυφή εμφανίζεται από το λογισμικό το bin number του στοιχείου. Το bin number αποτελεί έναν αριθμό, ξεχωριστό για κάθε χημικό στοιχείο/ ισότοπο, ο οποίος αναφέρεται στο ελάχιστο χρονικό διάστημα κατά το οποίο ο συλλέκτης καταγράφει τα εισερχόμενα ιόντα του στοιχείου. Το κάθε επιλεγμένο bin number αντιστοιχείται με τον αριθμό μάζας του στοιχείου αυτού (εδώ το 24). Έπειτα διαλέγουμε ένα δεύτερο στοιχείο, με μάζα κατά προτίμηση αρκετά μεγαλύτερη από

αυτήν του πρώτου επιλεγμένου στοιχείου (π.χ. ^{79}Au) και επαναλαμβάνουμε επιλογή της κορυφής και αντιστοίχιση του bin number με τον αριθμό μάζας. Τέλος, δίνοντας εντολή για υπολογισμό (calculate), το λογισμικό πραγματοποιεί τη βαθμονόμηση. Απαραίτητος είναι και ο έλεγχος για την επιτυχία ή μη της βαθμονόμησης σε διάφορες κορυφές του φάσματος.

- Μετά και τον έλεγχο του mass calibration μας δίνεται πλέον η δυνατότητα της ταυτοποίησης σχεδόν όλων των κορυφών μαζών του φάσματος. Σε πολλές περιπτώσεις ένας χάρτης κατανομής ενδέχεται να αντιστοιχεί σε περισσότερα το ενός στοιχεία, άτομα ή μόρια, ανόργανα ή οργανικά. Η επιλογή του σωστού στοιχείου για την κορυφή υποβοηθείται σημαντικά με τους χάρτες κατανομής στοιχείων που έγιναν στο πρώτο βήμα. Έτσι, η χωρική κατανομή κάθε στοιχείου μας δίνει πληροφορίες για τη φάση στην οποία βρίσκεται και με ποια στοιχεία συνυπάρχει στη φάση αυτή. Τέλος, μας δίνεται η δυνατότητα να ταυτοποιήσουμε ιόντα που προκύπτουν από την ένωση στοιχείων με άλλα άτομα π.χ. του οξυγόνου ή/και του υδρογόνου.

2.3 Φασματοσκοπία Micro – Raman (Micro – Raman Spectroscopy)

Η Φασματοσκοπία Micro – Raman αποτελεί το συνδυασμό της Φασματοσκοπίας Raman (Raman Spectroscopy) με το Οπτικό Μικροσκόπιο. Η Φασματοσκοπία Raman είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία βασίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας laser πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Στη μέθοδο, το δείγμα ακτινοβολείται από μία πηγή έντονης μονοχρωματικής ακτινοβολίας (συνηθέστερα laser). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μονοχρωματική ακτινοβολία με μήκος κύματος 632.8 nm (κόκκινο). Με την πρόσπτωση της ακτινοβολίας, τα μόρια του δείγματος πολώνονται και δημιουργούνται ταλαντευόμενα ηλεκτρικά δίπολα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φορτίων. Τα φορτία, όταν επιταχύνονται ή επιβραδύνονται, παράγουν ακτινοβολία. Η συντριπτική πλειοψηφία των φωτονίων που σκεδάζονται από το δείγμα έχουν ακριβώς το ίδιο μήκος κύματος με τα

φωτόνια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως σκέδαση Rayleigh ή ελαστική. Μόνο ένας πολύ μικρός αριθμός φωτονίων (σε ποσοστό περίπου 0.0001%) θα σκεδαθεί με μήκος κύματος μετατοπισμένο από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (ανελαστική σκέδαση ή σκέδαση Raman) και θα αποτυπωθούν στο φάσμα.

Κάθε ορυκτό παρουσιάζει και ξεχωριστή μορφή (μοτίβο) στο φάσμα της μεθόδου Raman, επομένως μπορεί να γίνει εύκολα ταυτοποίηση οποιουδήποτε ορυκτού. Στον οριζόντιο άξονα του φάσματος Raman παρουσιάζονται οι "κυματάριθμοι" (Raman shifts) (cm^{-1}), ενώ στον κάθετο η ένταση (Raman intensity) (καθαρός αριθμός).

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ακολουθήθηκε συγκεκριμένη μεθοδολογία με το σκοπό τον προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων των δειγμάτων του κοιτάσματος. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία, αξιοποιήθηκαν οι πληροφορίες της υπάρχουσας βιβλιογραφίας, οι οποίες τέθηκαν σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήσαμε με τις αναλυτικές τεχνικές SEM και TOF – SIMS, οδηγώντας έτσι σε ορθό προσδιορισμό των μεταλλικών και σύνδρομων ορυκτών (Εικ. 7).

Πρώτο βήμα αποτελεί η εκτενής μελέτη της βιβλιογραφίας, η οποία παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τα γεωλογικά και κοιτασματολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής, και ως εκ τούτου για τα ορυκτά που απαντώνται στο κοίτασμα.

Μετά την αξιοποίηση των βιβλιογραφικών δεδομένων, πραγματοποιήθηκε επιλογή κατάλληλων δειγμάτων από πυρήνες γεωτρήσεων, ούτως ώστε να καλυφθούν όλοι οι πιθανοί λιθολογικοί – πετρολογικοί και κοιτασματολογικοί τύποι του κοιτάσματος (Πίνακας 1).

Γεώτρηση	Βάθος (m)	Λιθολογία του υλικού
PD 10	80	Ψαμμίτης
PD 10	88	Μεταβατική ζώνη
PD 10	160	Ανδεσιτικό breccia
PD 43	93	Ανδεσιτικό breccia
PD 43	101	Ανδεσιτικό breccia
PD 39	68	Ψαμμίτης

Πίνακας 1: Εξεταζόμενα δείγματα και η λιθολογική τους προέλευση.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε εξέταση των δειγμάτων PD 10 – 80, PD 10 – 88 και PD 10 – 160 με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου, από την οποία ελήφθησαν ορισμένες εικόνες των ορυκτών που εντοπίστηκαν. Από την εξέταση αυτή μία συγκεκριμένη περιοχή του δείγματος PD 10 – 88 παρουσίασε το μεγαλύτερο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον, η οποία και επιλέχθηκε για περαιτέρω ανάλυση με τις αναλυτικές τεχνικές SEM και TOF – SIMS.

Επόμενο βήμα ήταν η ανάλυση της περιοχής ενδιαφέροντος του δείγματος PD 10 – 88 με το μικροσκόπιο SEM στο εργαστήριο Ορυκτολογίας –

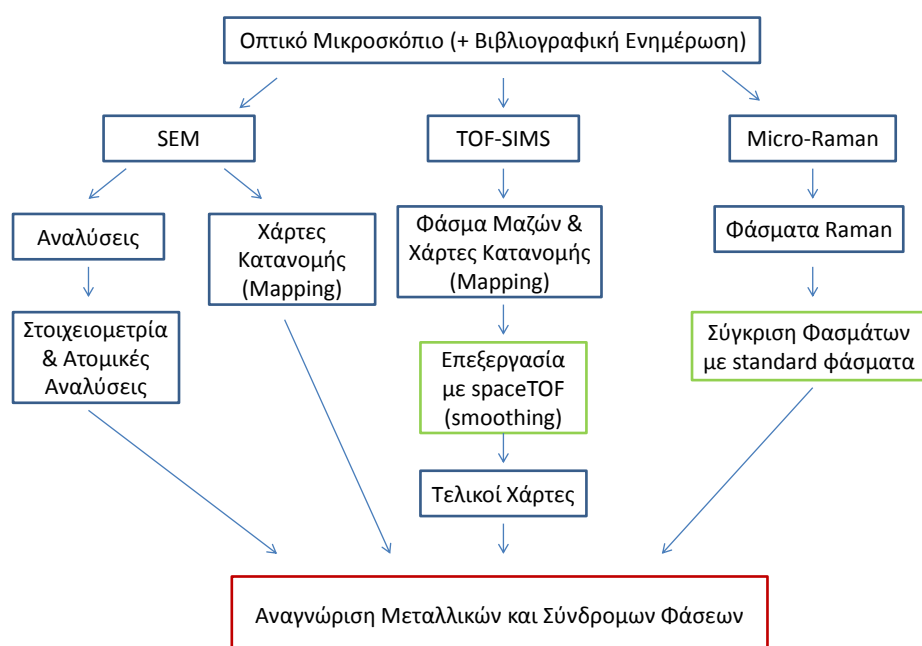
Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Από την ανάλυση αυτή προέκυψαν χημικές αναλύσεις και εξαγωγές φασμάτων της περιοχής, καθώς και η δημιουργία χαρτών κατανομής των χημικών στοιχείων του δείγματος με το λογισμικό INCA.

Παράλληλα, με την τεχνική SEM πραγματοποιήθηκαν επίσης χημικές αναλύσεις σε μία σειρά περιοχών των δειγμάτων PD 39 – 68, PD 43 – 93 και PD 43 – 101. Μέσω των αναλύσεων υπολογίστηκαν οι στοιχειομετρίες και οι ατομικές αναλογίες χημικών στοιχείων στις περιοχές αυτές, με σκοπό τον προσδιορισμό των μεταλλικών ορυκτών φάσεων.

Στη λήψη ακόμη πιο έγκυρων και ορθών συμπερασμάτων της περιοχής ενδιαφέροντος του PD 10 – 88 συνέβαλε η ανάλυσή του με την τεχνική TOF – SIMS στο επόμενο βήμα της μεθόδου, καθώς αποτελεί την τεχνική με την μεγαλύτερη ευαισθησία. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Isotope Geochemistry and Cosmochemistry (School of Earth, Atmospheric and Environmental Sciences) του Πανεπιστημίου του Manchester (UoM). Από την ανάλυση προέκυψε το φάσμα μαζών του δείγματος, το οποίο επεξεργαστήκαμε με το λογισμικό space TOF. Μέσω της επεξεργασίας κατασκευάστηκαν οι χάρτες κατανομής, σε πρώτη φάση, των στοιχείων με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο δείγμα (δηλαδή των υψηλότερων κορυφών του φάσματος μαζών) και των ισότοπων τους. Οι ίδιοι χάρτες, μέσω περαιτέρω επεξεργασίας από το λογισμικό, υπέστησαν τη διεργασία του smoothing. Η διεργασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την κατασκευή βελτιωμένων χαρτών κατανομής, με πιο ομοιόμορφη κατανομή των συγκεντρώσεων των στοιχείων στους χάρτες, καθιστώντας έτσι πιο ευδιάκριτες τις ορυκτές φάσεις. Η έλλειψη πλήρων βάσεων δεδομένων για την ισοτοπική ανάλυση με το λογισμικό spaceTOF, λόγω του πρωτότυπου του λογισμικού αλλά και της μεθόδου γενικότερα, καθώς και η ανάγκη ταυτοποίησης των χημικών στοιχείων του φάσματος από πλευράς χρήστη (σε αντίθεση με τη μέθοδο SEM), απαιτεί λεπτομερή χειρισμό του λογισμικού σε αυτό το σημείο της μελέτης. Ωστόσο, η εκτεταμένη επεξεργασία οδήγησε σε πιο λεπτομερή συμπεράσματα, καθώς και στον εμπλουτισμό της βάσης δεδομένων.

Τελευταίο βήμα αποτελεί η ταυτοποίηση με τη μέθοδο TOF – SIMS των ιχνοστοιχείων του δείγματος (των μικρότερων δηλαδή peaks στο φάσμα μαζών). Η υψηλή ευαισθησία της μεθόδου, σε συνδυασμό και με την εξοικείωση με το spaceTOF από το προηγούμενο βήμα, καθιστά πιο εύκολο τον εντοπισμό χημικών στοιχείων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, τα οποία η τεχνική SEM/EDS αδυνατεί να εντοπίσει.

Μία ακόμη σειρά αναλύσεων οι οποίες ακολούθησαν και δρουν συμπληρωματικά στη μελέτη είναι αυτές ορισμένων περιοχών στα δείγματα PD 10 – 80 και PD 10 – 160 με την τεχνική ανάλυσης Micro – Raman. Η αναλύσεις αυτές μας παρέχουν μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα όσον αφορά την ορυκτολογία του κοιτάσματος. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήσαμε ανάλυση σε περιοχές των δύο δειγμάτων οι οποίες εντοπίστηκαν με το ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο του φασματοσκοπίου Raman. Από τις αναλύσεις εξάγαμε έναν αριθμό φασμάτων από διαφορετικές ορυκτές φάσεις. Θέτοντας τα εξαγόμενα φάσματα σε σύγκριση με φάσματα ορυκτών πρότυπων (standard) δειγμάτων, οδηγούμαστε στην ταυτοποίηση των ορυκτών φάσεων.



Εικ. 7: Διάγραμμα Ροής (flowchart) της μεθοδολογίας.

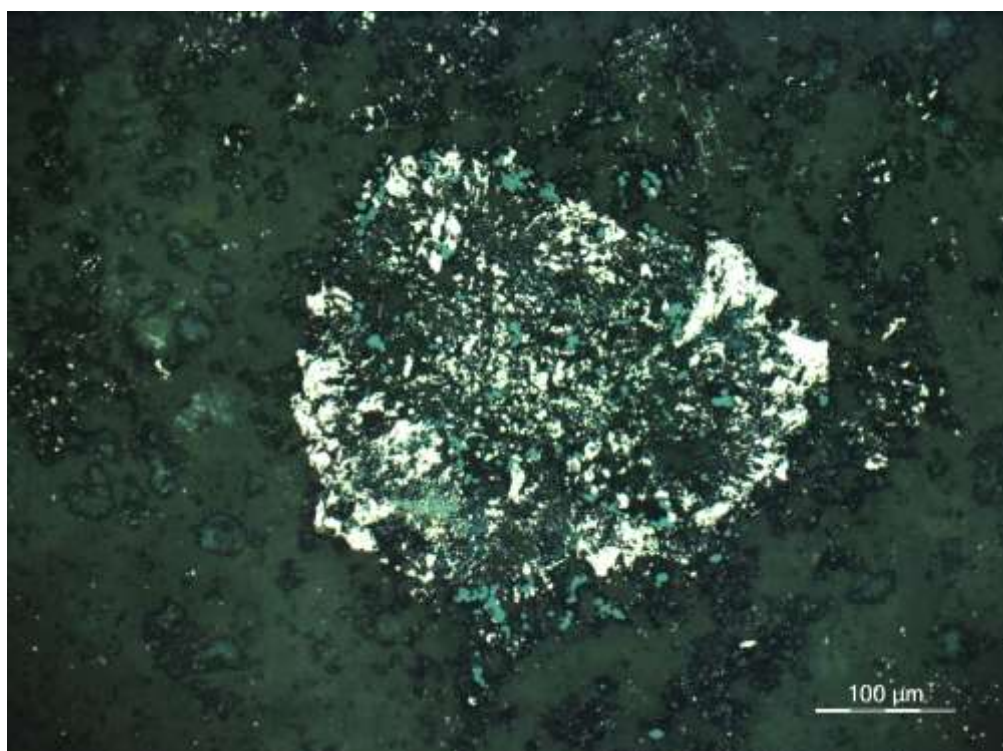
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.1 Οπτικό Μικροσκόπιο

Όπως αναφέρθηκε και στη μεθοδολογία, μετά τη βιβλιογραφική επισκόπηση, επιλέχθηκε σειρά δειγμάτων από πυρήνες γεωτρήσεων, ούτως ώστε να καλυφθεί το σύνολο των πετρολογικών και κοιτασματολογικών τύπων που παρατηρούνται στο κοίτασμα του λόφου του Περάματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται φωτογραφίες ορυκτών φάσεων από περιοχές δειγμάτων PD 10 – 80, PD 10 – 88 και PD 10 – 160 που ελήφθησαν από το οπτικό μικροσκόπιο.

Στην Εικ. 8, η οποία λήφθηκε από το δείγμα PD 10 – 80, διακρίνεται ένα συσσωμάτωμα κρυστάλλων σιδηροπυρίτη (λευκό χρώμα) και τενναντίτη (γαλάζιο χρώμα) από το κατώτερο τμήμα του ψαμμίτη.



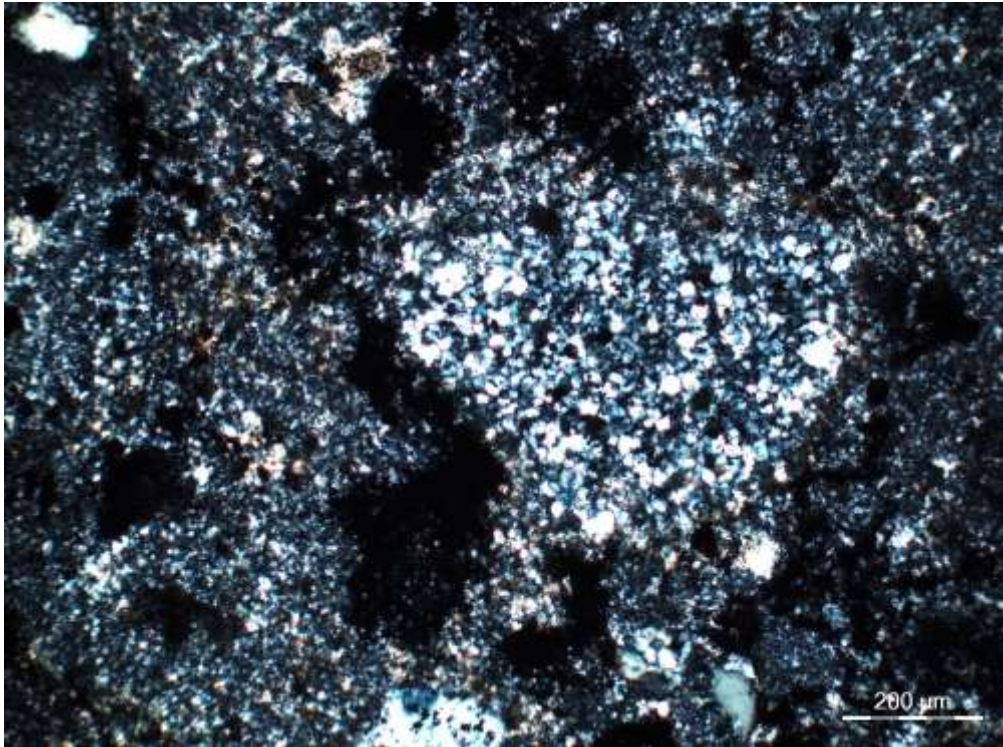
Εικ. 8: Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου με ανακλώμενο φως από το PD 10 – 80 (x20 σε παράλληλα nicols). Συσσωμάτωμα σιδηροπυρίτη – τενναντίτη.

Στην Εικ. 9, η οποία λήφθηκε από το δείγμα PD 10 – 80, διακρίνουμε κλάστες χαλαζία από τον ψαμμίτη (λευκό χρώμα) καθώς και κλάστες πολυκρυσταλλικού χαλαζία.



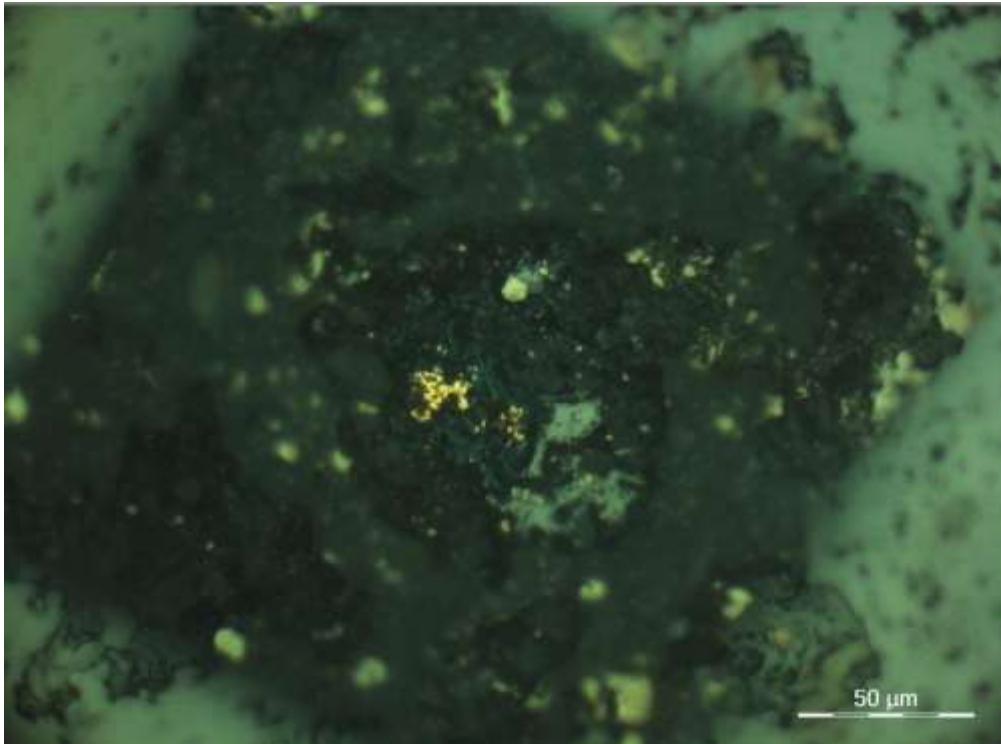
Εικ. 9: Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου με διερχόμενο φως από το PD 10 – 80 (x2.5 σε παράλληλα nicols). Κλάστες χαλαζία και κλάστες πολυκρυσταλλικού χαλαζία από τον ψαμμίτη. Ο κλάστης εντός του κύκλου παρουσιάζεται σε μεγέθυνση στην Εικ. 10.

Στην Εικ. 10 διακρίνεται μεγεθυμένος ο κλάστης από το κατώτερο μέρος του ψαμμίτη (Εικ. 9). Ο υπογωνιώδης κλάστης πολυκρυσταλλικού χαλαζία πιθανόν προέρχεται από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο ανατολικά του επιπέδου ασυνέχειας που οριοθετεί την τάφρο των Πετρωτών.



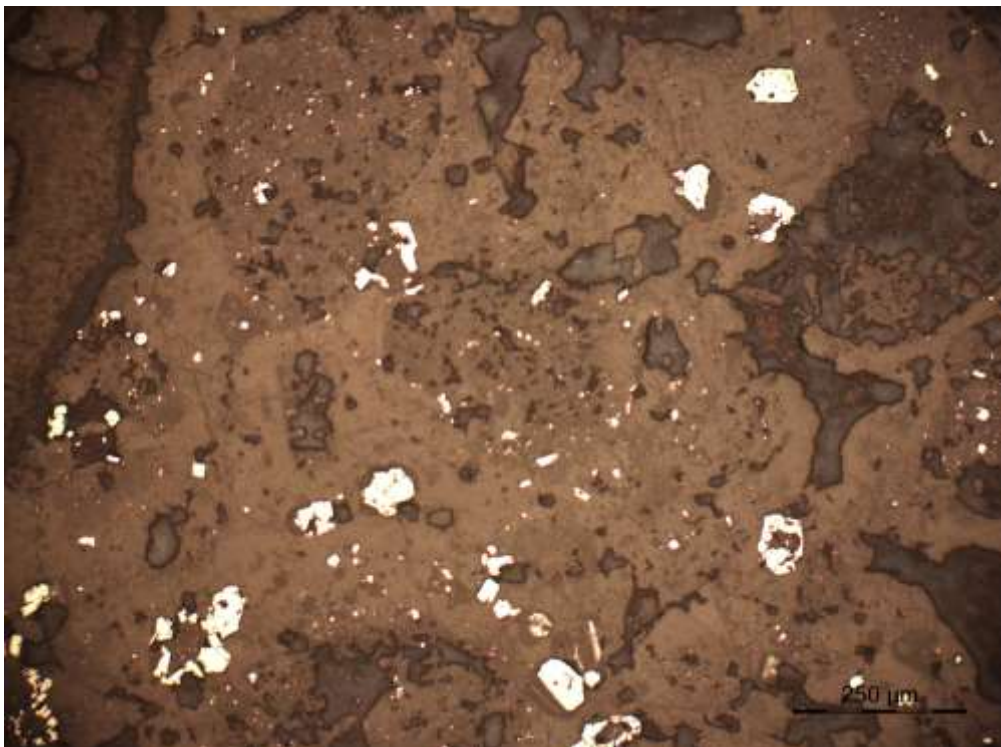
Εικ. 10: Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου με διερχόμενο φως από το PD 10 – 80 (x10 σε κάθετα nicols). Υπογωνιώδης κλάστης πολυκρυσταλλικού χαλαζία από τον ψαμμίτη.

Στην Εικ. 11, η οποία λήφθηκε από το δείγμα PD 10 – 88, διακρίνεται ελεύθερος χρυσός (κίτρινο χρώμα) με διάσπαρτους μικροκρυστάλλους κοβελίνη περιφερειακά (σκούρο μπλε χρώμα). Ακόμη, παρατηρείται κρύσταλλος τενναντίτη (γκρίζο πρως ανοιχτό γαλάζιο χρώμα) και διάσπαρτοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη (ωχρό χρώμα).



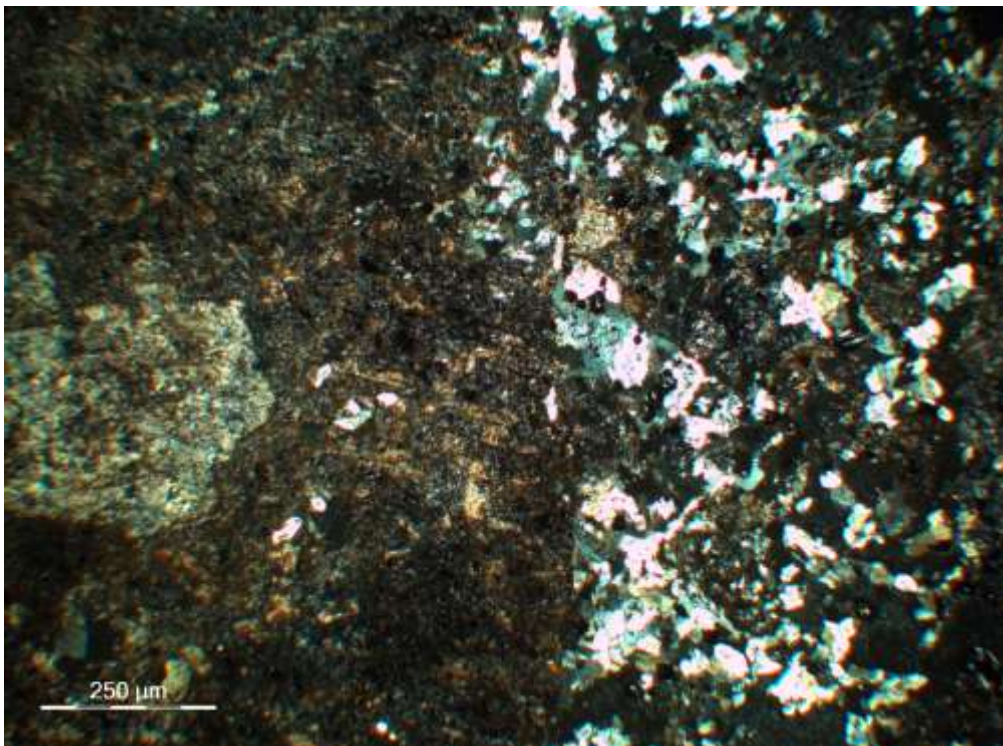
Εικ. 11: Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου με ανακλώμενο φως από το PD 10 – 88 (x50 σε παράλληλα nicols). Διακρίνεται ελεύθερος χρυσός, μικροκρύσταλλοι κοβελίνιοι, κρύσταλλος τενναντίτη και μικροί κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη από τη μεταβατική ζώνη.

Στην Εικ. 12, η οποία λήφθηκε από το δείγμα PD 10 – 160, διακρίνουμε διάσπαρτο ιδιόμορφο σιδηροπυρίτη από το ανδεσιτικό breccia.



Εικ. 12: Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου με ανακλώμενο φως (x10 σε παράλληλα nicols). Διάσπαρτος ιδιόμορφος σιδηροπυρίτης από το ανδεσιτικό breccia.

Στο δεξί μέρος της Εικ. 13, η οποία λήφθηκε από το δείγμα PD 10 – 160, παρατηρείται ένα μικροφλεβίδιο χαλαζία, συνοδευόμενο από μεταλλικά ορυκτά (μικροί κόκκοι μαύρου χρώματος), πιθανότατα σιδηροπυρίτη. Στο αριστερό τμήμα της εικόνας διακρίνονται εξαλλοιωμένα πλαγιόκλαστα, έχουμε όμως διατήρηση του αρχικού οφειτικού ιστού.



Εικ. 13: Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου με διερχόμενο φως (x2.5 σε κάθετα nicols). Μικροφλεβίδιο χαλαζία συνοδευόμενο από μεταλλικά ορυκτά. Στο αριστερό τμήμα διατηρείται ο αρχικός οφειτικός ιστός αν και διακρίνονται εξαλλοιωμένα πλαγιόκλαστα.

Μετά την μικροσκοπική μελέτη των δειγμάτων, η περιοχή του δείγματος PD 10 – 88 που παρουσιάζεται στην Εικ. 11 προτιμήθηκε για ανάλυση με τις τεχνικές SEM και TOF – SIMS, καθώς παρουσίασε το μεγαλύτερο κοιτασματολογικό ενδιαφέρον και μπορεί να μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την ορυκτολογία του κοιτάσματος.

4.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope/ SEM)

4.2.1 Χημικές Αναλύσεις

Εκτός από το δείγμα PD 10 – 88, στο οποίο πραγματοποιήθηκε τόσο χημική ανάλυση όσο και κατασκευή χαρτών κατανομής (mapping) με την αναλυτική τεχνική SEM, χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν και σε μεταλλικά ορυκτά των δειγμάτων PD 39 – 68, PD 43 – 93 και PD 43 – 101 (Πίνακας 1) με την ίδια τεχνική. Από τις αναλύσεις αυτές, επιλέχθηκαν τα στοιχεία S, Fe, Cu, As, Sb και Mn και δόθηκαν οι τιμές των περιεκτικότητων τους % κ.β. στα μεταλλικά ορυκτά που αναλύθηκαν. Οι περιεκτικότητες αυτές χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των στοιχειομετριών. Στόχος είναι αφενός ο προσδιορισμός του μεταλλικού ορυκτού που αντιπροσωπεύει το κάθε δείγμα (συγκεκριμένα τενναντίτης ή εναργίτης), αφετέρου ο υπολογισμός της ακριβούς χημικής σύστασης στον χημικό τύπο του τενναντίτη ή εναργίτη αντίστοιχα. Αυτός ο υπολογισμός είναι απαραίτητος εξαιτίας της αδυναμίας της τεχνικής EDS να προσδιορίσει τα μεταλλικά ορυκτά μόνο μέσω περιεκτικότητων των χημικών στοιχείων. Παρακάτω δίνονται οι πίνακες υπολογισμού των ατομικών αναλογιών:

Ανάλυση % κ.β.											
Δείγμα	39/68-3	39/68-4	49/93-1-2	49/93-1-3	49/93-2-1	49/93-12-1	49/93-12-2	49/93-12-3	49/93-14-1	49/93-14-2	49/93-14-3
S	28.32	28	27	26.91	27.04	27.24	27.15	27.81	25.49	26.31	26.92
Mn	0.62	0.57	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α
Fe	5.8	4.71	6.59	6.48	6.43	6.92	7.07	7.01	6.35	5.88	3.89
Cu	39.98	42.76	38.91	38.64	38.57	39.97	39.82	39.47	39.31	38.47	38.64
As	18.68	19.74	19.36	19.33	19.49	19.85	19.58	20.09	17.34	18.13	20.96
Sb	3.26	2.16	0.89	κ.ο.α	0.9	κ.ο.α.	κ.ο.α.	κ.ο.α.	1.42	0.79	κ.ο.α.
Σύνολο	96.66	97.94	92.75	91.36	92.43	93.98	93.62	94.38	89.91	89.58	90.41
Ατομικές Αναλογίες											
Cu (TR,TET)	9.58	10.09	9.66	9.68	9.6	9.77	9.76	9.57	10.13	9.87	9.81
Ag (TR)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe (TET)	1.58	1.28	1.86	1.85	1.82	1.92	1.97	1.93	1.86	1.72	1.12
Zn (TET)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn (TET)	0.17	0.16	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Σύνολο (TET)	1.75	1.44	1.86	1.85	1.82	1.92	1.97	1.93	1.86	1.72	1.12
As (SM)	3.8	3.99	4.08	4.11	4.12	4.12	4.07	4.13	3.79	3.94	4.52
Sb (SM)	0.41	0.27	0.12	0	0.12	0	0	0	0.19	0.11	0
Σύνολο (SM)	4.21	4.26	4.2	4.11	4.24	4.12	4.07	4.13	3.98	4.05	4.52
S	13.45	13.22	13.28	13.36	13.34	13.19	13.19	13.36	13.02	13.37	13.55
Τελικό Σύνολο	28.99	29.01	29	29	29	29	28.99	28.99	28.99	29.01	29
κ.ο.α. κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας της μεθόδου											

Πίνακας 2: Ατομικές αναλογίες τενναντίτη.

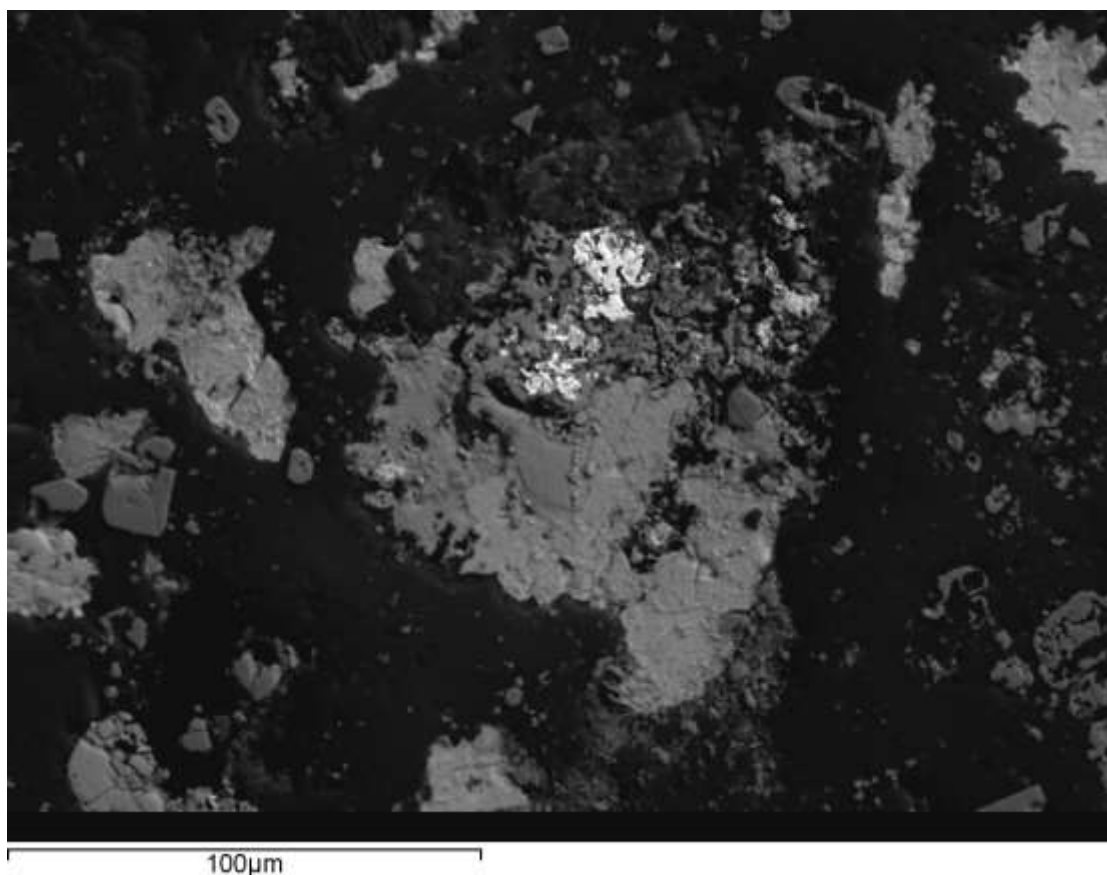
Ανάλυση % κ.β.												
Δείγμα	43/93-15-1	43/93-22-1	43/93-23-1	43/93-23-2	43/93-24-1	43/101-3-1	43/101-3-2	43/101-4-1	43/101-6-3	43/101-7-1	43/101-8-1	43/101-8-2
S	26.75	27.05	25.85	25.86	26.24	30.44	29.37	30.15	29.48	28.15	27.87	27.9
Mn	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α	κ.ο.α
Fe	6.34	7.91	6.32	6.57	6.36	5.54	7.73	6.79	10.78	7.27	5.49	7.73
Cu	38.24	34.73	35.45	35.34	37.01	43.52	42.41	42.33	38.02	38.45	37.8	39.7
As	19.52	18.89	19.94	20.19	18.48	21.81	21.96	23.16	18.96	21.32	21.42	20.17
Sb	0.65	0.63	κ.ο.α.	κ.ο.α.	0.82	κ.ο.α.	κ.ο.α.	0.57	0.8	κ.ο.α.	κ.ο.α.	κ.ο.α.
Σύνολο	91.5	89.21	87.56	87.96	88.91	101.31	101.47	103	98.04	95.19	92.58	95.5
Ατομικές Αναλογίες												
Cu (TR,TET)	9.61	8.86	9.28	9.22	9.55	9.81	9.61	9.46	8.81	9.25	9.33	9.52
Ag (TR)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe (TET)	1.81	2.3	1.88	1.95	1.87	1.42	1.99	1.73	2.84	1.99	1.54	2.11
Zn (TET)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn (TET)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Σύνολο (TET)	1.81	2.3	1.88	1.95	1.87	1.42	1.99	1.73	2.84	1.99	1.54	2.11
As (SM)	4.16	4.09	4.43	4.47	4.05	4.17	4.22	4.39	3.73	4.35	4.49	4.1
Sb (SM)	0.09	0.08	0	0	0.11	0	0	0.07	0.1	0	0	0
Σύνολο (SM)	4.25	4.17	4.43	4.47	4.16	4.17	4.22	4.46	3.83	4.35	4.49	4.1
S	13.33	13.67	13.41	13.37	13.42	13.6	13.18	13.35	13.53	13.41	13.64	13.26
Τελικό Σύνολο	29	29	29	29.01	29	29	29	29	29.01	29	29	28.99

Πίνακας 2: Συνέχεια

Ανάλυση % κ.β.						
Δείγμα	43/93-7-2	43/93-8-1	43/93-8-2	43/101-6-1	43/101-6-2	43/101-10-1
S	31.17	29.13	31.45	33.79	32.44	33.06
Fe	1.64	3.95	2.14	1.65	1.4	11.86
Cu	40.69	37.15	40.13	45.53	43.53	34.13
As	18.63	20.73	19.87	19.71	19.6	18.81
Sb	0.95	0.77	1.07	0.71	κ.ο.α.	κ.ο.α.
Σύνολο	93.08	91.73	94.66	101.39	96.97	97.86
Ατομικές Αναλογίες						
Cu	2.7	2.53	2.63	2.77	2.76	2.12
Fe	0.12	0.31	0.16	0.11	0.1	0.84
Σύνολο Cu, Fe	2.82	2.94	2.79	2.88	2.86	2.96
As	1.05	1.2	1.1	1.02	1.06	0.99
Sb	0.03	0.03	0.04	0.02	0	0
Σύνολο As, Sb	1.08	1.23	1.14	1.04	1.06	0.99
S	4.1	3.94	4.08	4.07	4.08	4.06
Τελικό Σύνολο	8	8.01	8.01	7.99	8	8.01

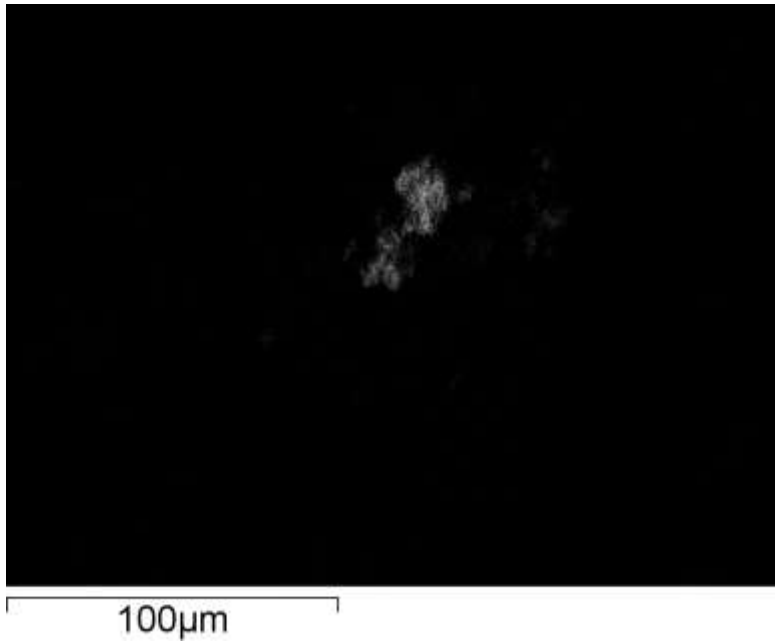
Πίνακας 3: Ατομικές αναλογίες εναργίτη.

4.2.2 Χάρτες Κατανομής

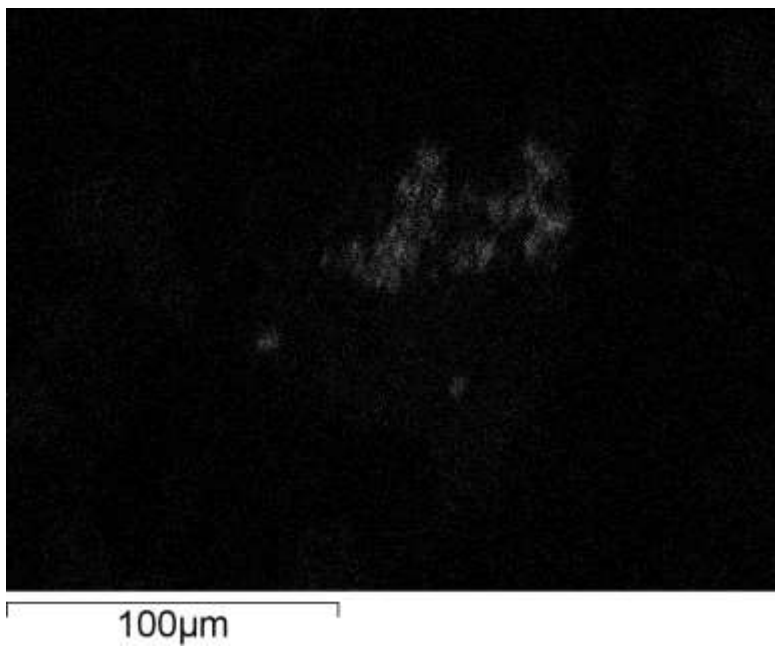


Εικόνα 14: Εικόνα SEM με EDS οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) του δείγματος PD 10 – 88 από το λογισμικό INCA.

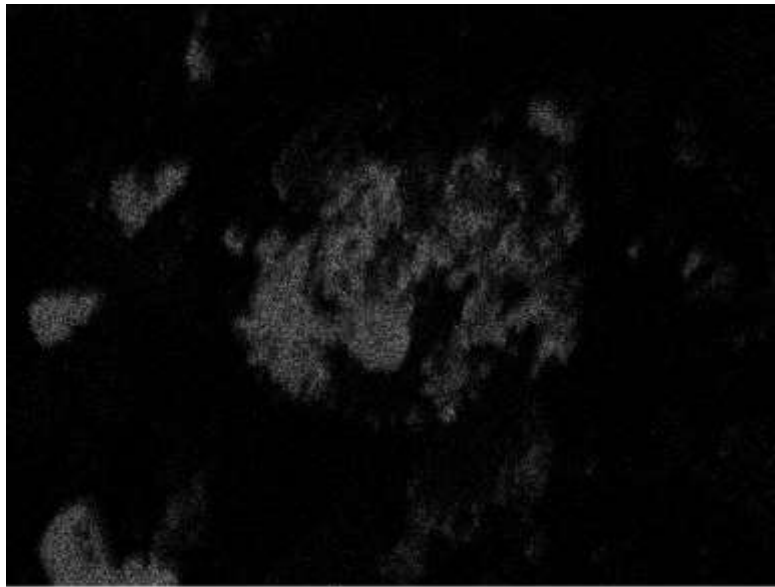
Το σύνολο της X – ray ακτινοβολίας η οποία συλλέχθηκε από το φασματόμετρο ED χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των χαρτών κατανομής των χημικών στοιχείων που υπάρχουν στο δείγμα PD 10 – 88. Οι χάρτες αυτοί μας παρέχουν απαραίτητες πληροφορίες για τον προσδιορισμό των ορυκτών φάσεων του δείγματος. Παρακάτω δίνονται ορισμένοι από τους χάρτες που δημιουργήθηκαν έπειτα από ανάλυση του δείγματος με την τεχνική SEM:



Εικ. 15: Χάρτης κατανομής (SEM) του χρυσού (Au).

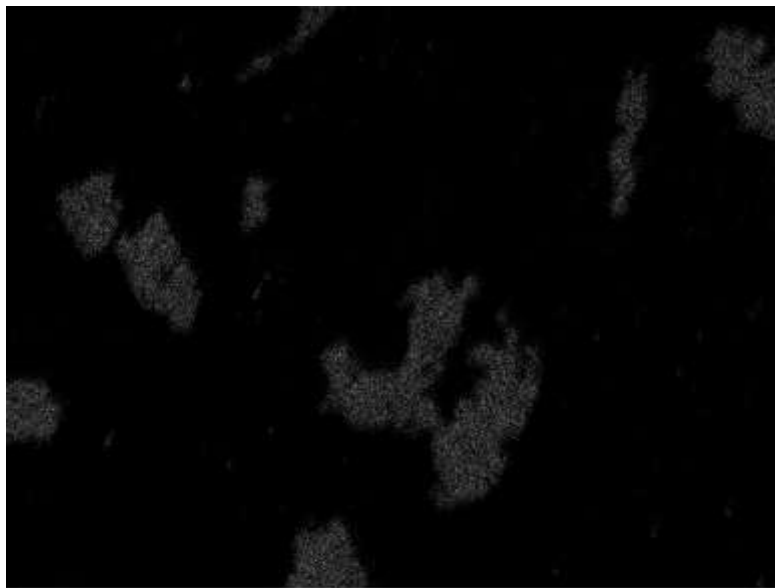


Εικ. 16: Χάρτης κατανομής (SEM) του αργύρου (Ag).



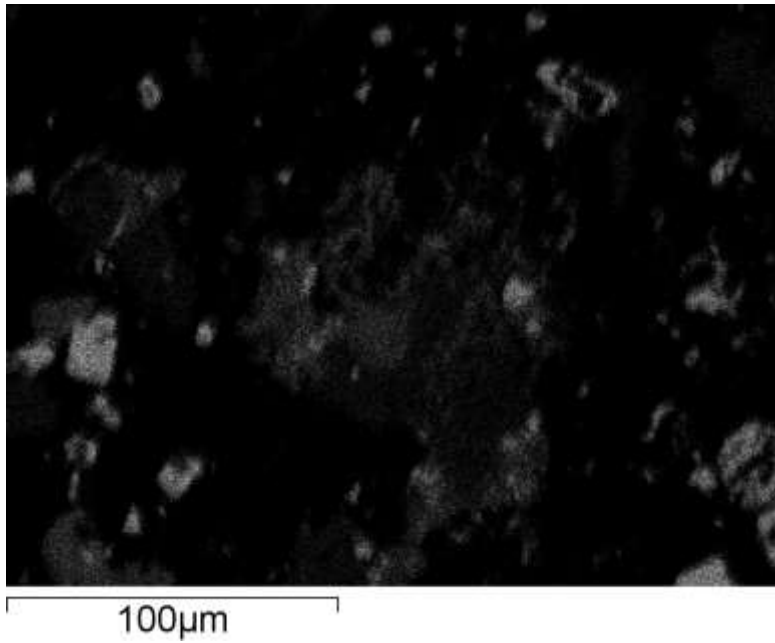
100μm

Εικ. 17: Χάρτης κατανομής (SEM) του χαλκού (Cu).

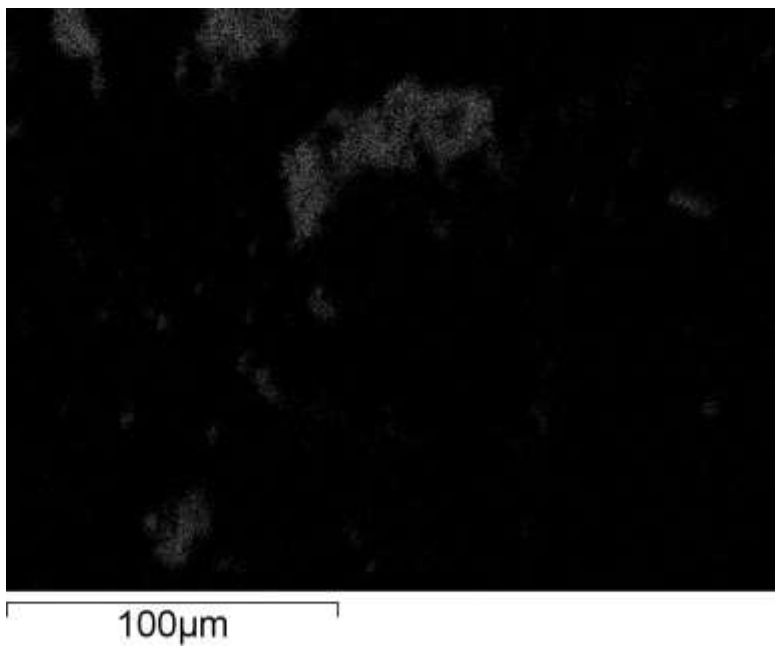


100μm

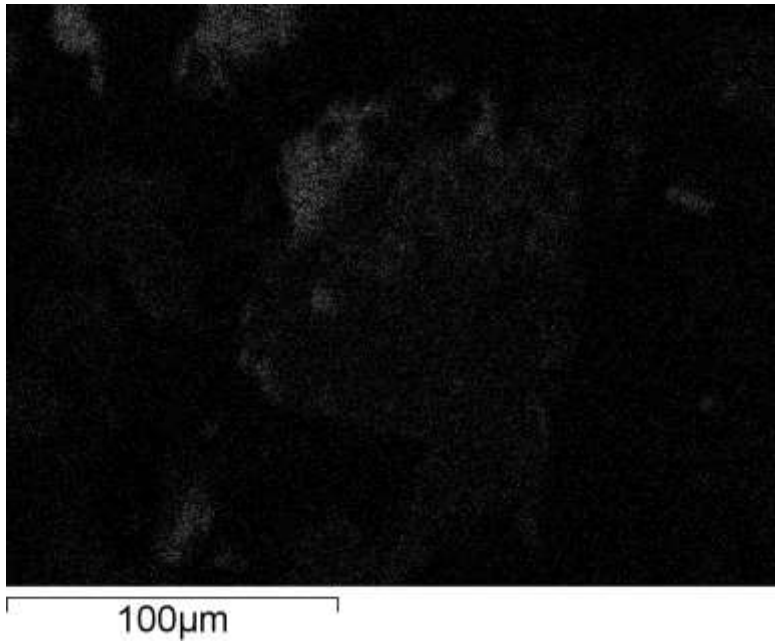
Εικ. 18: Χάρτης κατανομής (SEM) του βαρίου (Ba).



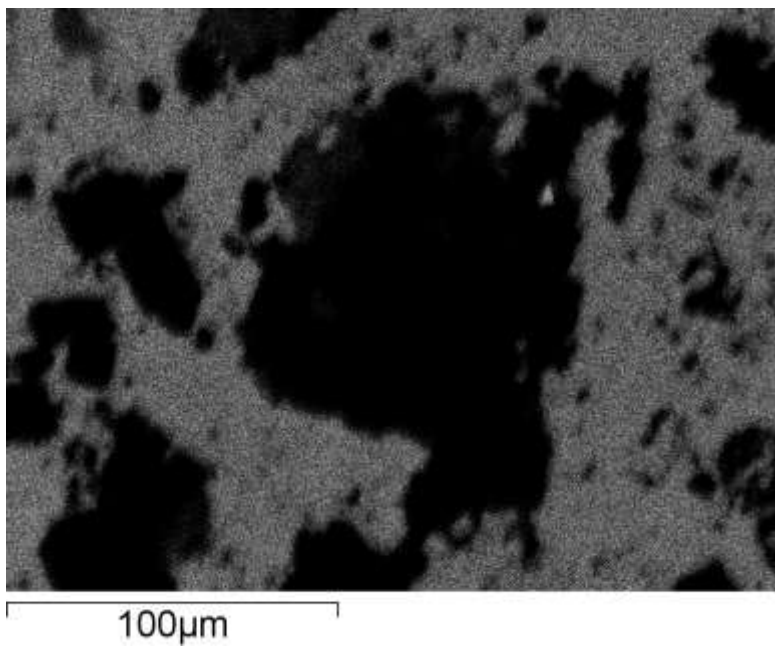
Εικ. 19: Χάρτης κατανομής (SEM) του θείου (S).



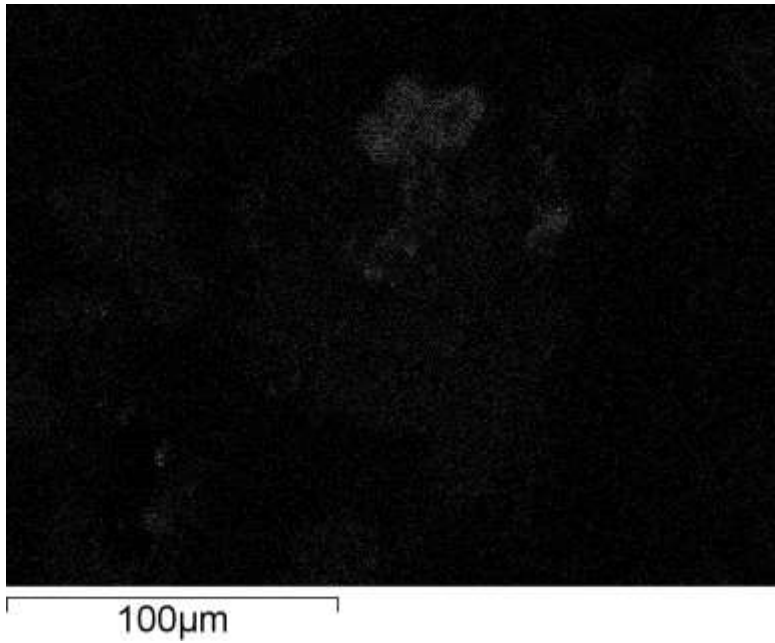
Εικ. 20: Χάρτης κατανομής (SEM) του αργιλίου (Al).



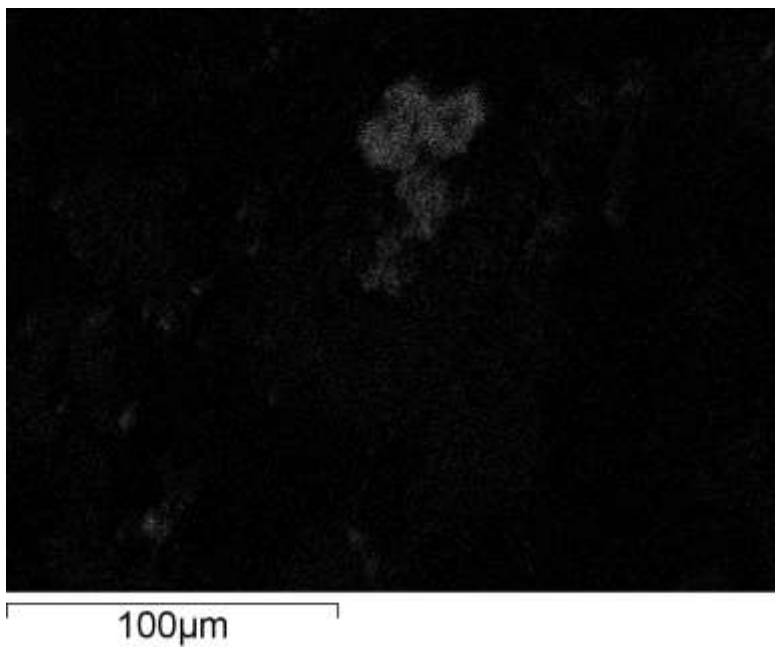
Εικ. 21: Χάρτης κατανομής (SEM) του καλίου (K).



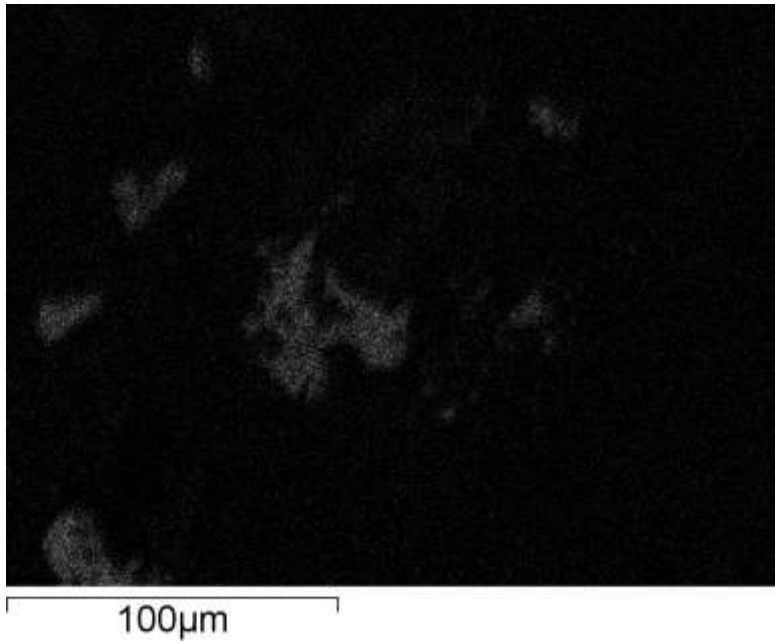
Εικ. 22: Χάρτης κατανομής (SEM) του πυριτίου (Si).



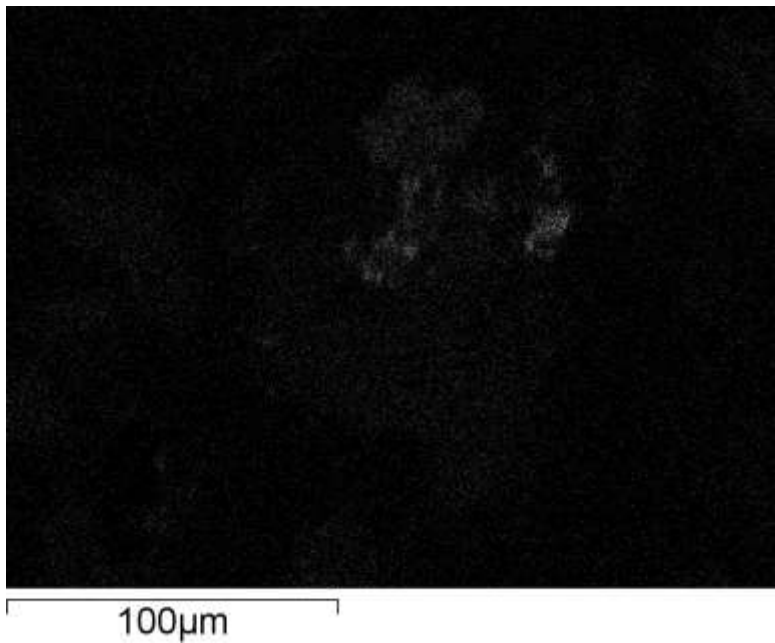
Εικ. 23: Χάρτης κατανομής (SEM) του ασβεστίου (Ca).



Εικ. 24: Χάρτης κατανομής (SEM) του φωσφόρου (P).



Εικ. 25: Χάρτης κατανομής (SEM) του αρσενικού (As).



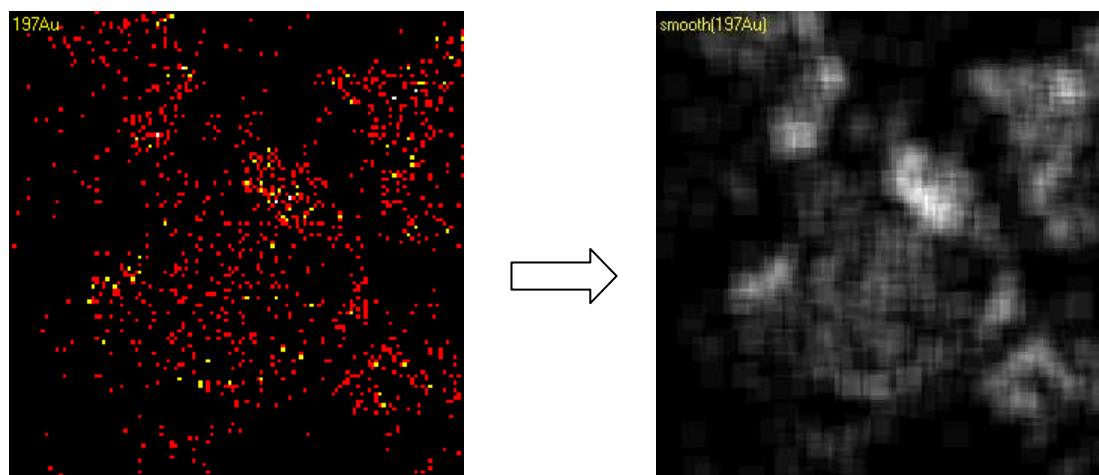
Εικ. 26: Χάρτης κατανομής (SEM) του τελλουρίου (Te).

Οι χάρτες των υπόλοιπων χημικών στοιχείων που εντοπίζονται στο δείγμα δίδονται στο παράρτημα Α.

4.3 Φασματομέτρο Μάζας Δευτερογενών Ιόντων με Βάση το "Χρόνο Πτήσης" (Time – of – Flight Secondary Ion Mass Spectrometer/TOF-SIMS)

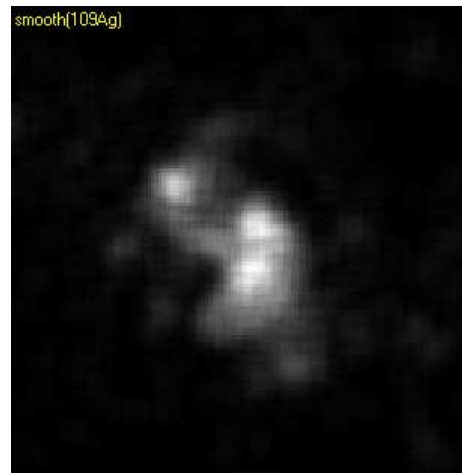
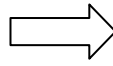
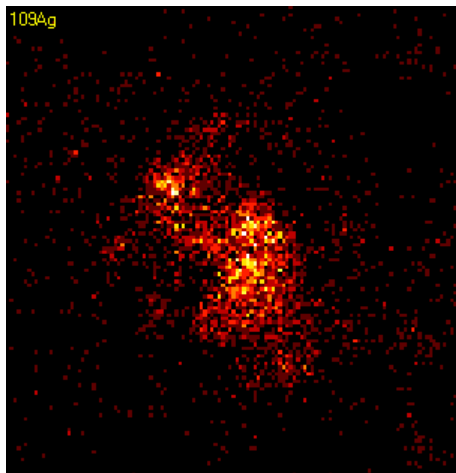
Η ανάλυση του δείγματος PD 10 – 88 με την τεχνική TOF – SIMS μας παρέχει το φάσμα μαζών του δείγματος καθώς και τους χάρτες που δείχνουν την κατανομή των στοιχείων, των ισότοπων και των μορίων, οργανικών ή ανόργανων, που υπάρχουν στο δείγμα. Η επεξεργασία των σημαντικότερων από τους χάρτες (δηλαδή των στοιχείων με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις) με το λογισμικό space TOF μας έδωσε μία σειρά από βελτιωμένους χάρτες, οι οποίοι αντιπροσωπεύουν το άθροισμα των κατανομών τόσο των ισότοπων ενός στοιχείου, όσο και μορίων που περιέχουν το στοιχείο αυτό (κυρίως μόρια που προκύπτουν από την ένωση του στοιχείου με οξυγόνο ή/ και υδρογόνο). Ταυτόχρονα, οι χάρτες αυτοί έχουν υποστεί τη διεργασία του smoothing. Μέσω των παραπάνω βελτιώσεων, κρίνονται καταλληλότεροι για την εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων στη συνέχεια της μελέτης. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένοι από τους χάρτες κατανομών της τεχνικής TOF – SIMS, σε συνδυασμό με τους αντίστοιχους βελτιωμένους χάρτες:

Χρυσός (Au)

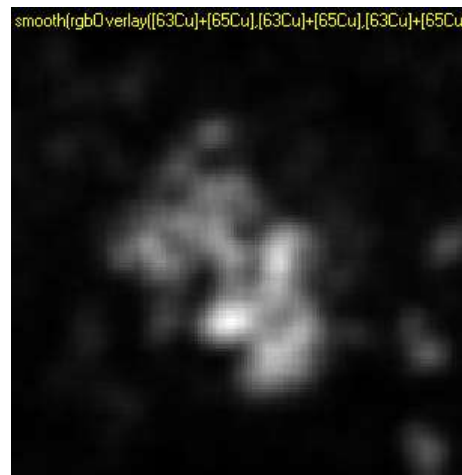
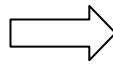
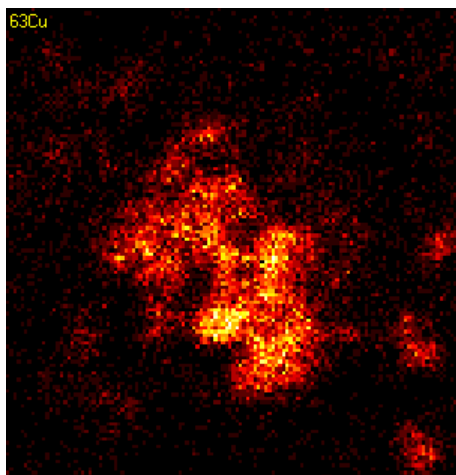


Εικ. 27: Χάρτες κατανομής TOF – SIMS αρχικοί (αριστερά) και τελικοί/ βελτιωμένοι (δεξιά).

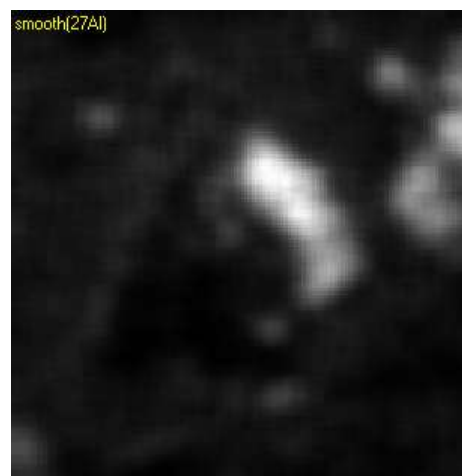
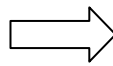
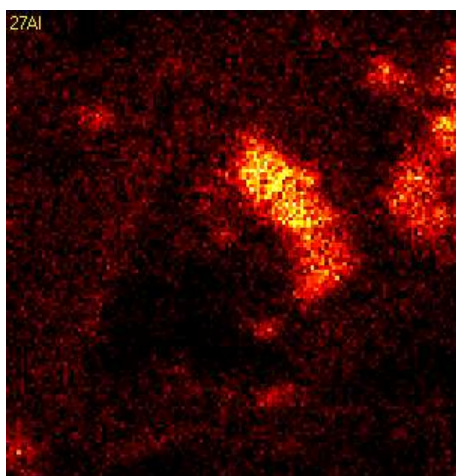
Άργυρος (Ag)



Χαλκός (Cu)

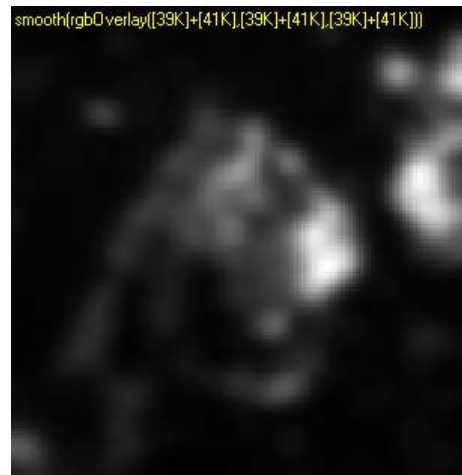
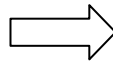
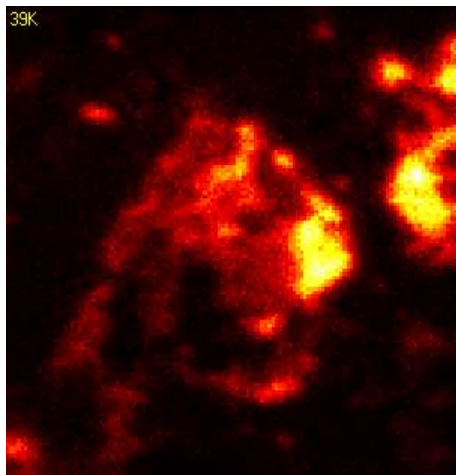


Αργίλιο (Al)

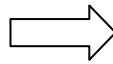
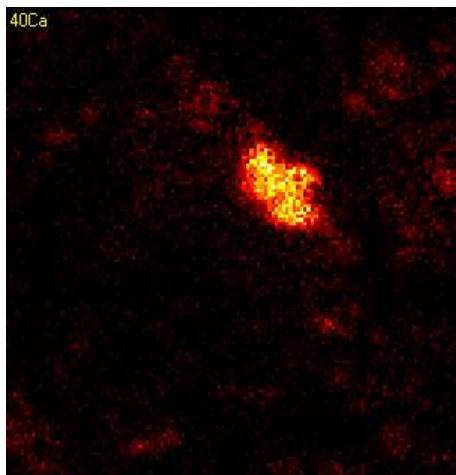


Εικ. 27: Συνέχεια

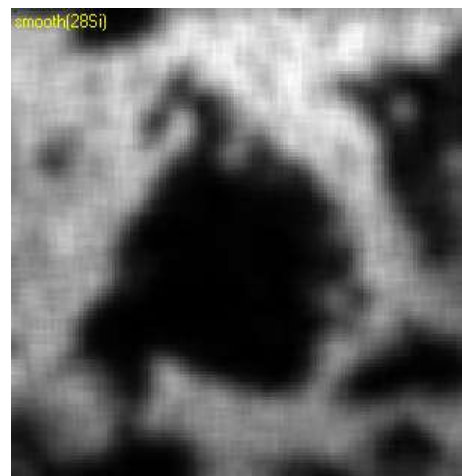
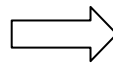
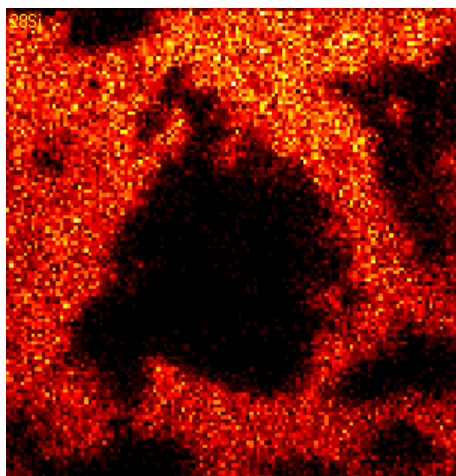
Κάλιο (K)



Ασβέστιο (Ca)

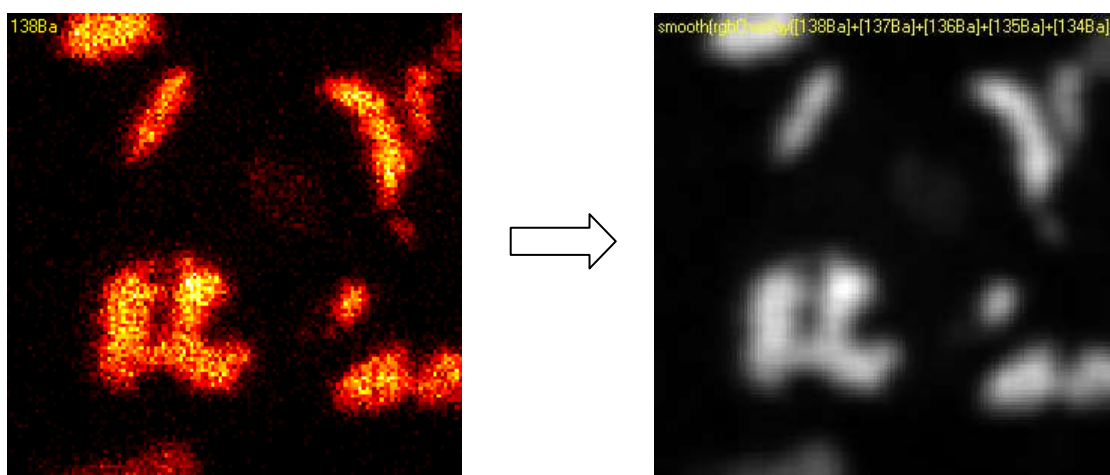


Πυρίτιο (Si)

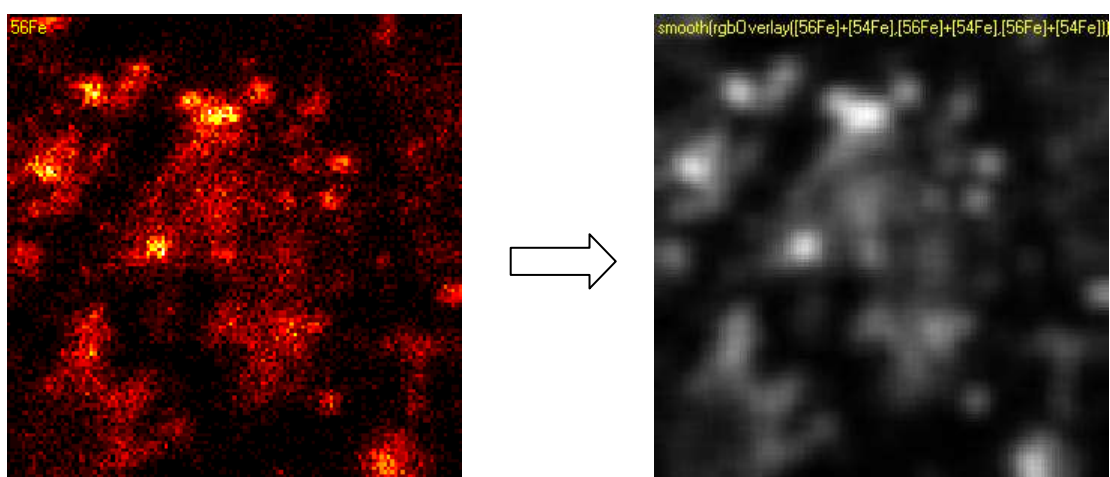


Εικ. 27: Συνέχεια

Βάριο (Ba)



Σίδηρος (Fe)



Εικ. 27: Συνέχεια

Οι χάρτες των υπόλοιπων στοιχείων που εντοπίζονται στο δείγμα δίνονται στο παράρτημα Β.

4.4 Φασματοσκόπιο Micro – Raman (Micro – Raman Spectroscopy)

Τα δείγματα που αναλύσαμε με την τεχνική Micro – Raman βρίσκονται 80 m και 160 m κάτω από την επιφάνεια αντίστοιχα. Το δείγμα PD 10 – 80 προέρχεται από τη μετάβαση, ενώ το PD 10 – 160 από την περιοχή των ανδρικών breccia.

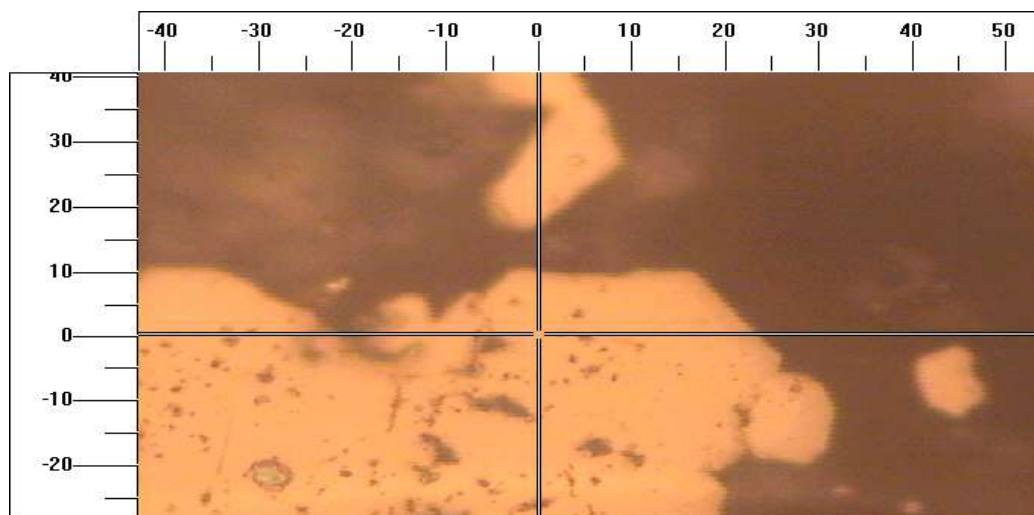
Το κάθε δείγμα εξετάστηκε αρχικά από το οπτικό μικροσκόπιο το οποίο είναι συνδεδεμένο με το φασματόμετρο Raman. Από το κάθε δείγμα επιλέχθηκαν

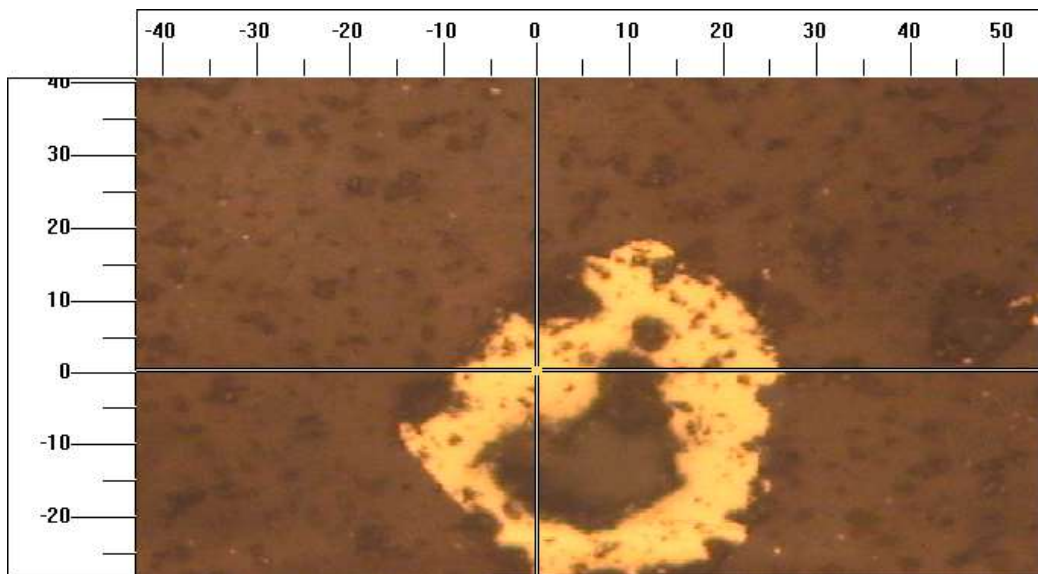
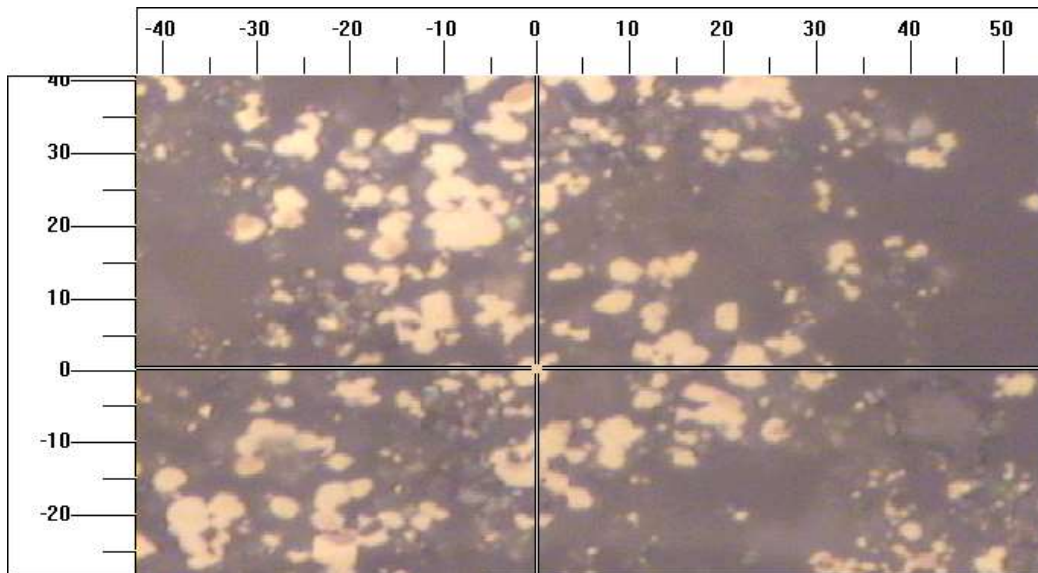
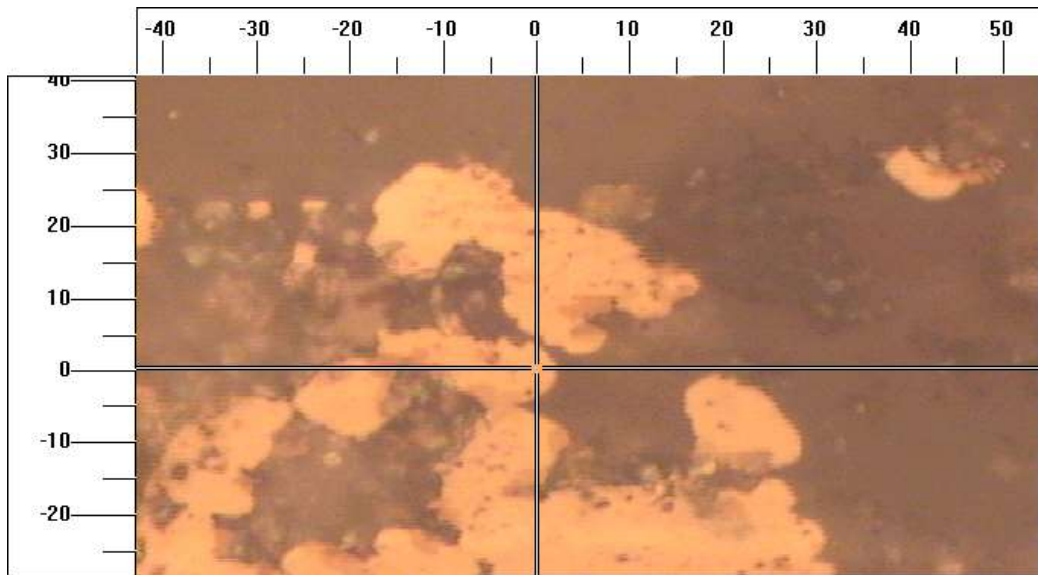
διάφορες ορυκτολογικές φάσεις, με κριτήρια όπως ο ιστός, το χρώμα των κρυστάλλων κ.ά., από τις οποίες εξήχθησαν τα αντίστοιχα φάσματα. Τα εξαγόμενα φάσματα τέθηκαν σε σύγκριση με φάσματα ορυκτών πρότυπων δειγμάτων, οδηγώντας έτσι στην ταυτοποίηση των ορυκτών των δοσμένων δειγμάτων.

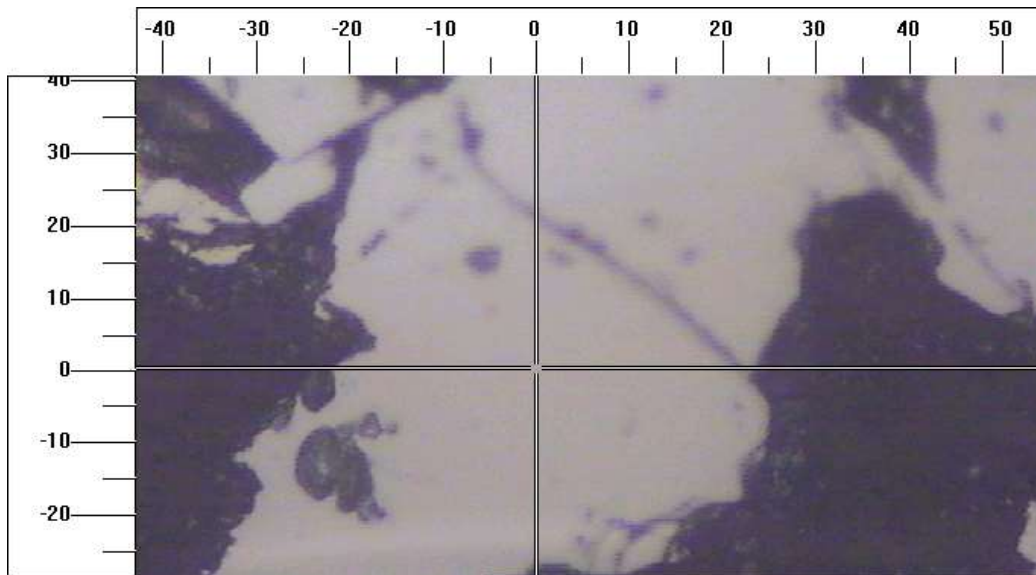
Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες των περισσότερο διαδεδομένων ορυκτών στα δύο δείγματα, τα αντίστοιχα φάσματά τους και η συγκρίσεις τους με τα φάσματα πρότυπων δειγμάτων:

4.4.1 Σιδηροπυρίτης (FeS_2)

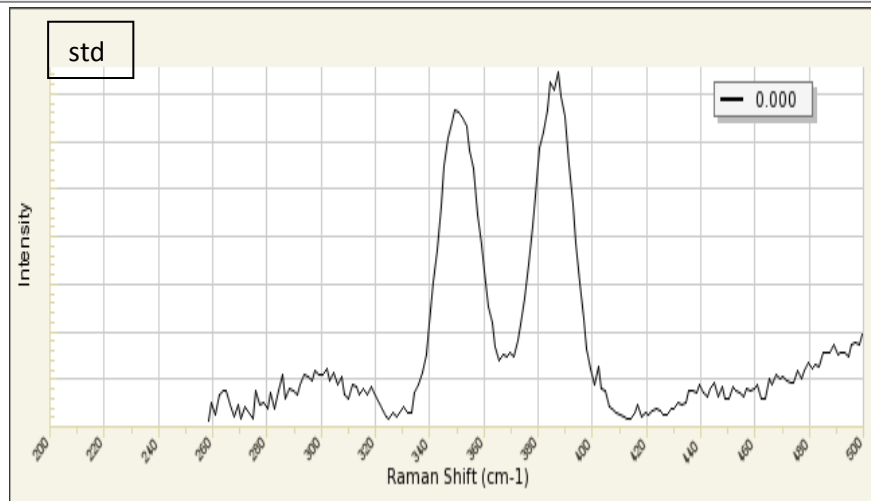
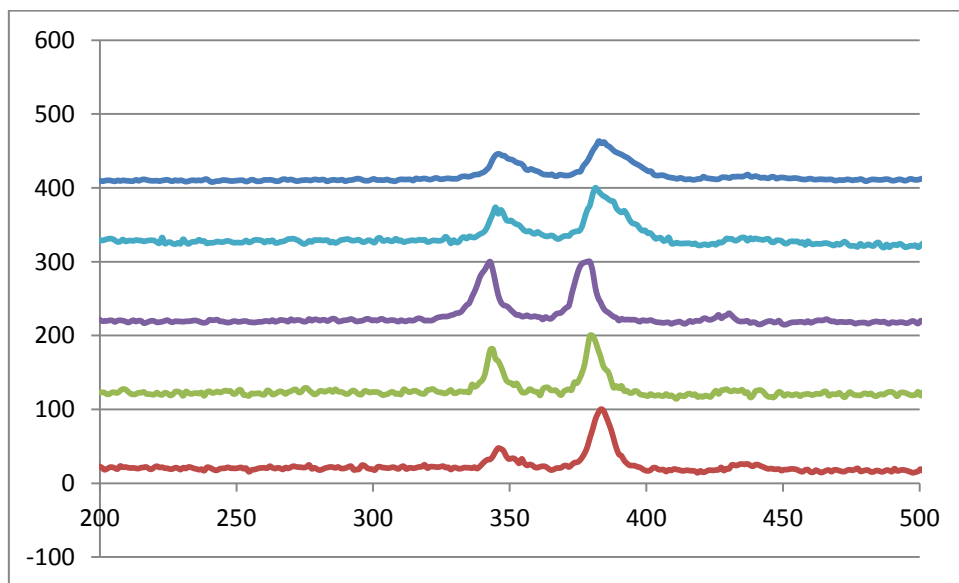
Ο σιδηροπυρίτης αποτελεί το πλέον διαδεδομένο μεταλλικό ορυκτό και στα δύο δείγματα. Η εμφάνισή του υποστηρίζεται και από τη βιβλιογραφία, σύμφωνα με την οποία ο σιδηροπυρίτης περιλαμβάνεται στην ορυκτολογία των θειούχων ορυκτών του ανδεσιτικού breccia. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ποικιλία των μορφών με τις οποίες εμφανίζεται ο σιδηροπυρίτης στο δείγμα, από μεγάλου μεγέθους κρυστάλλους μέχρι συσσωματώματα – διασπορές μικροκρυστάλλων (Εικ. 28,29).







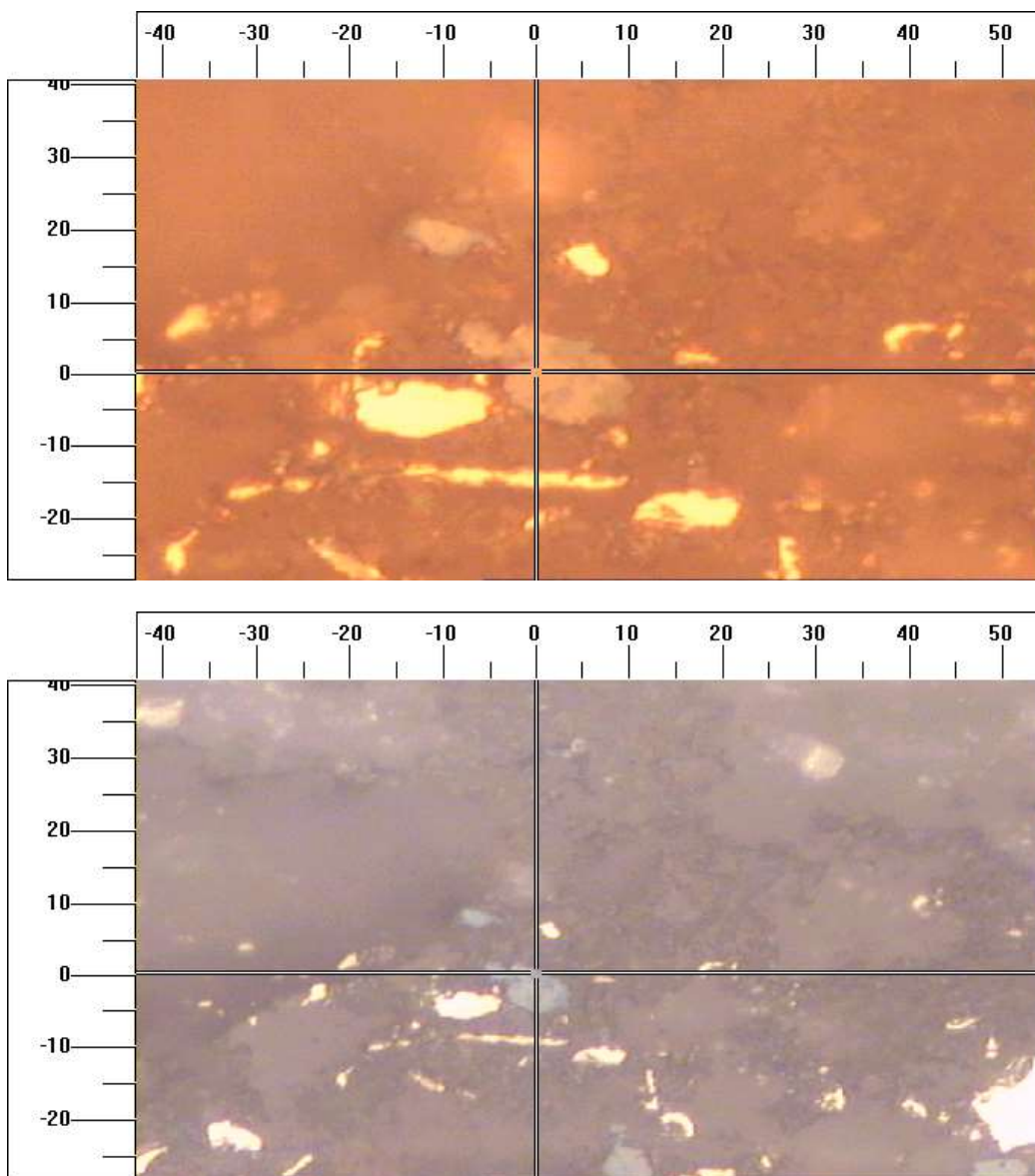
Εικ. 28: Φωτογραφίες κρυστάλλων σιδηροπυρίτη των δειγμάτων PD 10 – 80 και PD 10 – 160.



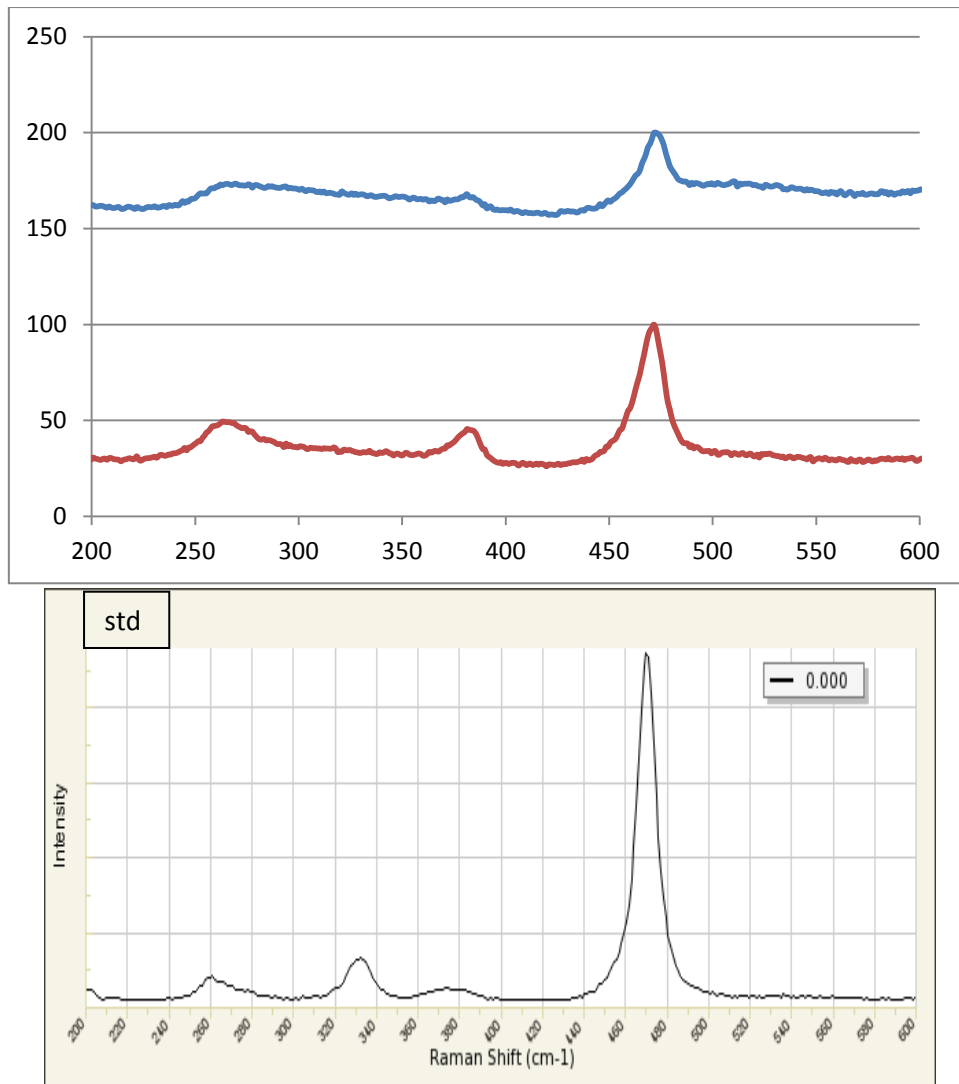
Εικ. 29: Raman φάσματα των κρυστάλλων σιδηροπυρίτη (Εικ. 28) (πάνω) και σύγκριση με πρότυπο φάσμα σιδηροπυρίτη (κάτω).

4.4.2 Κοβελλίνης (CuS)

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, ο κοβελλίνης αποτελεί ένα από τα κύρια μεταλλικά ορυκτά του κοιτάσματος. Παρατηρώντας την ιστολογική εικόνα του από τις φωτογραφίες, πρόκειται πιθανότατα για υπεργενετικό κοβελλίνη (Εικ. 30,31).



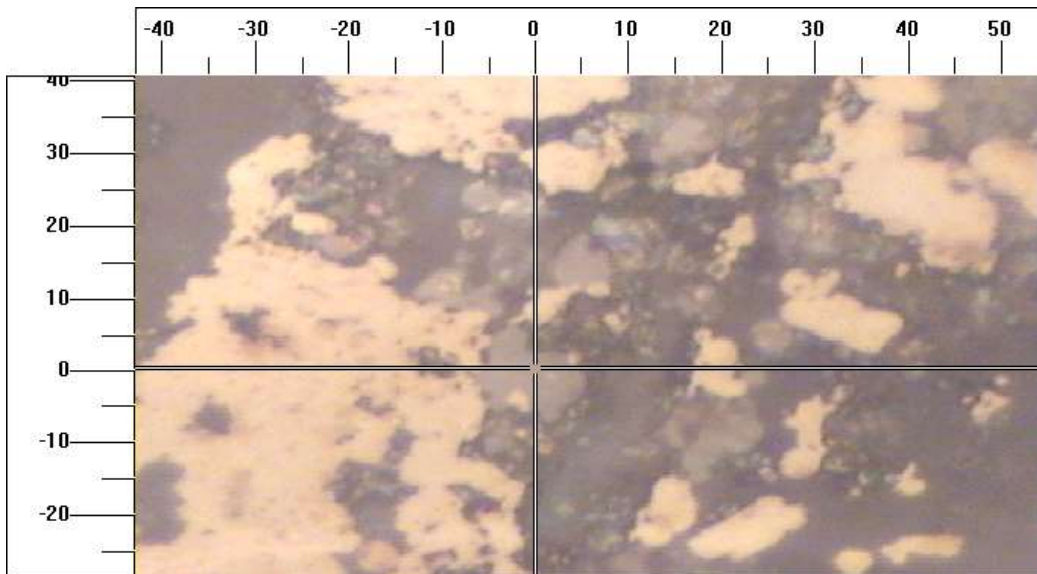
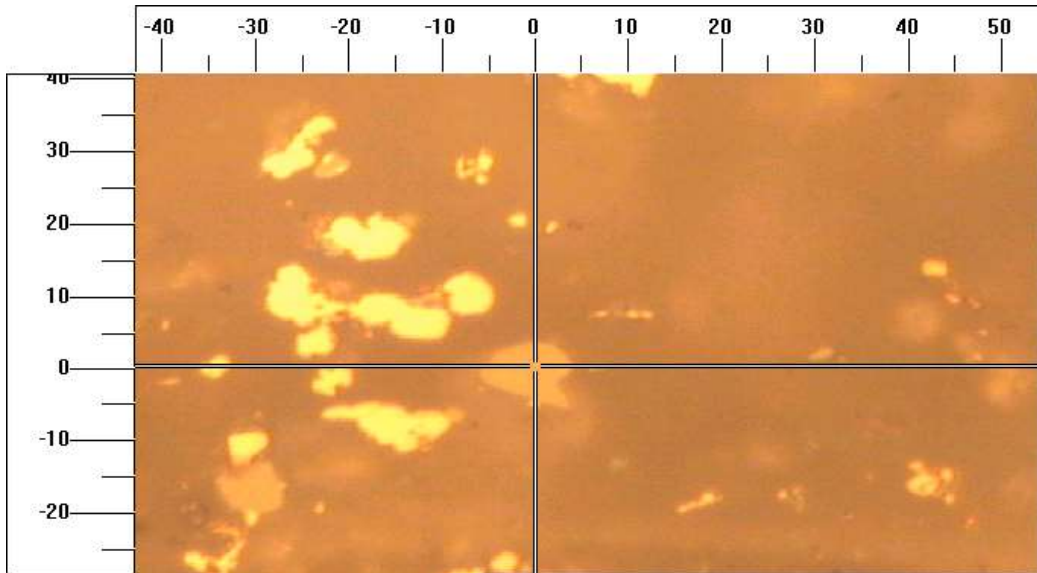
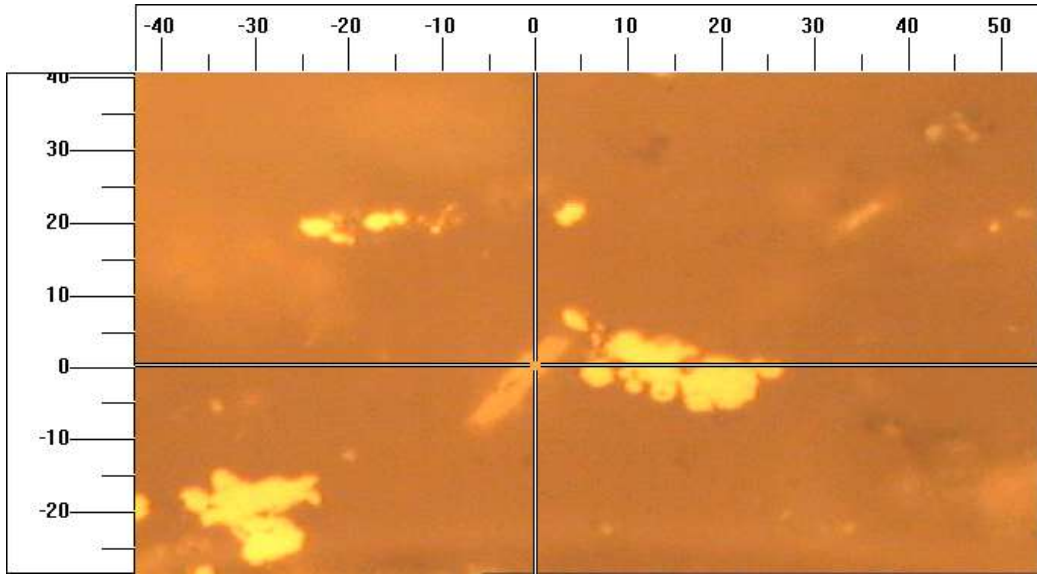
Εικ. 30: Φωτογραφίες κρυστάλλων κοβελλίνης του δείγματος PD 10 – 80.

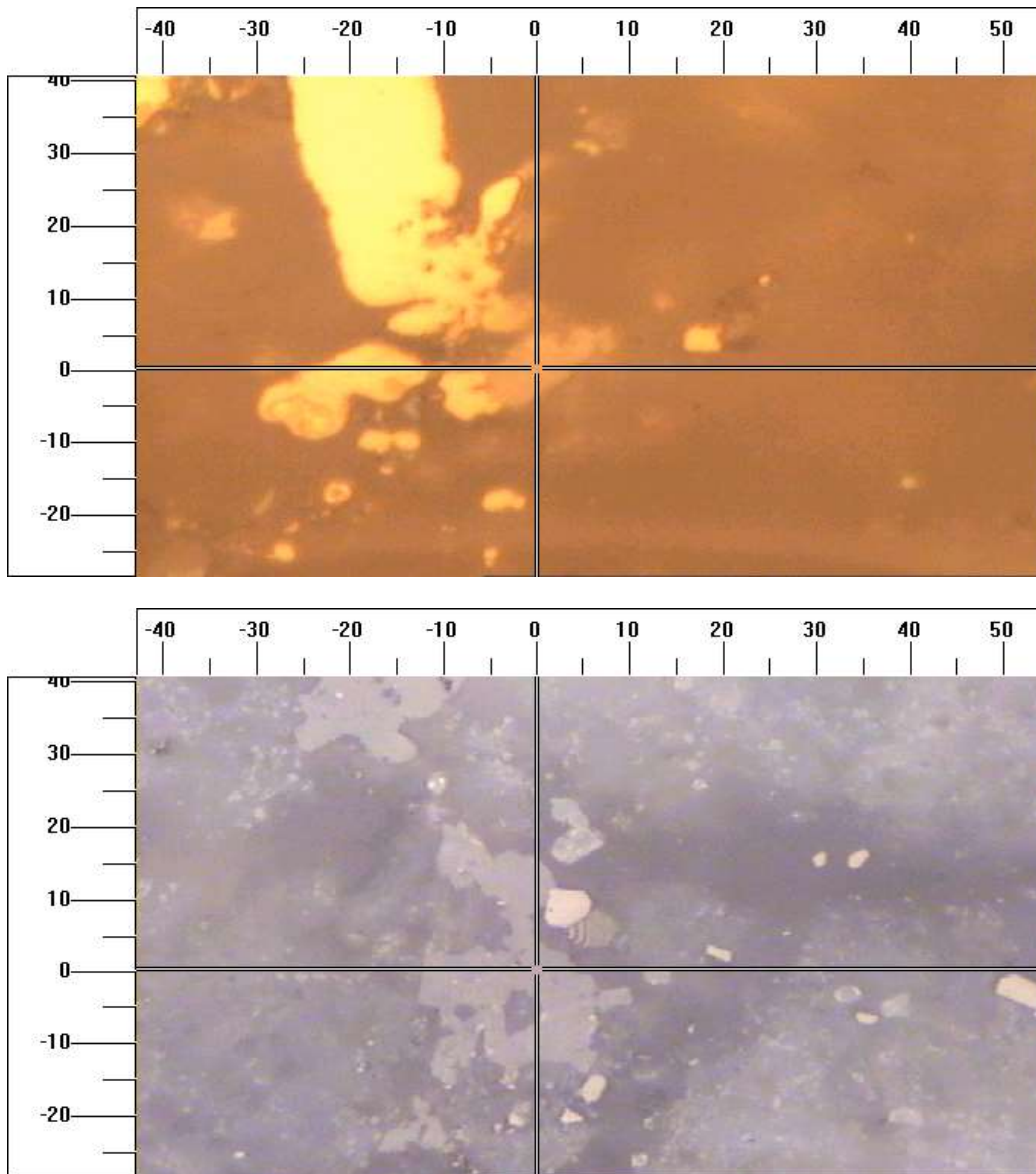


Εικ. 31: Raman φάσματα των κρυστάλλων κοβελλίτη (Εικ. 30) (πάνω) και σύγκριση με πρότυπο φάσμα κοβελλίτη (κάτω).

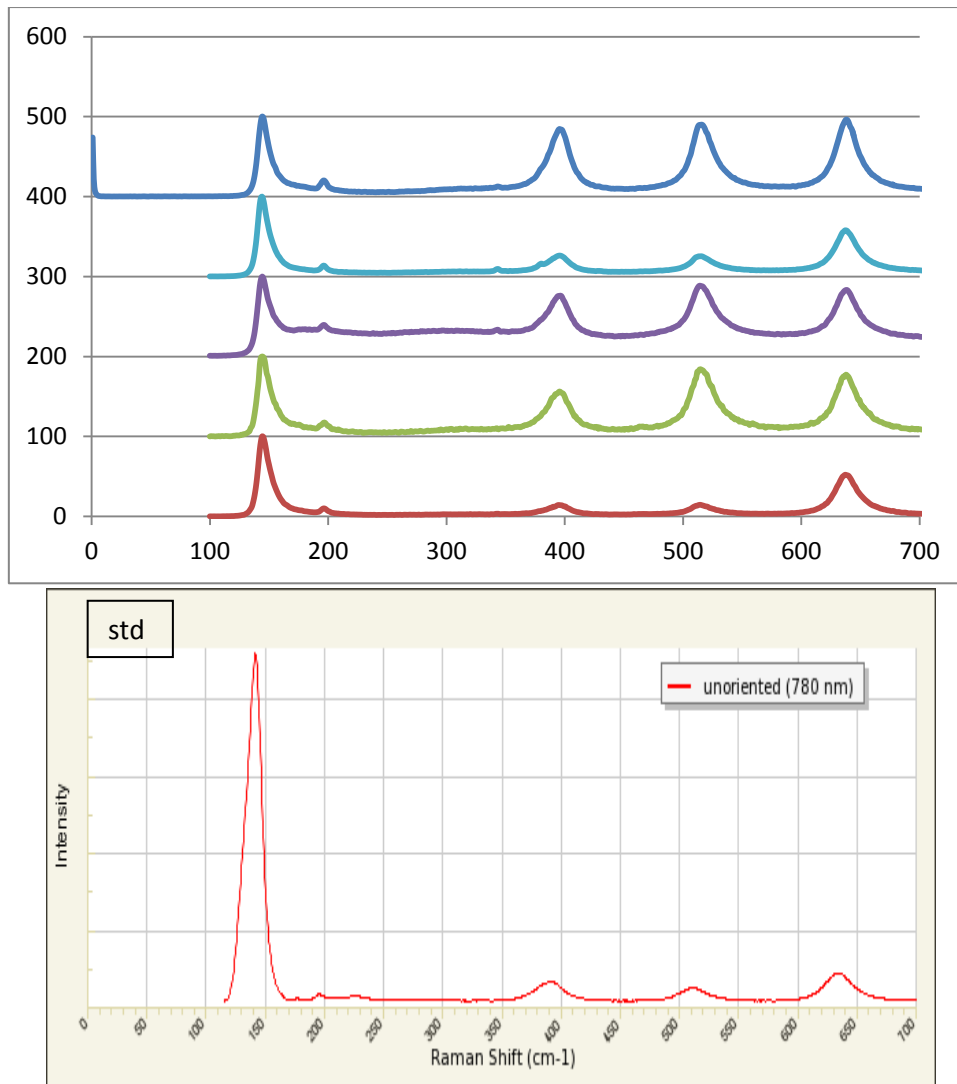
4.4.3 Ανατάσης (TiO₂)

Ακόμη ένα ιδιαίτερα διαδεδομένο ορυκτό στα δύο δείγματα αποτελεί ο ανατάσης. Απαντάται κυρίως με τη μορφή κρυστάλλων σχετικά μικρού μεγέθους, ενώ στην πλειοψηφία των περιπτώσεων εμφανίζεται σε χωρική συσχέτιση με σιδηροπυρίτη (Εικ. 32,33).





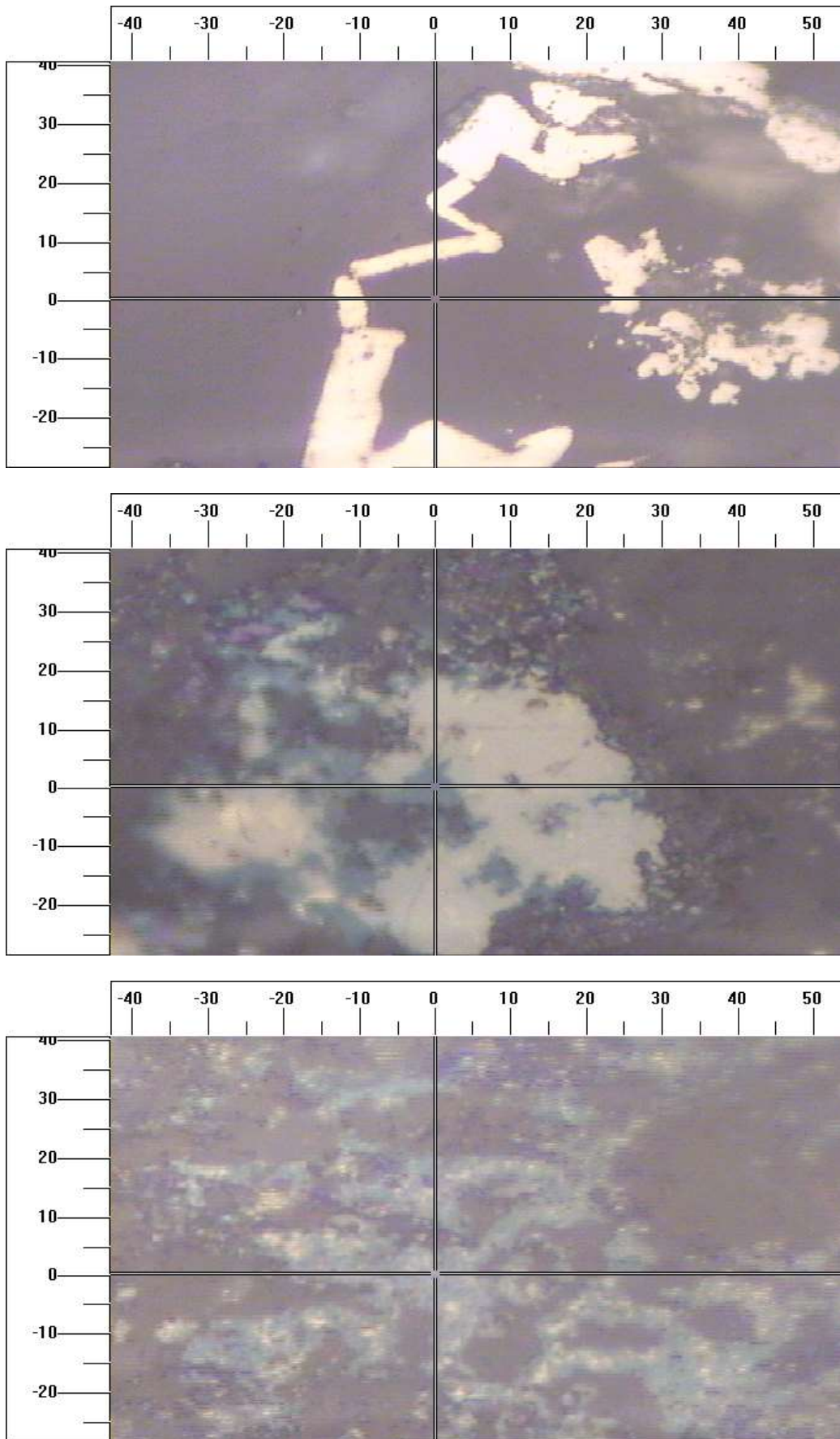
Εικ. 32: Φωτογραφίες κρυστάλλων ανατάση των δειγμάτων PD 10 – 80 και PD 10 – 160.



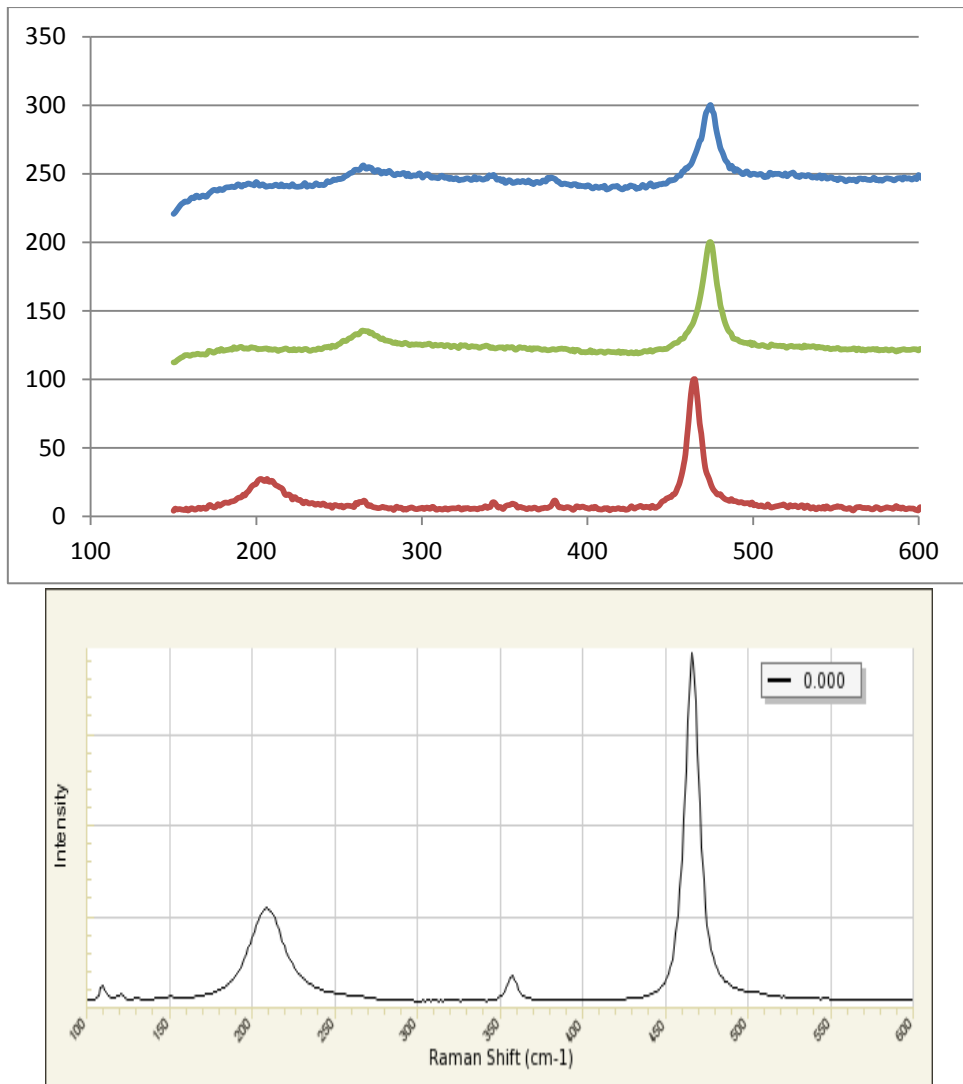
Εικ. 33: Raman φάσματα των κρυστάλλων ανατάση (Εικ. 32) (πάνω) και σύγκριση με πρότυπο φάσμα ανατάση (κάτω).

4.4.4 Χαλαζίας (SiO₂)

Ο χαλαζίας αποτελεί βασικό ορυκτό στην ορυκτολογία του ψαμμίτη του Περάματος που φιλοξενεί το μετάλλευμα. Ωστόσο εντοπίζεται και στα δύο δείγματα, με διάφορες μορφές και σε αρκετές περιπτώσεις σε συσχέτισμό με σιδηροπυρίτη (Εικ. 34,35). Ο συσχέτισμός του με σιδηροπυρίτη στα κατώτερα σημεία του κοιτάσματος (ανδρσιπικό breccia) συνδέεται με τις ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης.



Εικ. 34: Φωτογραφίες κρυστάλλων χαλαζία των δειγμάτων PD 10 – 80 και PD 10 – 160.



Εικ. 35: Raman φάσματα των κρυστάλλων χαλαζία (Εικ. 34) (πάνω) και σύγκριση με πρότυπο φάσμα χαλαζία (κάτω).

5. ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Ανάλυση της Περιοχής Ενδιαφέροντος του Δείγματος PD 10 – 88 με τις Τεχνικές SEM και TOF – SIMS

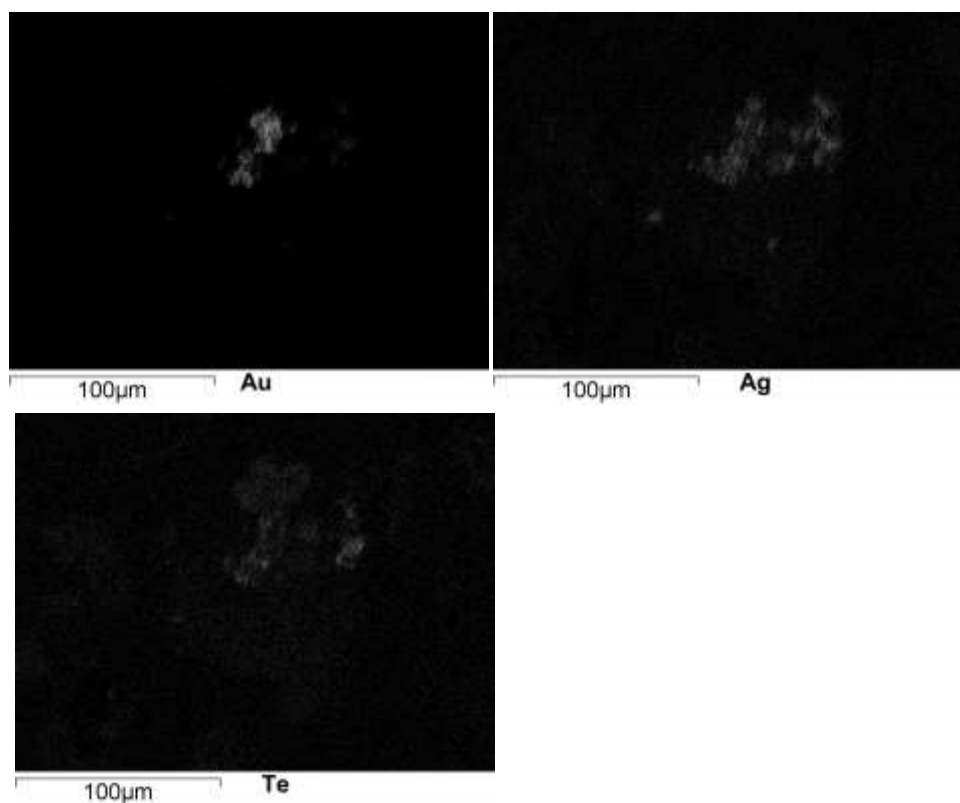
Το δείγμα του κοιτάσματος που αναλύσαμε με χρήση των τεχνικών SEM και TOF – SIMS βρίσκεται στα 88 m κάτω από την επιφάνεια. Σε αυτό το βάθος του κοιτάσματος συναντάμε τη μεταβατική ζώνη από τον επικλαστικό ψαμμίτη στα ανδρσιτικά breccia. Εφόσον αναλύεται δείγμα από τη μεταβατική ζώνη, αναμένουμε την ύπαρξη ορυκτών τόσο από τον ψαμμίτη, όσο και από το ανδρσιτικό breccia. Σύμφωνα λοιπόν με τη βιβλιογραφία, αναμένουμε να επιτύχουμε μέσα από την μικροσκοπική και ποσοτική ανάλυση (SEM) καθορισμό ορυκτών φάσεων, όπου και όποτε είναι αυτό δυνατό, οι οποίες θα περιέχουν συγκεκριμένα ορυκτά:

- Μεταλλικές φάσεις: θειούχα ορυκτά και θειοάλατα, όπως σιδηροπυρίτης (και μαρκασίτης) (FeS_2), τενναντίτης ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις κοβελλίνης (CuS), χαλκοσίνης (Cu_2S), τελλουρίδια χρυσού και αργύρου, γαληνίτης (PbS), βισμούθινίτης (Bi_2S_3), εναργίτης και λουζονίτης (Cu_3AsS_4) (Lescuyer et al., 2003, Scarpelis et al., 2006, Voudouris et al., 2007) (±ελεύθερος χρυσός).
- Σύνδρομες φάσεις: χαλαζίας (SiO_2) (Michael, 2004), μοσχοβίτης [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$], βαρίτης (BaSO_4), ιλλίτης [$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$],.

Το δείγμα αρχικά αναλύθηκε με το μικροσκόπιο SEM ενώ χημικές αναλύσεις έγιναν με το EDS του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Εικ. 14) (τα αποτελέσματα των αναλύσεων επισυνάπτονται στο παράρτημα). Εκτός από χημικές αναλύσεις παράχθηκαν και χάρτες χημικών κατανομών για σύγκριση με αντίστοιχους χάρτες του TOF – SIMS, αλλά και για τον αρχικό εντοπισμό των ορυκτολογικών φάσεων. Η ομοιότητα μεταξύ δύο στοιχείων όσον αφορά την χωρική κατανομή τους τόσο στους χάρτες του SEM, όσο και του TOF – SIMS, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα δύο αυτά στοιχεία συνυπάρχουν στην ίδια ορυκτολογική φάση, δηλαδή μία ευδιάκριτη περιοχή που τοποθετείται χωρικά εντός των χαρτών και της εικόνας του δείγματος. Έτσι,

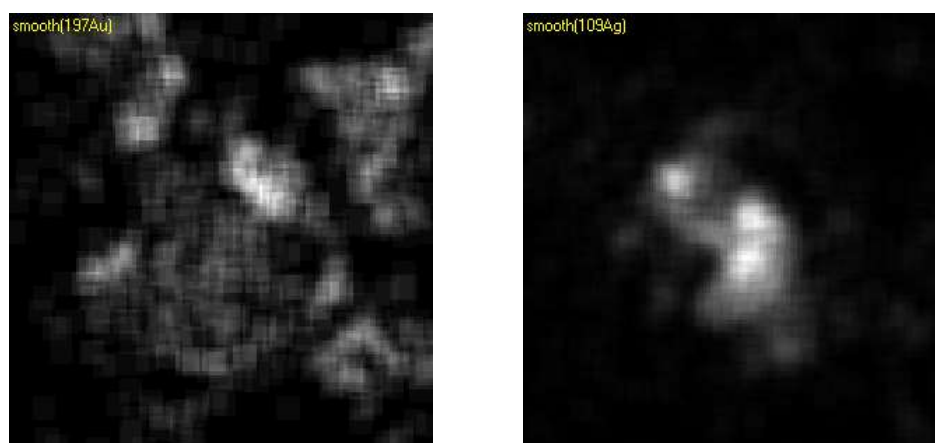
προκύπτουν από τις παραπάνω αναλύσεις με τις δύο τεχνικές μία σειρά φάσεων, οι οποίες θα τεθούν σε σύγκριση για τον προσδιορισμό των ορυκτών:

1. SEM: Φάση ή φάσεις που περιέχουν χρυσό (Au), άργυρο (Ag), και σε μικρότερη συγκέντρωση τελλούριο (Te) (Εικ. 36). Μεγαλύτερη συσχέτιση εμφανίζει ο Ag με το Te παρά ο Au.



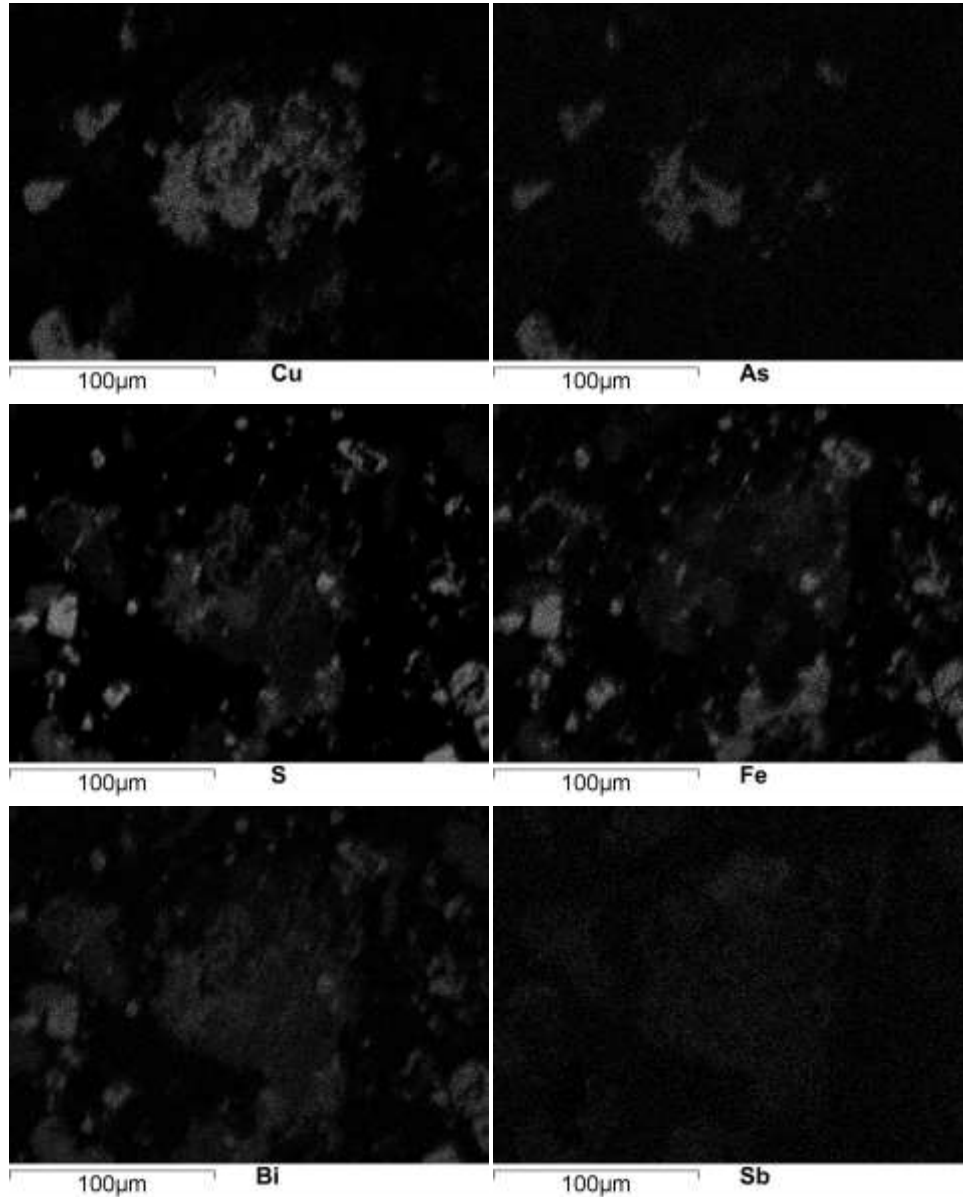
Εικ. 36: Χάρτες κατανομής SEM χρυσού, αργύρου και τελλουρίου.

TOF – SIMS: Φάση χρυσού και αργύρου (περιέχει τα ισότοπα στοιχείων ^{197}Au , ^{107}Ag , ^{109}Ag) (Εικ. 37).



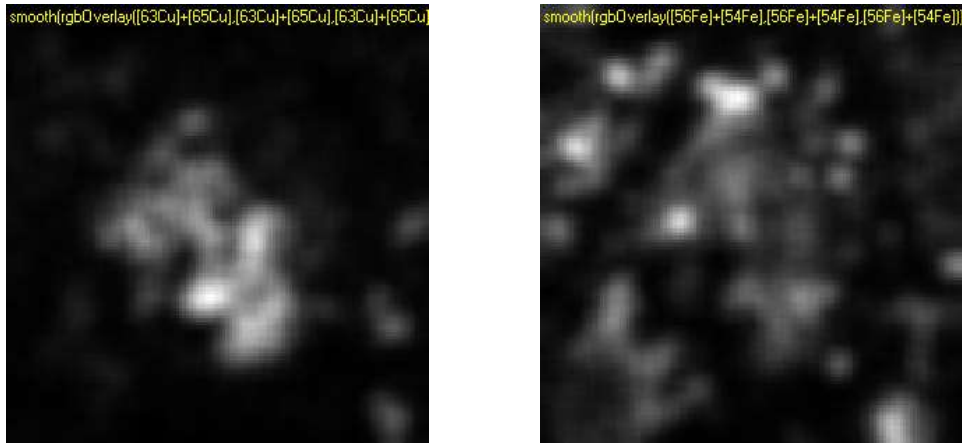
Εικ. 37: Χάρτες κατανομής TOF – SIMS χρυσού και αργύρου.

2. SEM: Φάση ή φάσεις που περιέχουν χαλκό (Cu), αρσενικό (As) και θείο (S) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις σίδηρο (Fe), βισμούθιο (Bi) και αντιμόνιο (Sb) (Εικ. 38).



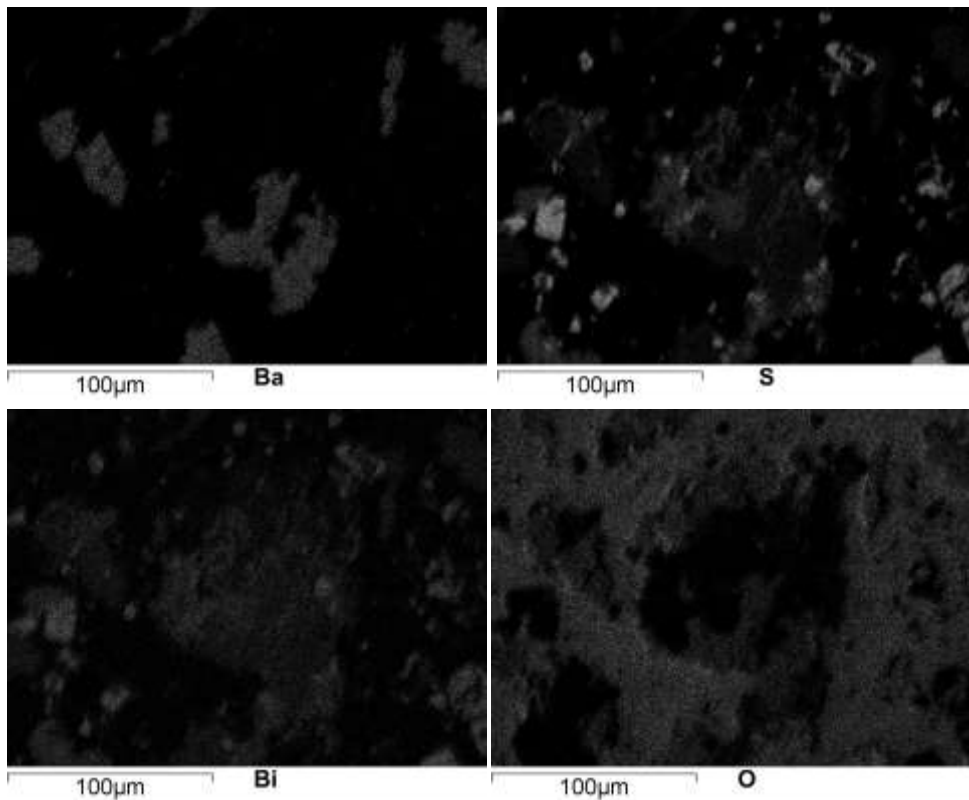
Εικ. 38: Χάρτες κατανομής SEM χαλκού, αρσενικού, θείου, σιδήρου, βισμούθιου και αντιμόνιου.

TOF – SIMS: Φάση που περιέχει χαλκό και σίδηρο (περιέχει τα ισότοπα στοιχείων ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{54}Fe , ^{56}Fe και την ιοντική ένωση $^{56}\text{Fe}^1\text{H}$) (Εικ. 39).



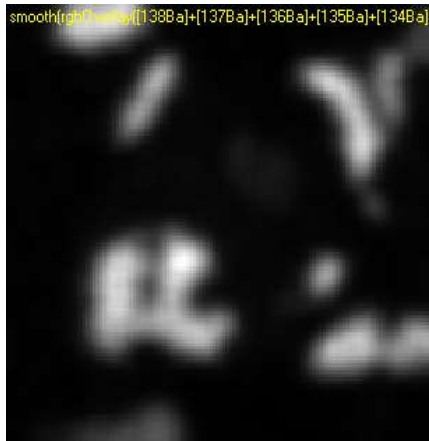
Εικ. 39: Χάρτες κατανομής TOF – SIMS χαλκού και σιδήρου.

3. SEM: Φάση ή φάσεις που περιέχουν βάριο (Ba) και θείο (S) σε μικρότερη συγκέντρωση, καθώς και μικρή συγκέντρωση βισμούθιου (Bi) και οξυγόνου (O) (Εικ. 40).



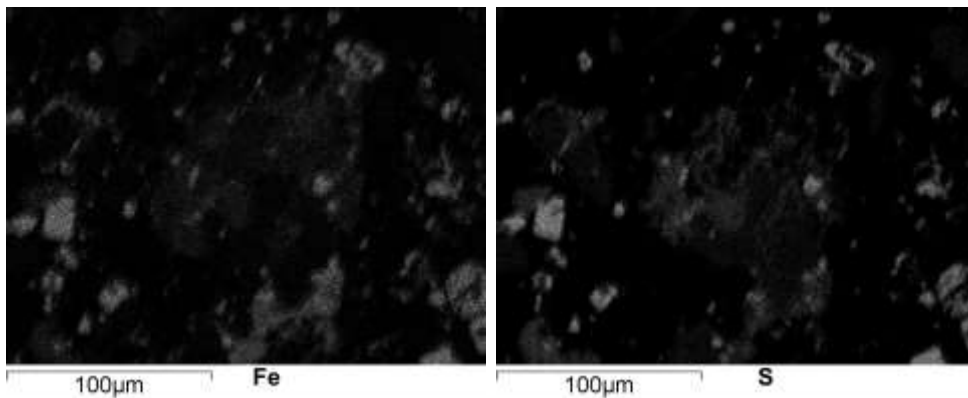
Εικ. 40: Χάρτες κατανομής SEM βαρίου, θείου, βισμούθιου και οξυγόνου.

TOF – SIMS: Φάση που περιέχει βάριο (περιέχει τα ισότοπα στοιχείων ^{135}Ba , ^{135}Ba , ^{137}Ba , ^{138}Ba) (Εικ. 41).



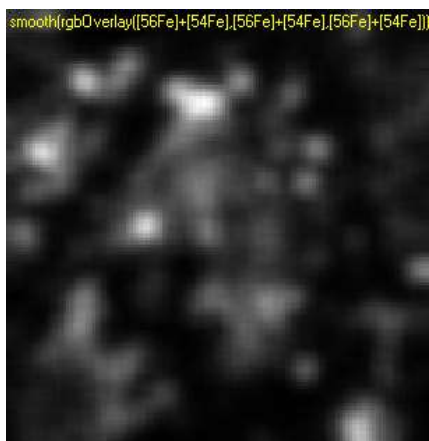
Εικ. 41: Χάρτης κατανομής TOF – SIMS βαρίου.

4. SEM: Φάση ή φάσεις που περιέχουν σίδηρο (Fe) και θείο (S) (μεγάλη συγκέντρωση σε μορφή μικρών, ιδιόμορφων κρυστάλλων) (Εικ. 42).



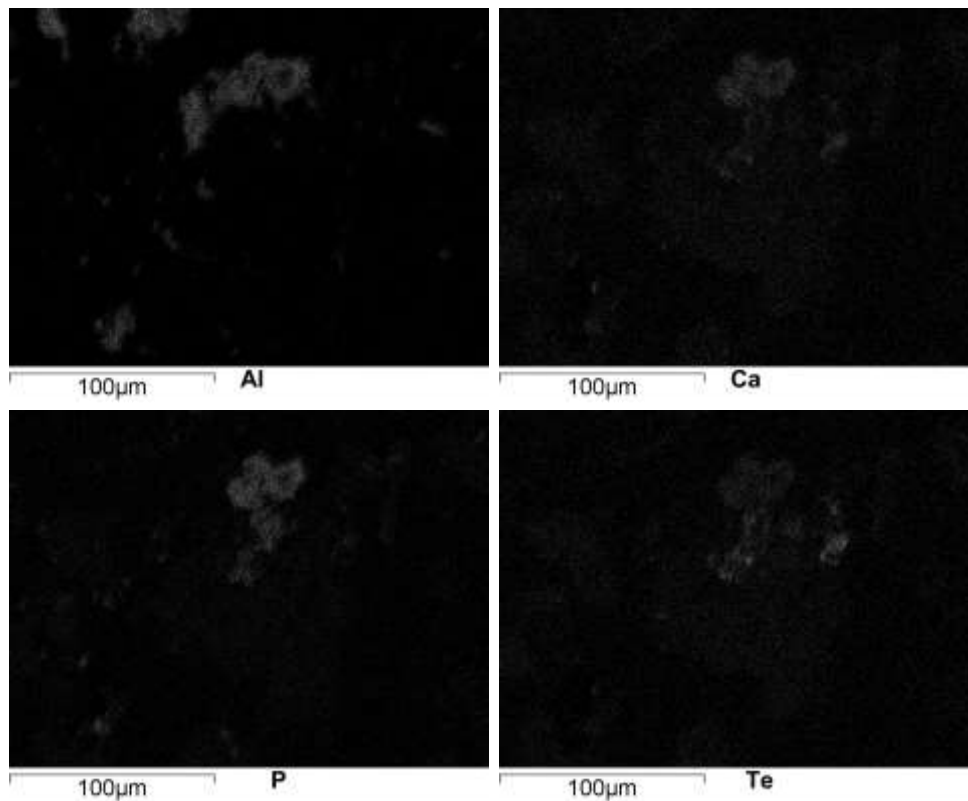
Εικ. 42: Χάρτες κατανομής SEM σιδήρου και θείου.

TOF – SIMS: Φάση που περιέχει σίδηρο (περιέχει τα ισότοπα στοιχείων ^{54}Fe , ^{56}Fe και την ιοντική ένωση $^{56}\text{Fe}^1\text{H}$) (Εικ. 43).



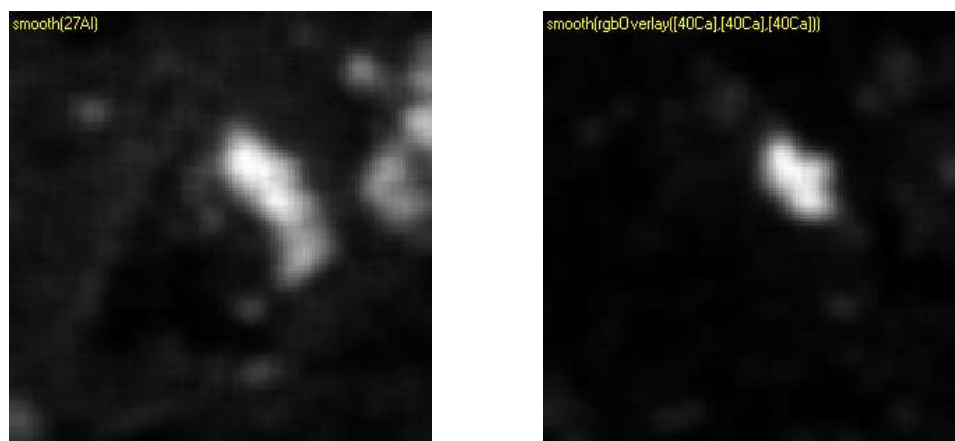
Εικ. 43: Χάρτης κατανομής TOF – SIMS σιδήρου.

5. SEM: Φάση ή φάσεις που περιέχουν αργίλιο (Al), ασβέστιο (Ca), φώσφορο (P) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις τελλούριο (Te) (Εικ. 44).



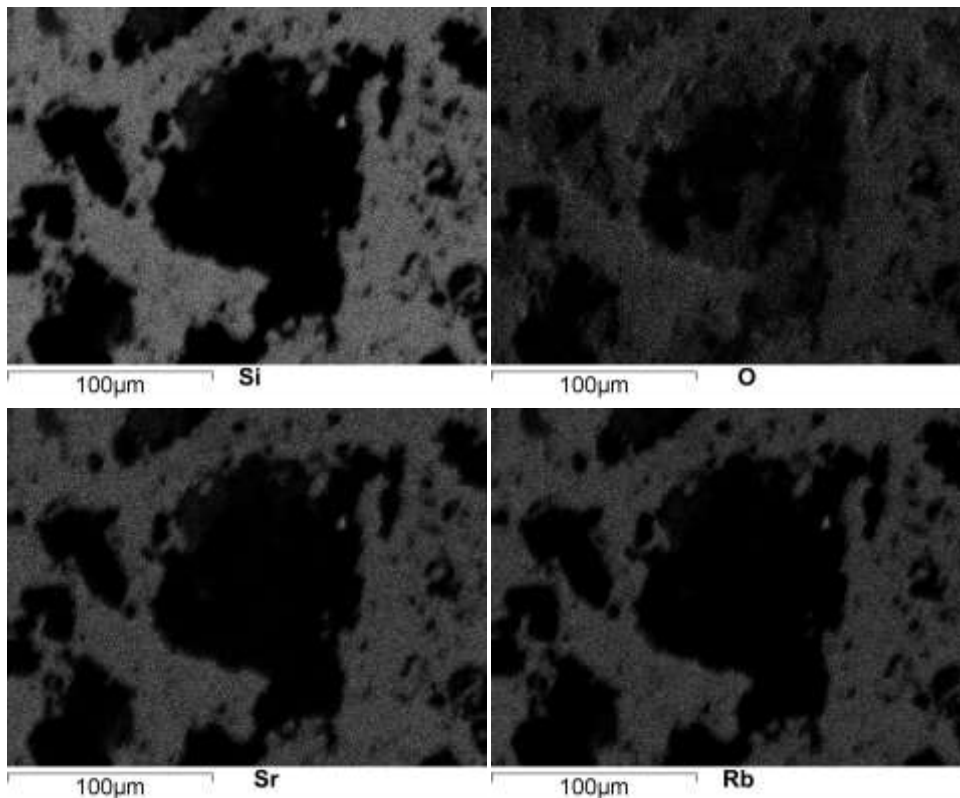
Εικ. 44: Χάρτες κατανομής SEM αργιλίου, ασβεστίου, φωσφόρου και τελλουρίου.

TOF – SIMS: Φάση που περιέχει αργίλιο και ασβέστιο (περιέχει τα ισότοπα στοιχείων ^{27}Al , ^{40}Ca και τις ιοντικές ενώσεις $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$) (Εικ.45).



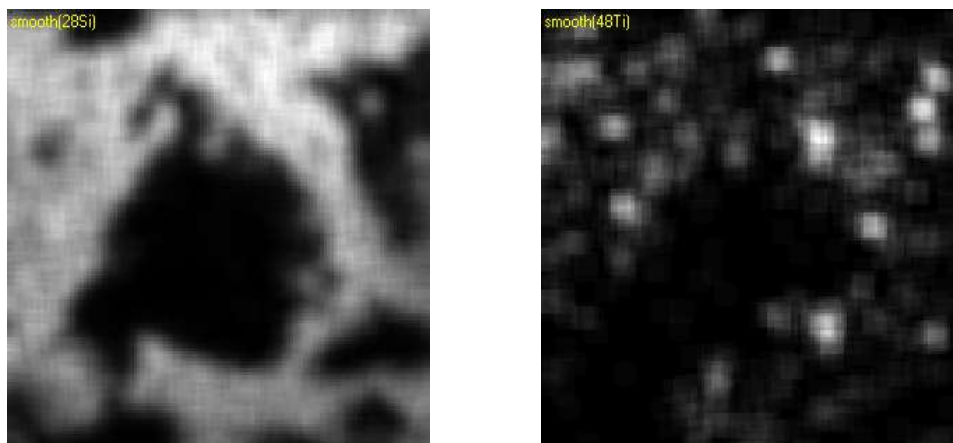
Εικ. 45: Χάρτες κατανομής TOF – SIMS αργιλίου και ασβεστίου.

6. SEM: Φάση ή φάσεις που περιέχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις πυρίτιο (Si), οξυγόνο (O), ρουβίδιο (Rb) και στρόντιο (Sr) (Εικ.46).



Εικ. 46: Χάρτες κατανομής SEM πυριτίου, οξυγόνου, στρόντιου και ρουβιδίου.

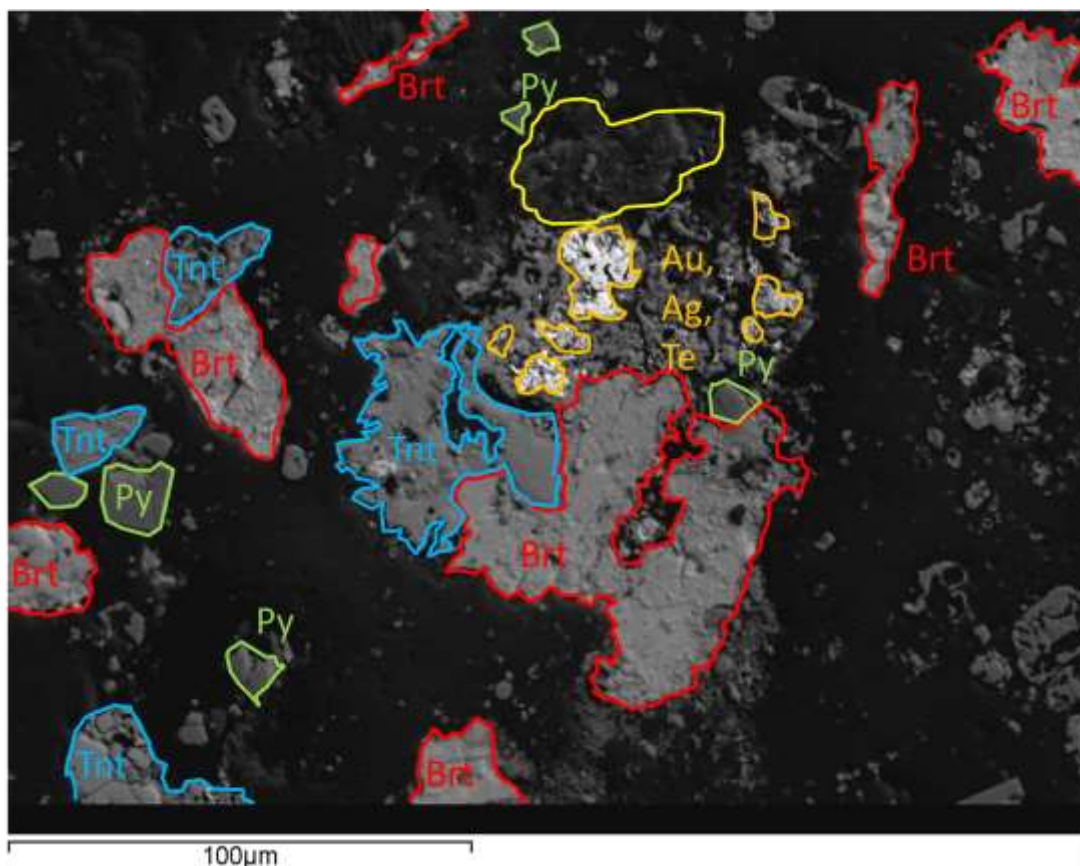
TOF – SIMS: Φάση που περιέχει πυρίτιο (περιέχει τα ισότοπα στοιχείων ^{28}Si , ^{30}Si). Σε αυτή την ορυκτολογική φάση υπάρχει επίσης μικρότερη συγκέντρωση τιτανίου (^{48}Ti) (Εικ.47).



Εικ. 47: Χάρτες κατανομής TOF – SIMS πυριτίου και τιτανίου.

Μετά τη σύγκριση των χαρτών κατανομής των στοιχείων όπως αυτοί προέκυψαν από τις τεχνικές ανάλυσης backscattered SEM και TOF – SIMS, μπορούμε πλέον να πραγματοποιήσουμε έναν αρχικό προσδιορισμό των

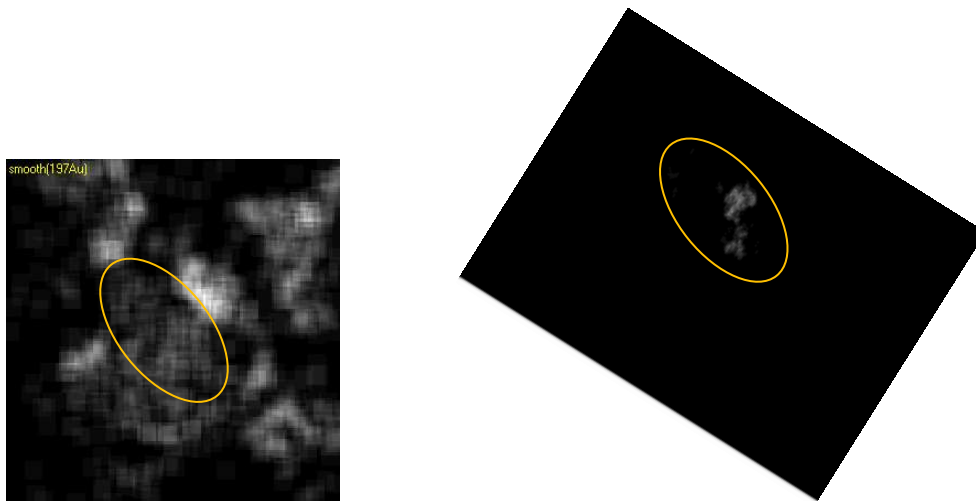
ορυκτών του δείγματος PD 10 – 88 (Εικ. 48). Απαραίτητη προϋπόθεση για τη εξαγωγή αποτελεσμάτων είναι η ορθή σύγκριση αυτών των χαρτών κατανομής, η εύρεση δηλαδή του χωρικού συσχετισμού τους μετά τη σύγκριση που έγινε μεταξύ των χαρτών SEM και TOF – SIMS. Αρχικά πρέπει να γίνει η ταυτοποίηση των χαρτών που προκύπτουν από τις δύο τεχνικές, με αλλαγές των χαρτών της μιας ως προς τον προσανατολισμό τους και την μεγέθυνσή τους για να ταυτιστούν με τους χάρτες της άλλης τεχνικής.



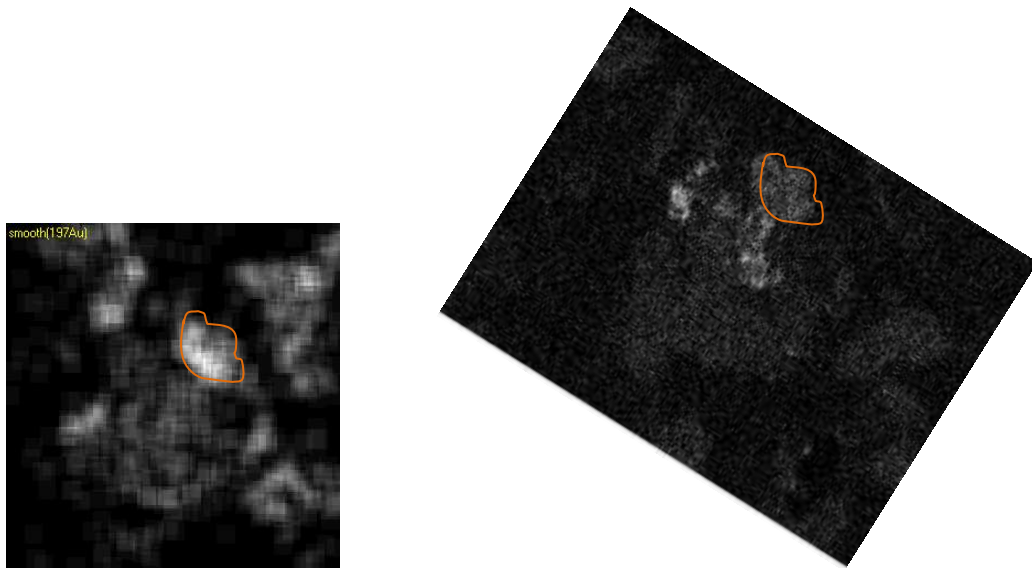
Εικ. 48: Διακριτές ορυκτολογικές φάσεις στην εικόνα του δείγματος PD 10 – 88.

- **Φάση 1η:** Παρατηρώντας τους SEM χάρτες χρυσού, αργύρου και τελλουρίου και τους TOF – SIMS χάρτες χρυσού και αργύρου (Εικ. 49-51), βλέπουμε πως ο χρυσός εμφανίζεται είτε ελεύθερος με κυμαινόμενα ποσοστά αργύρου είτε σε μικρότερο βαθμό με τη μορφή τελλουριδίων (Εικ. 52,53). Η αυξημένη συγκέντρωση του χρυσού σε σύγκριση με τον άργυρο στους χάρτες του SEM, καθώς και η ύπαρξη σημείων στον χάρτη του χρυσού του TOF – SIMS με αυξημένη συγκέντρωση, όπου δεν υπάρχει ταύτιση με τον αντίστοιχο χάρτη του

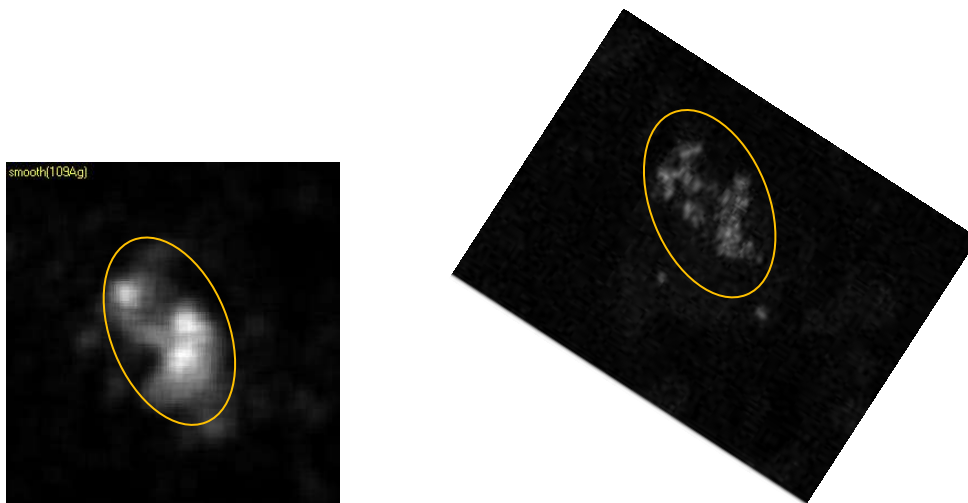
αργύρου, υποδεικνύουν την ύπαρξη ελεύθερου χρυσού. Αντίστοιχα, ελεύθερος άργυρος εντοπίζεται σε περιοχές του χάρτη του SEM όπου η συγκέντρωσή του είναι αυξημένη σε σύγκριση με αυτή του χρυσού. Τέλος, η ταύτιση της κατανομής του τελλουρίου με τα δύο μέταλλα στους SEM χάρτες, υποδεικνύει την παρουσία τελλουρίων χρυσού και αργύρου στο δείγμα. Σύμφωνα με τον Voudouris et al. (2007), τα τελλουρίδια που εντοπίζονται είναι τα εξής: χεσσίτης (Ag_2Te), πετζίτης (Ag_3AuTe_2), στατζίτης ($\text{Ag}_{5-x}\text{Te}_3$), καλαβερίτης (AuTe_2) και κρεννερίτης (AuTe_2). Συγκεκριμένα, η ταύτιση του SEM χάρτη του Te με τον TOF – SIMS χάρτη του Au (Εικ. 50), υποδεικνύει την πιθανή παρουσία μόνο τελλουριδίων του χρυσού. Η κακή ποιότητα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν (βλ. Παράρτημα) δε μας δίνει τη δυνατότητα για ακριβή καθορισμό των τελλουριδίων που υπάρχουν στην εξεταζόμενη περιοχή.



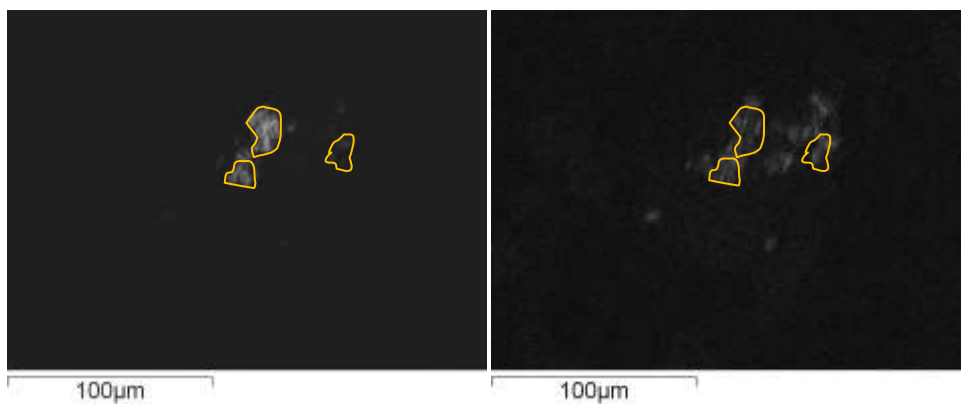
Εικ. 49: Σύγκριση χαρτών χρυσού (Au).

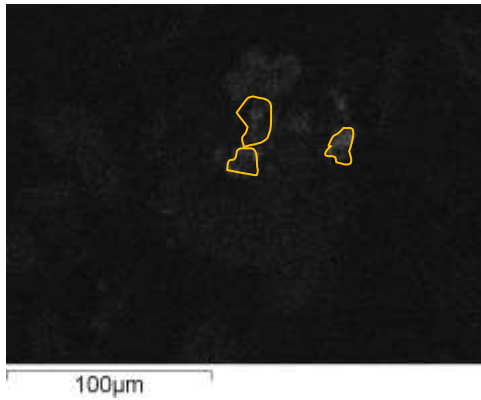


Εικ. 50: Σύγκριση χαρτών χρυσού (TOF – SIMS) και τελλουρίου (SEM).

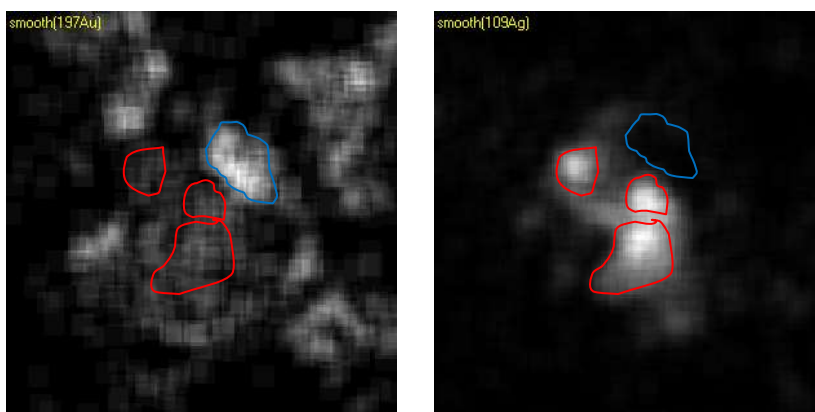


Εικ. 51: Σύγκριση χαρτών αργύρου (Ag).





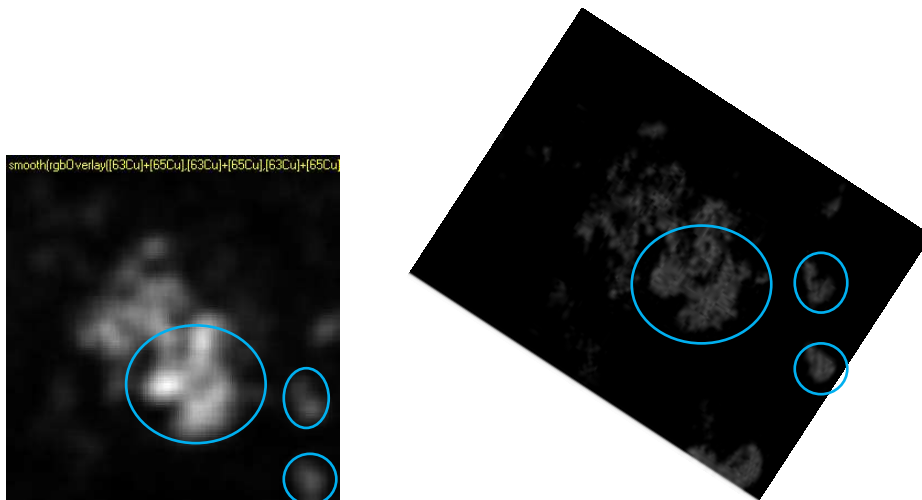
Εικ. 52: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στους χάρτες SEM χρυσού, αργύρου και τελλουρίου.



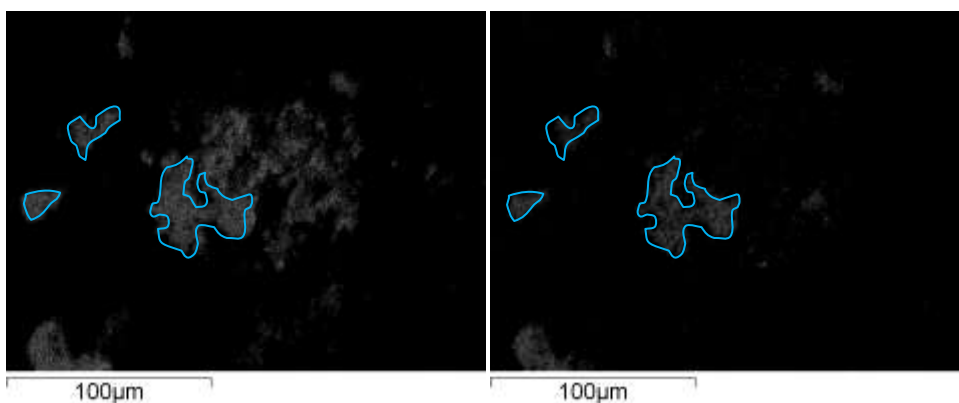
Εικ. 53: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στους χάρτες TOF – SIMS χρυσού και αργύρου. Στα κόκκινα περιγράμματα διακρίνεται ελεύθερος χρυσός μαζί με άργυρο και τελλουρίδια (Εικ. 52) και στο μπλε περίγραμμα τα τελλουρίδια χρυσού (Εικ. 50).

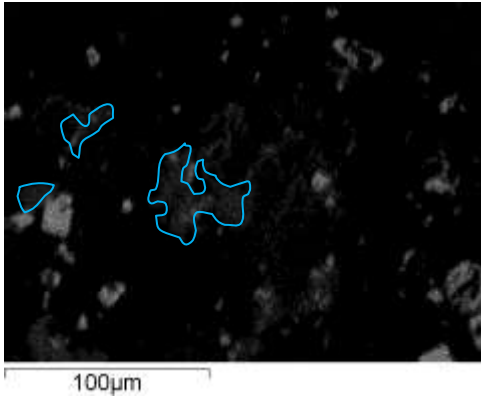
- Φάση 2η:** Στην περιοχή εντός των γαλάζιων περιγραμμάτων διακρίνονται ορυκτολογικές φάσεις, η οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση χαλκού (σύμφωνα με τους χάρτες SEM και TOF – SIMS) (Εικ. 54), καθώς επίσης και από υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού και θείου και χαμηλότερη συγκέντρωση σιδήρου (σύμφωνα με τους χάρτες SEM). Οι συγκεκριμένες ορυκτολογικές φάσεις πιθανότατα αποτελούν κρυστάλλους τενναντίτη και μικροκρυστάλλους κοβελλίνη (Εικ. 55,56). Οι κρύσταλλοι του τενναντίτη στην περιοχή του PD 10 – 88 δεν ήταν δυνατό να εντοπιστούν μόνο με τις τεχνικές των SEM και TOF – SIMS διότι η ορυκτή φάση που περιέχει Cu, Fe, As, και S μπορούσε να ερμηνευτεί και ως εναργίτης. Η ταυτοποίηση του τενναντίτη επιτεύχθηκε μέσω της επεξεργασίας της περιοχής αυτής με το Οπτικό Μικροσκόπιο.

- Φάση 3η:** Στο οπτικό μικροσκόπιο ο κοβελλίνης διακρίνεται καθαρά από τον τενναντίτη, με τον οποίο βρίσκονται σε σύμφυση. Η διάκρισή τους στο SEM και το TOF-SIMS δεν είναι εύκολη διότι υπάρχει αλληλεπικάλυψη μεταξύ των χαρτών κατανομής του Cu και του S με το As και το Fe. Ωστόσο, η εμφάνισή του τόσο στην τεχνική Raman (Εικ. 30,31), όσο και στην εικόνα της περιοχής από το οπτικό μικροσκόπιο (Εικ. 11) μας οδηγεί σε αυτό το συμπέρασμα. Ο κοβελλίνης αποτελεί ένα ευδιάκριτο ορυκτό στο οπτικό μικροσκόπιο, με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα σε παράλληλα Nicols. Έτσι λοιπόν, ο εντοπισμός του ήταν εύκολος με τη χρήση του οπτικού μικροσκοπίου και καθιστά βέβαιη την παρουσία του στην εξεταζόμενη περιοχή.

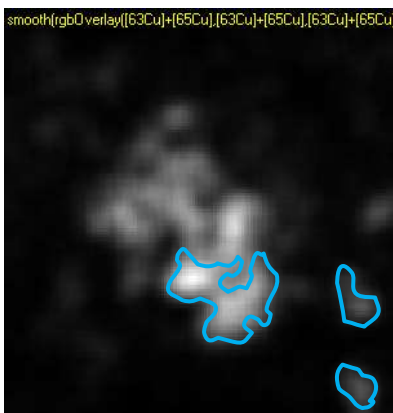


Εικ. 54: Σύγκριση χαρτών χαλκού



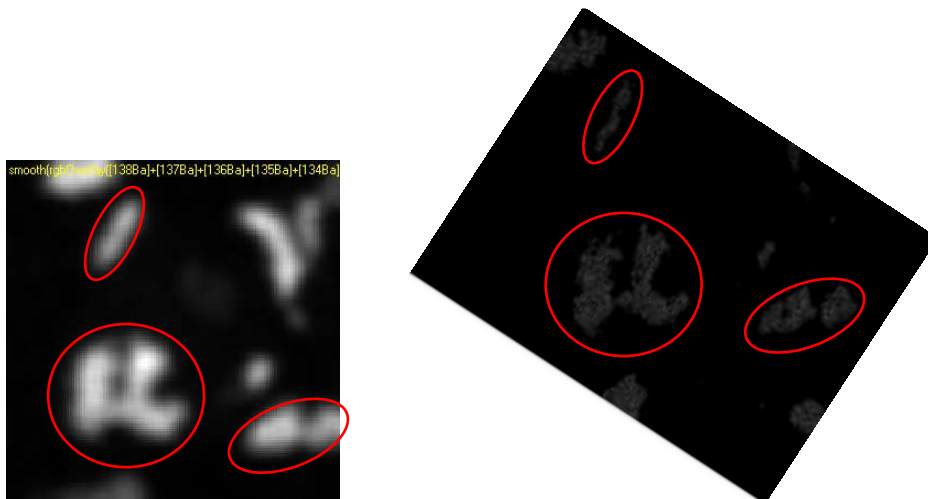


Εικ. 55: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στους SEM χάρτες χαλκού, αρσενικού και θείου.

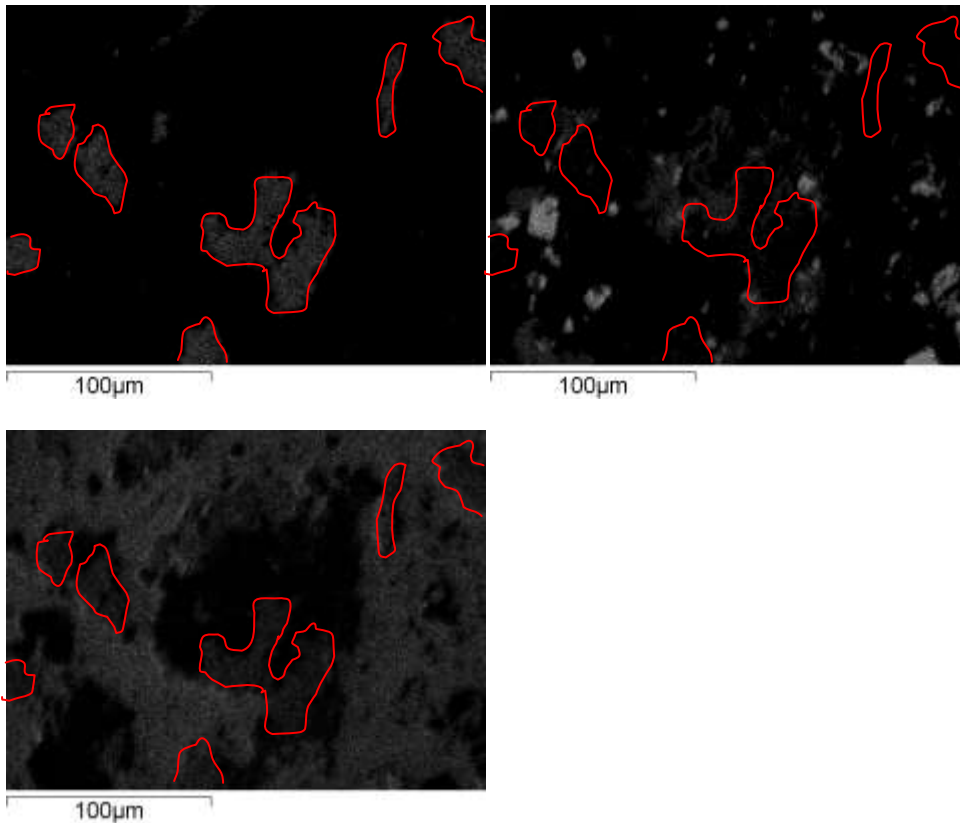


Εικ. 56: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στον TOF – SIMS χάρτη του χαλκού.

- **Φάση 4η:** Η πολύ υψηλή συγκέντρωση βαρίου στο δείγμα, τόσο στο χάρτη του SEM όσο και του TOF – SIMS (Εικ. 57), υποδεικνύει την παρουσία κρυστάλλων βαρίτη. Επίσης, η σχετικά υψηλή συγκέντρωση που παρατηρείται στους χάρτες του SEM του θείου και του οξυγόνου μας οδηγούν ευκολότερα σε αυτό το συμπέρασμα (Εικ. 58,59).



Εικ. 57: Σύγκριση χαρτών βαρίου (Ba).



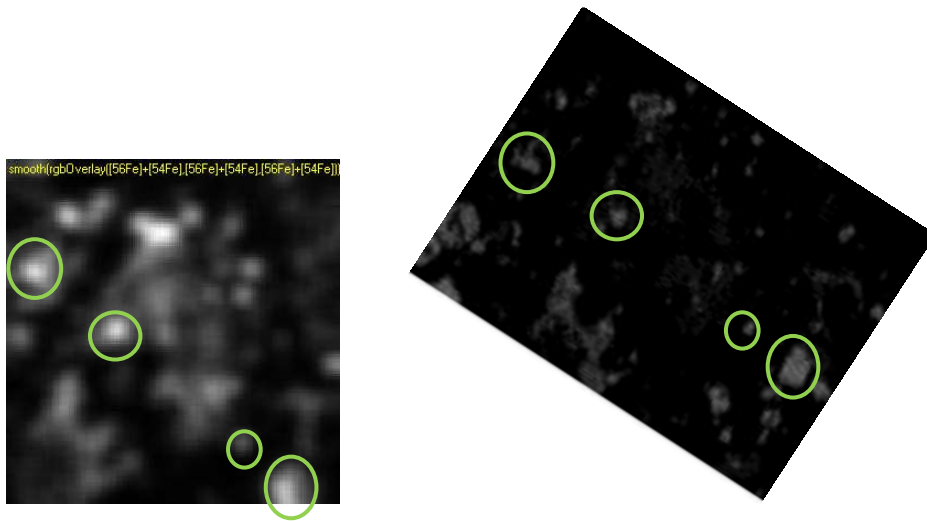
Εικ. 58: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στους SEM χάρτες βαρίου, θείου και οξυγόνου.



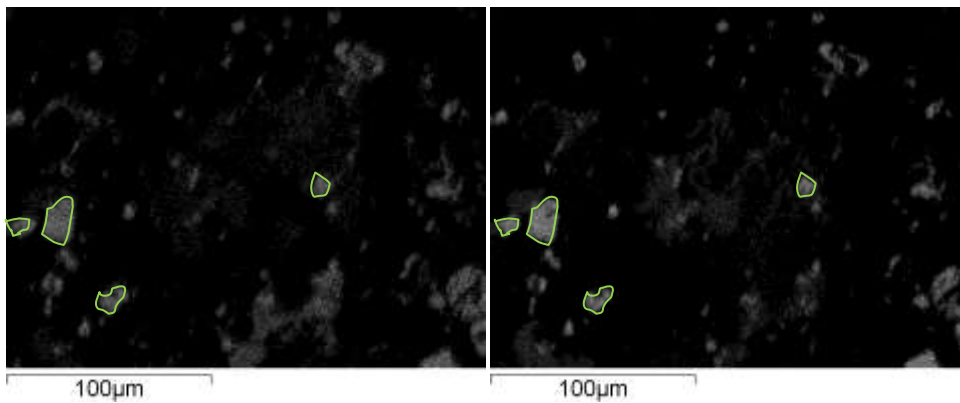
Εικ. 59: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στον TOF – SIMS χάρτη του βαρίου.

- **Φάση 5η:** Τόσο ο σίδηρος όσο και το θείο είναι διαδεδομένα σε μεγάλη έκταση του δείγματος. Ωστόσο, σε ορισμένα μικρά τμήματα του δείγματος με τη μορφή κόκκων οι συγκεντρώσεις των δύο αυτών στοιχείων αυξάνονται σε μεγάλο βαθμό (Εικ. 60). Ο συνδυασμός

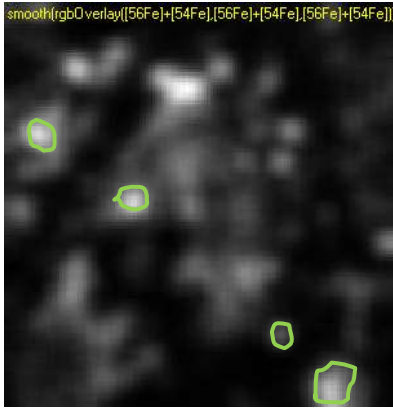
σιδήρου και θείου μας υποδεικνύει μικρούς κρυστάλλους σιδηροπυρίτη (Εικ. 61,62). Ακόμη, η έλλειψη άλλων μετάλλων στη συγκεκριμένη ορυκτή φάση όπως K, Ca, Cu κ.ά. μας οδηγούν ευκολότερα σε αυτό το συμπέρασμα. Τέλος, η εμφάνιση κρυστάλλων σιδηροπυρίτη στην εικόνα του οπτικού μικροσκοπίου (Εικ. 11) επιβεβαιώνει την παρουσία του ορυκτού στο δείγμα.



Εικ. 60: Σύγκριση χαρτών σιδήρου (Fe).

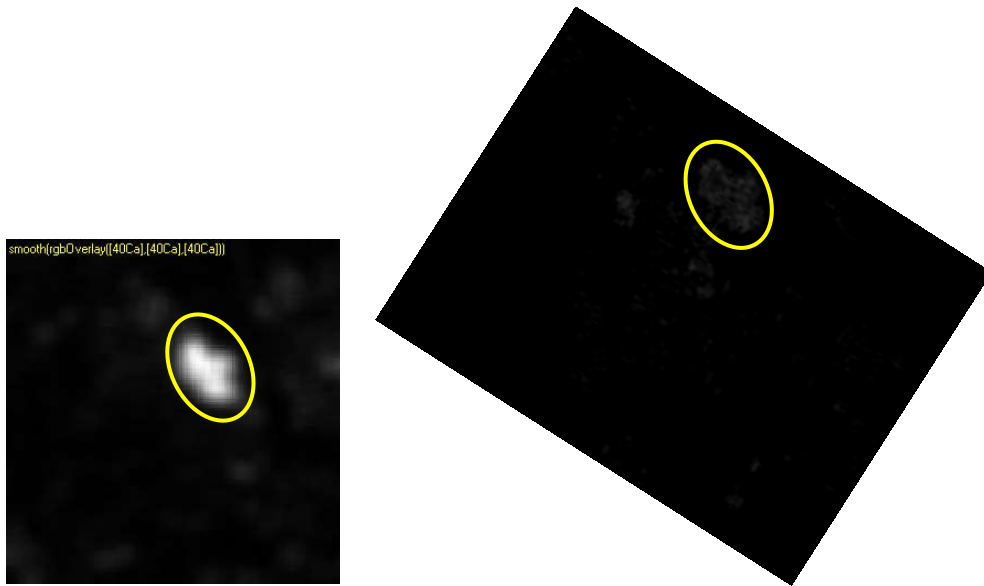


Εικ. 61: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στους SEM χάρτες σιδήρου και θείου.

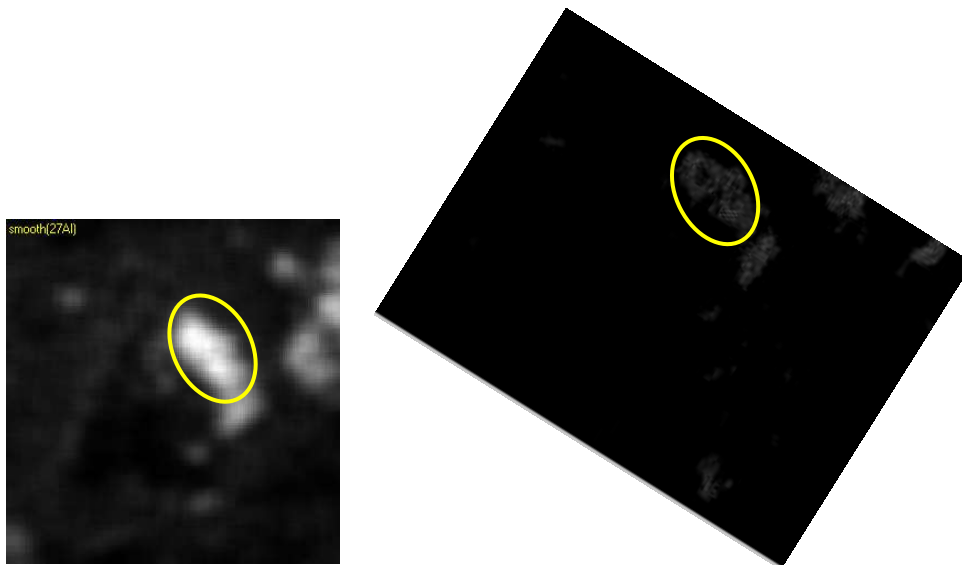


Εικ. 62: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στον TOF – SIMS χάρτη του σιδήρου.

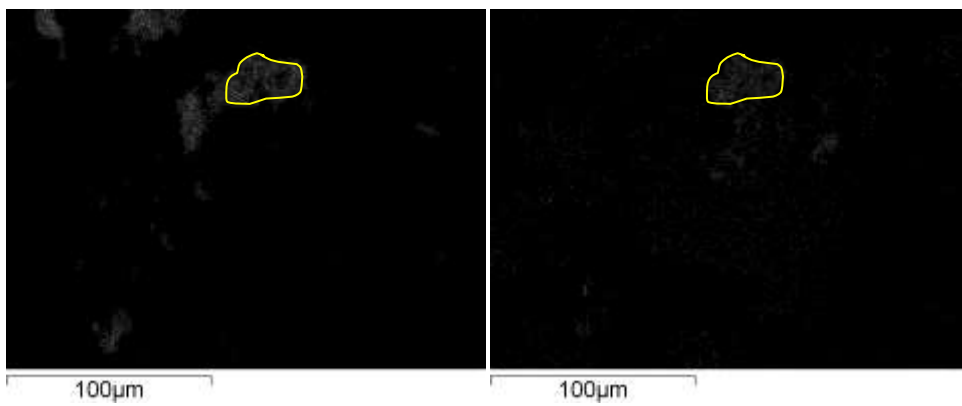
- Φάση 6η:** Παρατηρώντας τους χάρτες κατανομών SEM και TOF – SIMS του αργιλίου στο δείγμα (Εικ. 64), βλέπουμε ότι μία συγκεκριμένη περιοχή με υψηλή συγκέντρωση σε αργίλιο ταυτίζεται με αυξημένη συγκέντρωση ασβεστίου (στους χάρτες και των δύο τεχνικών) (Εικ. 63) και φωσφόρου (μόνο στο SEM). Ο συνδυασμός των κατανομών των παραπάνω χημικών στοιχείων παρουσιάζει πιθανότατα έναν κρύσταλλο κρανδαλλίτη ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) (Εικ. 65,66), καθώς υπάρχει αναφορά για παρουσία κρανδαλλίτη στις εξαλλοιώσεις των επιθερμικών συστημάτων της περιοχής (Βουδούρης et al., 2004). Ακόμη, αξίζει να παρατηρηθεί η ταύτιση της συγκεκριμένης ορυκτής φάσης με τους χάρτες κατανομών του τελλουρίου και του χρυσού (Εικ. 50). Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω στοιχείων μπορεί να μας οδηγήσει μόνο σε εκτίμηση μιας μικτής ανάλυσης, η οποία περιλαμβάνει κρανδαλλίτη μαζί με τα τελλουρίδια χρυσού που αναφέρθηκαν στην 1^η φάση.

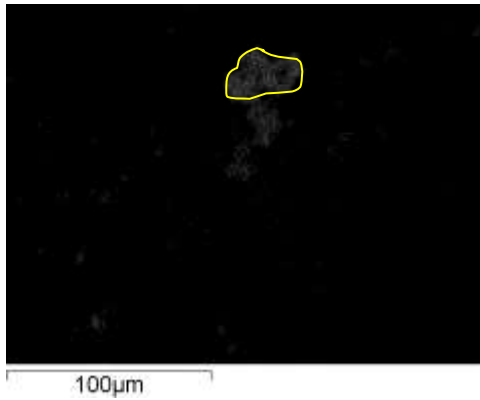


Εικ. 63: Σύγκριση χαρτών ασβεστίου.

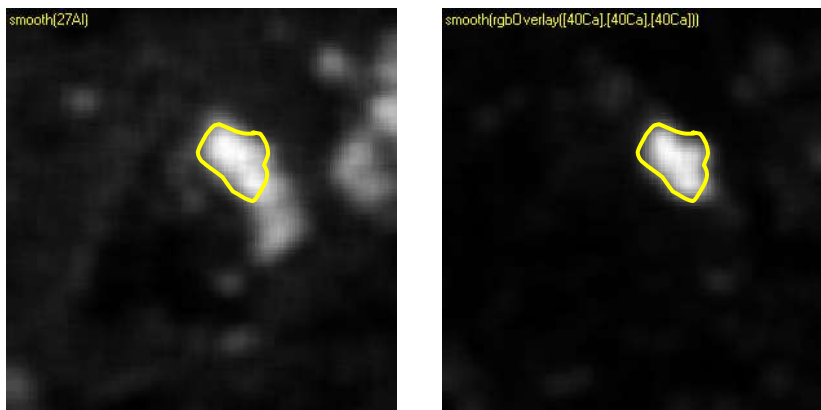


Εικ. 64: Σύγκριση χαρτών αργιλίου.



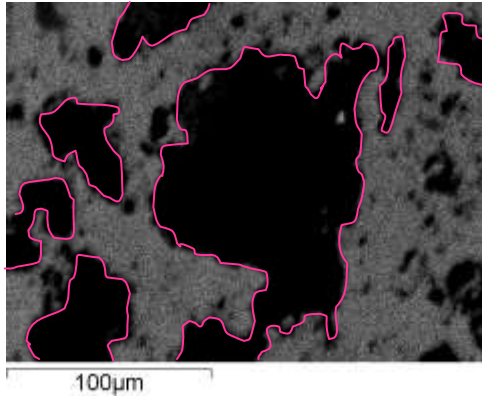


Εικ. 65: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στους SEM χάρτες αργιλίου, ασβεστίου και φωσφόρου.

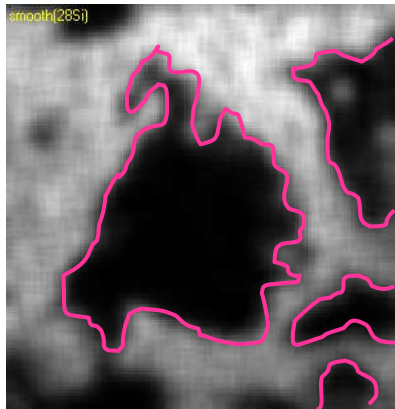


Εικ. 66: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στους TOF – SIMS χάρτες αργιλίου και ασβεστίου.

- Φάση 7η:** Στη φάση αυτή παρατηρούμε, τόσο στον χάρτη του SEM, όσο και του TOF – SIMS, ιδιαίτερα μεγάλη συγκέντρωση του πυριτίου. Ο συνδυασμός με την υψηλή συγκέντρωση του οξυγόνου (χάρτης SEM) υποδεικνύει την παρουσία στο δείγμα είτε χαλαζία, είτε άμορφου SiO_2 (Εικ. 67,68). Η παρουσία του χαλαζία ήταν αναμενόμενη καθώς, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αποτελεί ένα από τα κύρια ορυκτά του φαμμίτη του Περάματος. Ακόμη, οι υψηλές συγκεντρώσεις του στροντίου και του ρουβιδίου στους SEM χάρτες (Εικ. 46) εξηγούνται με την πιθανότητα ύπαρξης ηφαιστειακής υέλου. Τέλος, η εμφάνιση του τιτανίου στη συγκεκριμένη φάση (Εικ. 47) υποδεικνύει πιθανότατα κρυστάλλους ανατάση ή ρουτιλίου. Ο εντοπισμός του ανατάση με τη μέθοδο Raman (Εικ. 30,31) μας οδηγεί ευκολότερα σε αυτό το συμπέρασμα.



Εικ. 67: Διάκριση ορυκτολογικής φάσης στον SEM χάρτη του πυριτίου.



Εικ. 68: Διάκριση της ορυκτολογικής φάσης στον TOF – SIMS χάρτη του πυριτίου.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η εμφάνιση του χρυσού στα εξεταζόμενα δείγματα του κοιτάσματος συνίσταται είτε σε ελεύθερη μορφή, με κυμαινόμενα ποσοστά αργύρου είτε με τη μορφή τελλουριδίων χρυσού ή/ και αργύρου.
- Οι TOF – SIMS χάρτες κατανομής των Au, Ag παρουσίασαν μεγαλύτερες περιοχές όπου υπήρχαν συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών συγκριτικά με τους χάρτες της τεχνικής SEM. Ίσως υπάρχει καλύτερη διακριτική ικανότητα όσον αφορά την κατανομή του Au στην τεχνική TOF – SIMS, αλλά απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.
- Μέσα από τη μελέτη μας δεν καταφέραμε να εντοπίσουμε χρυσό σε συσχέτισμό με άλλες ορυκτές φάσεις πέραν των τελλουριδίων και της ελεύθερης μορφής.
- Ο τενναντίτης αποτελεί ένα από τα κυριότερα μεταλλικά ορυκτά. Στις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική SEM στα δείγματα PD 39 – 68, PD 43 – 93 και PD 43 – 101, ο τενναντίτης εντοπίστηκε σε πολύ περισσότερες περιοχές σε σχέση με τον εναργίτη.
- Οι κρύσταλλοι του τενναντίτη στην περιοχή του PD 10 – 88 δεν ήταν δυνατό να εντοπιστούν μόνο με τις τεχνικές των SEM και TOF – SIMS διότι η ορυκτή φάση που περιέχει Cu, Fe, As, και S μπορούσε να ερμηνευτεί και ως εναργίτης. Η ταυτοποίηση του τενναντίτη επιτεύχθηκε μέσω της επεξεργασίας της περιοχής αυτής με το Οπτικό Μικροσκόπιο.
- Ο κοβελλίνης εντοπίζεται στην περιοχή του PD 10 – 88 σε σύμφυση με τον τενναντίτη. Παρά την υψηλή ευαισθησία των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο δείγμα, δεν ήταν δυνατή η διάκριση μεταξύ κοβελλίνης και θειοαλάτων (τενναντίτης ή εναργίτης) μέσω των χαρτών κατανομής. Ωστόσο, η εικόνα από το οπτικό μικροσκόπιο της εξεταζόμενης περιοχής και ο εντοπισμός κοβελλίνης μέσω της τεχνικής Raman αποδεικνύουν την παρουσία του στο δείγμα.
- Ο σιδηροπυρίτης αποτελεί το κυριότερο μεταλλικό ορυκτό. Το συγκεκριμένο ορυκτό, λόγω των χαρακτηριστικών του ιδιοτήτων, εντοπίστηκε εύκολα τόσο από το Οπτικό Μικροσκόπιο, όσο και από τις σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές.

- Ο βαρίτης αποτελεί μία από τις κυρίαρχες σύνδρομες ορυκτές φάσεις τόσο στο δείγμα PD 10 – 88, όσο και στα υπόλοιπα εξεταζόμενα δείγματα. Ακόμη, η ταύτιση με τους SEM χάρτες του θείου και του οξυγόνου μας οδήγησαν με μεγάλη ευκολία σε αυτό το συμπέρασμα.
- Ο κρανδαλλίτης δεν αναφέρεται στη διεθνή βιβλιογραφία για την ορυκτολογία του κοιτάσματος, αλλά η εξέταση των χαρτών κατανομής Ca, Al, P από το SEM-EDS δικαιολογεί πιθανή παρουσία του. Σημειώνεται πως κρανδαλλίτης αναφέρεται σε εξαλλοιώσεις των επιθερμικών συστημάτων της περιοχής. Ακόμη, η υψηλή ευαισθησία της TOF – SIMS μας οδήγησε, μέσω της ταύτισης των χαρτών ασβεστίου και χρυσού, στον εντοπισμό μικτής φάσης κρανδαλλίτη με τελλουρίδια χρυσού.
- Ο χαλαζίας ή/και άμορφο SiO_2 αποτελούν την κυρίαρχη από τις σύνδρομες φάσεις. Η υψηλή συγκέντρωση του πυριτίου στους χάρτες κατανομής των δύο τεχνικών κατέστησε εύκολο τον εντοπισμό του.
- Επίσης, η ταύτιση του χάρτη κατανομής TOF – SIMS του τιτανίου στην φάση του SiO_2 μας οδηγεί στο συμπέρασμα της παρουσίας ανατάση ή/ και ρουτιλίου στο δείγμα. Παρότι η τεχνική SEM δεν εντόπισε το τιτάνιο, οι εικόνες κρυστάλλων ανατάση που λήφθηκαν από την τεχνική Raman επιβεβαιώνουν μικτή ανάλυση του SiO_2 με κρυστάλλους TiO_2 .

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Al-Harashsheh M., Rutten F., Briggs D. & Kingman S. (2006) Preferential oxidation of chalcopyrite surface facets characterized by TOF-SIMS and SEM. *Applied Surface Studies* 252: 7155-7158
- Arikas K. & Voudouris P. (1998) Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southern Rhodope Massiv. *Acta Vulcanologica* 10: 353-365
- Βουδούρης Π., Αρίκας Κ. & Κατερινόπουλος Α. (2004) Μολυβδούχοι "αλουνίτες" σε ζώνες εξαλλοίωσης επιθερμικών και πορφυριτικών συστημάτων στη Δ. Θράκη. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, 2004: 492-501
- Bridges, P. S., Gordon, M. J., Michael, C. & Abatzioglou, M. (1997) Gold mineralization at Sappes, Northern Greece. *Irish Association for Economic Geology Ltd*, 95-107.
- Chelgani S.C., Hart B. & Xia L. (2013) A TOF-SIMS surface chemical analytical study of rare earth element minerals from micro-flotation test products
- Cheliotis I. (1986) Geology, mineralization and rock geochemistry of a volcanic- sedimentary formation in the Xylagani Maronia area, NE Greece. MSc Thesis, University of Leicester, UK
- Christofides G., Soldatos T., Eleftheriadis G. & Koroneos A. (1998) Chemical and isotopic evidence for source contamination and crustal assimilation in the Hellenic Rhodope plutonic rocks. *Acta Vulcanologica* 10: 305-318.
- Eleftheriadis G. (1990) Petrology and geochemistry of the Oligocene volcanic rocks from the Central Rhodope Massif (N. Greece). *Geol Rhodopica* 2:180-196

- Eriksson C., Borner K., Nygren H., Ohlson K., Bexell U., Billerdahl N. & Johansson M. (2006) Studies by imaging TOF-SIMS of bone mineralization on porous titanium implants after 1 week in bone. *Applied Surface Science* 252: 6757-6760
- Evans L. (2004) Report on Perama Hill gold deposit, Mineral resource estimate, Greece, www.frontierpacific.com/pdf/report_perama.pdf
- Fytikas M., Innocenti F., Manetti P., Mazzuoli R., Peccerillo A. & Villari L. (1984) Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: Dixon JE, Robertson AHF (eds) *The geological evolution of the Eastern Mediterranean*. *Geol Soc Lond Spec Publ* 17: 687-699
- Grehl T. (2003) *Improvements in TOF-SIMS Instrumentation for Analytical Application and Fundamental Research*
- Hedenquist J.W., Izawa E., Arribas A. & White N.C. (1996) Epithermal gold deposits- Styles, characteristics, and exploration. *Resource Geology Special Publication Number 1*, Society of Resource Geology, Japan: 17p
- Henkel T., Rost D. & Lyon I.C. (2009) Improvements in quantification accuracy of inorganic time-of-flight secondary ion mass spectrometric analysis of silicate materials by using C60 primary ions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2009; 23: 3355 - 3360
- Juras S., Miller R. & Perkins P. (2010) Technical report of the Perama Hill project, Thrace, Greece. Eldorado Gold Corporation, January 28, p 144
- Κουή Μ. & Λυμπεροπούλου Θ. (2009) Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης – Εργαστηριακές Ασκήσεις -Συλλογική έκδοση Εργαστηρίου Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας -3η έκδοση, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Kouris Ch. (1980) Geological map of Greece, Mesi- Xylagani sheet, scale 1:50.000. I.G.M.E. Athens

Krohe, A., Mposkos, E., 2002. Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (northern Greece): evidence of episodic exhumation of high-pressure rocks, in: Blundell, D.J., Neubauer, F., VonQuadt, A., (Eds.), *The Timing and Location of Major Ore Deposits in an Evolving Orogen*. Geological Society, London, Special Publication, 204, 151-178.

Κυριακίδης Γ. & Μπίνας Β. (2014) Εισαγωγή στην ηλεκτρονική μικροσκοπία

Reed S.J.B. (2005) Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology

Lescuyer JL., Bailly L., Cassard D., Lips ALW, Piantone P. & McAlister M. (2003) Sediment- hosted gold in south- eastern Europe: the epithermal deposit of Perama, Thrace, Greece. In: Eliopoulos DG et al. (eds) Mineral exploration and sustainable development. Millpress, Rotterdam, 499-502

Magganas A., Sideris C. & Kokkinakis A. (1991) Marginal Basin- Volcanic Arc Origin of Metabasic Rocks of the Circum Rhodope Belt, Thrace, Greece. *Mineralogy and Petrology*, 44:235-252

McAlister M., Hammond J.M., Normand D. & Kampasakalis M. (1999) Discovery case history for the Perama Hill gold deposit, Greece. In: Currie D. and Nielsen K. (eds), *New generation gold mines '99, Case Histories of Discovery*. Austral. Min. Found. Conf. Proc., Perth, 39-49

Michael C. (2004) Epithermal systems and gold mineralization in western Thrace (North Greece)

- Papadopoulos P. (1982) Geological map of Greece, Maronia sheet, scale 1:50.000, I.G.M.E., Athens
- Pe-Piper G., Christofides G. & Eleftheriades G. (1998) Lead and neodymium isotopic composition of Tertiary igneous rocks of Northeastern Greece and their regional significance. *Acta Vulcanologica* 10: 255-263
- Shawh, A.J. & Constandinides, D.C. (2001) The Sappes gold project. In: Marinos et al. (eds.), *Proceedings of the 9th Inter. Congr. Geol. Soc. Greece*, September 2001, XXXIV, 3, 1073-1080.
- Skarpelis N., Triantafyllidis S. & Falalakis G. (2006) The Perama intermediate sulfidation epithermal Au system (Thrace, Greece): Hypogene mineralogy and supergene alteration. Abstract Volume of the Conference "Neogene magmatism of the Central Aegean and adjacent areas: Petrology, tectonics, geodynamics, mineral resources and environment"., September 11-13 Milos, Cyclades, Greece
- Sodhi R. N. S., Mahaney W. C. & Milner M. W. (2006) TOF-SMIS applied to historical archaeology in the Alps. *Applied Surface Studies* 252: 7140-7143
- Stowe K. G., Chryssoulis S. L. & Kim J. Y. (1994) Mapping of composition of mineral surfaces by TOF-SIMS. *Minerals Engineering*, Vol. 8, No 4/5, pp. 421-430, 1995
- Τριανταφυλλίδης, Σ. (2006) Εκτίμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης από μεταλλευτική δραστηριότητα και προτάσεις αποκατάστασης του περιβάλλοντος στους νομούς Έβρου και Ροδόπης. Αδημοσίευτη διδακτορική διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Σχολή Θετικών Επιστημών, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 361p.

Voudouris P., Papavassiliou C., Alfieris D. & Falalakis G. (2007) Gold- silver tellurides and bismuth sulfosalts in the high- intermediate sulfidation Perama Hill deposit, western Thrace (NE Greece) Geological Survey of Finland, Guide 53:77-84

Vicenzi E.P. & Fahley A.J., (2001) Chemical imaging of Nahkrite secondary mineralization at the sub-micrometer length scale: a TOF-SIMS study

Χατζηθεοδωρίδης Η., Lyon I. C., Γκοντελίτσας Α., Σαμούχος Μ. & Βγενόπουλος Α. (2008) Φασματομετρία μάζας TOF-SIMS: Εφαρμογές στην Ορυκτολογία, Πετρολογία και Κοσμοχημεία

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

- A. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ
- B. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΩΝ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΩΝ
- Γ. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ SEM
- Δ. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ TOF –SIMS
- E. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ SEM(δείγμα PD10 –88)

A. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ

Όνομασία Ορυκτού	Γενικός Χημικός Τύπος
αιματίτης	Fe ₂ O ₃
ανατάσης	TiO ₂
άργυρος (ελεύθερος)	Ag
αρσеноπυρίτης	FeAsS
βαρίτης	BaSO ₄
βισμούθινίτης	Bi ₂ S ₃
γαληνίτης	PbS
εναργίτης	Cu ₃ AsS ₄
ιλλίτης	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ ,(H ₂ O)]
καλαβερίτης	AuTe ₂
καολινίτης	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
κοβελίτης	CuS
κρανδαλλίτης	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ •(H ₂ O)
κρεννερίτης	AuTe ₂
λουζονίτης	Cu ₃ AsS ₄
μαρκασίτης	FeS ₂
μοσχοβίτης	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂
πετζίτης	Ag ₃ AuTe ₂
πυρροτίτης	Fe ₇ S ₈
σιδηροπυρίτης	FeS ₂
σταννίτης	Cu ₂ FeSnS ₄
στατζίτης	Ag _{5-x} Te ₃ , (x=0.24-0.36)
σφαλερίτης	(Zn,Fe)S
τενναντίτης	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃
τετραδυμίτης	Bi ₂ Te ₂ S
τετραεδρίτης	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃
χαλαζίας	SiO ₂
χαλκοπυρίτης	CuFeS ₂
χαλκοσίνης	Cu ₂ S
χεσσίτης	Ag ₂ Te
χρυσός (ελεύθερος)	Au

B. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

B.1 SEM

Acceleration voltage: 20 kV

Working distance: 21 mm

Spotsize: 55

Signal: BSE

B.2 TOF –SIMS

Ion gun: IOG C60-40 (40 kV)

Post- acceleration: 20 kV

Time- of- flight Analyser system: R-500

B.3 Micro –Raman

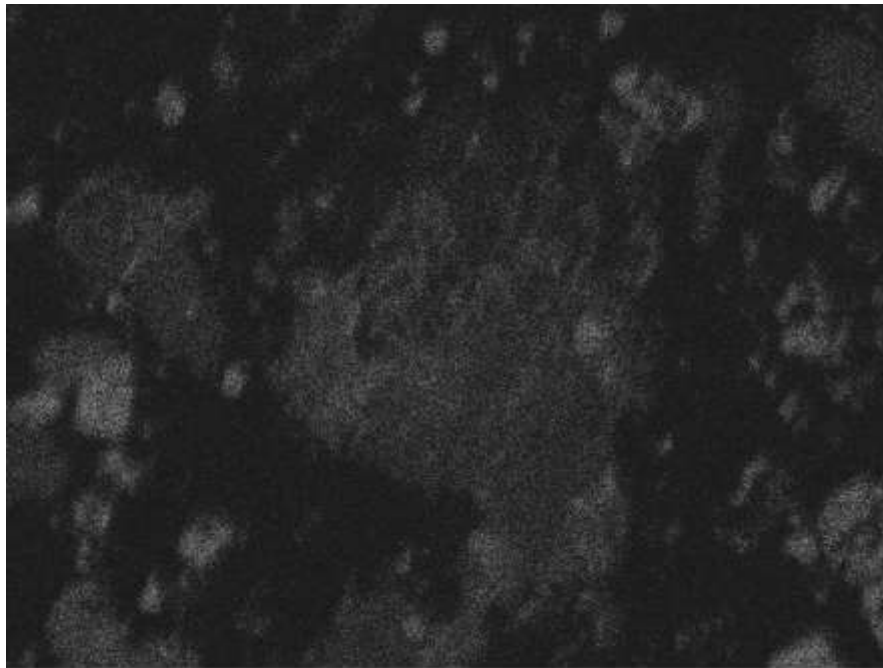
Laser: 633 nm (red)

Optical Microscope: Leica DMLM

Acquisition software: GRAMS

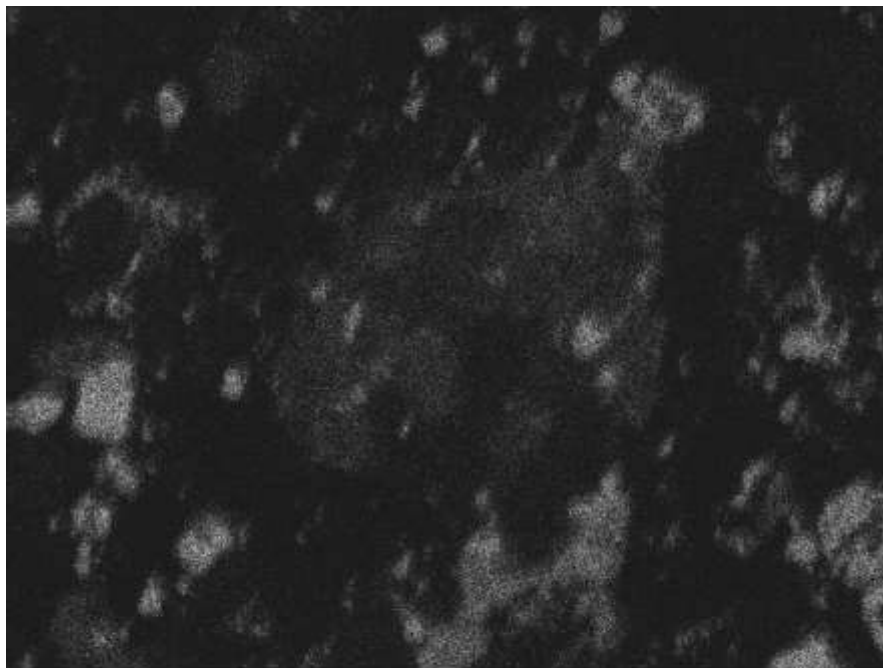
Grating: 1800 lines per mm

Γ. ΧΑΡΤΕΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ SEM



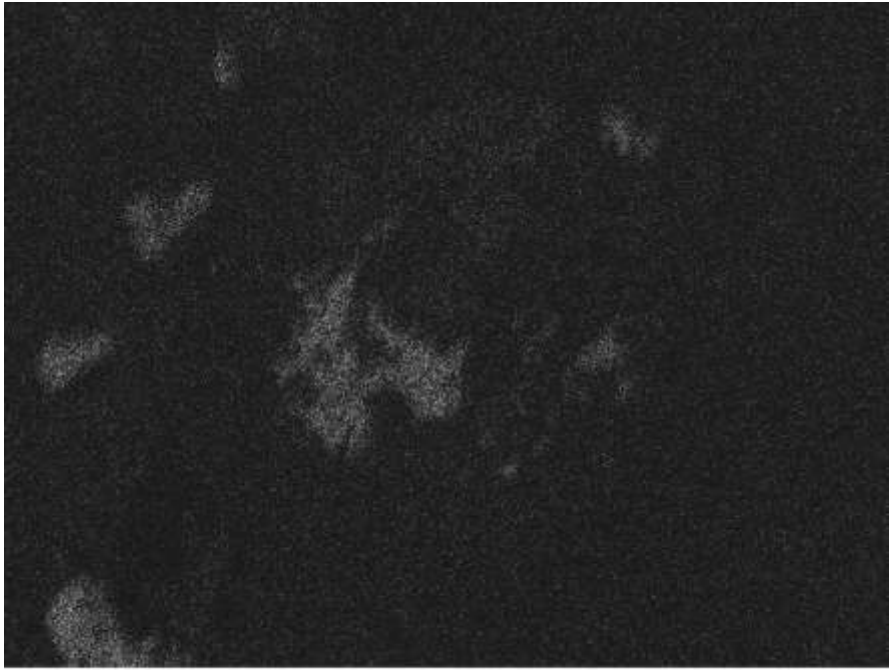
100μm

Bi



100μm

Fe



100μm

Mg



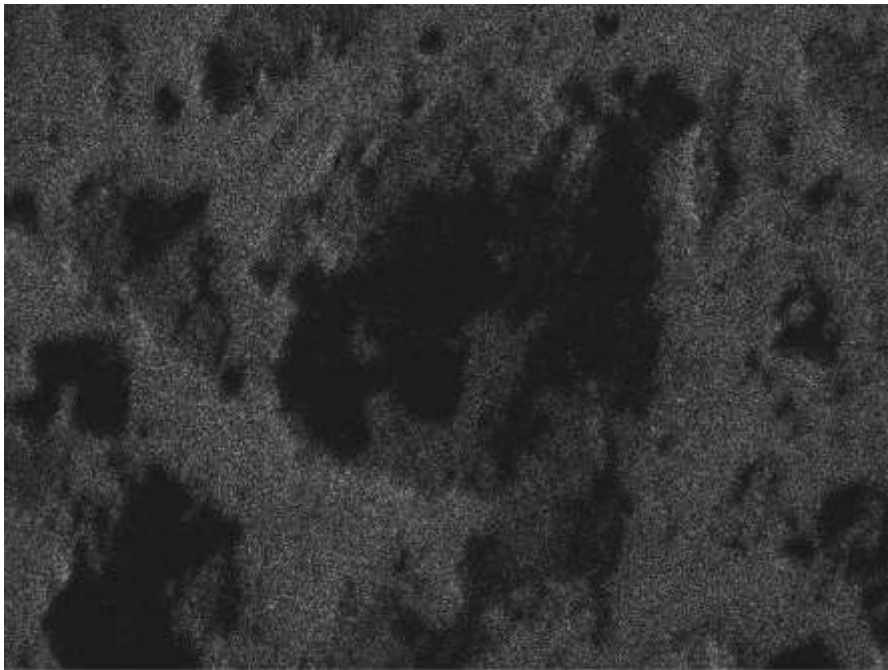
100μm

Mn



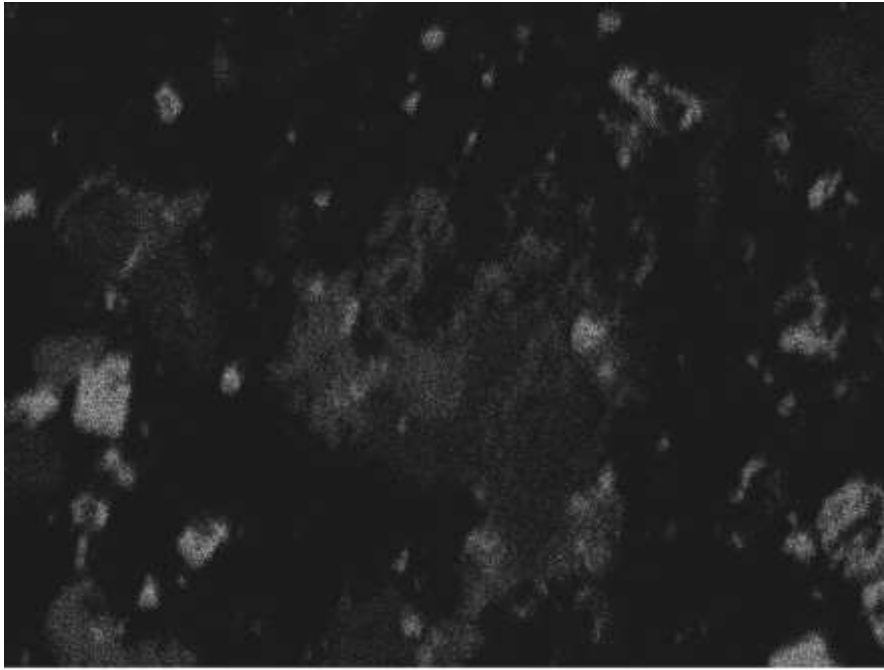
100μm

Na



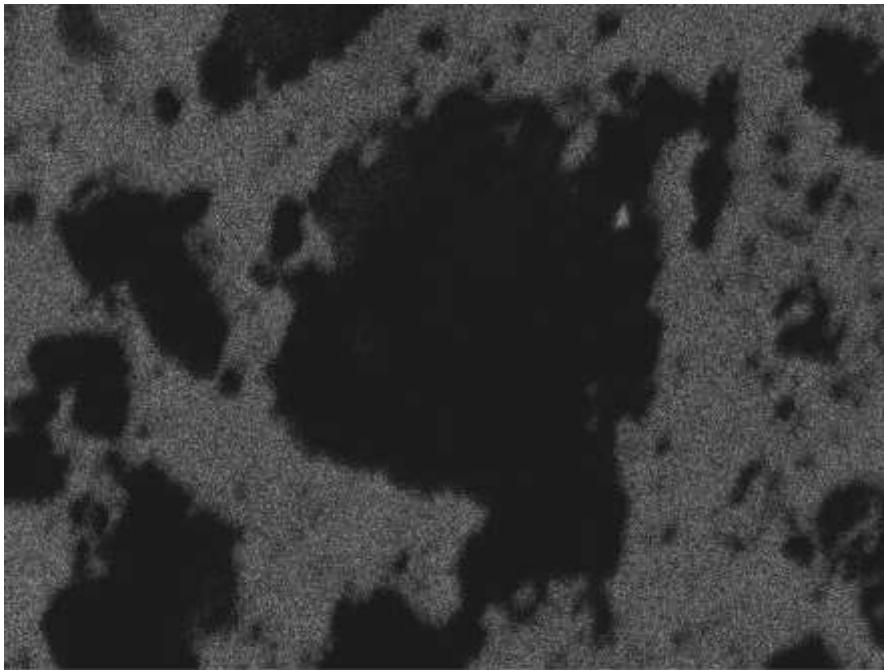
100μm

O



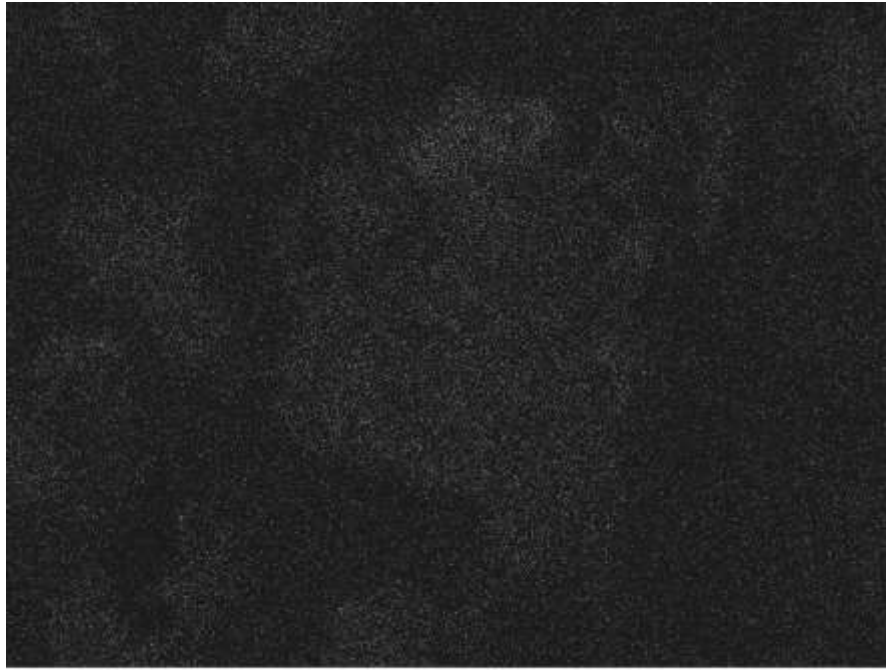
100μm

Pb



100μm

Rb



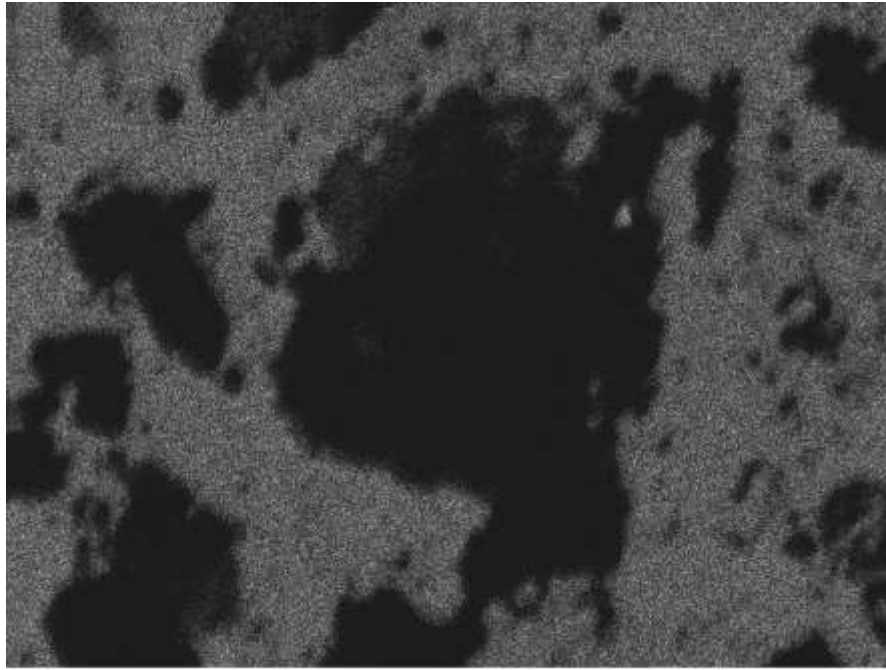
100μm

Sb



100μm

Sn



100μm

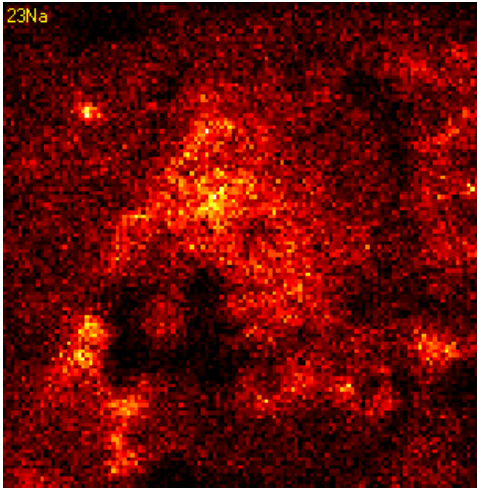

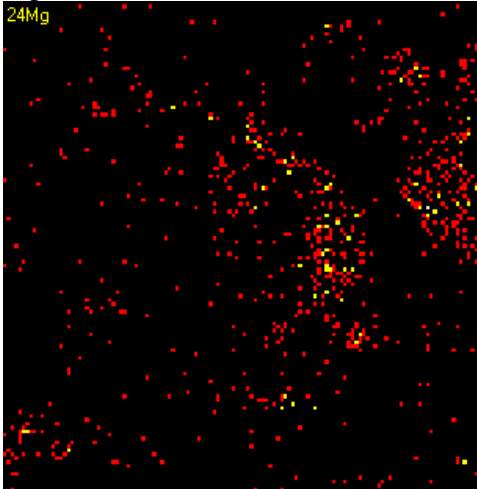
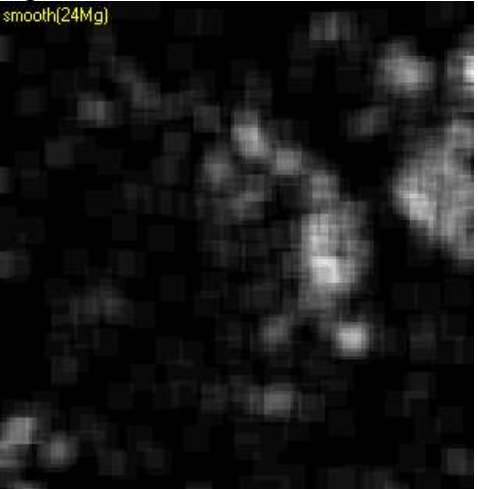
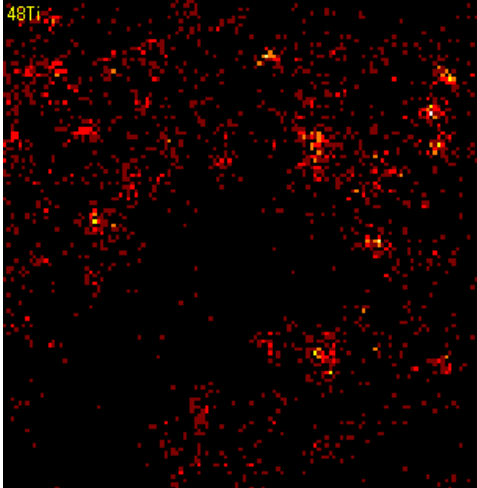
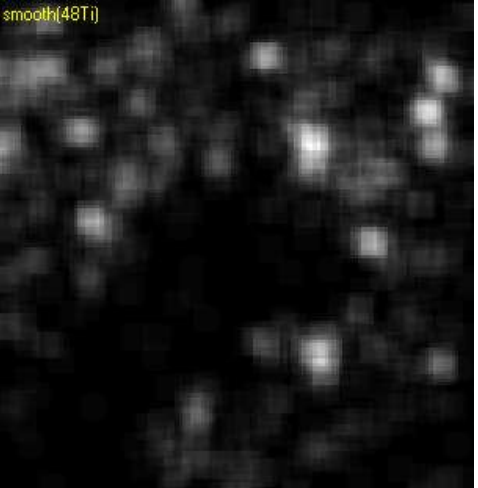
Si

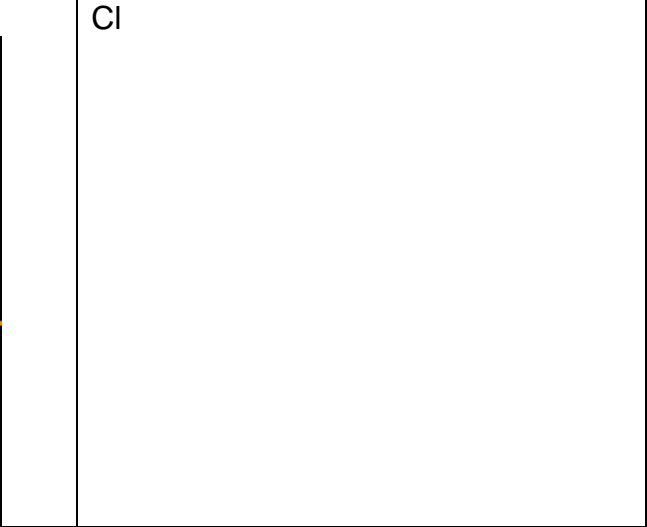
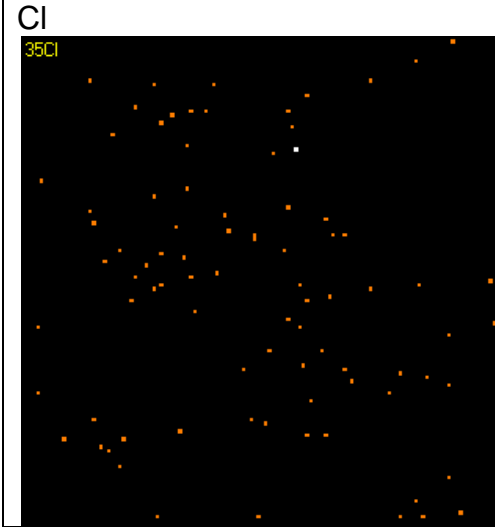
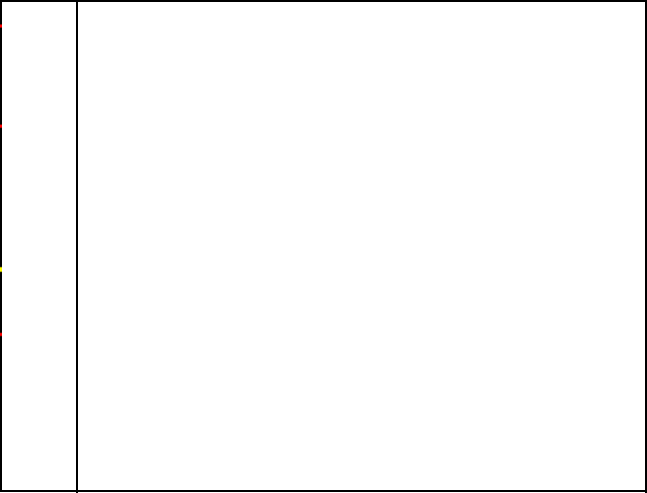
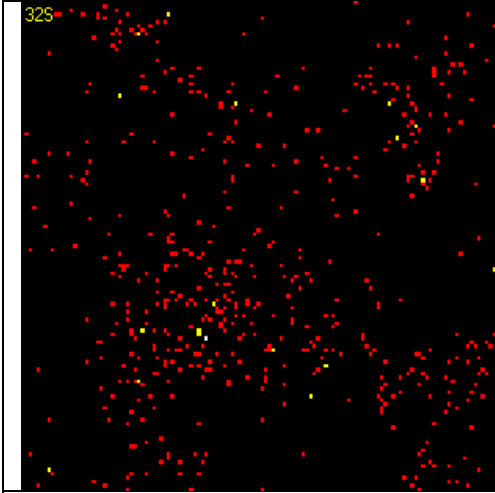


100μm

Zn

Δ. ΧΑΡΤΕΣΚΑΤΑΝΟΜΗΣΤΟΦ –SIMS

Αρχικοί Χάρτες	Χάρτες μετά την επεξεργασία με SpaceTOF
<p>Na <small>23Na</small></p> 	<p>Na <small>smooth(23Na)</small></p> 
<p>Mg <small>24Mg</small></p> 	<p>Mg <small>smooth(24Mg)</small></p> 
<p>Ti <small>48Ti</small></p> 	<p>Ti <small>smooth(48Ti)</small></p> 
<p>S</p>	<p>S</p>



Ε. ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ SEM (δείγμα PD10 –88)

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed

Number of iterations = 3

Standard :

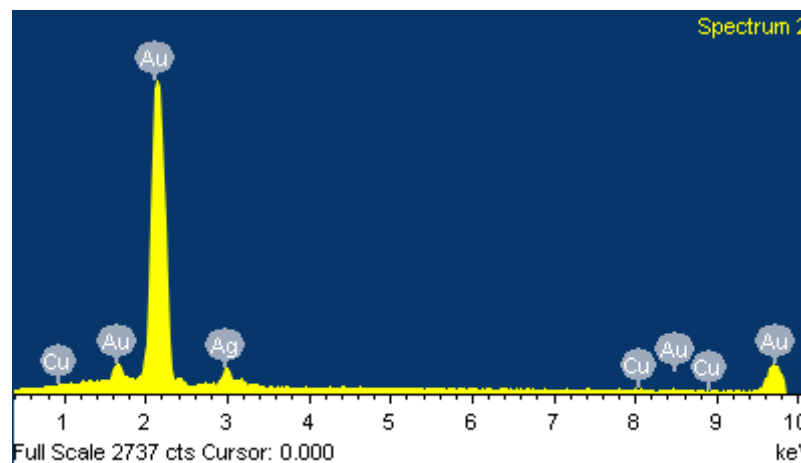
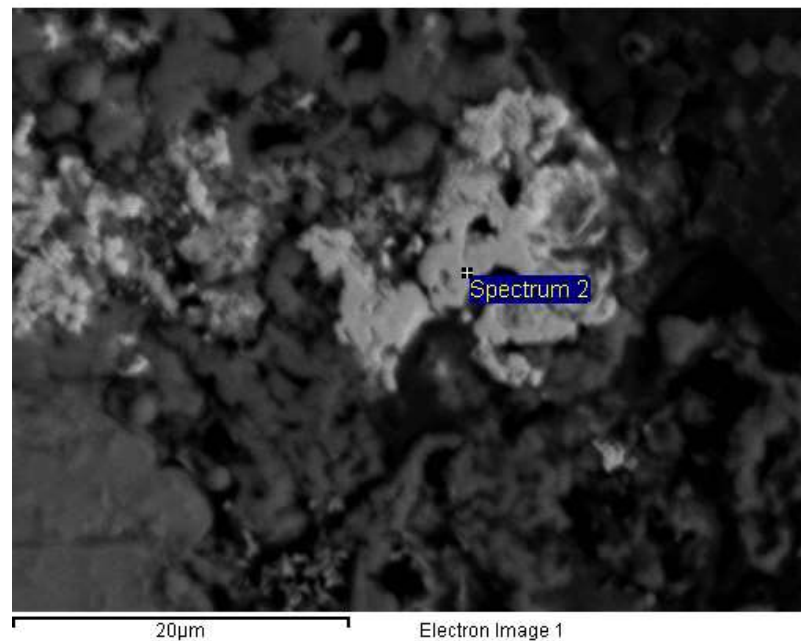
Cu Copper_20kV_15mm 15-Feb-2011 02:24 PM

Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Cu K	0.80	2.54
Ag L	7.12	13.32
Au M	82.14	84.14
Totals	90.06	

Comment: pd10/88-2



Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed

Number of iterations = 3

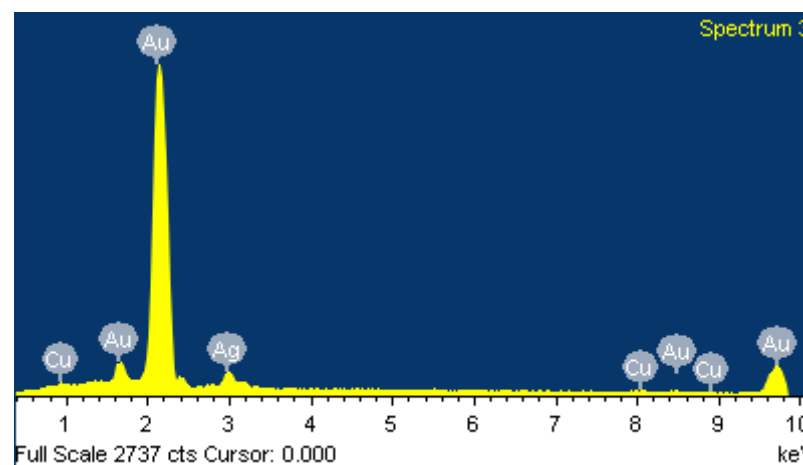
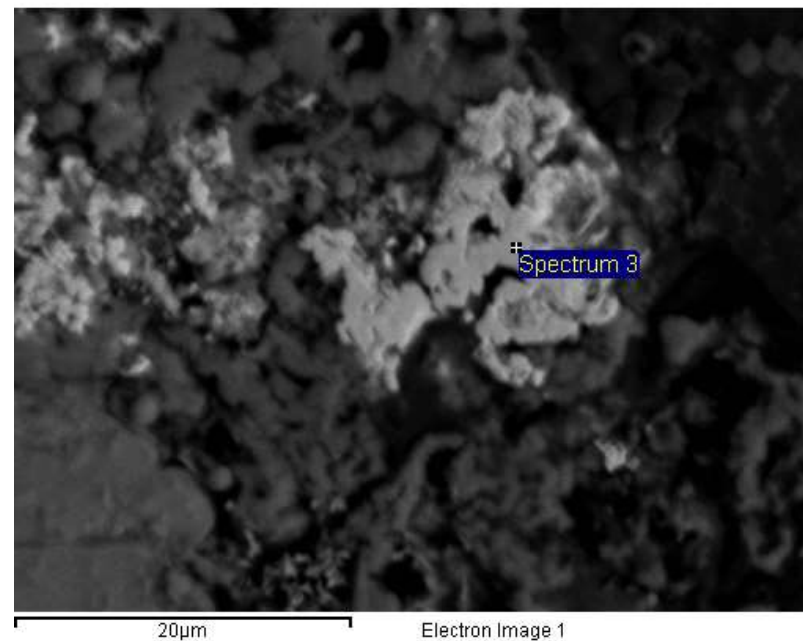
Standard :

Cu Copper_20kV_15mm 15-Feb-2011 02:24 PM

Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Cu K	0.81	2.49
Ag L	6.26	11.31
Au M	87.03	86.19
Totals	94.10	



Comment: pd10/88-3

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed

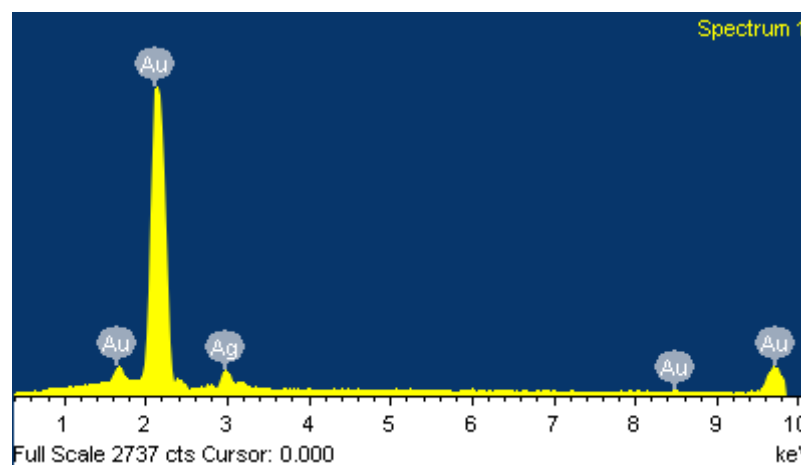
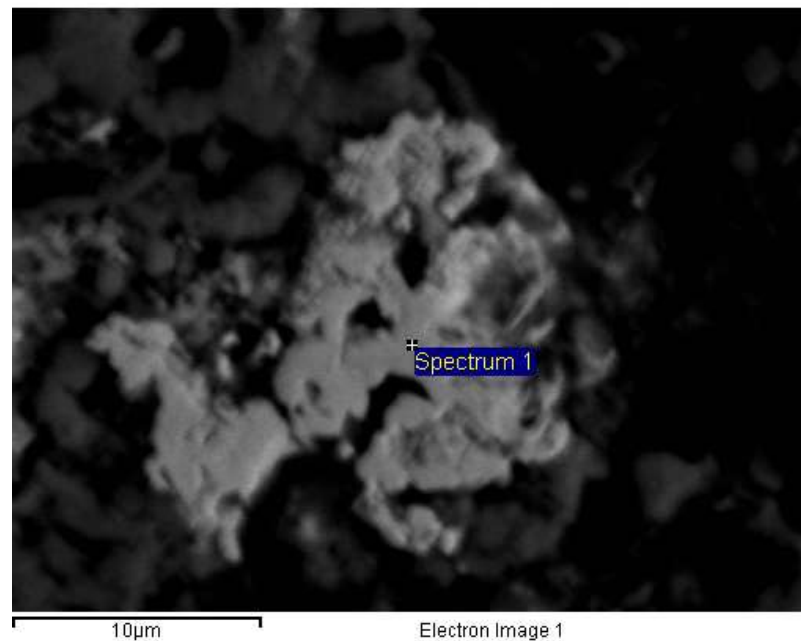
Number of iterations = 2

Standard :

Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	8.06	15.18
Au M	82.23	84.82
Totals	90.29	



Comment: pd10/88-4

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed

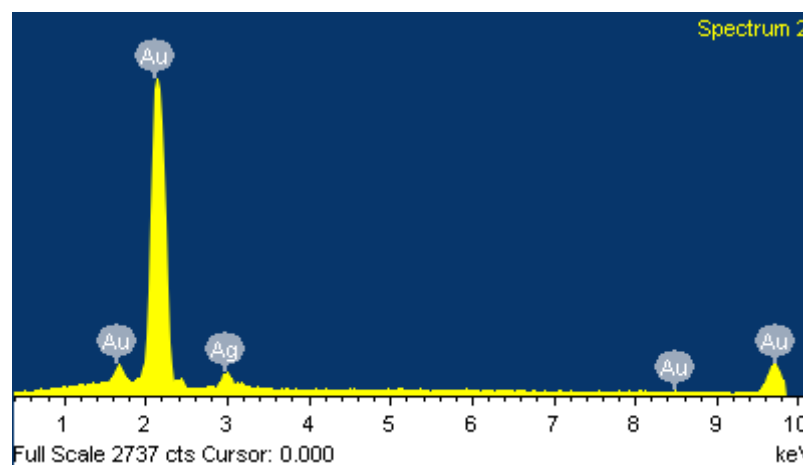
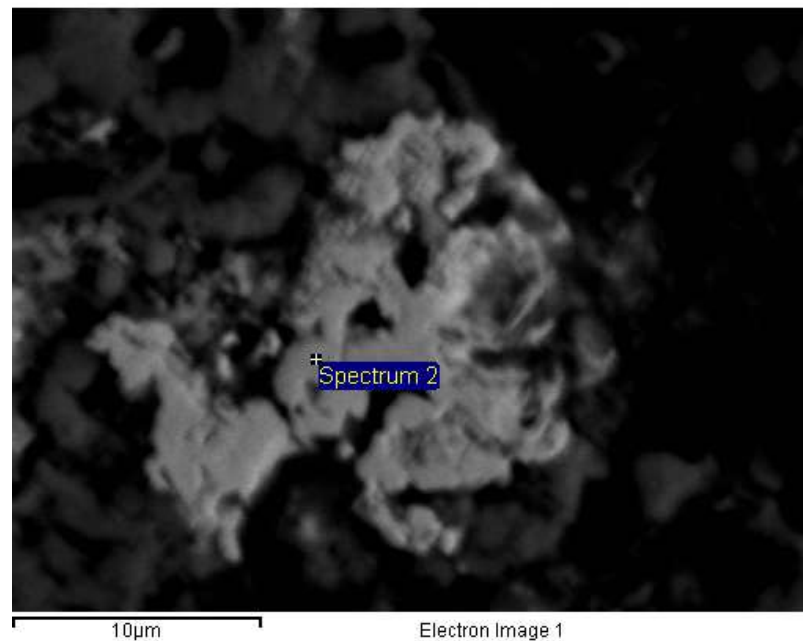
Number of iterations = 2

Standard :

Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	6.77	12.96
Au M	83.01	87.04
Totals	89.78	



Comment: pd10/88-5

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed

Number of iterations = 3

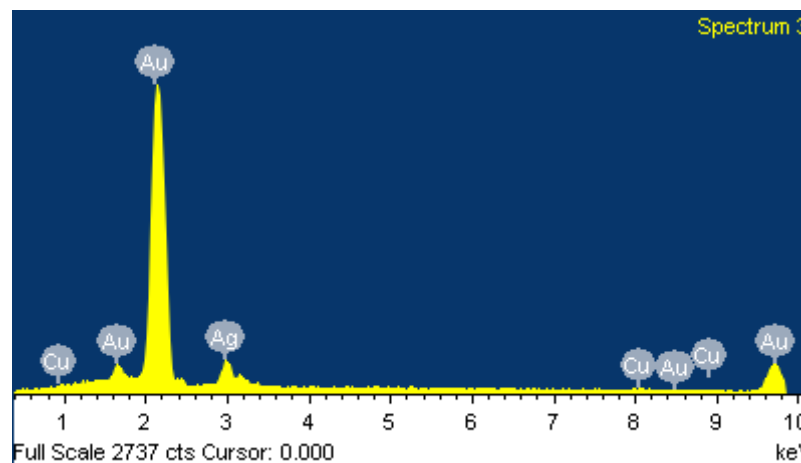
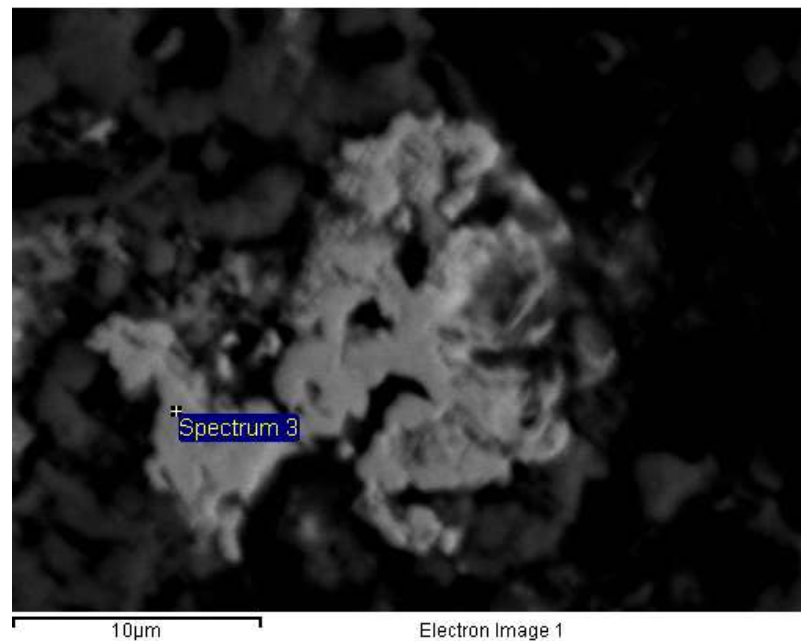
Standard :

Cu Copper_20kV_15mm 15-Feb-2011 02:24 PM

Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Cu K	0.79	2.42
Ag L	10.04	18.20
Au M	79.97	
Totals	90.80	



Comment: pd10/88-6

Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed

Number of iterations = 3

Standard :

Fe Haematite_20kV_15mm 29-Jan-2013 09:28 AM

Cu Copper_20kV_15mm 15-Feb-2011 02:24 PM

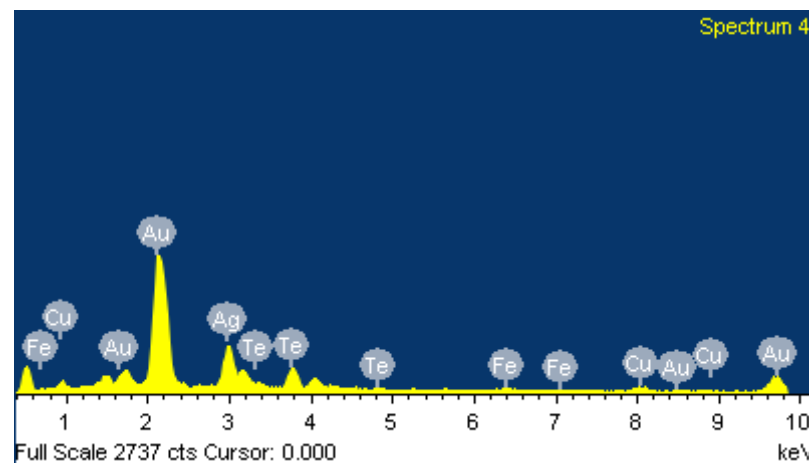
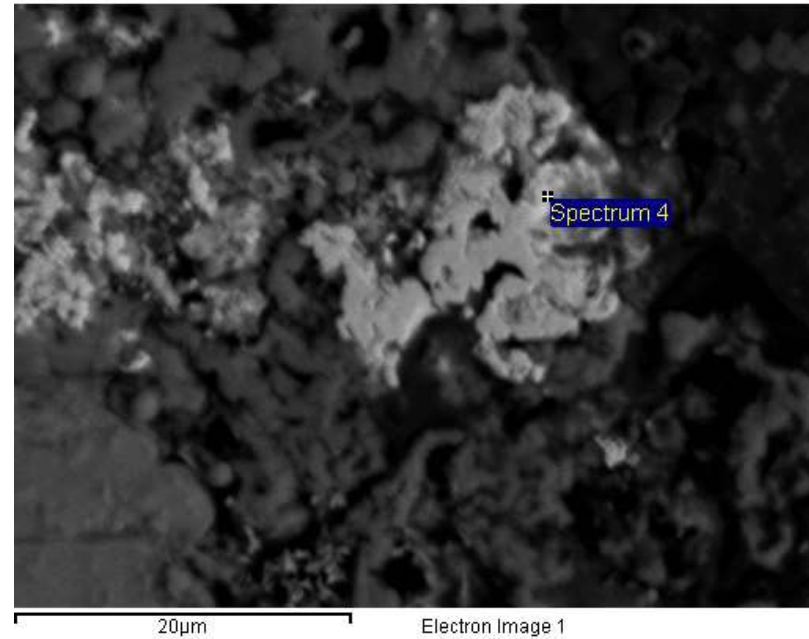
Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Te HgTe 1-Jun-1999 12:00 AM

Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Fe K	0.63	2.50
Cu K	1.93	6.74
Ag L	14.81	30.47
Te L	10.77	18.72
Au M	36.90	41.57
Totals	65.03	

Comment: pd10/88-te



Spectrum processing :

No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed

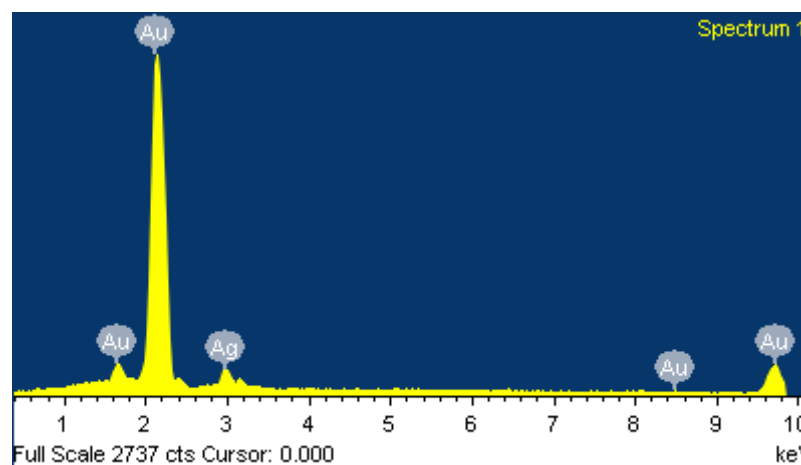
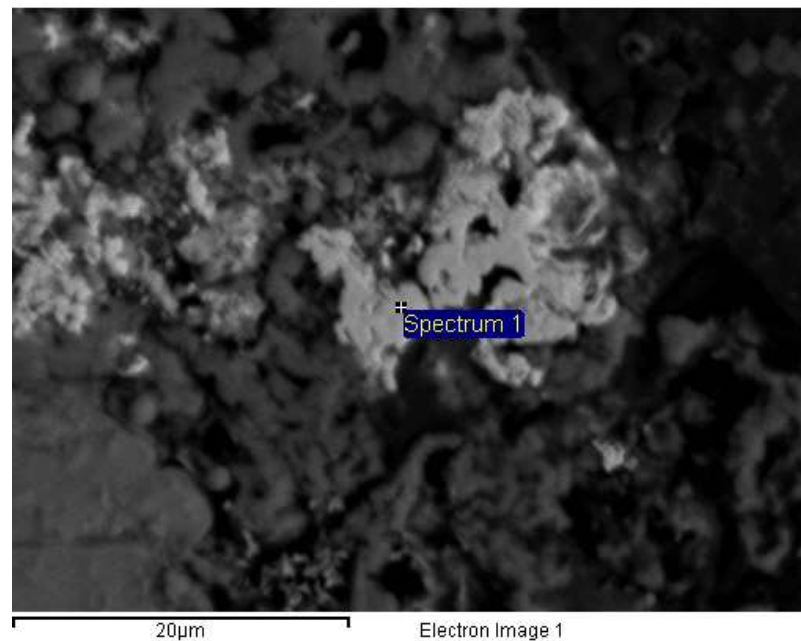
Number of iterations = 2

Standard :

Ag Ag 1-Jun-1999 12:00 AM

Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
Ag L	8.02	14.26
Au M	88.09	85.74
Totals	96.12	



Comment: Pd10/88-1

