



2^ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

ΠΡΑΚΤΙΚΑ

Εις μνήμην
Ηλία Σαπουντζή

Θεσσαλονίκη, 7-9 Οκτωβρίου 2005
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

ΣΥΝΔΙΟΡΓΑΝΩΣΗ

Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.
Ι.Γ.Μ.Ε. (Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας)



2^ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ
ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ,
ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

ΠΡΑΚΤΙΚΑ

Εις μνήμην
Ηλία Σαπουντζή

Θεσσαλονίκη, 7-9 Οκτωβρίου 2005
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

ΣΥΝΔΙΟΡΓΑΝΩΣΗ
Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.
Ι.Γ.Μ.Ε. (Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας)



Σε αναγνώριση της εκπαιδευτικής και ερευνητικής προσφοράς του στις ορυκτολογικές και πετρολογικές επιστήμες, αλλά και γενικότερα της μεγάλης του συμβολής στην ανάπτυξη των γεωεπιστημών, ο τόμος αυτός αφιερώνεται στον

ΑΕΙΜΝΗΣΤΟ ΗΛΙΑ Σ. ΣΑΠΟΥΝΤΖΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΗ ΣΤΟΝ ΤΟΜΕΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ, ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ
ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΥ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

από τα μέλη της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας και από τους συναδέλφους, πρώην φοιτητές και φίλους του.

ΗΛΙΑΣ Σ. ΣΑΠΟΥΝΤΖΗΣ

Ο άνθρωπος, ο φίλος, ο δάσκαλος, ο επιστήμων

Η χαρά μου αλλά συνάμα και η συγκίνησή μου είναι μεγάλη γιατί μου δίνεται η ευκαιρία, στα πλαίσια της έκδοσης των πρακτικών του 2^{ου} Συνεδρίου της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, ν' αναφερθώ στον αείμνηστο Καθηγητή Ηλία Σαπουντζή.

Οι συνδιοργανωτές του Συνεδρίου - Επιτροπή Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) - εκφράζοντας τους συναδέλφους, τους πρώην φοιτητές, τους συνεργάτες και τους φίλους του Καθηγητή Σαπουντζή, αποφάσισαν ομόφωνα να αφιερώσουν τον παρόντα τόμο των πρακτικών του Συνεδρίου στη μνήμη του. Αφιερώνουν τον τόμο αυτό σαν ελάχιστο φόρο τιμής και σε αναγνώριση της συμβολής και προσφοράς του στην εκπαίδευση και έρευνα των γεωεπιστημών και ιδιαίτερα στην ορυκτολογία και πετρολογία. Τον αφιερώνουν στον άνθρωπο, στο δάσκαλο, στον επιστήμονα, στο φίλο Ηλία.

Ο γράφων είχε την τύχη να γνωρίσει τον αείμνηστο Καθηγητή Σαπουντζή από τα πρώτα του φοιτητικά χρόνια και να συνεργαστεί μαζί του από τα πρώτα του ακαδημαϊκά βήματα. Η συνεργασία αυτή πιστεύω ότι υπήρξε καθοριστική για μένα, γιατί πέραν των επιστημονικών γνώσεων και εμπειριών μου έδωσε την ευκαιρία να γνωρίσω τον άνθρωπο και τη φιλία. Τη φιλία που βασιζόταν στην αλληλοεκτίμηση και το σεβασμό του ατόμου και των πράξεών του.

Ο Ηλίας Σαπουντζής ήταν επιστήμονας αλλά και άνθρωπος, ήταν δάσκαλος αλλά και φίλος. Συναισθηματικός αλλά αυστηρός και δίκαιος. Γνώριζε πολύ καλά τα όρια και τα τοποθετούσε χωρίς αμφιταλαντεύσεις, χωρίς συμβιβασμούς και ενδοιασμούς. Η έκφραση της γνώμης και η υποστήριξή της με λογικά επιχειρήματα αποτελούσε σχεδόν στόχο της ζωής του. Αλλά και ο σεβασμός της γνώμης των άλλων ήταν κάτι το αυτονόητο, κάτι το φυσικό γι αυτόν. Σεβόμενος την προσωπικότητα του ατόμου άφηνε τους συναδέλφους του και τους συνεργάτες του ανεπηρέαστους και ελεύθερους να αποφασίσουν ακόμη και σε θέματα που τον αφορούσαν άμεσα. Άριστος οικογενειάρχης προσπαθούσε πάντοτε να βρίσκει τη χρυσή τομή, ώστε η ακαδημαϊκή ενασχόληση να μη προβαίνει σε βάρος της οικογένειάς του. Είναι πάντα χαραγμένες στη μνήμη μου οι, ενίοτε, πειστικές συμβουλές και παραινέσεις του, οι οποίες σχεδόν πάντοτε κατέληγαν «...το παν δεν είναι οι εργασίες, το παν είναι τα παιδιά, η οικογένεια, ο άνθρωπος...». Έχοντας ο ίδιος περάσει πολύ δύσκολα μαθητικά και φοιτητικά χρόνια, επεδείκνυε μια ιδιαίτερη ευαισθησία σε φοιτητές που αντιμετώπιζαν οικονομικά προβλήματα και προσπαθούσε διακριτικά να τους βοηθήσει. Παρά την αυστηρότητα, για την οποία ήταν γνωστός, και την εμμονή του στην πειθαρχία, ήταν πάντα φιλικός, προσιτός, χαμογελαστός και ανοιχτόκαρδος. Η παρέα, η συζήτηση, το καλό κρασί, το γέλιο, το τραγούδι και η κιθάρα ήταν από τις απολαύσεις της ζωής του. Αγαπούσε τα φαινομενικά μικρά και απλά πράγματα, αγαπούσε την απλή ζωή, αγαπούσε και εκτιμούσε τους ειλικρινείς και απλούς ανθρώπους.

Ο Ηλίας Σαπουντζής γεννήθηκε το 1931 στο Περιθώριο Δράμας. Αποφοίτησε από το Α' Γυμνάσιο Αρρένων Θεσσαλονίκης το 1952. Τη διετία Ιούλιος 1953 - Ιούλιος 1955 υπηρέτησε ως έφεδρος ανθυπολοχαγός στις Δυνάμεις Καταδρομών. Το 1955 εισήχθη στο Φυσιογνωστικό Τμήμα του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης απ' όπου αποφοίτησε το 1960. Από της λήξεως του πτυχίου του και για δύο χρόνια εργάστηκε ως Καθηγητής στη Μέση Ιδιωτική Εκπαίδευση. Το 1962 υπηρέτησε ως άμισθος βοηθός στο Εργαστήριο Γεωλογίας-Παλαιοντολογίας και το 1963 στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας-Πετρολογίας. Στο τελευταίο διορίστηκε τον Ιούνιο του 1963 ως Παρασκευαστής Α'.

Το 1969 υποβάλλει τη διδακτορική του διατριβή στη Φυσικομαθηματική Σχολή του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, με τίτλο «Πετρογραφία και Γεωλογική τοποθέτησις των πράσινων γνευσίων της Θεσσαλονίκης» και αναγορεύεται διδάκτορας με το βαθμό «άριστα». Το επόμενο έτος μετετάγη σε θέση βοηθού και στη συνέχεια, το 1971, σε θέση επιμελητή στο Εργαστήριο Ορυκτολογίας-Πετρολογίας. Το 1974 υπέβαλε στη Φυσικομαθηματική Σχολή του Α.Π.Θ. την υπηγεσία του με τίτλο «Γεωχημική και Πετρογενετική έρευνα των γαββρικών πετρωμάτων της περιοχής Θεσσαλονίκης» και εξελέγη υφηγητής στην Έδρα της Ορυκτολογίας-Πετρολογίας του Α.Π.Θ. Το 1977 εξελέγη τακτικός Καθηγητής στην Έδρα της Συστηματικής Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας του Α.Π.Θ.

Η εκπαιδευτική του δραστηριότητα δεν περιορίστηκε μόνο στους πανεπιστημιακούς χώρους. Δίδαξε το μάθημα της Φυσικής και Χημείας στην Κρατική Σχολή Νοσοκόμων Θεσσαλονίκης (1966-68), ενώ επί δεκαετία (1966-76) δίδαξε το μάθημα Ορυκτολογία-Πετρογραφία-Γεωλογία στους σπουδαστές της Ανωτέρας Σχολής Υπομηχανικών Θεσσαλονίκης. Η προσφορά του στην Έδρα και το Εργαστήριο της Ορυκτολογίας-Πετρολογίας καθώς και στην Έδρα της Συστηματικής Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας υπήρξε ιδιαίτερα σημαντική, αφού άσκησε φοιτητές σχεδόν όλων των Τμημάτων της Φυσικομαθηματικής Σχολής και των Τμημάτων Γεωπονίας, Δασολογίας, Πολιτικών Μηχανικών, Χημικών Μηχανικών και Αγρονόμων Τοπογράφων.

Ερευνητικά ασχολήθηκε με την ορυκτολογία και την πετρολογία. Η διδακτορική του διατριβή αποτελεί ακόμη και σήμερα σημαντική αναφορά στη μεταμόρφωση και τη γεωλογία των πετρωμάτων της περιοχής της Θεσσαλονίκης. Η υπηγεσία του, αποτέλεσε επίπονη προσπάθεια τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό, υπήρξε κατά γενική ομολογία σημαντικότερη επιστημονική εργασία, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν νέα γεωχημικά στοιχεία και νέες, για τα ελληνικά δεδομένα, μέθοδοι. Η χρήση των ιχνοστοιχείων των πετρογενετικών ορυκτών και η χρήση των ιχνοστοιχείων των πετρωμάτων για πετρογενετικούς σκοπούς υπήρξε πρωτοποριακή και απέτελεσε το έναυσμα για την ανάλυση των ιχνοστοιχείων και τη χρήση τους σε πετρογενετικά μοντέλα εξέλιξης ελληνικών πετρωμάτων. Σημαντικό τμήμα της έρευνάς του υπήρξε και η ορυκτολογία. Η δομή, οι φυσικές ιδιότητες και οι εφαρμογές των ορυκτών, ιδιαίτερα των βιομηχανικών ορυκτών, αποτελούσαν έναν από τους στόχους της ερευνητικής του προσπάθειας. Από τους πρώτους έλληνες γεωεπιστήμονες που χρησιμοποίησαν τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, εφοδιάστηκε από το εξωτερικό με λογισμικά πακέτα, τα οποία όχι μόνο χρησιμοποίησε, αλλά τα έθεσε και στη διάθεση των συνεργατών και συναδέλφων του. Λογισμικά τα οποία επιτάχυναν σημαντικά την επεξεργασία των δεδομένων και έδωσαν μια άλλη διάσταση στην ορυκτολογική και πετρολογική έρευνα. Δεν είναι τυχαίο το γεγονός ότι σήμερα ο Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας πρωτοπορεί στη γεωχημεία και την πετρογένεση των πυριγενών πετρωμάτων.

Με επιστημονικές ανησυχίες, ο Ηλίας Σαπουντζής, δε μπορούσε να αρκεστεί μόνο στο ελληνικό επιστημονικό περιβάλλον. Επιζητούσε το νέο, γι' αυτό και οι μεταβάσεις του για μεταδιδακτορική έρευνα σε αγγλικά κυρίως πανεπιστήμια ήταν συχνές. Τα αποτελέσματα της ερευνητικής του προσπάθειας και δραστηριότητας φρόντιζε να τα κάνει γνωστά στην ευρύτερη γεωλογική κοινότητα, ελληνική και ξένη, είτε με τη συμμετοχή του σε επιστημονικά συνέδρια είτε με τη δημοσίευση τους σε έγκυρα επιστημονικά περιοδικά του κλάδου. Η δημοσίευση εργασιών σε περιοδικά πολύ υψηλού επιπέδου, όπως είναι τα *Journal of Petrology*, *Contributions to Mineralogy & Petrology*, *Mineralogical Magazine*, *Canadian Journal of Earth Sciences* κι άλλα, δείχνει το ποιόν της έρευνας και το επίπεδο του επιστήμονα. Τα δημοσιεύματά του όμως καλύπτουν και τον εκπαιδευτικό τομέα. Θέλοντας να δώσει στους φοιτητές του βοηθήματα για τη μελέτη τους, συνέγραψε τα βιβλία: *Στοιχεία Ορυκτολογίας - Πετρογραφίας - Γεωλογίας*, *Στοιχεία Ορυκτολογίας*, *Ορυκτοδιαγνωστική (σε συνεργασία)* και *Πετρογένεση Πυριγενών Πετρωμάτων*, ενώ λίγο πριν το θάνατό του άρχισε τη συγγραφή βιβλίου για τα Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα.

Ο απροσδόκητος θάνατος του Ηλία Σαπουντζή το 1984 δεν του επέτρεψε τη συνέχιση του έργου του. Ενός έργου που στόχευε, μέσω της εκπαίδευσης και της έρευνας, στην ευτυχία των νέων, στην ευημερία της κοινωνίας και στην ανάπτυξη της πατρίδος μας.

Αυτός ήταν σε γενικές γραμμές ο Καθηγητής Ηλίας Σαπουντζής. Ο χρηστός άνθρωπος, ο συγκροτημένος, αυστηρός και δίκαιος δάσκαλος, ο καθηρητισμένος και ακέραιος επιστήμων, ο καλός συνάδελφος και ο πραγματικός φίλος. Αυτός ήταν ο Ηλίας που εμείς οι φοιτητές του, οι συνάδελφοι, οι συνεργάτες και φίλοι του, γνωρίσαμε και ζήσαμε. Αυτός ήταν ο Ηλίας, ο οποίος θα βρίσκεται πάντοτε στηθύμισή μας με ιδιαίτερο σεβασμό και θα φιλοξενείται σε ένα ιδιαίτερα ζεστό κομμάτι της καρδιάς μας.

Καθηγητής Γεώργιος Χριστοφίδης
Πρόεδρος του Τμήματος Γεωλογίας
του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΤΟΥ 2^{ΟΥ} ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

<i>Πρόεδρος</i>	Γεώργιος Χριστοφίδης Καθηγητής, Πρόεδρος Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Αντιπρόεδρος</i>	Κωνσταντίνος Καπιρτζόγλου Δρ. Γεωλόγος, Διευθυντής Ι.Γ.Μ.Ε., Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας
<i>Γενικός Γραμματέας</i>	Μιχάλης Βαβελίδης Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Ειδική Γραμματεία</i>	Τριαντάφυλλος Σολδάτος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. Αντώνιος Κορωναίος Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. Λαμπρινή Παπαδοπούλου Δρ. Γεωλόγος, Ε.Τ.Ε.Π., Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. Νικόλαος Καντηράνης Δρ. Γεωλόγος, Σχολή Θετικών Επιστημών Α.Π.Θ. Άννα Μπουρλίβα Υποψήφια διδάκτωρ, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Ταμίας</i>	Βασίλειος Μέλφος Δρ. Γεωλόγος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Μέλη</i>	Σπύρος Νταμπίζιζας Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε., Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας Μιχάλης Σταματάκης Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας και Περιβάλλοντος Ε.Κ.Π.Α. Ανδρέας Γεωργακόπουλος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., Διευθυντής του Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας Ανανίας Τσιραμπίδης Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ. Ανδρέας Μαγκανάς Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας και Περιβάλλοντος Ε.Κ.Π.Α. Βασίλειος Τσικούρας Λέκτορας, Τμήμα Γεωλογίας Πανεπιστημίου Πατρών Φανή Γερούκη Δρ. Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.

ΕΚΤΕΛΕΣΤΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ & ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

<i>Πρόεδρος</i>	Γεώργιος Χριστοφίδης Καθηγητής, Πρόεδρος Τμήματος Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Γραμματέας</i>	Μιχάλης Βαβελίδης Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Ταμίας</i>	Βασίλειος Μέλφος Δρ. Γεωλόγος, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Μέλη</i>	Σπύρος Νταμπίζιας Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε., Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας Μιχάλης Σταματάκης Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας και Περιβάλλοντος Ε.Κ.Π.Α.

ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

<i>Πρόεδρος</i>	Πάυλος Μαρίνος Καθηγητής, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.
<i>Αντιπρόεδρος</i>	Σπύρος Παυλίδης Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ.
<i>Γενικός Γραμματέας</i>	Απόστολος Αλεξόπουλος Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Ε.Κ.Π.Α.
<i>Ειδικός Γραμματέας</i>	Δημήτριος Γαλανάκης Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.
<i>Ταμίας</i>	Ευγενία Μωραΐτη Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.
<i>Έφορος</i>	Μωυσής Κουρουζίδης Δρ. Γεωλόγος, Γεωδυναμικό Ινστιτούτο Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών
<i>Μέλη</i>	Χαράλαμπος Γεωργίου Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε. Χρυσάνθη Ιωακείμ Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε. Κωνσταντίνος Παπαβασιλείου Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Γεωλογίας Ε.Κ.Π.Α. Θεοδώρα Ροντογιάννη Επίκουρη Καθηγήτρια, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

ΚΡΙΤΕΣ

Η Οργανωτική Επιτροπή του Συνεδρίου ευχαριστεί θερμά τους παρακάτω συναδέλφους, οι οποίοι, στην ειδικότητά του ο καθένας, συνέβαλαν με τις κρίσεις των εργασιών στην καλύτερη παρουσίαση των Πρακτικών από άποψη δομής και περιεχομένου.

Αρβανιτίδης Ν.
Βαβελίδης Μ.
Βαργεμέζης Γ.
Βουδούρης Π.
Βουλγαρόπουλος Α.
Γεωργακόπουλος Α.
Δημητριάδης Σ.
Ελευθεριάδης Γ.
Ιορδανίδης Α.
Κασώλη Α.
Κίλιας Σ.
Κορωναίος Α.
Μαγκανάς Α.
Μέλφος Β.
Μισαηλίδης Π.
Μπασιάκος Ι.

Μπόσκος Ε.
Νταμπίζιας Σ.
Νυμφόπουλος Μ.
Παπαδογιάννης Ι.
Περδικάσης Β.
Σικαλίδης Κ.
Σκλαβούνος Σ.
Σολδάτος Τ.
Σταματάκης Μ.
Στεργίου Α.
Τσικούρας Β.
Τσιραμπίδης Α.
Φιλιππίδης Α.
Χαριστός Δ.
Χρηστάνης Κ.
Χριστοφίδης Γ.

ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑΚΗ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ

Η Οργανωτική Επιτροπή του Συνεδρίου ευχαριστεί θερμά τους παρακάτω προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του Τμήματος Γεωλογίας οι οποίοι βοήθησαν στη διοργάνωση του Συνεδρίου.

Γεωργιάδης Ι.
Γιούρη Κ.
Δρακούλης Α.
Ζήση Ν.
Θεοδόσογλου Ε.
Καραβασίλη Ε.
Καρατάσου Ε.

Καστρινάκη Κ.
Μίσσας Σ.
Νταγκουνάκη Κ.
Παπαδόπουλος Α.
Παπαστέργιος Γ.
Πιπερά Κ.
Φραντζανά Α.

ΧΟΡΗΓΟΙ

Η Οργανωτική Επιτροπή του Συνεδρίου αισθάνεται την υποχρέωση να ευχαριστήσει θερμά τους παρακάτω χορηγούς, οι οποίοι στήριξαν οικονομικά το Συνέδριο και συνέβαλαν σημαντικά στην οργάνωση και πραγματοποίησή του.

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ



S&B ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ Α.Ε.

S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ-ΘΡΑΚΗΣ



**ΛΑΡΚΟ ΓΕΝΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ &
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗ Α.Ε.**

ΛΑΡΚΟ Γ.Μ.Μ.Α.Ε.
LARCO G.M.M.S.A.

ΕΓΝΑΤΙΑ ΟΔΟΣ Α.Ε.



MARATHON DATA SYSTEMS

MDS

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΡΕΥΝΩΝ Α.Π.Θ



ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ Α.Π.Θ



**ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ,
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ Α.Π.Θ.**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ & ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ
ΕΡΕΥΝΩΝ (Ι.Γ.Μ.Ε.)**



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Επιτροπή Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας θέλοντας να συνεχίσει τις επιστημονικές της δραστηριότητες, κορύφωμα των οποίων υπήρξε το 1ο Συνέδριό της στην Κοζάνη το 2000, αλλά ταυτόχρονα πεπεισμένη ότι το Συνέδριο αυτό θα πρέπει να καθιερωθεί και να αποτελέσει θεσμό για την Επιτροπή και τους επιστήμονες που ασχολούνται με τα ερευνητικά της αντικείμενα, αποφάσισε τη διοργάνωση του 2ου Συνεδρίου της στη Θεσσαλονίκη.

Το 2ο, λοιπόν, Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, το οποίο συνδιοργανώνεται από την Επιτροπή Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας, τον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης και την Περιφερειακή Μονάδα Κεντρική Μακεδονίας του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.), είναι γεγονός, και εκ μέρους της Οργανωτικής Επιτροπής του σας καλωσορίζω σ' αυτό, σας εύχομαι καλές και δημιουργικές παρουσιάσεις και συζητήσεις καθώς και καλή διαμονή στην πόλη της Θεσσαλονίκης.

Το συνέδριο αυτό, με απόφασή τους, οι συνδιοργανωτές το αφιερώνουν στη μνήμη του αείμνηστου Ηλία Σ. Σαπουντζή, ο οποίος διετέλεσε καθηγητής στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας και Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. και Διευθυντής του Εργαστηρίου Συστηματικής Ορυκτολογίας και Πετρογραφίας μέχρι το 1984. Το αφιερώνουν για τη συμβολή του στις επιστήμες και ιδιαίτερα στις επιστήμες που πιστά και με πάθος υπηρέτησε, τις γεωεπιστήμες. Το αφιερώνουν στο δάσκαλο, στον ερευνητή, στον άνθρωπο, στο φίλο Ηλία.

Το 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας δεν προέκυψε μόνο ως «απαίτηση» των μελών της Επιτροπής και των σχετικών με τα ερευνητικά της αντικείμενα επιστημόνων, γεωεπιστημόνων και μη, δεν πραγματοποιείται μόνο για την επιστημονική αλληλοενημέρωση ούτε γίνεται μόνο για εκπαιδευτικούς σκοπούς. Η διοργάνωση και πραγματοποίησή του υπήρξε αναγκαιότητα. Αναγκαιότητα για την κάλυψη των παραπάνω αλλά κυρίως αναγκαιότητα για την ενημέρωση της ελληνικής κοινωνίας, των φορέων, δημόσιων και μη, και της παραγωγικής και εφαρμοσμένης βιομηχανίας.

Η γεωχημεία, εφαρμοσμένη και περιβαλλοντική, η κοιτασματολογία, τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, η ορυκτολογία, συμπεριλαμβανομένης της βιοορυκτολογίας, νανοορυκτολογίας και ναοκρυσταλλογραφίας, τα καύσιμα, η γεωθερμία και η ηφαιστειότητα, για να αναφέρω μερικά από τα αντικείμενα της Επιτροπής, ασχολούνται με γήινα υλικά, με τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές και τις επιπτώσεις που έχουν οι εφαρμογές αυτές στο περιβάλλον μας. Τα υλικά αυτά είναι καθημερινά δίπλα μας, ζούμε μ' αυτά και τα χρησιμοποιήσε ο άνθρωπος για τις ανάγκες του αφ' ότου πρωτοεμφανίστηκε στη Γη μας. Απετέλεσαν και αποτελούν τον κύριο μοχλό για την κοινωνική, οικονομική, τεχνολογική και πολιτισμική ανάπτυξη των λαών. Τρανό παράδειγμα ο «Χρυσός Αιών» του Περικλή.

Αφού λοιπόν η σημασία των γήινων υλικών είναι τεράστια θα πρέπει να τους δίνεται και η ανάλογη θέση στις γεωεπιστήμες. Τη θέση αυτή θα προσπαθήσει το 2ο Συνέδριο της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας να ενισχύσει δίνοντας την ευκαιρία στους επιστήμονες να παρουσιάσουν την έρευνά τους στις ορυκτολογικές και γεωχημικές, με την ευρεία των όρων έννοια, επιστήμες.

Η Οργανωτική Επιτροπή αισθάνεται ιδιαίτερη χαρά και ικανοποίηση γιατί ένα μεγάλο μέρος των εργασιών θα παρουσιαστούν από μεταπτυχιακούς φοιτητές, στα πλαίσια της εκπόνησης των διατριβών ειδίκευσης ή των διδακτορικών τους διατριβών. Είναι σίγουρη ότι το Συνέδριο αυτό θα είναι επιτυχές και θα ξεπεράσει τις προσδοκίες της, ότι θα προσφέρει σημαντικά στις γεωεπιστήμες και ότι πολλά από τα αποτελέσματά του θα χρησιμοποιηθούν στην παραγωγική διαδικασία με όλα τα θετικά για την οικονομική και τεχνολογική ανάπτυξη του τόπου μας.

Η επιτυχία ενός Συνεδρίου, όσο καλή διάθεση και αν υπάρχει από τα μέλη της Οργανωτικής του Επιτροπής, δεν μπορεί παρά να στηρίζεται και στην οικονομική ενίσχυση. Από τη θέση αυτή εκφράζω τις ειλικρινείς και θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέδραμαν το Συνέδριο οικονομικά και τους διαβεβαιώ ότι η οικονομική ενίσχυση, που τόσο απλόχερα πρόσφεραν, όχι μόνο «έπιασε τόπο» αλλά θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική επένδυση στο χώρο της έρευνας, επένδυση που υστερεί στη χώρα μας, τόσο εκ μέρους του δημοσίου όσο και εκ μέρους του ιδιωτικού φορέα.

Η άρτια οργάνωση του Συνεδρίου, πέραν της κοπιαστικής και χρονοβόρας εργασίας των μελών της Οργανωτικής Επιτροπής, τα οποία με ευσυνειδησία και πνεύμα συλλογικότητας έφεραν το έργο τους σε πέρας, οφείλεται και στη βοήθεια μιας πλειάδας προπτυχιακών και μεταπτυχιακών φοιτη-

τών του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, οι οποίοι με το νεανικό τους σφρίγος, τον αυθορμητισμό και την εφευρετικότητά τους αλλά και με προσήλωση στο έργο τους έδωσαν το δικό τους θετικό παρόν. Οφείλω, και νομίζω όλοι μας οφείλουμε, να ευχαριστήσου-με θερμά τόσο τα μέλη της Οργανωτικής Επιτροπής όσο και τους φοιτητές μας.

Ασφαλώς και η συμβολή των συνέδρων υπήρξε σημαντικότερη. Χωρίς την παρουσία τους και χωρίς τις παρουσιάσεις των εργασιών τους δεν θα μπορούσε να γίνει το Συνέδριο αυτό. Εκ μέρους της Οργανωτικής Επιτροπής σας ευχαριστώ λοιπόν όλους και σας καλώ να συνεχίσετε να στηρίζετε τις δραστηριότητες της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας.

Καθηγητής Γεώργιος Χριστοφίδης
Πρόεδρος του Τμήματος Γεωλογίας
του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Αδαμίδου Κ., Γεωργακόπουλος Α., Αμανατίδου Ε. και Τσικριτζής Λ. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΤΩΝ ΑΗΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ	1
Βαρτή-Ματαράγκα Μ. και Ματαράγκας Δ. ΑΡΧΑΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΑ ΤΩΝ ΝΑ ΑΚΤΩΝ ΤΗΣ ΛΕΣΒΟΥ	9
Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α. και Μαγκανός Α. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ ΕΝΟΣ ΣΩΣΣΟΝΙΤΙΚΟΥ ΜΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ (ΜΑΡΩΝΕΙΑ, ΒΑ ΕΛΛΑΔΑ)	19
Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α., Κίλιας Σ., Μέλφος Β., Δέτση Κ. και Βασταρδή Α. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ - ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΛΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΕΣ ΦΛΕΒΕΣ ΤΗΣ ΝΟΤΙΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ	29
Γκοντελίτσας Α., Κόκκορης Μ., Χαρισσόπουλος Σ., Ζορμπά Τ., Παρασκευόπουλος Κ. και Μισαηλίδης Π. ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ (μΡΙΧΕ, FT-IR/IR-μs, RBS) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ ΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΟΥ ΒΙΟΤΙΤΗ	39
Δήμου Ε. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΘΑΡΓΥΡΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΣΙΓΡΙΟΥ ΛΕΣΒΟΥ	45
Δρακούλης Α., Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α. και Στεργίου Α. ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΑΜΟΡΦΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ	55
Ελευθεριάδης Γ. και Σολδάτος Τ. Η ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΜΦΙΒΟΛΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ, Β-ΒΔ ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ	65
Ηλιόπουλος Ι. και Καταγός Χ. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΜΕΤΑΠΗΛΙΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΝΗΣΟ ΙΚΑΡΙΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΣΟΧΗΜΙΚΩΝ ΤΟΜΩΝ P-T ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (PSEUDOSECTIONS)	75
Θεοδόσογλου Ε., Κορωναίος Α., Σολδάτος Τ. και Σκλαβούνος Σ. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΓΕΝΕΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΝΙΤΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΝΕΣΤΙΟΥ (ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΡΟΔΟΠΗ)	85
Καλίτση Α., Μιχαηλίδης Κ., Χριστοφίδης Γ. και Κασώλη Α. ΜΕΛΕΤΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΣΕ ΧΡΩΜΙΤΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΓΕΡΑΚΙΝΗΣ-ΟΡΜΥΛΙΑΣ ΤΟΥ ΟΦΕΙΟΛΙΘΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ Δ. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ	95
Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α. ΜΕΛΕΤΗ ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΤΩΝ ΓΡΕΒΕΝΩΝ	105
Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Βογιατζής Δ., Δρακούλης Α. και Καρατάσιος Γ. ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΗΣ ΤΗΣ ΝΙΣΥΡΟΥ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ	113
Καραβασίλη Ε., Χριστοφίδης Γ., Παπαστεφάνου Κ., Κορωναίος Α. και Στούλος Σ. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	123

Καρατάσου Ε., Βαβελίδης Μ., Μέλφος Β., Κορωνάιος Α. και Σκλαβούνος Σ. ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΡΕΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΩΝΟΥ-ΣΑΠΩΝ, ΘΡΑΚΗ	133
Κατερινόπουλος Α. ΕΝΑΣ ΤΥΠΙΚΟΣ ΔΙΟΨΙΔΙΟΣ ΑΠΟ ΤΟ SKARN ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ: ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ	143
Κεραμιδάς Κ., Βουτσάς Γ., Χριστοφίδης Γ. και Ελευθεριάδης Γ. ΜΑΓΜΑΤΙΚΟ ΕΠΙΔΟΤΟ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΤΗΣ ΣΙΘΩΝΙΑΣ (ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ): ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ	153
Κιούσης Γ. και Παπαβασιλείου Κ. Η ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ CU-AU ΣΚΟΥΡΙΩΝ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ. ΜΙΑ ΝΕΑ ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΟΙΚΟΝΟΜΟΤΕΧΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΥΣΟ ΚΑΙ ΠΛΑΤΙΝΟΕΙΔΗ	163
Κολοβός Ν. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΙΚΑ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ	173
Λασκαρίδης Κ. και Πατρώνης Μ. ΟΙ ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΔΙΑΚΟΣΜΗΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΗΜΑΝΣΗΣ CE	179
Μαγκανάς Α. και Κυριακόπουλος Κ. ΜΕΤΑ-ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑ-ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΣΟ-ΤΡΙΑΔΙΚΗΣ ΗΛΙΚΙΑΣ ΣΤΗ ΔΥΤΙΚΗ ΑΤΤΙΚΗ	189
Μακρή Ε. και Σταματάκης Μ. Η ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΩΜΟΥ ΚΑΙ ΦΡΥΓΜΕΝΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ ΣΤΗΝ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΥΛΩΝ, ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΩΝ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ	199
Μάραντος Ι., Κάρμης Π. και Καραντάση Σ. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΓΡΑΦΙΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΔΙΑΣΠΑΡΤΟΥ ΘΕΡΜΩΝ, Ν. ΞΑΝΘΗΣ	209
Μέλφος Β. ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΜΕΘΥΣΤΟΥΣ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΑΚΗΣ: ΣΑΠΕΣ, ΣΟΥΦΛΙ, Κ. ΝΕΥΡΟΚΟΠΙ	219
Μιμίδης Θ. και Σταυρόπουλος Δ. ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΚΥΡΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΗΘΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΥ ΑΠΑΝΤΩΝΤΑΙ ΣΤΙΣ ΔΙΑΚΛΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΥΡΙΓΕΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	229
Μιχαηλίδης Κ., Tarkian Μ. και Μπαντή Α. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΚΑΙ ΧΡΥΣΟΥ (PGEs+Au) ΣΤΟΥΣ ΧΡΩΜΙΤΙΤΕΣ ΤΟΥ ΟΦΕΙΟΛΙΘΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΗΣ Δ. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ, ΕΛΛΑΔΑ	239
Μιχαηλίδης Κ., Νυμφόπουλος Μ., Nicholson Κ. και Τρώντσιος Γ. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥΧΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΓΡΕΒΕΝΩΝ (ΟΦΕΙΟΛΙΘΟΙ ΠΙΝΔΟΥ), Δ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ	249
Μπόσκος Ε. και Μπαζιώτης Ι. ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΑΜΦΙΒΟΛΙΤΙΩΜΕΝΩΝ ΕΚΛΟΓΙΤΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΝΤΙΕΜΙΤΙΚΩΝ ΦΛΕΒΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΟΡΓΑΝΗΣ-ΚΥΜΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ	259

Μπουζίνος Α., Χρηστάνης Κ. και Βαλσαμή-Jones Ε. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΑΛΜΥΡΟΥ (Ν. ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ)	269
Μπουρλίβα Α., Μιχαηλίδης Κ., Σικαλίδης Κ. και Τρώντσιος Γ. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ (III) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ Β. ΕΛΛΑΔΑΣ	279
Νταμπίτζιας Σ. ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΦΛΕΒΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΣΤΟ Δ.Μ. ΒΑΒΔΟΥ Ν. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ	289
Παπαδοπούλου Λ., Χριστοφίδης Γ., Σολδάτος Τ., Κορωναίος Α. και Ελευθεριάδης Γ. ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ, ΘΡΑΚΗ	299
Πασαδάκης Ν., Κουτσοθεοδώρου Ε., Μανούσογλου Ε., Πατακωνσταντίνου Κ., Κιομουρτζή Π. και Ζεληλίδης Α. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΡΙΝΟΥ-ΚΑΒΑΛΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ	309
Περδικάτσης Β., Κιζλάρη Ε., Πασαδάκης Ν. και Πεντάρη Δ. ΜΕΛΕΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	319
Σίδερης Γ., Σωτηρόπουλος Π., Αρβανιτίδης Ν.Δ., Δημητριάδης Αλ., Gaal G., Rasilainen K., Buckup K., Baker J., Galunov N., De Meijer R.J., Christodoulou K. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΝΟΣ ΜΗ-ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΟΥ ΠΟΛΛΑΠΛΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΠΑΛΜΙΚΩΝ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ- ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	327
Σταματάκης Μ., Μαμούχα Ε., Πολίτη Τ. και Μαλιώτης Γ. ΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΓΡΟΚΗΠΙΑΣ-ΜΙΤΣΕΡΟΥ ΝΗΣΟΥ ΚΥΠΡΟΥ ΚΑΙ Η ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΦΡΟΒΑΡΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ	337
Τσικούρας Β., Πομώνης Π., Ρηγόπουλος Ι. και Χατζηπαναγιώτου Κ. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΙΚΡΟΚΛΕΙΣΟΥΡΑΣ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΑΝΤΙΟΛΙΣΘΗΡΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΣΚΥΡΩΝ ΒΑΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΤΡΟΧΙΩΝ	347
Τσιραμπίδου Σ. και Τσιραμπίδης Α. Ο ΥΨΗΛΟΣ ΒΑΘΜΟΣ ΕΞΩΣΤΡΕΦΕΙΑΣ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥΣ	357
Τσούρλος Π., Τσόκας Γ. και Γιαμάς Α. ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ ΦΑΚΩΝ ΣΕ ΣΤΟΕΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΓΕΩΦΥΣΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ	367
Τσούτσικα Π., Σολδάτος Τ., Τσιραμπίδης Α. και Κορωναίος Α. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΟΔΟΠΟΙΙΑ	377
Χατζηπαναγιής Ι. και Βουγιούκας Δ. ΤΑ ΜΑΡΜΑΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ. ΒΑΣΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΜΠΟΡΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΑΝ ΔΙΑΚΟΣΜΗΤΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ. ΠΟΙΟΤΗΤΕΣ-ΠΑΡΑΓΩΓΗ-ΤΙΜΕΣ-ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ	387

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΤΩΝ ΑΗΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΕΝΤΡΟΥ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Αδαμίδου Κ.¹, Γεωργακόπουλος Α.², Αμανατίδου Ε.³ και Τσικριτζής Λ.³

¹ Αμιγής Νομαρχιακή Επιχείρηση Ν. Α. Κοζάνης «Κέντρο Περιβάλλοντος» (ΚΕ.ΠΕ.), 1^ο χλμ. Ε.Ο. Πτολεμαΐδας-Κοζάνης, Πτολεμαΐδα, 502 00, kepe@otenet.gr

² Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, ageorgak@geo.auth.gr

³ Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα (Τ.Ε.Ι.) Δυτικής Μακεδονίας, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης, Κοίλα Κοζάνης, 501 00, Κοζάνη, elsa@teikoz.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία διερευνά τα μορφολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από όλες τις μονάδες όλων των Ατμοηλεκτρικών Σταθμών (ΑΗΣ) του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (ΛΚΔΜ). Αρχικά γίνεται διαχωρισμός των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας σε πέντε κλάσματα (<63, 63-125, 125-250, 250-500 και >500 μ m) και προσδιορίζονται τα ποσοστά αυτών των κλασμάτων. Η ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, έδειξε ότι τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται κυρίως από άμορφο υλικό, ασβεστίτη, χαλαζία, ανυδρίτη, άσβεστο (lime) και αστρίους (κυρίως πλαγιόκλαστα). Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζεται ο πορτλανδίτης. Επουσιωδώς παρατηρούνται μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά και γκελενίτης. Γύψος και αιματίτης υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες σε πολύ λίγα δείγματα. Το ολικό ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 3-37 (% κ.β.). Οι ασβεστίτης, χαλαζίας, άστριοι και μαρμαρυγίας είναι ορυκτά που περιέχονται στον εξορυσσόμενο λιγνίτη. Εξετάζονται επίσης τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας, με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Μορφολογικά, η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από ακανόνιστα, ωειδή και σφαιρικά σωματίδια. Παρατηρούνται ακόμη πληροσφαιρίδια, κενοσφαιρίδια και <10 μ m σφαιρικά σωματίδια, τα οποία είναι εισπνεύσιμα. Όλα τα σωματίδια που έχουν εισπνεύσιμο μέγεθος είναι σφαιρικά. Είναι εμφανής η απουσία σωματιδίων με μορφή ινώδη ή ακτινωτή, γεγονός ιδιαίτερα θετικό για τη δημόσια υγεία.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τέφρα των ανθράκων είναι ένα χημικό προϊόν μεγάλης περιβαλλοντικής σημασίας (Suloway et al. 1983). Η συνολική ετήσια παραγωγή τέφρας από τους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς (Α.Η.Σ.) του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (Λ.Κ.Δ.Μ) ξεπερνά τους 7,05 x 10³ τόνους. Οι τεράστιες ποσότητες που καθημερινά παράγονται από κάθε Α.Η.Σ., κυρίως υπό μορφή ιπτάμενης τέφρας, περιέχουν κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ο τρόπος σύνδεσης των ιχνοστοιχείων με τα σωματίδια της τέφρας, κυρίως της ιπτάμενης, καθώς και η συμπεριφορά τους κατά την καύση είναι φαινόμενα εξαιρετικά περίπλοκα (Finkelman 1994). Ορισμένα στοιχεία παρουσιάζουν ισχυρή σύνδεση με συγκεκριμένα ορυκτά και δεν απομακρύνονται από αυτά σε οποιοσδήποτε συνθήκες, ενώ άλλα απλώς προσκολώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων και μεταφέρονται, όντας ιδιαίτερα πτητικά. Το μέγεθος των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας που διαφεύγουν από τις καπνοδόχους μαζί με τα καπναέρια και βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, κυμαίνεται από 0,01 μ m έως 20 μ m. Ιδιαίτερα μεγάλη σημασία έχει η μορφολογία αυτών των σωματιδίων καθώς οι ινώδη ή ακτινωτά σωματίδια σε εισπνεύσιμο μέγεθος (<10 μ m), μπορούν να προκαλέσουν τεράστια βλάβη στις κυψελίδες των πνευμόνων σε σύγκριση με σφαιρικά σωματίδια. Έχει τέλος αποδειχθεί ότι τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας με μέγεθος μεγαλύτερο των 10 μ m μπορούν να καταπίπτουν

στη γη κοντά στο σημείο παραγωγής τους, δηλ. τους Α.Η.Σ., ενώ τα σωματίδια με διαστάσεις μεταξύ 0,01 και 10 μm μπορούν να απομακρυνθούν από τους Σταθμούς με τα αέρια ρεύματα, συμπεριφερόμενα και αυτά ως αέρια. Στο πλαίσιο της παρούσης μελέτης έγινε κλασματικός διαχωρισμός δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από όλους τους Α.Η.Σ. του Λ.Κ.Δ.Μ. σε 5 διαφορετικά κλάσματα και προσδιορισμός του ποσοστού του κάθε κλάσματος σε σχέση με την ολική τέφρα. Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε η ορυκτολογική σύσταση, τόσο της ολικής τέφρας, όσο και όλων των κλασμάτων αυτής, καθώς και η μορφολογία των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας (σφαιρίδια κενά ή πλήρη, σπογγώδεις κρύσταλλοι, ινώδεις κρύσταλλοι) και η ορυκτολογική σύσταση αυτών.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας ελήφθησαν στο air lift κάθε μονάδας, στο σημείο όπου η τέφρα οδηγείται από τις χόανες των ηλεκτροστατικών φίλτρων στο σιλό της τέφρας. Η δειγματοληψία διήρκεσε 30 ημέρες και περιελάμβανε συλλογή 250 g δείγματος κάθε 2 ώρες επί 24ώρου βάσεως, κατόπιν ανάμειξης και ομογενοποίησης. Το τελικό αντιπροσωπευτικό δείγμα κάθε μονάδας κάθε Α.Η.Σ. ελήφθη κατόπιν ανάμειξης του μηνιαίου δείγματος, τεταρτημοριοποίησης και ομογενοποίησης. Ελήφθησαν συνολικά 14 δείγματα Ι.Τ.: AD1, AD3, AD4, AD5 είναι τα δείγματα του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου. AM1, AM2 είναι τα δείγματα του ΑΗΣ Αμυνταίου. KR1, KR2, KR3, KR4 είναι τα δείγματα του ΑΗΣ Καρδιάς. PT1, PT2, PT3, PT4 είναι τα δείγματα του ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Αρχικά έγινε διαχωρισμός όλων των ομογενοποιημένων δειγμάτων ολικής τέφρας σε πέντε (5) κλάσματα, με σκοπό την καλύτερη διερεύνηση της ορυκτολογικής σύστασης της Ι.Τ. Ο διαχωρισμός περιλάμβανε κοσκίνισμα των δειγμάτων σε ξηρή κατάσταση (dry sieving) με μηχανικά δονούμενο σύστημα επάλληλων κόσκινων με διάμετρο βροχίδων που μειώνεται κατά $\frac{1}{2}$. Τα δείγματα τέφρας αναλύθηκαν με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας κόνεως ακτίνων Χ (PXRD-Powder X-ray diffraction), ώστε να προσδιοριστεί η ορυκτολογική τους σύσταση καθώς και τα ποσοστά άμορφου υλικού. Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Philips PW 1710, με χρήση ακτινοβολίας Ni-filtered CuK α , σε τυχαία προσανατολισμένα δείγματα. Η σάρωση έγινε σε γωνία 2 θ 3-63 $^\circ$, με ταχύτητα σαρώσεως 1,2 $^\circ$ /min. Η ημιποσοτική εκτίμηση των διαφόρων ορυκτολογικών φάσεων στηρίχθηκε στην ένταση των επιμέρους ανακλάσεων, την πυκνότητα, καθώς και τους συντελεστές απορρόφησης μάζας των στοιχείων στην ακτινοβολία CuK α . Η διερεύνηση της μορφολογίας των σωματιδίων των 14 δειγμάτων ολικής ιπτάμενης τέφρας έγινε με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σαρώσεως (Scanning Electron Microscope-SEM) τύπου JEOL JSM-840 εφοδιασμένο με μικροαναλυτή τύπου LINK AN 10000 EDS, στο Διατμηματικό Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Κλασματικός διαχωρισμός και μορφολογία των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας

Τα αποτελέσματα του κλασματικού διαχωρισμού των 14 δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας σε πέντε κλάσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Παρατηρείται ότι τα μεγάλα κλάσματα (250-500 μm και >500 μm), αντιπροσωπεύουν από 1,2 μέχρι 7,7% μόνο, του συνόλου της Ι.Τ. Ο σχηματισμός κάθε σφαιριδίου της τέφρας προκύπτει από διάφορες φυσικές και χημικές αντιδράσεις, που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της καύσης του λιγνίτη. Τα μεγέθη των κόκκων των περισσοτέρων ιπτάμενων τεφρών που μελετήθηκαν κυμαίνονται μεταξύ <1 μm έως 100 μm , με τα περισσότερα σωματίδια να παρουσιάζουν διάμετρο κάτω από 50 μm , ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του σταθμού. Μεταξύ των διαφόρων μορφολογικών κατηγοριών των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, διακρίνονται οι κενές σφαίρες (κενόσφαιρες) και οι πλήρεις σφαίρες (πληρόσφαιρες) (Σχ. 1). Οι πληρόσφαιρες είναι κενόσφαιρες, οι οποίες μπορούν να περικλείουν άλλες μικρόσφαιρες (διαμέτρου ακόμη και μικρότερης του 1 μm) και τα προκύπτοντα σωματίδια να καταλήξουν σε πληρόσφαιρες. Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα (ESP's) κατακρατούν πάνω από 99% της ιπτάμενης τέφρας (Berkowitz 1994, Durham et al. 1997, Fernández-Turiel et al. 2004). Κάτω από ιδανικές συνθήκες λειτουργίας τα σωματίδια άνω των 10 μm δεν αναμένεται να εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Η Ι.Τ. περιέχει όμως, όπως ήδη αναφέρθηκε, και σωματίδια διαμέτρου χαμηλότερης του 1 μm ή λίγων μm , τα οποία θεωρούνται εισπνεύσιμα. Ένα μικρό μέρος του συνόλου του εισπνεύσιμου κλάσματος της Ι.Τ. δεν κατακρατείται από τα φίλτρα και διαχέεται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα. Οι κενές σφαίρες (κενόσφαιρες) και οι

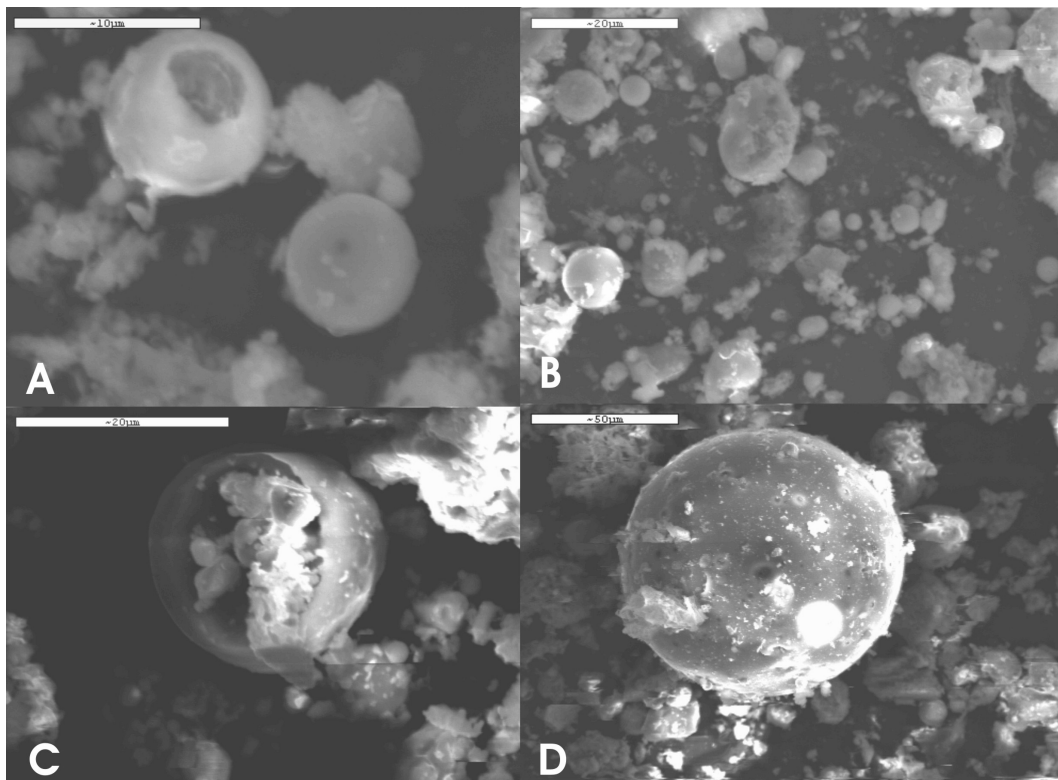
πλήρεις σφαίρες (πληρόσφαιρες) συνιστούν το μεγαλύτερο ποσοστό (70 - 88%) των σωματιδίων για το σύνολο των δειγμάτων ολικής Ι.Τ της παρούσης μελέτης. Τα δείγματα με τη μεγαλύτερη σφαιρικότητα των σωματιδίων είναι αυτά που προέρχονται από τον ΑΗΣ Καρδιάς. Από την αξιολόγηση των εικόνων που ελήφθησαν στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σαρώσεως φαίνεται ότι όλα τα σωματίδια που έχουν εισπνεύσιμο μέγεθος είναι σφαιρικά ή ακανόνιστα. Είναι εμφανής η απουσία σωματιδίων με μορφή ινώδη ή ακτινωτή. Τέτοια σωματίδια, εάν έχουν μέγεθος <10 μ m είναι εισπνεύσιμα και η βλάβη που μπορεί να προκαλέσουν στις κυψελίδες των πνευμόνων είναι πολύ μεγάλη καθόσον, λόγω της συγκεκριμένης μορφολογίας, κυριολεκτικά τις «τρυπούν». Ανάλογα συμπεράσματα κατέδειξαν και προηγούμενες σχετικές ερευνητικές εργασίες (Georgakopoulos et al. 1992,1994, Georgakopoulos 2003). Τα μορφολογικά, ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά του εισπνεύσιμου κλάσματος δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας που προέρχονταν από την καύση λιγνίτη του Κύριου και Βόρειου Πεδίου της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας διερευνήθηκαν σε προηγούμενη εργασία (Kassoli-Fournaraki et al. 1993). Το υψηλό ποσοστό σφαιρικών σωματιδίων καταδεικνύει υψηλή συμπύκνωση μέσα στους καυστήρες. Σε ποσοστό περίπου 75-80% τα σωματίδια της Ι.Τ. είναι ασβεστιπικής σύστασης (κρυσταλλικής ή άμορφης). Σε ποσοστό 20-25% η σύσταση είναι πυριτική. Στα σφαιρίδια το άμορφο υλικό τείνει να βρίσκεται στην εξωτερική πλευρά του σφαιριδίου, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό εφόσον υπάρχει εκμετάλλευση της Ι.Τ. ως παραπροϊόντος της καύσεως του λιγνίτη. Στην περίπτωση χρησιμοποίησης μεγάλων ποσοτήτων ιπτάμενης τέφρας στην οδοποιία, τις κατασκευές ή άλλες βιομηχανικές εφαρμογές, απαιτείται θραύση των σωματιδίων της σε ειδική διάταξη με σφαιρόμυλους.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα κλασματικού διαχωρισμού 14 δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας σε πέντε κλάσματα.

Δείγμα	Μέγεθος κόκκων (μ m)					Αθροισμα
	< 62	62-125	125-250	250-500	>500	
	Ποσοστό (%)					
AM1	42,8	35,3	14,1	6,4	1,3	100,0
AM2	54,2	28,9	12,6	3,7	0,6	100,0
KR1	59,1	31,9	7,9	1,0	0,2	100,0
KR2	64,6	23,8	9,0	2,2	0,3	100,0
KR3	58,2	28,9	10,4	2,4	0,2	100,0
KR4	53,8	34,7	9,1	2,2	0,1	100,0
PT1	30,5	56,7	9,7	2,7	0,3	100,0
PT2	40,8	42,2	12,6	3,7	0,6	100,0
PT3	56,0	33,0	9,2	1,6	0,2	100,0
PT4	52,8	29,4	12,7	4,4	0,7	100,0
AD1	54,1	28,3	11,9	4,2	1,5	100,0
AD3	48,4	37,9	9,8	3,1	0,8	100,0
AD4	48,8	37,1	10,3	3,1	0,7	100,0
AD5	50,5	41,6	5,8	1,6	0,5	100,0

3.2 Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων

Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των ορυκτών, καθώς και του ολικού άμορφου υλικού έγινε με χρήση εξωτερικών standards ακτίνων-X, που αποτελούνται από τα συγκεκριμένα ορυκτά και ενός άμορφου φυσικού υλικού [100% μη κρυσταλλικό υλικό-ηφαιστειακή ύαλος της Σαντορίνης] (Kantiranis et al. 2005). Τα δείγματα και τα standards αναλύθηκαν ακτινογραφικά κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται κυρίως από άμορφο υλικό, ασβεστίτη, χαλαζία, ανυδρίτη, άσβεστο (lime) και αστρίους (κυρίως πλαγιόκλαστα) (Πίν. 2). Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζεται ο πορτλανδίτης. Επουσιωδώς παρατηρούνται μαρμαρυγίες, αργίλικα ορυκτά και γκελενίτης. Γύψος και αιματίτης υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες σε πολύ λίγα δείγματα. Το ανόργανο άμορφο υλικό που δημιουργείται κατά την καύση του λιγνίτη, καθώς και ο άκαυστος λιγνίτης της Ι.Τ. δίνει στα ακτινογράμματα μια πολύ ευρεία κορυφή (background back-saddle), που αρχίζει σε γωνία 2 θ ~10 $^{\circ}$ και συνήθως τελειώνει σε 2 θ ~30 $^{\circ}$ (Σχ. 2). Το ολικό ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 3-37 (% κ.β.), με τα υψηλότερα ποσοστά να καταγράφονται στις μονάδες IV και V του Α.Η.Σ. Αγίου Δημητρίου και στο Αμύνταιο, ενώ τα χαμηλότερα ποσοστά άμορφου υλικού στην τέφρα παρατηρούνται στους Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας και Καρδιάς. Σε ανάλογα συμπεράσματα οδηγήθηκαν και οι εργασίες των Filippidis & Georgakopoulos (1992), Filippidis et al. (1992,1996), Kassoli-Fournaraki et al. (1992), Sakorafas et al. (1996).



Σχήμα 1. Μικροφωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σαρώσεως δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας. (Α) Μικροφωτογραφία της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αγ. Δημητρίου (x4000), όπου διακρίνεται μια τυπική μορφή κενόσφαιρας σε εισπνεύσιμο μέγεθος και μια κενόσφαιρα μεγέθους περίπου 7µm. (Β) Μικροφωτογραφία ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Αμυνταίου με σφαιρικά και ελλειψοειδή σωματίδια Ι.Τ. και εμφανείς κρυστάλλους χαλαζία. (Γ) Τυπική μορφή πλήρωςσφαιρας του ΑΗΣ Καρδιάς. (Δ) Μικροφωτογραφία της ιπτάμενης τέφρας του ΑΗΣ Καρδιάς (x600), όπου διακρίνεται πλήρωςσφαιρα με επικαθήσεις ασβεστίτη.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα ορυκτολογικών αναλύσεων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας όλων των μονάδων των ΑΗΣ του Γλιγκητικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας, με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ.

Α/Α	Δείγμα	Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.)												Σύνολο
		Άμορφο	Q	F	M	Cl	C	Po	L	An	Gy	Ht	Ge	
1	AD1_63	15	13	3	3	tr	6	7	27	21	0	0	2	98
2	AD1_125	14	22	5	4	tr	9	11	22	10	0	0	2	99
3	AD1_250	14	36	11	0	0	18	0	13	8	0	0	0	100
4	AD1_500	11	35	10	0	0	23	0	10	10	0	0	0	100
5	AD3_63	6	7	tr	0	3	12	14	32	22	0	0	2	100
6	AD3_125	10	12	tr	7	3	10	11	28	16	0	0	2	98
7	AD3_250	21	27	9	0	0	20	0	14	10	0	0	0	100
8	AD3_500	15	35	7	0	3	22	0	10	7	0	0	0	100
9	AD4_63	15	5	tr	0	tr	10	11	26	21	7	0	2	98
10	AD4_125	16	12	8	5	2	10	11	20	15	0	0	2	100
11	AD4_250	23	28	9	0	0	21	0	13	7	0	0	0	100
12	AD4_500	37	30	4	0	0	12	0	10	7	0	0	0	100
13	AD5_63	30	4	2	0	tr	7	8	24	18	0	4	tr	97
14	AD5_125	36	6	3	6	0	7	7	16	12	0	5	2	100
15	AD5_250	25	21	8	0	0	25	4	11	8	0	0	0	100
16	AD5_500	16	31	10	0	0	22	0	8	12	0	0	0	100
17	AM2_63	28	7	2	0	0	7	4	21	27	0	0	4	100
18	AM2_125	33	12	6	0	tr	6	6	17	16	0	0	3	99
19	AM2_250	19	30	11	0	0	12	0	11	13	0	0	4	100
20	AM2_500	19	45	9	0	0	7	0	8	9	0	0	3	100

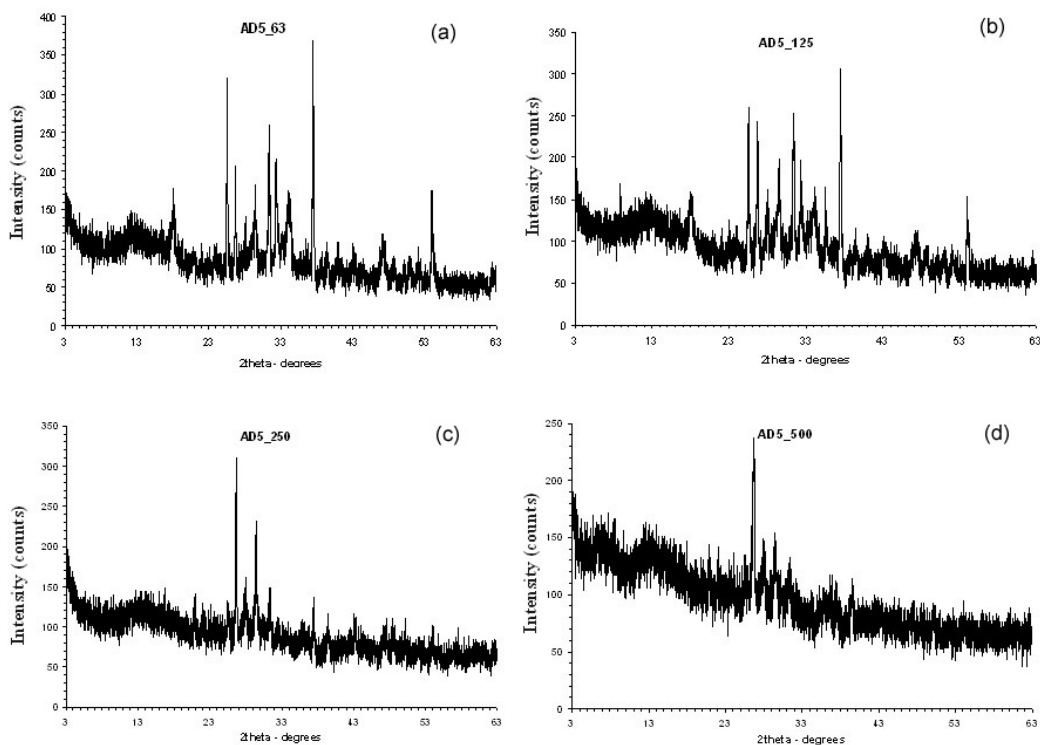
Πίνακας 2. Συνέχεια...

Α/Α	Δείγμα	Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.)												
		Άμορφο	Q	F	M	Cl	C	Po	L	An	Gy	Ht	Ge	Σύνολο
21	AM1_63	28	7	3	0	0	5	5	23	26	0	0	2	100
22	AM1_125	22	14	6	0	4	6	5	20	19	0	0	2	100
23	AM1_250	17	40	15	0	0	5	0	11	9	0	0	2	100
24	AM1_500	19	46	18	0	2	5	0	2	9	0	0	0	100
25	KR2_63	21	8	3	0	tr	6	15	28	16	0	0	3	99
26	KR2_125	14	9	38	0	2	3	11	10	8	0	4	0	100
27	KR2_250	20	20	12	5	3	11	13	6	9	0	0	0	100
28	KR2_500	18	32	5	0	0	16	14	4	10	0	0	0	100
29	KR3_63	3	7	0	0	2	6	11	42	26	0	0	2	100
30	KR3_125	15	12	6	0	2	5	14	28	15	0	0	3	100
31	KR3_250	24	23	10	0	0	11	3	12	12	0	0	6	100
32	KR3_500	7	50	13	0	0	13	0	8	6	0	0	3	100
33	KR4_63	9	7	tr	0	2	6	11	31	26	0	6	tr	98
34	KR4_125	10	14	7	0	2	11	9	25	19	0	0	2	100
35	KR4_250	17	29	11	0	4	13	4	10	7	0	4	tr	99
36	KR1_63	15	13	tr	0	4	8	9	25	23	0	0	tr	97
37	KR1_125	23	14	8	0	0	6	9	20	18	0	0	2	100
38	KR1_250	14	28	9	0	0	18	4	15	12	0	0	0	100
39	KR1_500	12	38	6	0	0	23	4	6	9	0	0	tr	99
40	PT2_63	6	12	2	3	tr	10	6	22	38	0	0	0	99
41	PT2_125	11	20	tr	7	tr	10	4	16	29	0	0	0	97
42	PT2_250	12	17	4	11	0	16	6	10	24	0	0	0	100
43	PT2_500	13	39	0	4	0	19	0	7	18	0	0	0	100
44	PT3_63	6	17	6	3	0	9	2	15	35	0	6	0	100
45	PT3_125	14	17	6	8	0	10	2	14	29	0	0	0	100
46	PT3_250	10	25	5	0	4	19	5	10	22	0	0	0	100
47	PT3_500	29	35	3	0	3	17	0	3	11	0	0	0	100
48	PT4_63	9	9	6	6	2	5	7	24	31	0	0	2	100
49	PT4_125	11	15	31	8	2	7	3	10	13	0	0	tr	99
50	PT4_250	11	32	10	0	0	11	6	11	19	0	0	0	100
51	PT4_500	19	53	5	0	0	5	0	5	13	0	0	0	100
52	PT1_63	10	14	3	4	0	9	0	18	37	0	5	0	100
53	PT1_125	7	21	4	5	3	10	4	15	26	0	5	0	100
54	PT1_250	8	33	24	0	0	16	0	6	13	0	0	0	100
55	PT1_500	10	42	6	0	tr	28	0	3	9	0	0	0	99

Q: Χαλαζίας, F: άστριοι (κυρίως πλαγιόκλαστα), M: Μαρμαρυγίες, Cl: Αργιλικά ορυκτά, C: Ασβεστίτης, Po: Πορτλανδίτης, L: Άσβεστος, An: Ανυδρίτης, Gy: Γύψος, Ht: Αιματίτης, Ge: Γκελενίτης, tr <2 % κ.β.

Ορισμένα από τα παραπάνω ορυκτά είναι αρχικά συστατικά του εξορυσσόμενου λιγνίτη, ενώ κάποια αλλά προκύπτουν δευτερογενώς και σύμφωνα με ορισμένες αντιδράσεις κατά την καύση του λιγνίτη. Συγκεκριμένα ο χαλαζίας είναι αρχικό συστατικό του εξορυσσόμενου λιγνίτη. Ο ανυδρίτης (CaSO_4) προκύπτει δευτερογενώς με αφυδάτωση της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) δια μέσου του βασσανίτη ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Προκύπτει επίσης από την αντίδραση οξειδίου του ασβεστίου (από διάσπαση ανθρακικών ορυκτών) και διοξειδίου του θείου (διάσπαση σουλφιδίων). Ο αιματίτης (Fe_2O_3) προκύπτει δευτερογενώς από τον σιδηροπυρίτη (FeS_2), ο οποίος αρχικά διασπάται και χάνει το S και στη συνέχεια οξειδώνεται και δίνει τον αιματίτη. Οι μαρμαρυγίες και τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν αρχικά συστατικά του εξορυσσόμενου λιγνίτη. Επίσης και οι άστριοι υπάρχουν πρωτογενώς και αποτελούν αρχικά συστατικά του εξορυσσόμενου λιγνίτη. Παρατηρείται ότι τα ποσοστά κυρίως του χαλαζία αυξάνουν στα μεγάλα κλάσματα (250-500 και >500 μm), τα οποία όπως ήδη αναφέρθηκε αντιπροσωπεύουν από 1,2 μέχρι 7,7% μόνο, του συνόλου της Ι.Τ., ενώ το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει και με τις συγκεντρώσεις του ασβεστίτη. Ακριβώς το αντίθετο φαίνεται ότι συμβαίνει με την άσβεστο (lime) και τον ανυδρίτη. Η προσκόλληση της τέφρας στα τοιχώματα του καυστήρα και σε άλλες θερμο-απορροφητικές επιφάνειες, καθώς και η διάβρωση των τοιχωμάτων εξ' αιτίας των σκληρών ορυκτών (χαλαζίας, άστριοι), είναι ένας σημαντικός παράγοντας, ο οποίος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη τόσο στο σχεδιασμό του καυστήρα, όσο και κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του. Η ορυκτολογική σύσταση της Ι.Τ. συνδέεται άμεσα και με τη μελέτη των πιθανών επικαθήσεων και επισκωριάσεων που εμφανίζονται στα μεταλλικά μέρη των καυστήρων των ΑΗΣ κατά την καύση

των ανθράκων και οι οποίες προκαλούν σημαντικά προβλήματα στην ομαλή λειτουργία των Σταθμών (Fernández-Turiel et al. 2004). Τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά της τέφρας καθορίζουν μεταξύ άλλων και το βαθμό απόδοσης του καυστήρα και γενικότερα τις συνθήκες καύσης. Κατά τη διάρκεια της καύσης μετασχηματίζονται τα ανόργανα υλικά σε ενδιάμεσα είδη, τα οποία περιλαμβάνουν αέρια, υγρά και στερεά. Οι επικαθήσεις και οι επισκωριάσεις συμβαίνουν όταν τα ενδιάμεσα είδη της τέφρας συγκεντρώνονται σε επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας. Η συγκέντρωση των σωματιδίων της τέφρας εξαρτάται από την ικανότητα των ανόργανων υλικών να καταφθάνουν στις επιφάνειες μεταφοράς θερμότητας και να σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τις επιφάνειες αυτές. Τα ορυκτά της τέφρας μεταφέρονται στις επιφάνειες αυτές μέσω διαφόρων μηχανισμών ανάλογα με το μέγεθος και τη φυσική τους κατάσταση. Ο σχηματισμός ενός ισχυρού δεσμού εξαρτάται από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της μεταλλικής επιφάνειας, τη θερμοκρασία της, τη συμπεριφορά τήξης των σωματιδίων της τέφρας και τη θερμική και χημική συμβατότητα των αποθέσεων με τη μεταλλική επιφάνεια. Μόλις δημιουργηθεί ισχυρός δεσμός με την επιφάνεια υπό μορφή στρώσης, τότε η θερμοκρασία της επιφάνειας αυξάνεται και αυτό οδηγεί στην πιο αποτελεσματική συλλογή συγκρουόμενων σωματιδίων τέφρας. Επιπλέον, τα σωματίδια τέφρας που αποτίθενται, μπορούν να αντιδράσουν με ανόργανες ενώσεις που βρίσκονται σε αέρια φάση.



Σχήμα 1. Περιθλασιογράμματα των τεσσάρων κλασμάτων [(a) <63, (b) 63-125, (c) 125-250, (d) 250-500 μm] του δείγματος AD5 που προέρχεται από τη μονάδα 5 του ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου.

Ο σχηματισμός μιας χαμηλού ιξώδους υγρής φάσης μπορεί να οδηγήσει σε μία αυξανόμενη δυνατότητα απόθεσης και στο σχηματισμό μιας “συλλεκτικής” επιφάνειας, που έχει ως αποτέλεσμα την γρήγορη αύξηση των επικαθήσεων. Στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας έχουν μέγεθος κυρίως 10-62 μm , ενώ κυριαρχούν τα ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά. Η υψηλή περιεκτικότητα σε ασβέστιο του λιγνίτη της Δυτικής Μακεδονίας και ιδιαίτερα αυτού του Νοτίου Πεδίου, μπορεί να μειώνει τη λειτουργικότητα των Σταθμών, εξ αιτίας των συσσωματώσεων και των επικαθήσεων που δημιουργούνται (Kolovos et al. 2002c, Fernández-Turiel et al. 2004, Sofiropoulos et al. 2005). Τα φαινόμενα αυτά είναι αποτέλεσμα της διάσπασης του CaCO_3 , το οποίο προέρχεται τόσο από τις λιγνιτοφόρες στιβάδες όσο και από τις ενδιάμεσες, στείρες ενστρώσεις, οι οποίες συνεξορύσσονται μαζί με το λιγνίτη (Kolovos et al. 2002a,b,c, Kolovos 2003 a,b).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εργασία διερευνά τα μορφολογικά και ορυκτολογικά χαρακτηριστικά δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας από όλες τις μονάδες των Ατμοηλεκτρικών Σταθμών (ΑΗΣ) του Λιγνιτικού Κέντρου Δυτικής Μακεδονίας (ΛΚΔΜ). Ο διαχωρισμός των δειγμάτων της ιπτάμενης τέφρας σε πέντε κλάσματα (<63, 63-125, 125-250, 250-500 και >500 μm) κατέδειξε ότι τα μεγάλα κλάσματα (250-500 και >500 μm) αποτελούν μόνο το 1,2 μέχρι 7,7%, του συνόλου της Ι.Τ. Η ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, έδειξε ότι τα δείγματα της ιπτάμενης τέφρας αποτελούνται κυρίως από άμορφο υλικό, ασβεστίτη, χαλαζία, ανυδρίτη, άσβεστο (lime) και αστρίους (κυρίως πλαγιόκλαστα). Σε μικρότερες ποσότητες εμφανίζεται ο πορτλανδίτης. Επουσιωδώς παρατηρούνται μαρμαρυγίες, αργιλικά ορυκτά και γκελινίτης. Γύψος και αιματίτης υπάρχουν σε πολύ μικρές ποσότητες σε πολύ λίγα δείγματα. Το ολικό ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 3-37 (% κ.β.). Οι ασβεστίτης, ο χαλαζίας, οι αστριοί και ο μαρμαρυγίας είναι ορυκτά που περιέχονται στον εξορυσσόμενο λιγνίτη. Μορφολογικά, η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από ακανόνιστα, ωοειδή και σφαιρικά σωματίδια. Παρατηρούνται ακόμη πληροσφαιρίδια, κενοσφαιρίδια και <10 μm σφαιρικά σωματίδια τα οποία είναι εισπνεύσιμα. Όλα τα σωματίδια που έχουν εισπνεύσιμο μέγεθος είναι σφαιρικά. Είναι εμφανής η απουσία σωματιδίων με μορφή ινώδη ή ακτινωτή, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για τη δημόσια υγεία.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Berkowitz N. 1994. An introduction to coal technology (2nd edition), Academic Press, Inc., N.Y., 398p.
- Durham M.D., Baldrey K.E., Bustard C.J., Martin C.E. & Dharmarajan N.N. 1997. New ESP additive controls particulates. *Power Eng.*, 101(6), 44.
- Fernández-Turiel J.L., Georgakopoulos A., Gimeno D., Papastergios G. & Kolovos N. 2004. Ash Deposition in a Pulverized Coal-Fired Power Plant after High-Calcium Lignite Combustion. *Energ. Fuel.*, 18, 1512-1518.
- Filippidis A. & Georgakopoulos A. 1992. Mineralogical and chemical investigation of fly ash from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Greece. *Fuel*, 71(4), 373-376.
- Filippidis A., Georgakopoulos A. & Kassoli-Fournaraki A. 1992. Mineralogical components from ashing at 600°C to 1000°C of the Ptolemais lignite, Greece. *Trends in Mineralogy*, 1, 295-300.
- Filippidis A., Georgakopoulos A. & Kassoli-Fournaraki A. 1996. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash samples from the Ptolemais Basin, Greece. *Int. J. of Coal Geol.*, 30, 303-314.
- Finkelman R.B. 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: level of confidence. *Fuel Proc.Tech.*, 32, 21-34.
- Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A. & Filippidis A. 1992. Morphology, mineralogy and chemistry of the fly ash from the Ptolemais lignite basin (Greece) in relation to some problems in human health. *Trends in Mineralogy*, 1, 301-305.
- Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kassoli-Fournaraki A. 1994. Morphology and trace element contents of the fly ash from Main and Northern lignite fields, Ptolemais, Greece. *Fuel* 73, 1802-1804.
- Georgakopoulos A. 2003. Chemistry and morphology of fly ashes from the main lignite power stations of Northern Greece, *Proceedings 8th International Conference on Environmental Science and Technology. Global Network for Environmental Science and Technology "Global Nest" and Department of Environmental Studies, University of the Aegean. September 8th - 10th, 2003, Lemnos Island, Greece, 256-263.*
- Kantiranis N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Drakoulis A. 2005. Mineralogy and organic matter content of bottom ash samples from Agios Dimitrios power plant, Greece. *Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXVI, 2004, Proceedings of the 10th International Congress, Thessaloniki, April 2004, 320-326.*
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A. & Filippidis A. 1992. Heating experiments of the Ptolemais lignite in the temperature range from 100°C to 500°C. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, H11, 487-493.
- Kassoli-Fournaraki A., Georgakopoulos A., Michailidis K. & Filippidis A. 1993. Morphology, mineralogy and chemistry of the respirable-size (<5 μm) fly ash fraction from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Macedonia, Greece. In: *Proceedings 2nd Biennial SGA Meeting "Current Res. Geol. Applied to Ore Deposits" (Fenoll Hach-Ali, J. Torres-Ruiz & F. Gervilla, Eds.), La Guioconda, Granada, Spain, 9-11/9/1993, 727-730.*
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kavouridis C. 2002a. Environmental Effects of Lignite and Intermediate Steriles Coexcavation in the Southern Lignite Field Mine of Ptolemais, Northern Greece. *Energ. Source.*, 24, 561-573.

- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kavouridis C. 2002b. The Effects on the Mined Lignite Quality Characteristics by the Intercalated Thin Layers of Carbonates in Ptolemais Mines, Northern Greece. *Energ. Source.*, 24, 761-772.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kavouridis C. 2002c. Utilization of lignite reserves and simultaneous improvement of dust emissions and operation efficiency of a Power Plant by controlling the calcium (total and free) content of the fed lignite. Application on the Agios Dimitrios Power Plant, Ptolemais, Greece; *Energ. Fuel.*, 16, 1516-1522.
- Kolovos N. 2003a. The Contribution of Carbonaceous Layers to the Lignite Exploitation in Southern Field Mine, Ptolemais, Greece. *Energ. Source.*, 25(4), 279-291.
- Kolovos N. 2003b. Lignite Quality Prediction Techniques in the Southern Lignite Field Mine, Ptolemais, Greece. *Energ. Source.*, 25(5), 429-437.
- Sakorafa V., Michailidis K. & Burrayato F. 1996. Mineralogy, geochemistry and physical properties of fly ash from the Megalopolis lignite fields, Peloponese, Southern Greece. *Fuel*, 79, 419-423.
- Sotiropoulos D., Georgakopoulos A. & Kolovos N. 2005. Impact of free-calcium oxide content of the fly ash on dust and sulfur dioxide emissions in a lignite-fired Power Plant. *J. Air Waste Manage.*, (in Press).
- Suloway J.J., Roy W.R., Skelly T.M., Dickerson T.R., Schuller R.M. & Griffin R.A. 1983. Chemical and toxicological properties of coal fly ash. *Environ. Geol. Notes*, 105, 1-70.

ABSTRACT

MINERALOGICAL AND MORPHOLOGICAL STUDY OF FLY ASH SAMPLES FROM THE POWER STATIONS OF THE WESTERN MACEDONIAN LIGNITE CENTER

Adamidou K.¹, Georgakopoulos A.², Amanatidou E.³ and Tsikritzis L.³

¹ *Purely Prefectural Enterprise of Kozani "ENVIRONMENTAL CENTRE", 1st Km Ptolemais-Kozani, 502 00 Ptolemais, kepe@otenet.gr*

² *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, ageorgak@geo.auth.gr*

³ *Technological Educational Institute of Western Macedonia, 501 00, Kozani, elsa@teiko.z.gr*

More than 73% of the electrical power requirements of Greece are generated in coal-fired power plants that consume approximately 65 million tons of lignite per year and produce near 13 million tons of fly ash. The main coal mining area in Northern Greece is the Lignite Center of Western Macedonia. The lignites exploited in opencast mines are used to generate electricity in the Power Stations of Liptol (43 MW), Amynteo-Filotas (600 MW), Ptolemais (620 MW), Kardia (1200 MW), Agios Dimitrios (1585 MW), and Meliti (330 MW). The exploitation and the combustion of low quality fossil fuel (lignite) in these Power Stations is a source of environmental pollution in North-western Greece. The kilometric scale coal opencast mines introduce severe changes in the local landscape, drainage system, and infrastructures due to the mobilisation of large volumes of materials. Besides, the large coal consumption in the Thermal Power Stations generates large volumes of solid wastes (fly ash mainly) and air emissions. These wastes can introduce severe changes in the water, soil and air quality. The Power Stations are equipped with particulate control systems such as electrostatic precipitators (ESP's), designed to confront the fly ash emissions. In the present study fly ash samples from Agios Dimitrios, Kardia, Ptolemais and Amynteo-Filotas Power Stations are studied for their mineralogical and morphological features. Scanning electron microscopy revealed that the fly ash samples consist of spherical, oval or irregularly shaped particles of varying size. The major mineral phases detected in the different fly ash samples were calcite, quartz, anhydrite, CaO (lime), amorphous material [3-37 wt %] and feldspars, while, micas, clays, and gehlenite, were determined in minor amounts. Trace amounts of gypsum and hematite were also found. Some minerals contained in the fly ash (calcite, quartz, micas, and feldspars) were initial constituents of the mined lignite, while others were formed during the combustion of the lignite.

ΑΡΧΑΙΑ ΛΑΤΟΜΕΙΑ ΤΩΝ ΝΑ ΑΚΤΩΝ ΤΗΣ ΛΕΣΒΟΥ

Βαρτή - Ματαράγκα Μ. και Ματαράγκας Δ.

*Ινστιτούτο Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ), Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα,
myrsini@igme.gr, dmatar@igme.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή εξετάζονται γεωλογικά τα αρχαία λατομεία των ΝΑ ακτών της Λέσβου, στα πλαίσια ευρύτερης μελέτης των αρχαίων λατομείων της Λέσβου. Το γεωλογικό περιβάλλον των πέντε αρχαίων λατομείων, που βρίσκονται στις περιοχές Τάρτι, Μάγειρα και Άγιος Ισίδωρος, είναι η αυτόχθονη νεοπαλαιοζωική ενότητα και ο λιθολογικός σχηματισμός που τα φιλοξενεί είναι οι ενστρώσεις κρυσταλλικών ασβεστολίθων. Επίσης προσδιορίστηκαν τα πετρογραφικά και μορφολογικά τους χαρακτηριστικά γνωρίσματα, που επιτρέπουν την ταυτοποίηση των μνημείων στα οποία χρησιμοποιήθηκαν.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα αρχαία λατομεία, μνημεία της φύσης και του ανθρώπου, από τα οποία προήλθαν τα υλικά δομής των μνημείων και άλλων αριστουργημάτων τέχνης (αγάλματα και άλλα γλυπτά), είναι αναμφισβήτητα ένα μεγάλο εθνικό κεφάλαιο γεωλογικής, αρχαιολογικής και ιστορικής σπουδαιότητας. Επί πλέον, στο Αιγαίο αποκτούν αυτά ακόμη μεγαλύτερη σπουδαιότητα, διότι καταδεικνύουν τη διαχρονικότητα του Ελληνισμού.

Τα αρχαία λατομεία διαθέτουν ένα σύνθετο και σπάνιο συνδυασμό τεχνολογίας, τέχνης, γεωλογίας- πετρολογίας και οικονομικής ιστορίας, γεγονός που τα κατατάσσει από πλευράς μνημειακής αξίας σε ανώτατο βαθμό και ως εκ τούτου απορρέουν υποχρεώσεις υψηλού βαθμού προστασίας.

Δυστυχώς, τα περισσότερα από αυτά βρίσκονται σε κατάσταση ακραίας εγκατάλειψης, αν και προστατεύονται από τον αρχαιολογικό νόμο. Αν δεν έχουν καταστραφεί ήδη, κινδυνεύουν να καταστραφούν από τη νεότερη δραστηριότητα λατομείωσης και οδοποιίας ενώ πολλά από αυτά χρησιμοποιούνται ως σκουπιδότοποι.

Η εργασία αυτή πραγματοποιείται στο πλαίσιο ευρύτερου ερευνητικού προγράμματος που αφορά την καταγραφή και τη μελέτη των αρχαίων λατομείων του Αιγαίου με στόχο την προστασία και την ανάδειξη των κυριότερων από αυτά ως επισκέψιμων πολιτιστικών χώρων και τη διάσωση πολύτιμων πληροφοριών για την αρχιτεκτονική, την ιστορία υλικών, τεχνολογίας, κ.ά.. Επί πλέον, η μελέτη των αρχαίων λατομείων λύνει σοβαρά προβλήματα προέλευσης των δομικών λίθων, η γνώση των οποίων είναι απαραίτητη στις αναστηλωτικές εργασίες μνημείων. Ακόμη συμβάλλει στην εύρεση των σχέσεων των πληθυσμών, στο εμπόριο και στην οικονομία της αρχαίας πολιτείας και στη γνώση της αρχαίας τεχνολογίας της εξόρυξης - μεταφοράς και κατεργασίας.

Η εργασία αυτή αναφέρεται στη γεωλογική μελέτη των αρχαίων λατομείων που βρίσκονται στις ΝΑ ακτές της Λέσβου (Σχ.1) και περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του λιθολογικού σχηματισμού στον οποίο ανήκουν, την ένταξη του στο γεωλογικό πλαίσιο της περιοχής καθώς και σύντομη αναφορά στα μορφολογικά και πετρογραφικά χαρακτηριστικά του.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΛΕΣΒΟΥ

Η Λέσβος δομείται από προαλπικούς - αλπικούς και μεταλπικούς γεωλογικούς σχηματισμούς. Στους προαλπικούς - αλπικούς σχηματισμούς ανήκουν οι γεωλογικές ενότητες: νεοπαλαιοζωικοί-τριάδικοί σχηματισμοί, τεκτονικό ηφαιστειοϊζηματογενές κάλυμμα και τεκτονικό οφιολιθικό κάλυμμα (Hecht 1972, Κατσικάτσος κ.ά. 1982). Οι νεοπαλαιοζωικοί-τριάδικοί σχηματισμοί, οι οποίοι καταλαμβάνουν σχεδόν ολόκληρη την περιοχή του Ν Α τμήματος της Λέσβου και λιγότερο το βορειοδυ-

τικό, αποτελούνται από δύο σχηματισμούς, τους νεοπαλαιοζωικούς με ορατό πάχος 1.000m και τους τριαδικούς με συνεχή ιζηματογένεση. Ο κατώτερος νεοπαλαιοζωικός σχηματισμός, αποτελείται από σχιστόλιθους, μεταψαμμίτες, και χαλαζίτες, καθώς και φακούς και ενδιστρώσεις κρυσταλλικών ασβεστολίθων και δολομιτών και έχουν ηλικία Λιθανθρακοφόρου-Περμιού, σύμφωνα με τα απολιθώματα που βρέθηκαν σ' αυτούς (Σχ.1 και Σχ.2).



Σχήμα 1. Οι θέσεις των αρχαίων λατομείων της ΝΑ Λέσβου στο γεωλογικό χάρτη της Λέσβου (κατά Κασικάτσος κ.ά. 1982).

Πάνω στους νεοπαλαιοζωικούς σχηματισμούς αναπτύσσεται κανονικά ο ανώτερος σχηματισμός τριαδικής ηλικίας, ο οποίος αποτελείται από σχιστόλιθους και μεταψαμμίτες που εναλλάσσονται με ενστρώσεις ανθρακικών πετρωμάτων.

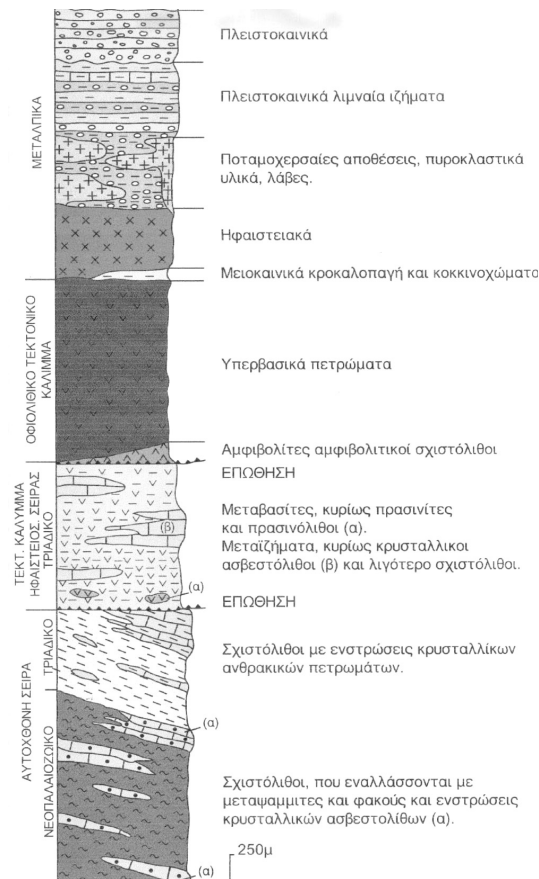
Χαρακτηριστικό αυτών των σχηματισμών είναι η συχνή παρουσία λατυποπαγών, καθώς και ποικίλου μεγέθους τεμαχών ανθρακικών και κλαστικών πετρωμάτων, κυρίως στα ανώτερα μέλη. Αυτό θα πρέπει να οφείλεται στην έντονη τεκτονική δραστηριότητα που επικρατούσε κατά τη διάρκεια της δημιουργίας της θάλασσας της Τηθύος κατά το Τριαδικό (Κασικάτσος κ.ά. 1982).

Το κάλυμμα ηφαιστειοϊζηματογενών σχηματισμών καταλαμβάνει μια μεγάλη περιοχή στα νοτιο-ανατολικά της Λέσβου και μια περιορισμένη στο βορειοδυτικό μέρος (περιοχή Σιγρίου). Οι σχηματισμοί είναι επωθημένοι πάνω στην αυτόχθονη σειρά. Η ενότητα αυτή έχει πάχος που κατά θέσεις φθάνει τα 800m και αποτελείται και συνίσταται από ένα ευρύ φάσμα πετρωμάτων (σχιστόλιθοι, κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, μεταψαμμίτες, μετακροκαλοπαγή, λατυποπαγή, μεταραδιολαρίτες και πρασινίτες), ποικίλης προέλευσης και ηλικίας και ως σύνολο αποτελεί ένα mélange υποκείμενο τεκτονικά του οφιολιθικού καλύμματος (Κασικάτσος κ.ά. 1982).

Το κάλυμμα οφιολιθικών πετρωμάτων καταλαμβάνει ένα μεγάλο μέρος της Λέσβου και αποτελεί μέρος ενός μεγαλύτερου, έντονα διαβρωμένου καλύμματος, εκτεινόμενου προς τα νότια και ανατολικά της θάλασσας του Αιγαίου και προς τα δυτικά και βόρεια κάτω από τους ηφαιστειακούς σχηματισμούς του νησιού.

Τα οφιολιθικά πετρώματα ευρίσκονται επωθημένα, στο μεγαλύτερο μέρος τους, πάνω στους ηφαιστειοϊζηματογενείς σχηματισμούς και διαιρούνται σε δύο ενότητες, που βρίσκονται σε τεκτονική

σχέση: α) η ανώτερη ενότητα αποτελούμενη από υπερβασικά πετρώματα και β) η κατώτερη ενότητα αποτελούμενη από μεταμορφωμένα βασικά πετρώματα (Hatzirapagiōtou & Pe-Piper, 1995). Η ανώτερη ενότητα καταλαμβάνει το μεγαλύτερο όγκο του καλύμματος και αποτελείται από χαρτζβουργίτες και λερζόλιθους έντονα σερπεντινιωμένους. Η κατώτερη ενότητα των οφιοιθικών πετρωμάτων εμφανίζεται σε μερικές περιοχές με μορφή τεκτονικών σφηνών στη βάση της ανώτερης ενότητας. Το πάχος της ενότητας φθάνει τα 300 m και αποτελείται κυρίως από αμφιβολίτες και αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους.



Σχήμα 2. Στρωματογραφική στήλη Λέσβου.

Η ενότητα των μεταλλικών σχηματισμών αντιπροσωπεύεται κυρίως από ηφαιστειακά πετρώματα και λιγότερο από λιμναίες, ποτάμιες και χερσαίες ιζηματογενείς αποθέσεις καθώς και τις τεταρτογενείς αποθέσεις.

Τα μεγάλου πάχους, μειοκαινικά, ηφαιστειακά πετρώματα καταλαμβάνουν σχεδόν ολόκληρο το βόρειο και δυτικό μέρος του νησιού και έχουν προέλθει από πολλές επάλληλες ηφαιστειακές δραστηριότητες (Pe- Piper & Piper 1979). Σύμφωνα με τους Pe- Piper & Piper (1993), η έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα περιορίζεται στο διάστημα του 1 εκ. ετών (18,4- 17,3 Ma) και τα προερχόμενα από αυτήν ηφαιστειακά πετρώματα είναι σωσονιτικά με μικρή μόνο παρουσία ασβεσταλκαλικών ανδεισιτών με τη μορφή ενδιστρώσεων. Η μικρής έκτασης ηφαιστειακή δραστηριότητα που προηγήθηκε και ακολούθησε την κύρια φάση, έχει ασβεσταλκαλικό χαρακτήρα.

Οι τεταρτογενείς σχηματισμοί αποτελούνται από κροκαλοπαγή μεγάλου πάχους και συνεκτικά που αποτελούνται κυρίως από κροκάλες ποικίλης προέλευσης, αλλά και άμμους πηλούς, αργίλους κ.ά. και αναπτύσσονται σε μεγάλη έκταση στις περιοχές Βατερών, Πολυχνίτου και αλλού. Τα νέα και παλαιά κορήματα και οι κώνοι κορημάτων απαντούν στα κράσπεδα των αλλουβιακών πεδίων.

Οι αλλουβιακές αποθέσεις απαντούν στις πεδινές περιοχές και στις κοίτες των ποταμών και χειμάρρων.

3 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΩΝ ΑΡΧΑΙΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΩΝ

Στην ευρύτερη περιοχή των νοτιοανατολικών ακτών της Λέσβου έχουμε εντοπίσει και μελετήσει πέντε αρχαία λατομεία τα οποία παρουσιάζουν, γεωλογικά, πολλές ομοιότητες, αλλά και διαφοροποιήσεις.

Εντάσσονται στην ίδια γεωλογική ενότητα, το κατώτερο τμήμα της αυτόχθονης ενότητας, νεοπαλαιοζωικής ηλικίας. Φιλοξενούνται και τα τέσσερα αρχαία λατομεία σε παρόμοιους λιθολογικούς σχηματισμούς που είναι οι μεγάλοι πάχους ενδιστρώσεις κρυσταλλικών ασβεστολίθων, αλλά σε διαφορετικό στρωματογραφικό ορίζοντα και με διαφορετική τεκτονική εξέλιξη σε κάθε περιοχή. Οι διαφοροποιήσεις αυτές εκφράζονται και με διαφορετικά πετρογραφικά χαρακτηριστικά.

Οι λιθολογικοί σχηματισμοί που δομούν και τις τέσσερις περιοχές των αρχαίων λατομείων είναι μεταμορφωμένοι, ανήκουν στην αυτόχθονη ενότητα, νεοπαλαιοζωικής ηλικίας και είναι από τους κατώτερους προς τους ανώτερους: σχιστόλιθοι, εναλλαγές σχιστολίθων και κρυσταλλικών ασβεστολίθων και κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος των περιοχών μελέτης. Πρόκειται για διάφορα είδη σχιστολίθων όπως μοσχοβιτικοί, χαλαζιακοί, σερικιτικοί, ασβεστιτικοί, χαλαζιακοί-υδρομαρμαρυγιακοί που εναλλάσσονται με μεταψαμμίτες κυρίως αρκόζες. Πρόκειται για μεταμορφωμένα πετρώματα ιζηματογενούς προέλευσης και έντονα πτυχωμένα. Εμφανίζονται κυρίως σε λεπτές ενστρώσεις και έχουν υποστεί έντονη διάβρωση. Αυτό οφείλεται τόσο στη συστασή τους όσο και στην τεκτονική καταπόνηση που έχουν υποστεί.

Η εναλλαγή σχιστολίθων-κρυσταλλικών ασβεστολίθων αποτελεί τη μετάβαση από τους σχιστολίθους προς τους κρυσταλλικούς ασβεστολίθους ή και το αντίθετο. Εμφανίζεται σε μερικές θέσεις και δείχνει τη σταδιακή μετάβαση κατά τη διάρκεια της ιζηματογένεσής τους. Όσο πλησιάζει στρωματογραφικά προς ένα σχηματισμό τόσο αυξάνεται η συμμετοχή του έναντι του άλλου.

Οι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, που φιλοξενούν τα αρχαία λατομεία, εμφανίζονται με τη μορφή ενστρώσεων στους σχιστόλιθους της σειράς αυτής. Στις περιοχές των αρχαίων λατομείων οι ενστρώσεις αυτές αποκτούν σημαντικό πάχος, το οποίο μπορεί να φθάνει και αρκετές εκατοντάδες μέτρα.

4 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ– ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΑ – ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΑ ΓΝΩΡΙΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΡΧΑΙΩΝ ΛΑΤΟΜΕΙΩΝ

4.1 Περιοχή Τάρτι

Στην ευρύτερη περιοχή Τάρτι υπάρχουν τρεις θέσεις αρχαίων λατομείων στις οποίες έχει γίνει έντονη λατόμηση. Την παρουσία των αρχαίων λατομείων επισημαίνει και περιγράφει ο Αζιώτης (1987). Κατά τον Κοντή (1978), το αρχαίο λατομείο στην παραλία Τάρτι (Θέση 1) είναι ένα από τα πιο σημαντικά αρχαία λατομεία της νήσου και λειτούργησε κατά την κλασική περίοδο. Για το αρχαίο λατομείο κοντά στην παραλία Τσαφ ο Χαριτωνίδης (1971) αναφέρει ότι είναι ένα από τα αρχαιότερα λατομεία της νήσου και ότι λειτούργησε κατά τους κλασικούς χρόνους.

4.1.1 Θέση 1 (παραλία Τάρτι)

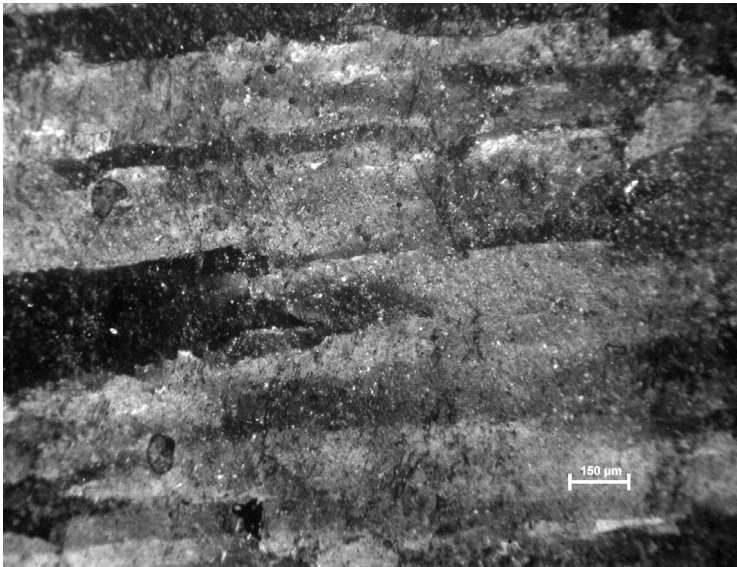
Το λατομείο αυτό βρίσκεται στην ανατολική πλευρά του κόλπου Τάρτι, κοντά στην εκκλησία των Αγίων Σαράντα και επάνω στο μικρό λόφο, σε υψόμετρο 6 m, περίπου. Η προσπέλαση γίνεται είτε από θάλασσης είτε από αγροτικούς δρόμους, που έχουν πρόσφατα διανοιχτεί.

Ο λιθολογικός σχηματισμός που φιλοξενεί το αρχαίο λατομείο είναι γκρι –μαύρος κρυσταλλικός ασβεστόλιθος με φλεβίδια ασβεστίτη με πολύ επιμηκυσμένους κρυστάλλους και αποτελεί ένσπρωση μέσα σε σχιστολιθικά πετρώματα. Η ηλικία των σχηματισμών αυτών είναι νέο-παλαιοζωική και έχουν υποστεί έντονη καταπόνηση τόσο από πτυχωσιγενή όσο και ρηγματογόνο τεκτονική. Οι καθρέπτες των ρηγμάτων Α-Δ ήταν ευεργετικοί για την εξόρυξη, αφού αποτελούσαν μια επίπεδη ασυνέχεια των ασβεστολίθων

Το πέτρωμα σύμφωνα με τη μακρο - και μικροσκοπική εξέταση χαρακτηρίζεται από τους πολύ επιμηκυσμένους κρυστάλλους του ασβεστίτη, το μήκος των οποίων φθάνει τα 3cm και το πλάτος τα 0.3mm και έχουν ελαφρά κυματοειδή κατάσβεση (Σχ. 3). Το πέτρωμα χαρακτηρίζεται από την πα-

ρουσία υπολειμματικών κρυστάλλων δολομίτη, ιδιόμορφων αυθιγενετικών κρυστάλλων αστρίων, χαλαζία και πιθανότατα εβαποριτών

Σε όλη σχεδόν την έκταση του επάνω μέρους του λόφου υπάρχουν ίχνη λατόμευσης και σε μία θέση το λατομείο έχει τη μορφή μεγάλου κλειστού ορθογωνίου με είσοδο από τη δυτική πλευρά του λόφου. Στη βόρεια πλευρά του διαγράφονται έντονα τα ίχνη εργαλείων εξόρυξης καθώς και ο κλιμακωτός τρόπος απόσπασης των τεμαχίων (Σχ. 4). Η μορφή που άφησαν τα εργαλεία εξόρυξης είναι πτεροειδής και χαρακτηρίζει λατομική δραστηριότητα ρωμαϊκής περιόδου. Η έντονη εκμετάλλευση του αποδεικνύεται και από τους μεγάλους σωρούς λαξευμάτων που βρίσκονται κυρίως στο δυτικό μέρος του λόφου. Ακριβώς από κάτω και στο ύψος της θάλασσας ,σώζονται ακόμη δύο κίνες (ημίεργα).



Σχήμα 3. Μικρο-φωτογραφία του πετρώματος του αρχαίου λατομείου στο Τάρτι (Θέση 1), όπου φαίνονται οι μεγάλοι και επιμηκυσμένοι κρύσταλλοι του ασβεστίτη με κυματοειδή κατάσβεση.



Σχήμα 4. Μέτωπο εξόρυξης στη βόρεια πλευρά του αρχαίου λατομείου περιοχής Τάρτι (Θέση 1), όπου διακρίνεται η πτεροειδής μορφή εργαλείων εξόρυξης και ο κλιμακωτός τρόπος απόσπασης τεμαχίων.

4.1.2 Θέση 2

Το δεύτερο λατομείο βρίσκεται αμέσως υψηλότερα τοπογραφικά από το προηγούμενο και φαίνεται να έχει γίνει μικρής έκτασης εκμετάλλευση. Και εδώ οι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι αποτελούν ένστρωση μέσα στα σχιστολιθικά πετρώματα. Παρουσιάζει τα ίδια γεωλογικά –πετρογραφικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά με την προηγούμενη θέση.

4.1.3 Θέση 3 (Αγία Παρασκευή- παραλία Τσαφ)

Το τρίτο λατομείο βρίσκεται στην κοντινή περιοχή Τσαφ, βορειοανατολικά των προηγούμενων σε υψόμετρο 15m, περίπου. Εκεί σήμερα έχει κτιστεί ένα μικρό εκκλησάκι της Αγίας Παρασκευής. Στην περιοχή αυτή, που ονομάζεται «πελεκανιά» από τους ντόπιους, φαίνεται ότι έχει γίνει έντονη εξόρυξη των κρυσταλλικών ασβεστολίθων. Το λατομείο φιλοξενείται, όπως και τα προηγούμενα, σε κρυσταλλικούς ασβεστολίθους μεγάλου πάχους που φθάνει τα 50 m με κλίση, σχεδόν, κατακόρυφη και αποτελούν ένστρωση μέσα στους σχιστολίθους. Είναι άστρωτοι, συμπαγείς, με επιμηκυσμένους κρυστάλλους, χρώμα γκρι σκούρο, με πυκνό δίκτυο λευκωπών φλεβιδίων ασβεστίτη και κατά θέσεις με μεγάλους κρυστάλλους .

Η μικροσκοπική εξέταση λεπτών τομών έδειξε ότι οι κρύσταλλοι του ασβεστίτη είναι επιμηκυσμένοι, όχι όμως, τόσο όσο στο λατομείο της 1ης θέσης, στη παραλία Τάρτι. Έχουν έντονη κυματοειδή κατάσβεση και πολυδιδυμίες ενώ οι επιφάνειες σύνδεσης των κρυστάλλων δίδουν ιστό λοβοειδή έως ραφής. Χαρακτηρίζεται, όπως και στις προηγούμενες θέσεις, από την παρουσία υπολειμματικών κρυστάλλων δολομίτη, ιδιόμορφων αυθιγενετικών κρυστάλλων αστρίων, χαλαζία και πιθανότατα εβαποριτών

Το λατομείο έχει μεγάλο μέτωπο ύψους 12 m και πλάτους 30 m. Οι διακλάσεις του πετρώματος έχουν διεύθυνση Β-N, είναι κατακόρυφες και η απόσταση μεταξύ τους κυμαίνεται από 2.5 έως 3.5 m. Το φυσικό αυτό φαινόμενο διευκόλυνε πάρα πολύ την εξόρυξη επειδή, λόγω των διακλάσεων, οι δύο κατακόρυφες πλευρές των τεμαχών πλάτους 3m περίπου, ήταν φυσικά κομμένες. Στα μέτωπα εξόρυξης διαπιστώσαμε ίχνη εργαλείων με πτεροειδή μορφή που πιστοποιεί λατομική δραστηριότητα κατά τους ρωμαϊκούς χρόνους (Σχ.5).



Σχήμα 5. Μέτωπο εξόρυξης στη Θέση 2 (Αγία Παρασκευή –Τσαφ), όπως διαμορφώνεται από τις κατακόρυφες διακλάσεις. Διακρίνονται τα ίχνη εργαλείων με πτεροειδή μορφή.

Η γεωμορφολογική θέση του λατομείου ευνοεί τη μεταφορά των προϊόντων εξόρυξης (κίονες, πεσοί) τα οποία είναι ήδη επεξεργασμένα στη θέση εξόρυξης τους. Δίπλα ακριβώς από το λατομείο υπάρχει κατηφορικό δρομάκι και μικρό ποτάμι μέσω των οποίων πραγματοποιείται η μεταφορά τους στη πεδιάδα και τέλος στη θάλασσα (Σχ. 6). Στα πεδινά και στη συνέχεια του αρχαίου (?) πλα-

κόστρωτου δρομίσκου, υπάρχουν στη σειρά πολλοί κίονες ή πεσοί μέχρι την παραλία. Επίσης, στην παραλία, κοντά στις εκβολές του ποταμού, υπάρχουν κίονες.



Σχήμα 6. Κίονας από το αρχαίο λατομείο της Αγίας Παρασκευής μεταφερμένος στην παραλία της προκειμένου να φορτωθεί και να μεταφερθεί στο μνημείο όπου θα χρησιμοποιείτο.

4.2 Περιοχή Μάγειρα

Η περιοχή Μάγειρα που βρίσκεται 4 km, περίπου ανατολικότερα του Πλωμαρίου, χαρακτηρίζεται από έντονο ανάγλυφο με απόκρημνες ακτές που οφείλονται στην ισχυρή ρηγματογόνο τεκτονική της περιοχής αυτής. Οι ακτές ομαλοποιούνται στις εξόδους των χειμάρρων.

Όπως και στην περιοχή Τάρτι, το αρχαίο λατομείο φιλοξενείται στις ενστρώσεις κρυσταλλικών ασβεστόλιθων μέσα στους σχιστόλιθους του κατώτερου τμήματος της αυτόχθονης ενότητας, νεοπαλαιοζωϊκής ηλικίας. Η εύκολη διάβρωση των σχιστόλιθων σε συνδυασμό με την τεκτονική δραστηριότητα έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία με τη μορφή εξαρμάτων των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων οι οποίοι αντιστέκονται περισσότερο στη διάβρωση και καταλαμβάνουν τις κορυφές των λόφων.

Το αρχαίο λατομείο βρίσκεται δίπλα στη θάλασσα σε υψόμετρο 30m, περίπου. Έχει πλάτος 6 m και 8m μήκος με ορθογώνια τεμάχια διαστάσεων 0,40 X 0,40 X 2,20 (Σχ. 7).

Στην περιοχή αυτή η εκμετάλλευση είναι επιφανειακή και δεν διαμορφώνεται μέτωπο ή τουλάχιστον δεν έχει βρεθεί μέχρι τώρα. Πιστεύουμε ότι με μεγαλύτερη διερεύνηση της περιοχής θα βρεθούν και άλλες θέσεις εξόρυξης.

Ανατολικά της θέσης αυτής διέρχεται ρήγμα διεύθυνσης Α-Δ που ορίζει το λατομείο στην ανατολική πλευρά του με πλήθος οξειδίων – υδροξειδίων σιδήρου, τα οποία εμποτίζουν δευτερογενώς τα πετρώματα.

Η μικροσκοπική εξέταση λεπτών τομών δειγμάτων από το λατομείο σε πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός έδειξε ότι το πέτρωμα αποτελείται από μεγάλους, μάλλον επιμηκυμένους κρυστάλλους ασβεστίτη με έντονη κυματοειδή κατάσβεση και πολυδιδυμίες, συχνά καμπτόμενες και οι επιφάνειες σύνδεσης των κρυστάλλων έχουν ιστό ραφής. Δηλαδή, παρατηρούνται εντονότερα, από την περιοχή Τάρτι, τα πετρογραφικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα λόγω τεκτονισμού.

4.3 Περιοχή Αγίου Ισιδώρου Πλωμαρίου

Στη διασταύρωση του επαρχιακού δρόμου Γέρας –Πλωμάρι με το πλακόστρωτο δρομάκι προς Αγία Βαρβάρα, υψώνεται ένας ασβεστολιθικός όγκος με διεύθυνση Β-Ν. Το δυτικό όριο του είναι

σχεδόν ομαλό ενώ το ανατολικό ορίζεται από ρήγμα μεγάλου άλματος με διεύθυνση Β-Ν. Υποκείμενος σχηματισμός του κρυσταλλικού ασβεστολιθικού όγκου είναι σχιστόλιθοι και ανήκουν στην αυτόχθονη ενότητα νεοπαλαιοζωικής ηλικίας. Στα κατώτερα τμήματα του παρατηρούνται εναλλαγές λεπτών στρώσεων σχιστολίθων με ασβεστολιθικές στρώσεις πάχους 30-50 cm και χρώματος σκούρου γκρι –μαύρου. Οι εναλλαγές αυτές έχουν πάχος 30-40m. Στα ανώτερα τμήματά του οι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι είναι παχυστρωματώδεις έως άστρωτοι, χρώματος γκρι και διασχίζονται από πυκνό δίκτυο φλεβιδίων ασβεσίτη.



Σχήμα 7. Άποψη μέρους του αρχαίου λατομείου στην περιοχή Μάγειρας με τα ορθογώνια τεμάχια.

Στην κορυφή του λόφου υπάρχουν ενδείξεις επιφανειακής εκμετάλλευσης (Σχ.8). επιμηκυσμένους κρυστάλλους του ασβεσίτη, το μήκος των οποίων φθάνει τα 3cm και το πλάτος τα 0,3mm και έχουν ελαφρά κυματοειδή κατάσβεση. Το πέτρωμα χαρακτηρίζεται από την παρουσία υπολειμματικών κρυστάλλων δολομίτη Ο Κοντής (1978) αναφέρει ότι το αρχαίο αυτό λατομείο με το τοπωνύμιο “Λατόμ”, λειτούργησε κατά τους κλασικούς έως και ελληνοιστικούς χρόνους.



Σχήμα 8. Ενδείξεις λατόμευσης στην περιοχή του αρχαίου λατομείου (Λατόμ) του Αγίου Ισιδώρου.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πέντε αρχαία λατομεία που μελετήθηκαν γεωλογικά-πετρογραφικά και μορφολογικά, ανήκουν στην ίδια γεωλογική ενότητα που είναι το κατώτερο τμήμα της αυτόχθονης ενότητας, νεοπαλαιozoικής ηλικίας.

Φιλοξενούνται και τα πέντε αρχαία λατομεία σε παρόμοιο lithολογικό ορίζοντα που είναι οι κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι που αποτελούν ενστρώσεις μεγάλου πάχους στους σχιστολίθους της αυτόχθονης σειράς, αλλά σε διαφορετικό στρωματογραφικό ορίζοντα και με διαφορετική τεκτονική εξέλιξη σε κάθε περιοχή.

Τα πετρογραφικά τους γνωρίσματα έχουν σαφείς ομοιότητες αλλά και διαφοροποιήσεις, ιδιαίτερα στα γνωρίσματα που οφείλονται στη τεκτονική ιστορία του πετρώματος. Τα πετρογραφικά τους γνωρίσματα είναι πολύ χαρακτηριστικά και επιτρέπουν εύκολα την ταυτοποίηση των μνημείων στα οποία χρησιμοποιήθηκαν

Τα λατομεία λειτούργησαν κατά την κλασική περίοδο (περιοχή Τάρτι και Αγίου Ισιδώρου) και ελληνιστική (περιοχή Αγίου Ισιδώρου). Από την εργασία αυτή προκύπτει ακόμη ότι τα αρχαία λατομεία της περιοχής Τάρτι έχουν λειτουργήσει και κατά την ρωμαϊκή περίοδο. Για το αρχαίο λατομείο του Μάγειρα δεν υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές και πιθανότατα να έχει λειτουργήσει την ίδια περίοδο ή παλαιότερη.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Υπουργείο Αιγαίου για την επιχορήγηση του ερευνητικού προγράμματος «Μελέτη αρχαίων λατομείων Αιγαίου», στα πλαίσια του οποίου πραγματοποιήθηκε η εργασία αυτή, το Υπουργείο Πολιτισμού για τη άδεια μελέτης των αρχαίων λατομείων και ιδιαίτερα τη διευθύντρια της Κ'ΕΠΚΑ κ. Αγλαΐα Αρχοντίδου και την αρχαιολόγο κ. Τσολάκη. Επίσης, ευχαριστούν θερμά τον κ. Μάκη Αξιώτη για τις πολύτιμες προφορικές και γραπτές πληροφορίες του.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Αξιώτης Μ. 1987. Στα χνάρια τα παλιά. Έκδοση Παγγεραγωγικού Πολιτιστικού Συλλόγου Αθήνας. Αθήνα, 230σ.
Κατσικάτσος Γ., Μπαταράγκας Δ., Μιγκίρος Γ. & Τριανταφύλλης Ε., 1982. Γεωλογική μελέτη νήσου Λέσβου. Έκθεση ΙΓΜΕ Αθήνα, 92p.
Κοντής Ι. Δ. 1978. Λέσβος και η Μικρασιάτικη της περιοχή, 530σ.. Στη σειρά 24: Αρχαίες Ελληνικές πόλεις, Αθηναϊκός Τεχνολογικός Όμιλος.
Χαριτωνίδης Σ. 1971. Αρχαιολογικό Δελτίο 26.
Hatzipanagiotou K. & Pe-Piper G. 1995. Ophiolitic and sub-ophiolitic metamorphic rocks of the Vatera area, southern Lesbos (Greece): Geochemistry and geochronology. *Ophioliti* 20, 17-29.
Hecht J. 1972. Geological map «Plomari – Mytilini» sheet, sc. 1: 50.000. I.G.M.E, Athens.
Pe-Piper G. & Piper D.J.W. 1993. Revised stratigraphy of the Miocene volcanic rocks of Lesbos, Greece. *Neus Jahrbuch Geol. Palaont. Mh.*

ABSTRACT

ANCIENT QUARRIES OF THE SE COAST OF LESVOS ISLAND

Varti–Matarangas M. and Matarangas D.

Institute of Geological & Mineral Exploration (IGME), 70, Messoghion str., 115 27 Athens, Greece . myrsini@igme.gr , dmatar@igme.gr

The ancient quarries located at the southeast coast of Lesbos island are geologically investigated, in the frame of a broader project concerning the study and inventory of the ancient quarries of Lesbos island. Five of these ancient quarries, located at the southeast coast of Lesbos island, more specifically at Tarti, Mageira and Aghios Isidoros, geologically belong to the autochthonous neopalaeozeic unit. Their host lithologies –interbedded crystalline limestone- along with their petrographic and morphological characteristics were defined and allow us to define the monuments in which they were used.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΖΩΝΗΣ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΕΠΑΦΗΣ ΕΝΟΣ ΣΩΣΣΟΝΙΤΙΚΟΥ ΜΑΓΜΑΤΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ (ΜΑΡΩΝΕΙΑ, ΒΑ ΕΛΛΑΔΑ)

Βουδούρης Π. , Κατερινόπουλος Α. και Μαγκανάς Α.

*Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Πανεπιστήμιο
Αθηνών, 15784 Αθήνα, voudouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr, amagganas@geol.uoa.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ορυκτολογικές μελέτες στο *skarn* της Μαρώνειας οδήγησαν στον εντοπισμό σπάνιων ορυκτών φάσεων, τόσο στο *enpho*- όσο και στο *exoskarn* στο δυτικό τμήμα της ζώνης μεταμόρφωσης επαφής. Εντοπίστηκαν Ti-ούχοι και Ti-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες (άγνωστα μέχρι σήμερα μέλη από την ομάδα των γρανατών), που αποτελούν στερεά διαλύματα μεταξύ ανδραδίτη, σορλομίτη, ουβαροβίτη και κιμζεΐιτη, και συνοδεύονται από τιτανίτη, περοβσκίτη, διοψίδιο-εδενβεργίτη, βολλαστονίτη και πεκτόλιθο. Η ανωτέρω Ti-ούχος παραγένεση περιβάλλεται από σοδάλιθο, γροσσουλάριο, διοψίδιο, φλογοπίτη, ασβεστίτη και βεζουβιανίτη που σχηματίζονται σε ένα μεταγενέστερο μαγματικό-υδροθερμικό στάδιο της μεταμόρφωσης επαφής. Οι ορυκτολογικές παραγένεσεις που μελετήθηκαν υποδεικνύουν εξέλιξη από αρχικά έντονα αναγωγικές συνθήκες με χαμηλές τιμές a_{SiO_2} , προς οξειδωτικές συνθήκες με πτώση της θερμοκρασίας, πιθανόν λόγω της εισόδου μετεωρικών νερών στο σύστημα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία ασβεστούχων *skarn* υψηλών θερμοκρασιών είναι πολύ σπάνια παγκοσμίως: Μέχρι σήμερα έχουν περιγραφεί περί τις 30 εμφανίσεις όπως στο Cornet Hill της Ρουμανίας (Pascal et al., 2001), τον Καναδά (Owens 2000), τη Νορβηγία (Jamtveit et al. 1997), Crestmore/California (Burnham 1959), Fuka, Mihara, Kushiro/Japan (Hemni et al. 1995) και τη Μαρώνεια (Mroskos & Doryphoros 1993), στις οποίες έχει αναφερθεί η παρουσία μελιθικών σωματινών, που σχηματίστηκαν σε ζώνες μεταμόρφωσης επαφής ανθρακικών πετρωμάτων και βασικής σύστασης διεισδύσεων. Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει νέα ορυκτολογικά δεδομένα από τη Μαρώνεια, που δίνουν πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με την εξέλιξη των μετασωματικών διαδικασιών στο μοναδικό αυτό *skarn*.

2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η ορυκτολογία των δειγμάτων προσδιορίστηκε μέσω μικροαναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με μικροαναλυτή Cameca SX-100 WDS στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου και μερικώς με συσκευή JEOL JSM 5600 Microscope και Oxford ISIS 300 Microanal system στο Πανεπιστήμιο Αθηνών, καθώς και με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών, με συσκευή X-Rays Diffraction της Siemens D-500 σε λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη.

3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Το γεωλογικό πλαίσιο της περιοχής αποτελούν τα Μεσοζωικής ηλικίας μεταμορφωμένα πετρώματα της Ενότητας Μάκρης/Περιοδοτική ζώνη, που περιλαμβάνουν μάρμαρα, μετακροκαλοπαγή, ασβεστιτικούς φυλλίτες, πρασινοσχιστόλιθους και γνεύσιους (Παπαδόπουλος 1982, Magganas 2002). Οι ανωτέρω σχηματισμοί διαπερνούνται από το πλουτώνιο σύμπλεγμα της Μαρώνειας (Παπαδοπούλου 2002) το οποίο περιλαμβάνει μια βασική ομάδα (γάββροι), μία ενδιάμεση ομάδα

(μονζονίτες, μονζογάββροι) και μιά όξινη ομάδα (γρανάτες, απλιτικές φλέβες, πορφυριτικός μικρογρανίτης). Η ενδιάμεση ομάδα πετρωμάτων με τα οποία συνδέεται και το skarn περιέχει πλαγιόκλαστα, Κ-ούχο άστριο, ορθοπυρόξενους, κλινοπυρόξενους, αμφίβλους, βιοτίτη, ιλμενίτη, μαγνητίτη, απατίτη, τιτανίτη και ζirkόνιο. Ο τριτογενής μαγματισμός της Δ. Θράκης, με τον οποίον συνδέεται και ο πλουτωνίτης της Μαρώνας, έλαβε χώρα σε ένα εφελκυστικό καθεστώς σαν αποτέλεσμα της μετα-ορογενετικής κατάρρευσης του ορογενετικού συστήματος και κύριο χαρακτηριστικό του είναι η συνύπαρξη βασικής και ενδιάμεσης σύστασης μανδυακών μαγμάτων με υψηλού-Κ, σωσσονική ή υπερκαλιούχο (λαμπροφυρική) συγγένεια καθώς και τυπικών ασβεσταλκαλικών μαγμάτων (Christofides et al. 1998).

4 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ ΤΟΥ SKARN

Το skarn αναπτύσσεται στο δυτικό, βόρειο και κεντρικό τμήμα του πλουτωνίτη όπου αυτός έρχεται σε επαφή με μάρμαρα και ασβεστιτικούς φυλλίτες της ενότητας Μάκρης. Οι Mroskos & Doryphoros (1993) μελετώντας κυρίως τη ζώνη exoskarn (πάχους έως 5m) περιέγραψαν τις ακόλουθες ορυκτολογικές παραγένσεις: γροσσουάριος - βολλαστονίτης - διοψίδιος - αυγίτης - ασβεστίτης - ορθόκλαστο, γροσσουάριος - βολλαστονίτης - διοψίδιος - ασβεστίτης - βεζουβιανίτης, γροσσουάριος - ΑΙ-φλογοπίτης, γροσσουάριος - αυγίτης - ασβεστίτης και μελίλιθος ± βολλαστονίτης ± λαρνίτης ± ασβεστίτης ± γροσσουάριος/ανδραδίτης.

Νέες παρατηρήσεις στα πλαίσια της παρούσης μελέτης υποδεικνύουν την παρουσία τεσσάρων ζωνών που παρεμβάλλονται μεταξύ του υγιούς μονζογάββρου και των ανθρακικών πετρωμάτων: Η εσωτερική ζώνη (endoskarn, ζώνη Α) χαρακτηρίζεται σαν ανακρυσταλλωμένος μονζογάββρος και περιλαμβάνει εκτός από τα πρωτογενή ορυκτά του πλουτωνίτη, νέο-σχηματισμό τιτανίτη, Τι-ούχου ανδραδίτη, βολλαστονίτη και απατίτη. Μαγνητίτης και θειούχα ορυκτά (μαγνητοπυρίτης, χαλκοπυρίτης) απαντούν σε μικρές ποσότητες. Η επόμενη ζώνη (Β) που αποτελεί και το εξωτερικό μέτωπο του endoskarn, χαρακτηρίζεται από αρχική απόθεση τιτανίτη και στη συνέχεια Τι-ούχου ανδραδίτη, περοβσκήτη, κλινοπυρόξενου και βολλαστονίτη (Σχ. 1). Τα παραπάνω ορυκτά περιβάλλονται από γροσσουάριο, ορθόκλαστο και σοδάλιθο που απαντούν είτε υπό μορφή στεφάνης γύρω από τις Τι-ούχες φάσεις είτε πληρώντας ενδιάμεσα κενά. Ακολουθεί exoskarn (C) το οποίο υποδιαιρείται σε περισσότερες υποζώνες, όπως αυτές περιγράφηκαν από Mroskos & Doryphoros (1993), και οι οποίες περιλαμβάνουν ποικίλες αναλογίες της ορυκτολογικής παραγένεσης βολλαστονίτης - διοψίδιος - γροσσουάριος - φλογοπίτης - σοδάλιθος - ασβεστίτης - βεζουβιανίτης. Η ζώνη C περιλαμβάνει ιδιόμορφους κρυστάλλους γροσσουαρίου σε σύμφυση με φλογοπίτη και σοδάλιθο και μεταγενέστερη απόθεση βεζουβιανίτη. Στο exoskarn παρατηρήθηκε η ίδια Τι-ούχος παραγένεση (Τι-ούχοι γρανάτες, περοβσκήτης) όπως περιγράφηκε παραπάνω και για το endoskarn. Οι Τι-ούχοι γρανάτες παρουσιάζονται σαν ευμεγέθεις κρύσταλλοι μεγέθους έως 3cm με εγκλείσματα περοβσκήτη που περιβάλλονται είτε από βολλαστονίτη είτε από βεζουβιανίτη, γροσσουάριο και ασβεστίτη (Σχ. 1). Περιφερειακά της ζώνης C του exoskarn αναπτύσσονται μελιλιθικά σώματα (ζώνη D) που καλύπτουν όλη την έκταση της μεταμόρφωσης επαφής. Μεταξύ του μελιλιθικού skarn και της ζώνης C του exoskarn παρεμβάλλεται η παραγένεση βεζουβιανίτης + ασβεστίτης.

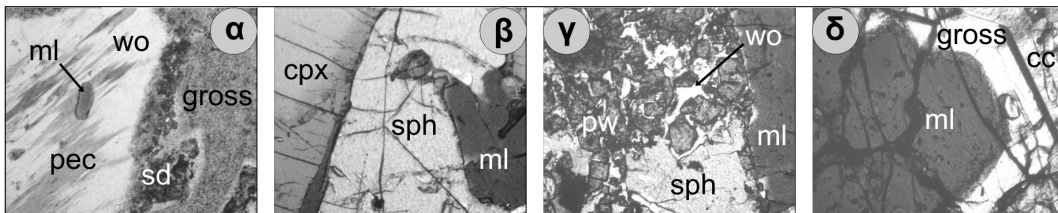
5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ – ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

5.1 Γρανάτες

Το skarn της Μαρώνας περιλαμβάνει πληθώρα γρανατών, αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις των οποίων δίνονται στον πίνακα 1. Η διακύμανση του χημισμού τους παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 2. Στη βάση παραγενετικών σχέσεων και χημικών χαρακτηριστικών διακρίθηκαν τουλάχιστον τρεις γενείς γρανατών: (α) Τι-ούχοι ανδραδίτες, Τι-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες, (β) Τι-ούχοι γροσσουάριοι και (γ) γροσσουάριοι. Οι γρανάτες αυτοί απαντούν είτε μεμονωμένα, είτε υπό μορφή ζωνών σε ένα κρύσταλλο (όπου οι πυρήνες είναι Τι-ούχοι, ή Τι-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες και η περιφέρεια γροσσουάριοι).

Η πρώτη γενεά περιλαμβάνει Τι-ούχους και Τι-Cr-Zr-ούχους ανδραδίτες (Voudouris & Katerinopoulos 2004), οι οποίοι απαντούν τόσο στις ζώνες Α και Β του endoskarn όσο και στη ζώνη C του exoskarn (Πίν. 1, αναλύσεις 1-7). Για τους ανωτέρω γρανάτες ο αριθμός των ιόντων υπολογί-

στηκε στη βάση 12 οξυγόνων, και θεωρώντας ότι η θέση X καταλαμβάνεται από Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} και Fe^{2+} , ενώ η θέση Y από Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} και Fe^{3+} μέχρι πλήρους κάλυψης. Ο υπόλοιπος Fe σαν Fe^{3+} εισέρχεται στην θέση Z για να εξισορροπηθεί το έλλειμμα Si (Scordari et al. 1999). Στους γρανάτες που μελετήθηκαν πιθανόν λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο η σορλομιτική υποκατάσταση (Fe^{3+} , Ti^{4+} , $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ στη θέση Z), για την οποία η εξισορρόπηση φορτίων γίνεται μέσω Ti^{4+} στις οκταεδρικές θέσεις Y, και η οποία οδηγεί σε σορλομίτη με θεωρητικό ακραίο μέλος $\text{Ca}_3(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})_3\text{O}_{12}$, και σε μικρότερο βαθμό η μοριμοτοϊτική (όπου οι Ti-ούχοι ανδραδίτες μπορεί να ερμηνευθούν σαν στερεά διαλύματα μεταξύ μοριμοτοϊτή $\text{Ca}_3\text{Fe}^{2+}_2\text{Ti}^{4+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$ και ανδραδίτη $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), η υδρογρανιτική (το έλλειμμα Si εξισορροπείται από την υποκατάσταση $\text{O}_4\text{H}_4 \rightarrow \text{SiO}_4$), και η κιμζεϊτική υποκατάσταση (όταν Zr^{4+} αντί για Ti^{4+} , υποκαθιστά για Al^{3+} , Fe^{3+} στη θέση Y, τότε άτομα Al^{3+} και Fe^{3+} καταλαμβάνουν την Z θέση) (Howie & Woolley 1968, Lager et al. 1989, Hemni et al. 1995, Armbruster et al. 1998).



Σχήμα 1. (α) Ti-ούχος ανδραδίτης (ml) εγκλείεται σε βολλαστονίτη (wo) και πεκτόλιθο (pec). Σοδάλιθος (sd) και γροσσουλάριος (gross) περιβάλλουν βολλαστονίτη (μήκος φωτογραφίας = 0,35mm, endoskarn, ζώνη B, δείγμα MAR15), (β) Τιτανίτης (sph) περιβάλλεται από Ti-ούχο ανδραδίτη (ml) και διοψίδιο-εδενβεργίτη (cpx) (μήκος φωτογραφίας = 0,35mm, δείγμα MAR15, endoskarn, ζώνη B), (γ) Παραγένεση Ti-ούχου ανδραδίτη (ml), τιτανίτη (sph), περοβσκήτη (pw) και βολλαστονίτη (wo) (μήκος φωτογραφίας = 0,35mm, endoskarn, ζώνη B, δείγμα MAR15), (δ) Ti-Cr-Zr-ούχος ανδραδίτης (ml) περιβάλλεται από γροσσουλάριο (gross) και ασβεσίτη (cc), (μήκος φωτογραφίας = 2,3mm, exoskarn, ζώνη C, δείγμα MAR13).

Οι Ti-ούχοι γρανάτες περιέχουν έως 12 κ.β.% TiO_2 και 0,8 κ.β.% ZrO_2 και αποτελούν στερεά διαλύματα μεταξύ ανδραδίτη (61-77 mol % And), γροσσουλάριου (4 - 12 mol % Gross), σορλομίτη (10 - 31 mol % Schr) με μικρό ποσοστό κιμζεϊτή (0,2 - 1,4 mol % Kimz). Οι γρανάτες αυτοί έχουν < 1 άτομα Ti (apfu) και μπορούν να χαρακτηριστούν και σαν “μελανίτες”, σε αντίθεση με τους “σορλομίτες” που έχουν > 1 άτομα Ti pfu (Howie & Woolley 1968). Παρουσιάζουν έλλειμμα σε Si έτσι ώστε να υποτεθεί παρουσία ποσοστού υδρογρανάτη (περιέχουν έως 0,25 OH pfu).

Οι Ti-Cr-Zr-ούχοι γρανάτες (Πίν. 1, αναλύσεις 5-7), με περιεκτικότητες σε TiO_2 μεταξύ 8 και 11 κ.β.%, Cr_2O_3 μεταξύ 2,5 και 8,5 κ.β.% και έως 7 κ.β.% ZrO_2 (Ti: 0,5 - 0,7, Cr: 0,2 - 0,6, και Zr < 0,3 pfu) αποτελούν άγνωστα μέχρι σήμερα μέλη από την ομάδα των γρανατών. Πρόκειται για στερεά διαλύματα ανδραδίτη (32 - 38 mol % And), ουβαροβίτη (6 - 23 mol % Uva), σορλομίτη (20 - 26 mol % Schr) και κιμζεϊτή (6 - 11 mol % Kimz). Χαρακτηρίζονται επίσης όπως και οι Ti-ούχοι ανδραδίτες, από χαμηλό ποσοστό Si λόγω της υποκατάστασης $\text{Zr}^{6+} + \text{Al}^{4+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+} + \text{Al}^{6+}$. Στους γρανάτες αυτούς πιθανόν όλο το Zr^{4+} , Cr^{3+} Ti^{4+} μαζί με Mg^{2+} και Fe^{2+} να απαντούν σε οκταεδρικές θέσεις, και όλο το Al^{3+} , Fe^{3+} και Si^{4+} να είναι τετραεδρικά σύμφωνα με Munno et al. (1980). Η κρυσταλλική δομή των Ti-Cr-Zr-ούχων γρανατών της Μαρώνας αποτελεί αντικείμενο ξεχωριστής κρυσταλλογραφικής μελέτης.

Στις επόμενες δύο γενεές γρανατών οι συστάσεις καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος του στερεού διαλύματος γροσσουλάριου-ανδραδίτη: Η δεύτερη γενεά περιλαμβάνει Ti-ούχους γροσσουλάριους που απαντούν σαν μανδύες γύρω από Ti-ούχους- και Ti-Cr-Zr-ούχους ανδραδίτες πρώτης γενεάς καθώς και περοβσκήτη (Πίν. 1, αναλύσεις 8-9). Αποτελούν στερεά διαλύματα γροσσουλάριου (50-69 mol % Gross), ανδραδίτη (21-35 mol % And) και σορλομίτη (4-13 mol % Schr). Οι περιεκτικότητες σε Ti στους Ti-ούχους γροσσουλάριους ανέρχονται έως 4,6 κ.β.% TiO_2 , και Zr < 0,2 κ.β.% ZrO_2 . Η τρίτη γενεά περιλαμβάνει φτωχούς σε Ti γροσσουλάριους (< 1 κ.β.% TiO_2) που περιβάλλουν τους Ti-ούχους και Ti-Cr-Zr-ούχους γρανάτες στο endoskarn, αλλά κυρίως απαντούν σαν μεμονωμένοι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μεγέθους έως 10cm, σε σύμφυση με φλογοπίτη και σοδάλιθο στο exoskarn (Πίν. 1, αναλύσεις 10-11). Στους γρανάτες αυτούς χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Droop (1987) για τον υπολογισμό του Fe^{3+} . Αποτελούν στερεό διάλυμα μεταξύ γροσσουλάριου (70-79 mol % Gross),

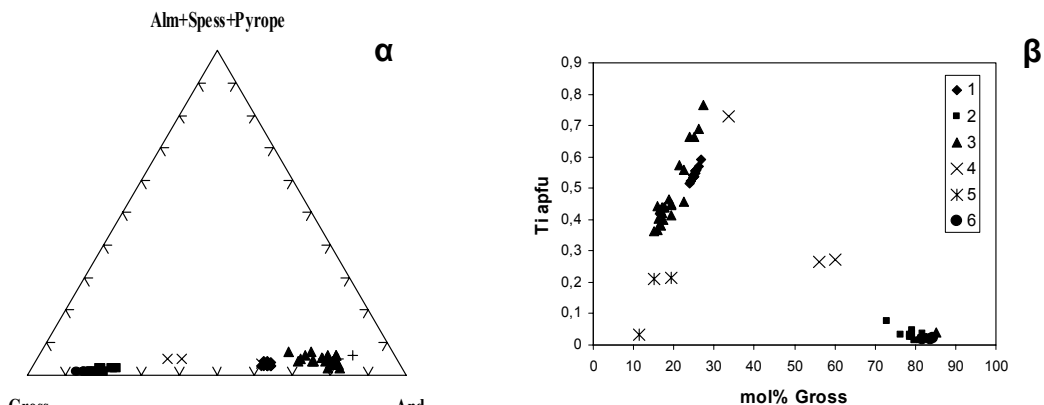
ανδραδίτη (15-24 mol % And), με μικρό ποσοστό σορλομίτη (1-3 mol % Schr) και πυραλσπίτη (0.8-7 mol %).

Πίνακας 1. Επιλεγμένες αναλύσεις γρανατών από το skarn της Μαρώνας

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	35,10	32,03	31,65	28,68	28,53	27,68	26,00	36,06	37,95	38,18	38,35
Al ₂ O ₃	2,61	3,52	3,82	2,00	4,52	4,67	4,76	12,27	15,78	19,10	18,59
TiO ₂	3,35	5,70	7,39	11,99	8,01	8,68	10,80	4,61	1,31	0,32	0,46
Fe ₂ O ₃ *	25,15	25,99	24,56	23,85	12,49	13,17	15,86	12,59	7,20	4,83	5,37
Cr ₂ O ₃	<O.A.	<O.A.	0,02	<O.A.	8,54	7,42	2,51	<O.A.	0,88	<O.A.	<O.A.
MnO	<O.A.	0,30	0,31	0,24	0,05	0,07	Δ.A.	<O.A.	0,08	0,07	0,10
MgO	0,53	0,31	0,41	0,86	0,69	0,74	0,79	0,67	0,66	0,44	0,43
CaO	33,28	31,44	32,33	32,28	33,03	32,74	32,20	34,81	35,96	37,05	36,65
ZrO ₂	<O.A.	0,80	0,40	0,16	3,60	4,14	6,82	<O.A.	0,22	Δ.A.	Δ.A.
Total	100,02	100,09	100,89	100,06	99,46	99,31	99,74	101,01	100,04	99,99	99,95
Αριθμός κατιόντων στη βάση 12 ανιόντων											
Si	2,911	2,681	2,623	2,422	2,423	2,362	2,231	2,824	2,943	2,910	2,933
Al	0,255	0,348	0,373	0,199	0,453	0,470	0,482	1,132	1,443	1,715	1,674
Fe ³⁺	1,570	1,517	1,475	1,516	0,789	0,846	1,024	0,742	0,420	0,553	0,309
Ti	0,209	0,359	0,461	0,762	0,511	0,557	0,697	0,272	0,076	0,037	0,053
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,574	0,500	0,170	0,000	0,054	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,000	0,120	0,057	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,065	0,039	0,050	0,108	0,087	0,095	0,101	0,080	0,076	0,100	0,098
Mn	0,000	0,021	0,021	0,017	0,004	0,005	-	0,000	0,005	0,009	0,013
Zr	0,000	0,032	0,016	0,007	0,149	0,172	0,285	0,000	0,008	-	-
Ca	2,958	2,820	2,872	2,921	3,006	2,990	2,960	2,921	2,988	3,026	3,002
O	11,872	11,748	11,792	11,808	11,996	11,988	11,800	11,884	12,000	12,000	12,000
OH	0,128	0,252	0,208	0,192	0,004	0,012	0,200	0,116	0,000	0,000	0,000
Σύσταση ακραίων μελών σε mol%											
Alm	-	4,00	1,90	-	-	-	-	-	-	-	-
And	77,19	67,24	63,44	61,03	31,86	33,24	38,53	34,58	20,99	23,99	15,18
Gross	10,39	9,43	11,77	3,90	15,36	15,23	14,83	50,08	69,48	70,93	78,65
Pyr	2,15	1,30	1,67	3,55	2,81	3,07	3,30	2,67	2,48	3,19	3,15
Spes	-	0,70	0,70	0,56	0,13	0,16	-	-	0,16	0,29	0,42
Uva	-	-	-	-	23,18	19,65	6,40	-	2,70	-	-
Schr	10,27	15,91	19,83	30,68	20,64	21,89	26,22	12,67	3,79	1,60	2,60
Kimz	-	1,42	0,69	0,28	6,02	6,76	10,72	-	0,40	-	-

1. Ti-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) με διοψίδιο-αυγίτη από ζώνη endoskarn A (MA18c), 2-4. Ti-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) από ζώνη endoskarn B (MAR15), 5-6. Ti-Cr-Zr-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) από ζώνη exoskarn (MAR13), 7. Ti-Cr-Zr-ούχος ανδραδίτης (μελανίτης) από ζώνη exoskarn (MAR17), 8. Ti-ούχος γροσσουλάριος περιβάλλει περοβσκίτη και μελανίτη από ζώνη exoskarn (MA17), 9. Ti-ούχος γροσσουλάριος σε μεταβατική ζώνη μεταξύ Cr-Zr-ούχου μελανίτη και γροσσουλάριου (MAR13), 10. Γροσσουλάριος από ζώνη endoskarn B (MAR15), 11. Γροσσουλάριος από ζώνη exoskarn C (MAR13), Δ.Α.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας, * ο σίδηρος προσδιορίστηκε ως FeO και εκφράζεται ως Fe₂O₃, Schr: σορλομίτης, Kimz: κιμζεύτης.

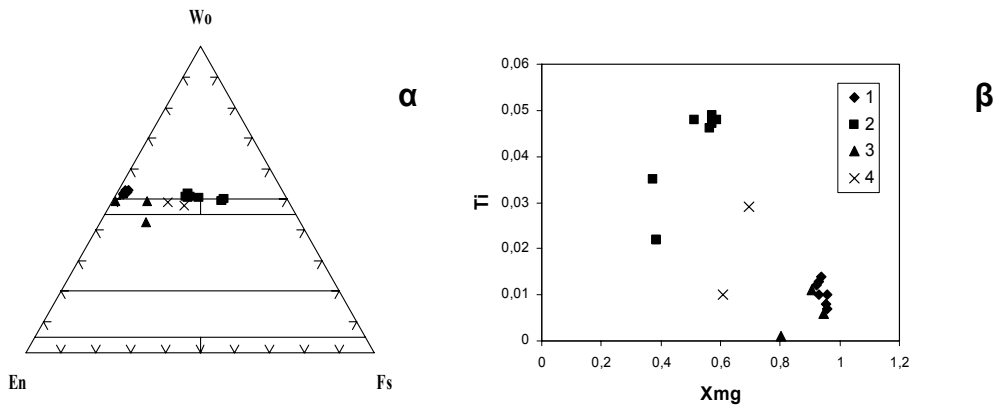
Τέλος στη Μαρώνα απαντά και μία τέταρτη κατηγορία γρανατών που έχει ήδη περιγραφεί από Mroskos & Doryphoros (1993), όπως και οι προαναφερθέντες γροσσουλάριοι οι οποίοι δεν ερευνήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μελέτης. Πρόκειται για περιορισμένη εμφάνιση Fe-ούχων ανδραδιτών στο μελιλιθικό skarn που αποτελούν στερεό διάλυμα μεταξύ γροσσουλάριου, ανδραδίτη και πυραλσπίτη.



Σχήμα 2. (α) Χημική σύσταση των γρανάτων στο τριαδικό διάγραμμα πυραλοσίτη (Alm+Spess+Pyrope) – Γροσσουλάριου (Gross) – Ανδραδίτη (And), (β) Σύσταση γρανάτων στο διάγραμμα Gross (mol%) – Ti (apfu). 1: exoskarn (MAR13), 2: exoskarn (MAR13), 3: endoskarn (MAR15), 4: exoskarn (MAR17), 5: endoskarn (MAR18c), 6: endoskarn (MAR15).

5.2 Κλινοπυρόξενοι

Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις πυροξένων δίνονται στον πίνακα 2. Σε ότι αφορά την χημική τους σύσταση παρατηρείται ένα εύρος συστάσεων που περιλαμβάνει διοψίδιους-αυγίτες στη ζώνη A του endoskarn, διοψίδιους-εδενβεργίτες στη ζώνη B του endoskarn και διοψίδιους στο exoskarn (ζώνη C) (Σχ. 3). Οι πυρόξενοι της ζώνης A συνυπάρχουν με Τι-ούχους γρανάτες, βιοτίτη, μαγνητίτη και ιλμενίτη. Πρόκειται για πτωχούς σε αργίλιο πυροξένους που περιέχουν < 2 κ.β.% Al_2O_3 , 6 - 13 κ.β.% FeO και < 0,4 κ.β.% TiO_2 . Οι διοψίδιοι-εδενβεργίτες της ζώνης B συμφύονται με Τι-ούχους γρανάτες και έχουν εντυπωσιακές διαστάσεις (έως 10cm).



Σχήμα 3. (α) Χημική σύσταση πυροξένων στο διάγραμμα Wo-En-Fs, (β) Σύσταση πυροξένων στο διάγραμμα X_{Mg} (Mg/Mg+Fe) vs. Ti (apfu). 1: exoskarn (MAR13), 2: endoskarn (MAR15), 3: endoskarn (MAR18c), 4: endoskarn (MAR8).

Περιέχουν 5-6 κ.β.% Al_2O_3 , 12-18 κ.β.% FeO, και 1-2 κ.β.% TiO_2 . Στη ζώνη C, μαζί με Al-ούχα ορυκτά (γροσσουλάριος, βεζουβιανίτης, φλογοπίτης) αναπτύσσονται σχεδόν καθαροί διοψίδιοι σκούρου πράσινου χρώματος και μεγέθους έως 3cm. Οι περιεκτικότητες σε Al_2O_3 και TiO_2 ποικίλουν μεταξύ 3,8 - 6 κ.β.% και 0,2 - 0,5 κ.β.% αντίστοιχα. Οι τρεις ομάδες πυροξένων διαφοροποιούνται και μέσω των ατομικών αναλογιών X_{Mg} (Mg/Mg+Fe) οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 0,6 και 0,8 (ζώνη A), 0,3 - 0,6 (ζώνη B) και > 0,9 (ζώνη C) (Σχ. 3β). Γενικά όλοι οι αναλυθέντες πυρόξενοι παρουσιάζουν χαμηλά ποσοστά σε Ca-Ti-τερμακτικό και Ca-τερμακτικό συστατικό (< 2,4 mol % και < 3,5 mol % αντίστοιχα).

Πίνακας 1. Επιλεγμένες αναλύσεις πυροξένων από το skarn της Μαρώνειας

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	49,95	48,19	52,48	54,04	43,11	45,36	45,14	52,41	49,11	50,64	51,20
TiO ₂	0,35	1,02	0,38	0,05	1,17	1,65	1,58	0,21	0,44	0,37	0,26
Al ₂ O ₃	1,50	3,91	1,76	0,21	5,88	5,66	5,77	4,26	6,10	3,97	3,88
FeO	12,70	10,36	8,32	6,47	18,34	12,06	12,95	1,89	2,41	1,30	1,34
Cr ₂ O ₃	<O.A	<O.A	<O.A	0,18	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	0,01	<O.A
MnO	0,33	0,04	<O.A	<O.A	0,37	0,16	0,20	<O.A	0,06	0,03	0,04
MgO	10,63	11,97	15,54	14,32	6,16	9,69	9,39	16,28	15,61	16,79	16,97
CaO	22,84	23,10	20,78	24,40	22,80	23,77	23,69	25,63	26,15	26,34	26,33
Na ₂ O	1,08	0,48	Δ.Α.	0,30	0,85	0,44	0,46	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A
Total	99,38	99,07	99,26	99,97	98,68	98,79	99,18	100,68	99,18	99,45	100,02
Αριθμός κατιόντων στη βάση 6 οξυγόνων											
Si	1,898	1,822	1,958	2,002	1,693	1,740	1,729	1,889	1,786	1,842	1,851
Al ^{IV}	0,067	0,174	0,042	0,000	0,272	0,256	0,260	0,111	0,214	0,158	0,149
Fe ^{3+ IV}	0,035	0,004	0,000	0,000	0,035	0,004	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000
Al ^{VI}	0,000	0,000	0,035	0,009	0,000	0,000	0,000	0,070	0,047	0,012	0,016
Fe ^{3+ VI}	0,162	0,154	0,000	0,000	0,302	0,197	0,213	0,030	0,000	0,000	0,000
Ti	0,010	0,029	0,011	0,001	0,035	0,048	0,046	0,006	0,012	0,010	0,007
Cr	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,206	0,170	0,259	0,200	0,266	0,186	0,191	0,027	0,073	0,040	0,041
Mg	0,602	0,675	0,864	0,791	0,361	0,554	0,536	0,875	0,846	0,910	0,915
Mn	0,011	0,001	0,000	0,000	0,012	0,005	0,006	0,000	0,002	0,001	0,001
Ca	0,930	0,936	0,831	0,969	0,960	0,977	0,972	0,990	1,019	1,027	1,020
Na	0,080	0,035	-	0,022	0,065	0,033	0,034	0,002	0,000	0,000	0,000
X _{Mg}	0,559	0,674	0,769	0,798	0,375	0,291	0,564	0,465	0,920	0,958	0,957
Mol % ακραία μέλη											
CaTsch	0,00	0,00	1,62	0,00	0,00	0,00	0,00	3,55	2,45	0,61	0,83
CaTiTsch	0,50	1,47	0,55	0,00	1,74	2,44	2,33	0,30	0,62	0,51	0,36
Wo	45,65	45,95	40,33	48,88	46,53	47,63	47,33	47,61	49,50	50,80	50,45
En	29,88	34,19	44,20	39,92	18,15	28,40	27,39	45,48	43,66	46,06	46,31
Fs	20,03	16,60	13,28	10,12	30,31	19,83	21,19	2,96	3,78	2,00	2,05

1-2. ζώνη endoskarn A (MAR 8), 3-4. ζώνη endoskarn A (MAR18c), 5-7. ζώνη endoskarn B (MAR15), 8. ζώνη exoskarn A (MAR18c), 9-11. ζώνη exoskarn A (MAR13), Δ.Α.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

5.3 Περοβσκίτης

Το ορυκτό περοβσκίτης (CaTiO₃) σχηματίζει μικρούς ιδιόμορφους κρυστάλλους μεγέθους έως 2mm με ψευδοκυβική ή ψευδο-οκταεδρική όψη που συμφύονται με Ti-ούχους ανδραδίτες και τιτανίτη τόσο στο endo- όσο και στο exoskarn (Σχ. 1γ). Επιπλέον στο exoskarn απαντά υπό μορφή εγκλεισμάτων σε Ti-ούχο ανδραδίτη, βεζουβιανίτη και ασβεσίτη. Μικροαναλύσεις περοβσκίτη δίνονται στον πίνακα 3. Πρόκειται για σχεδόν καθαρή φάση με μικρή συμμετοχή Fe, Na, Si και Al, και χωρίς παρουσία σπανίων γαιών. Αξίζει να αναφερθεί ότι η εμφάνιση αυτή της Μαρώνειας είναι η δεύτερη εμφάνιση περοβσκίτη στον Ελλαδικό χώρο μετά εκείνη της Ροδιανής Κοζάνης (Christidis et al. 1998).

5.4 Τιτανίτης

Ο τιτανίτης, εποουσιώδης πετρογενετικό ορυκτό του μονζογάββρου-μονζοδιοσίτη (Παπαδοπούλου 2002), είναι άφθονος κυρίως στο endoskarn (ζώνες A και B) όπου συμφύεται με Ti-ούχο γρα-

νάτη και κλινοπυρόξενο (Σχ. 1β). Συχνά ο τιτανίτης σχηματίζει πυρήνες, γύρω από τους οποίους αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι του Τι-ούχου γρανάτη. Μικροανάλυση τιτανίτη παρουσιάζεται στον πίνακα 3.

5.5 Βολλαστονίτης

Βολλαστονίτης σε μορφή υποπαράλληλων δεσμών κρυστάλλων σχηματίζεται στη ζώνη B του endoskarn, σύγχρονα με τις Τι-ούχες φάσεις: συμφύεται με Τι-ούχο ανδραδίτη και περοβσκίτη και περιβάλλεται από γροσσουλάριο και ορθόκλαστο (Σχ. 1α,γ). Στη ζώνη του exoskarn ο βολλαστονίτης απαντά σαν χονδροκρυσταλλικά πρίσματα ή ευμεγέθεις ξενόμορφους κρυστάλλους μήκους έως 50cm που εγκλείουν Τι-ούχο ανδραδίτη, καθώς επίσης συμφύονται με διοψίδιο + βεζουβιανίτη + γροσσουλάριο. Μικροαναλύσεις βολλαστονίτη δείχνουν ενιαία, σχεδόν στοιχειομετρική σύσταση (Πίν. 3). Τα στοιχεία Mn < 0,03 apfu, Fe²⁺ < 0,08 apfu, Mg < 0,03 apfu και Ti < 0,005 apfu υποκαθιστούν μερικώς το Ca.

5.6 Πεκτόλιθος

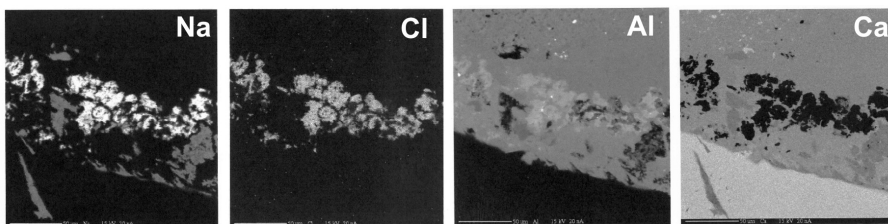
Πεκτόλιθος (Ca₂NaHSi₃O₉) εντοπίστηκε στις ζώνες A και B του endoskarn όπου περιβάλλει τους Τι-ούχους γρανάτες και συμφύεται με βολλαστονίτη (Σχ. 1β). Μικροανάλυση δίνεται στον πίνακα 3. Πρόκειται για την πρώτη εμφάνιση του ορυκτού αυτού στον Ελλαδικό χώρο.

5.7 Σοδάλιθος

Σοδάλιθος (Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂) εντοπίστηκε στη ζώνη B του endoskarn όπου σχηματίζεται σε μια λεπτή ζώνη που χαρακτηρίζει τη μετάβαση του βολλαστονίτη προς γροσσουλάριο (Σχ. 1α). Μικροανάλυση δίνεται στον πίνακα 3 και μικροφωτογραφίες σάρωσης (X-ray element mapping) στο σχήμα 4. Επίσης σχηματίζει διάφανους μπλέ οκταεδρικούς κρυστάλλους μεγέθους έως 2mm που συμφύονται με γροσσουλάριο και φλογοπότη στο exoskarn. Πρόκειται για την πρώτη εμφάνιση του ορυκτού αυτού στον Ελλαδικό χώρο.

5.8 Ορθόκλαστο

Ορθόκλαστο σχηματίζεται στις ζώνες A και B του endoskarn. Στην ζώνη A περιβάλλει διοψίδιο, απατίτη και τιτανίτη, ενώ στη ζώνη B περιβάλλει γροσσουλάριο. Η σύσταση του κυμαίνεται μεταξύ Ab_{3.13-3.14}Or_{95.30-95.40}An_{1.46-1.57}.



Σχήμα 4. Μικροφωτογραφίες σάρωσης (SEM) με κατανομή των στοιχείων Na, Cl, Al και Ca σε κρύσταλλους σοδάλιθου (λευκές περιοχές στην κατανομή Cl). Βολλαστονίτης (λευκή περιοχή στην κατανομή Ca) και γροσσουλάριο (γκρί περιοχή στην κατανομή Ca) συνοδεύουν τον σοδάλιθο. Πλάτος φωτογραφίας = 200μm.

5.9 Αλβίτης

Αλβίτης (Ab_{98.97}An_{1.03}) συνυπάρχει με ορθόκλαστο στη ζώνη A του endoskarn όπου περιβάλλει διοψίδιο, απατίτη και τιτανίτη.

5.10 Απατίτης

Αν και πετρογενετικό ορυκτό του μονζογάββρου, ο απατίτης είναι άφθονος στη ζώνη A του endoskarn, όπου συμφύεται με πυρόξενο, αστρίους και τιτανίτη. Απατίτης δεν παρατηρήθηκε στη ζώνη B του endoskarn.

5.11 Βεζουβιανίτης

Η παρουσία βεζουβιανίτη στη Μαρώνεια έχει ήδη αναφερθεί από τους Mroskos & Doryphoros (1993), οι οποίοι δέχονται σχηματισμό του από διάσπαση του μελίλιθου. Επιπλέον βεζουβιανός εντοπίστηκε στα πλαίσια της παρούσας μελέτης κυρίως στο exoskarn όπου περιβάλλει Τι-ούχους ανδραδίτες και περοβσκήτη και συμφύεται με γροσσουλάριο, ασβεσίτη και διοψίδιο. Κρύσταλλοι βεζουβιανίτη με αναπτυγμένες τις πρισματικές και πυραμιδικές έδρες ανέρχονται σε 5cm. Μικροαναλύσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Επιλεγμένες μικροαναλύσεις περοβσκήτη (1-2), τιτανίτη (3), σοδάλιθου (4), πεκτόλιθου (5-6), βολλατονίτη (7-8), φλογοπίτη (9), βεζουβιανίτη (10-11).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	0,03	0,07	29,38	36,96	52,87	53,20	49,66	50,37	39,32	36,86	37,53
TiO ₂	57,49	57,83	38,69	0,01	<O.A	0,11	0,01	<O.A	0,34	0,89	0,84
Al ₂ O ₃	0,07	0,06	0,94	30,75	0,01	1,44	0,02	0,03	19,35	17,13	17,75
FeO	0,39	0,32	0,85	0,48	0,00	0,04	0,78	0,15	2,48	2,36	2,30
Cr ₂ O ₃	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	<O.A	0,14	<O.A	<O.A	<O.A	Δ.A.	Δ.A.
MnO	<O.A	<O.A	0,01	0,02	0,06	Δ.A.	0,30	0,03	<O.A	Δ.A.	Δ.A.
MgO	<O.A	<O.A	<O.A	0,05	0,01	0,13	0,17	0,10	25,44	3,27	3,19
CaO	40,91	40,63	28,67	5,43	33,86	32,82	48,57	48,40	0,03	35,46	34,98
Na ₂ O	0,20	0,17	0,00	21,39	8,88	7,62	Δ.A.	Δ.A.	<O.A	0,31	Δ.A.
K ₂ O	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	0,34	Δ.A.	Δ.A.	10,37	0,05	0,09
Cl	<O.A	<O.A	0,01	4,98	<O.A	<O.A	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.	Δ.A.
Total	99,10	99,08	98,55	100,12	95,69	95,84	99,51	99,08	97,33	96,34	96,68
Αριθμός κατιόντων στη βάση οξυγόνων (O)											
	3(O)	3(O)	20(O)	21(O)	9(O)	9(O)	18(O)	18(O)	22(O)	72(O)	72(O)
Si	0,001	0,002	3,916	6,050	3,157	3,144	5,859	5,928	5,406	17,633	17,793
Al	0,002	0,002	0,147	5,933	0,000	0,100	0,003	0,004	3,136	9,567	9,919
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,990	0,995	3,897	0,001	0,000	0,005	0,001	0,000	0,036	0,320	0,229
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	-	-
Fe ²⁺	0,007	0,006	0,095	0,000	0,000	0,002	0,077	0,015	0,285	0,943	0,912
Mg	0,000	0,000	0,000	0,012	0,001	0,011	0,030	0,018	5,214	2,331	2,253
Mn	0,000	0,000	0,008	0,003	0,003	0,000	0,030	0,003	0,000	-	-
Ca	1,004	0,995	4,094	0,952	2,167	2,079	6,140	6,103	0,004	18,174	17,771
Na	0,009	0,007	0,000	6,788	1,028	0,873	-	-	0,000	0,287	-
K	-	-	-	-	-	0,026	-	-	1,819	0,029	0,051
Cl	0,000	0,000	0,000	1,659	0,000	0,000	-	-	-	-	-

Δ.A.: Δεν αναλύθηκε, <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

5.12 Μελίλιθος-Γκελενίτης-Μοντισελλίτης

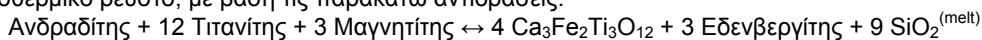
Στερεά διαλύματα γκελενίτη-ακερμανίτη (απλοποιημένα ονομάζονται μελίλιθοι) και σχεδόν καθαροί γκελενίτες έχουν ήδη περιγραφεί εκτενώς στην εργασία των Mroskos & Doryphoros (1993). Πρόκειται για ορυκτά της ομάδας του μελίλιθου με υποκατάσταση Fe για Mg. Ο μοντισελλίτης αποτελεί προϊόν διάσπασης του μελίλιθου. Απαντά υπό μορφή εγκλεισμάτων στον βεζουβιανίτη.

5.13 Φλογοπίτης

Κρύσταλλοι Al-ούχου φλογοπίτη (19,3 κ.β.% Al₂O₃) με διάμετρο 5 mm, συμφύονται με γροσσουλάριο. Ο φλογοπίτης χαρακτηρίζεται από Mg/(Mg+Fe) >0,9 και σημαντική υποκατάσταση προς το εστονιτικό ακραίο μέλος (~3 Al apfu).

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παραγενέσεις που περιγράφησαν στα πλαίσια της παρούσης μελέτης συμπληρώνουν προγενέστερες μελέτες (Mroskos & Doryphoros 1993) σχετικά με την εξέλιξη των μετασωματικών διεργασιών στη Μαρώνια. Τόσο στο endo- όσο και στο exoskarn σχηματίσθηκαν αρχικά Ti-ούχοι και Ti-Cr-Zr-ούχοι ανδραδίτες, τιτανίτης, περοβσκίτης, βολλαστονίτης, που αντιστοιχούν στις πρώτες μετασωματικές διεργασίες και πιθανόν αντιπροσωπεύουν το μέγιστο των μεταμορφικών συνθηκών με θερμοκρασίες έως 900 °C όπως αποδόθηκαν από τους Mroskos & Doryphoros (1993) για την αρχική απόθεση λαρνίτη στη Μαρώνια. Ο σχηματισμός Ti-ούχων φάσεων στο endoskarn της Μαρώνιας καθώς και η ανάπτυξη τους στο exoskarn και σε λιθολογίες που περιέχουν ασβεστίτη υποδεικνύει μετακίνηση του τιτανίου και στις δύο πλευρές του μετασωματικού μετώπου. Οι Ti-ούχοι ανδραδίτες πρωτοσχηματίσθηκαν υπό μορφή πορφυροβλαστών εις βάρος του τιτανίτη, ιλμενίτη και μαγνητίτη. Οι σπάνιοι ζιρκονιούχοι γρανάτες πιθανόν αναπτύχθηκαν σε ένα τοπικά εμπλουτισμένο σε ζιρκόνιο σύστημα από τη διάσπαση κόκκων ζιρκόνιου μέσω της αντίδρασης ζιρκόνιο + ασβεστίτης + βολλαστονίτης = κιμζεύιτης + CO₂. Η επικάλυψη των πρωτογενών Ti-ούχων παραγενέσεων από δευτερογενείς που περιλαμβάνουν σοδάλιθο, γροσσουλάριο, φλογοπίτη και βεζουβιανίτη, υποδεικνύει ένα δεύτερο επεισόδιο μετασώματωσης που αντιστοιχεί σε ένα ένυδρο μαγματικό-υδροθερμικό στάδιο, κατά τη διάρκεια του οποίου λαμβάνει χώρα βαθμιαία ελάττωση του τιτανίου με αντίστοιχη αύξηση του Ca στη ρευστή φάση. Η ανάπτυξη του σοδάλιθου συνοδεύεται από ανταλλαγή αλκαλικών ιόντων και υποδεικνύει είσοδο Cl στο σύστημα, λόγω απελευθέρωσης μαγματικών ρευστών υψηλής αλατότητας. Τα παραπάνω είναι σύμφωνα με μελέτες ρευστών εγκλεισμάτων σε γροσσουλάριους και βεζουβιανίτες που έδωσαν θερμοκρασίες μεταξύ 540-630 °C και αλατότητες περί τα 20 % κ.β. ισοδ. NaCl (Mroskos & Doryphoros 1993). Πολλές από τις ορυκτές φάσεις που περιγράφησαν από τη Μαρώνια απαντούν σε φτωχά σε πυρίτιο αλκαλικά πλουτώνεια συμπλέγματα, υπερβασικούς λαμπροφύρες και καρμπονατίτες (Dunworth & Bell 2003). Ειδικότερα οι Ti-ούχοι γρανάτες είναι διαγνωστικά επουσιώδη ορυκτά σε υποκορεσμένα σε Si αλκαλικά πλουτώνεια και ηφαιστειακά πετρώματα καθώς επίσης απαντούν σε skarn και ζώνες μαγματικής-υδροθερμικής εξαλλοίωσης σε συστήματα πορφυριτικού Cu-Mo που συνδέονται με τα ανωτέρω συμπλέγματα (Russell et al. 1999). Σύμφωνα με τους Russell et al. (1999) οι Ti-ούχοι γρανάτες σχηματίζονται σε έντονα αναγωγικές συνθήκες με χαμηλές τιμές a_{SiO₂} στο πυριτικό τήγμα ή στο υδροθερμικό ρευστό, με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



Ο σχηματισμός του φλογοπίτη κατά την διάρκεια του δεύτερου μετασωματικού επεισοδίου είναι ενδεικτικός δραστηκής αύξησης των τιμών fO₂ (Wones & Eugster 1965) πιθανόν λόγω της εισόδου μεταωρικών νερών στο σύστημα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Παπαδόπουλος Π. 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μαρώνια, κλίμακα 1:50.000. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
- Παπαδοπούλου Λ. 2002. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνιας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, Α.Π.Θ., 336σ.
- Armbruster T., Birrer J., Libowitzky E. & Beran A. 1998. Crystal chemistry of Ti-bearing andradites. *Eur. J. Mineral.*, 10, 907-921.
- Burnham C.W. 1959. Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California. *Geol. Soc. Am. Bull.* 57, 879-928.
- Christidis G.E., Economou-Eliopoulos M., Marcopoulos T. & Laskou M. 1998. An unusual assemblage of high-Ti oxides and ferroan clinocllore along zones of brittle deformation in the Vourinos (Rodiani) ophiolite complex, Greece. *Can. Mineral.* 36, 1327-1338.
- 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 Vulcanol.* 10, 305-318.
- Droop G.T.R. 1987. A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, 51, 431-435.
- Dunworth E.A. & Bell K. 2003. The Turiy Massif, Kola Peninsula, Russia: mineral chemistry of an ultramafic-alkaline-carbonatite intrusion. *Mineral. Mag.* 67, 423-451.

- Hemni C., Kusachi I. & Hemni K. 1995. Morimotoite, $\text{Ca}_3\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$, a new titanian garnet from Kuka, Okayama prefecture, Japan. *Mineral. Mag.* 59, 115-120.
- Howie R.A. & Woolley A.R. 1968. The role of titanium and the effect of TiO_2 on the cell-size, refractive index and specific gravity in the andradite-melanite-schorlomite series. *Mineral. Mag.* 36, 775-790.
- Jamtveit B., Dahlgren S. & Austrheim H. 1997. High-grade contact metamorphism of calcareous rocks from Oslo Rift, Southern Norway. *Amer. Mineral.* 82, 1241-1254.
- Lager G.A., Armbruster T., Rotella F.G. & Rossman G.R. 1989. OH substitution in garnets: X-ray and neutron diffraction, infrared, and geometric modelling studies. *Am. Mineral.* 74, 840-851.
- Magganas A. 2002. Constrains on the petrogenesis of Evros ophiolite extrusives, NE Greece. *Lithos* 65, 165-182.
- Mposkos E. & Doryphoros K. 1993. High temperature skarns in the Maronia area (NE Greece). *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28, 23-35.
- Munno R., Rossi G. & Tadini C. 1980. Crystal chemistry of kimzeyite from Stromboli, Aeolian Islands, Italy. *Am. Mineral.* 65, 188-191.
- Owens B.E. 2000. High-temperature contact metamorphism of calc-silicate xenoliths in the Kiglapait intrusion, Labrador. *Amer. Mineral.* 85, 1595-1605.
- Pascal M.L., Fonteilles M., Verkaeren J., Piret R. & Marincea S. 2001. The melilite-bearing high-temperature skarns of the Apuseni Mountains, Carpathians, Romania. *Can. Mineral.*, 39, 1405-1434.
- Russell J.K., Dipple G.M., Lang J.R. & Lueck B. 1999. Major-element discrimination of titanian andradite from magmatic and hydrothermal environments: an example from the Canadian Cordillera. *Eur. J. Mineral.* 11, 919-935
- Scordari F., Schingaro E. & Pedrazzi G. 1999. Crystal chemistry of melanites from Mt. Vulture (Southern Italy). *Eur. J. Mineral.*, 11, 855-869.
- Voudouris P. & Katerinopoulos A. 2004. New occurrences of mineral megacrysts in Tertiary magmatic-hydrothermal and epithermal environments in Greece. *Documenta Naturae*, 151, 1-21.
- Wones S.A. & Eugster H.P. 1965. Stability of biotite: Experiment, theory and application. *Am. Mineral.* 50, 1228-1272.

ABSTRACT

SKARN MINERALOGY OF A SHOSHONITIC PLUTONIC COMPLEX (MARONIA, NE GREECE)

Voudouris P., Katerinopoulos A. and Magganas A.

Section of Mineralogy-Petrology, Department of Geology & Geoenvironment, Athens University, 15784 Athens, voudouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr

Mineralogical investigations in the Maronia skarn resulted in the identification of rare minerals both in the endo- and exoskarn in the western part of the contact metamorphic zone. Ti-rich and Ti-Cr-Zr-rich andradites (unknown upto-day minerals of the garnet group) representing solid solutions between andradite, schorlomite, uvarovite and kimzeyite, are accompanied by titanite, perovskite, diopside-hedenbergite, wollastonite and pectolite. The above Ti-rich assemblage is overgrown by sodalite, grossular, diopside, phlogopite, calcite and vesuvianite, formed in a later magmatic-hydrothermal stage of the contact metamorphism. The mineralogical assemblages studied suggest an evolution from initial reducing conditions and under low values of a_{SiO_2} in the fluid, towards oxidizing conditions with temperature decline probably due to incursion of meteoric fluids in the system.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ - ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΚΛΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΕΣ ΦΛΕΒΕΣ ΤΗΣ ΝΟΤΙΑΣ ΕΥΒΟΙΑΣ

Βουδούρης Π.¹, Κατερινόπουλος Α.¹, Κίλιας Σ.¹, Μέλφος Β.², Δέτση Κ.¹ και Βασταρδή Α.¹

¹ Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α. 157 84 Αθήνα, voudouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr, kilias@geol.uoa.gr, kdetsi@hotmail.com

² Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24, Θεσσαλονίκη, melfosv@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην Νότιο Εύβοια εντοπίστηκαν χαλαζιακές φλέβες που πληρούν εφελκυστικές διακλάσεις εντός ορθογενευσίων και μεταβασιτών της τεκτονικής ενότητας Όχης. Οι φλέβες αποτελούνται από συμπαγές χαλαζιακό υπόβαθρο πάνω στο οποίο αναπτύσσονται ιδιόμορφοι κρύσταλλοι χαλαζία, καθώς επίσης και πληθώρα ορυκτών όπως αδουλάριος, αλβίτης, χλωρίτης, ακτινόλιθος, αιματίτης, ρουτίλιο, επίδοτο, ασβεστίτης, τιτανίτης και ζirkόνιο. Μικροθερμομετρικές μελέτες στο χαλαζιακό υλικό έδωσαν θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) των εγκλεισμάτων στο θερμοκρασιακό εύρος 140-212 °C, και αλατότητες από 0,2 έως 12,7 κ.β.% ισοδ. NaCl. Τα μικροθερμομετρικά δεδομένα σε συνδυασμό με θερμοκρασίες όπως προκύπτουν από την εφαρμογή των γεωθερμομέτρων χλωρίτη και μικροκλινή/αλβίτη, υποδεικνύουν αρχικές συνθήκες P-T παγίδευσης των εγκλεισμάτων μεταξύ 290 και 350 °C, και 3,5 έως 1,5 kbar. Η περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται από μια πορεία σχεδόν ισόθερμης αποσυμπίεσης από συνθήκες HP-LT μεταμόρφωσης σε συνθήκες κατώτερης πραιοσχοιστολιθικής φάσης, και στη συνέχεια από μια απότομη ψύξη σε θερμοκρασίες έως ~140 °C και σε πιέσεις <0,5kbar λόγω της εισχώρησης μετεωρικών νερών εντός του φλοιού. Η παραπάνω πορεία χαρακτηρίζει τη μετάβαση από ένα πλαστικο-θραυσιγενές έως το θραυσιγενές τεκτονικό καθεστώς λόγω της τεκτονικής ανύψωσης και εκταφής των κυανοσχοιστολίθων της Νότιας Ευβοίας.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Συστήματα διακλάσεων που απαντούν στα μεταμορφικά συμπλέγματα των Άλπεων, των Ιμαλαΐων, καθώς επίσης και των πολικών Ουραλίων, της Νορβηγίας και του Αρκάνσας, περιέχουν μακροκρυστάλλους ορυκτών που ονομάζονται αλπικά ή αλπινότυπα λόγω του σχηματισμού τους στις τελευταίες τεκτονομεταμορφικές φάσεις των ηπειρωτικών συγκρούσεων έως και τις τελευταίες μετακινηματικές εφελκυστικές συνθήκες (Stalder & Touray 1970, Mullis 1975, 1996). Τα αλπινότυπα ορυκτά και ιδιαίτερα οι χαλαζίες αποτελούν εξαιρετικό υλικό που καταγράφουν μέσω των ρευστών εγκλεισμάτων τον χαρακτήρα των διαλυμάτων που κυκλοφόρησαν στο φλοιό της γης κατά τα τελευταία στάδια της ηπειρωτικής σύγκρουσης (Mullis et al. 1994). Η παρουσία αλπινότυπων ορυκτών σε ιδιόμορφους και ευμεγέθεις κρυστάλλους εντός διακλάσεων είναι μέχρι πρόσφατα ελάχιστα γνωστή για τον Ελλαδικό χώρο (Niedermayer 1993, Wendel & Kapelas 1997). Τα παραπάνω ήταν αφορμή να ξεκινήσει συστηματική έρευνα σε μεταμορφωμένα πετρώματα της Ελλάδας που οδήγησε στην ανακάλυψη πληθώρας θέσεων με αλπινότυπα ορυκτά (Voudouris et al. 2004). Στην παρούσα μελέτη περιγράφονται οι ορυκτολογικές παραγενέσεις που εντοπίστηκαν σε διακλάσεις και χαλαζιακές φλέβες εντός μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Νότιας Εύβοιας. Πραγματοποιήθηκαν μελέτες ρευστών εγκλεισμάτων σε κρυστάλλους χαλαζία που αποσκοπούν στη διερεύνηση των φυσικοχημικών συνθηκών σχηματισμού τους και στην ένταξη τους στο γενικότερο πλαίσιο της γεωτεκτονικής εξέλιξης της Εύβοιας και της Απτικοκυκλαδικής μάζας.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Η περιοχή δειγματοληψίας στην Νότιο Εύβοια (μεταξύ Κριεζών και Κόσκινων), ανήκει γεωτεκτονικά στο τεκτονικό κάλυμμα των κυανοσχοιστολίθων του συμπλέγματος μεταμορφικού πυρήνα της

Αττικοκυκλαδικής. Στις Κυκλάδες μετά από μια αρχική συμπίεστική φάση της Αλπικής ορογένεσης που συνοδεύτηκε από καθολική μεταμόρφωση υψηλής πίεσης/χαμηλής θερμοκρασίας (~15 kbar, 450-500 °C) και έλαβε χώρα στο Ανώτερο Κρητηδικό-Μέσο Ηώκαινο (60-70 έως 45-50 Ma), ακολούθησε (25-10 Ma) ανάδυση των πετρωμάτων που συνοδεύτηκε από καθολική μεταμόρφωση σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής/αμφιβολιτικής φάσης (4-7 kbar, 440-470 °C, τοπικά έως 650 °C) (Altherr & Schliestedt 1979, Baltatzis 1996, Bröcker & Franz 1998, Bröcker & Enders 1999). Ειδικότερα, στη Νότιο Εύβοια η γεωθερμοβαρομετρία υποδεικνύει μια πορεία ανάδυσης που συνοδεύτηκε από ψύξη κατά την διάρκεια αποσυμπίεσης από την επιδοτική-κυανοσχιστολιθική φάση ($T_{max} \sim 450$ °C, $P_{min} \sim 11$ kbar) στην πουμπελλυϊτική-ακτινολιθική φάση ($T_{max} \sim 350$ °C, $P_{max} \sim 8$ kbar) (Katzir et al. 2000, Shaked et al. 2000). Στην Αττικοκυκλαδική μάζα η αλλόχθονη κυανοσχιστολιθική ενότητα αποτελείται από μάρμαρα με ενδιστρώσεις μαρμαρυγιακών σχιστολίθων, και μεταβαίνει προς τα άνω σε μια σειρά πλούσια σε χαλαζίτες που περιλαμβάνει βασικής και όξινης σύστασης ηφαιστειακά και οφιολιθικά τεμάχια (Papanikolaou 1987). Η κυανοσχιστολιθική ενότητα καλύπτει την αυτόχθονη βασική ενότητα του Αλμυροποτάμου που αποτελείται από Μεσοζωικούς ασβεστολίθους και εμφανίζεται στις περιοχές Πανόρμου/Τήνου και Αλμυροποτάμου/Ευβοίας.

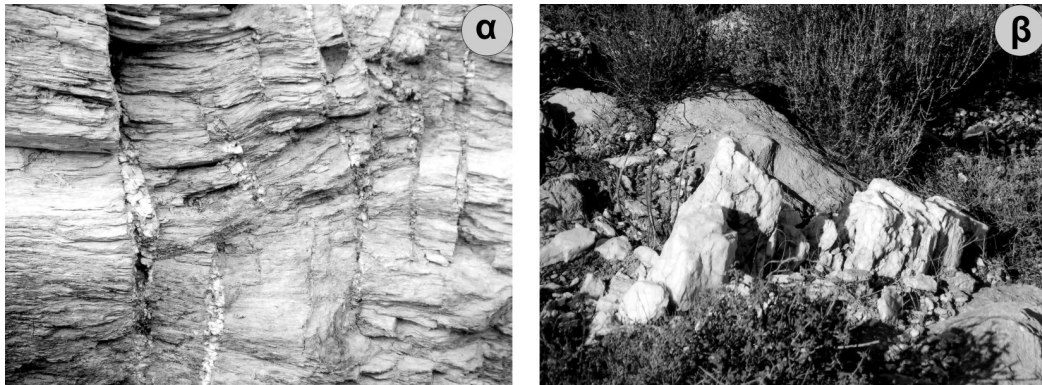
Στην Εύβοια το τεκτονικό κάλυμμα των κυανοσχιστολίθων αποτελούν δύο σειρές, η υποκείμενη των Στύρων και η υπερκείμενη της Όχης (Κατσικάτσος 1991). Η τεκτονική ενότητα Στύρων (με πάχος που υπερβαίνει το 1km) είναι μία σειρά μεσοστρωματωδών μαρμάρων και σιπολινών με ενδιστρώσεις μαρμαρυγιακών σχιστολίθων, που τοπικά μεταβαίνουν σταδιακά σε χαλαζίτες. Υπόκειται τεκτονικά της ενότητας Όχης και υπέρκειται του μεταφλύσχη ή των μαρμάρων της αυτόχθονης ενότητας του Αλμυροποτάμου. Η τεκτονική ενότητα της Όχης (πάχος > 1km) αποτελείται στη περιοχή έρευνας από μοσχοβιτικούς, επιδοτικούς, χλωριτικούς, γλαυκοφαντικούς και χαλαζιακούς σχιστολίθους με ενδιστρώσεις μαρμάρων, μεταβασιτών, μεταρτολίθων-μεταγρανιτοειδών και παρεμβολές χαλαζιτών (Shaked et al. 2000). Οι εφελκυστικές διακλάσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη έχουν γενική διεύθυνση ΒΔ-ΝΑ και απαντούν σε πληθώρα πετρωμάτων της Ενότητας Όχης, όπως γνεύσιοι, αμφιβολίτες, χαλαζίτες, μεταπηγματίτες, μάρμαρα, χλωριτικοί σχιστολίθοι, κλπ. Ιδιαίτερα πλούσιες σε ορυκτά είναι οι διακλάσεις που απαντούν εντός γνεύσιων (μεταρτολίθων-μεταγρανιτοειδών) και μεταβασιτών που συνδέονται με τον Περμο-Τριαδικό μαγματισμό που έλαβε χώρα ταυτόχρονα με την ηπειρωτική διάνοιξη των εσωτερικών Ελληνίδων (Katzir et al. 2000, Piper & Piper 2002).

3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ορυκτολογικοί-ορυκτοχημικοί προσδιορισμοί έγιναν (α) μέσω μικροαναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με συσκευή JEOL JSM-840 Microscope και Oxford ISIS 300 Microanal system στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, (β) με τη μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ (XRD) στα εργαστήρια του Τομέα Ορυκτολογίας – Πετρολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών, με συσκευή X-Rays Diffraction της Siemens D-500 σε λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Μετρήσεις ρευστών εγκλεισμάτων έγιναν σε εννέα δείγματα διπλοστιλβωμένων λεπτών τομών με συσκευή Linkam THMS600/TP92 στον Τομέα Γεωχημείας-Οικονομικής Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

4 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

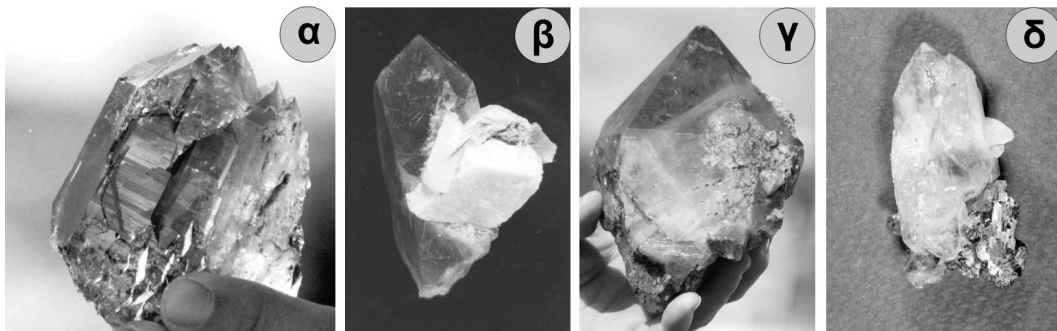
Οι εφελκυστικές διακλάσεις στη περιοχή μελέτης επικαλύπτουν τις κύριες δομές της Αλπικής συμπίεστικής παραμόρφωσης και συνήθως αντιστοιχούν σε σύστημα θραυσιγενών ρωγμών κλιμακωτής διάταξης που αναπτύσσονται κάθετα στη σχιστότητα (Σχ. 1). Απαντούν σε επιμηκυσμένη ή σιγμοειδή μορφή και πληρούνται από χαλαζιακές φλέβες, το πάχος των οποίων κυμαίνεται μεταξύ λίγων cm και περίπου 1m, ενώ το ορατό μήκος τους φθάνει μέχρι 5m. Χαρακτηριστικό των φλεβών είναι η αρχική απόθεση συμπαγούς χαλαζία και η τελευταία απόθεση ιδιόμορφων κρυστάλλων σε κενά. Συχνά η ζώνη συμπαγούς χαλαζία μεταβαίνει προς τα έξω σε σερικιτωμένο, και τέλος σε υγιές πέτρωμα. Σε άλλες περιπτώσεις η ζώνη σερικιτώσης και ο συμπαγής χαλαζίας απουσιάζουν και οι κρύσταλλοι έρχονται σε επαφή με το υγιές πέτρωμα. Λατυποποίηση κατά την διάρκεια σχηματισμού των φλεβών και δομές παραμόρφωσης όπως σιγμοειδούς σχήματος κρύσταλλοι χαλαζία, καθώς και θραύση ακόμα και ιδιόμορφων κρυστάλλων χαλαζία είναι συχνά φαινόμενα και υποδεικνύουν πλαστικοθραυσιγενείς έως θραυσιγενείς τεκτονικές συνθήκες κατά τη διάρκεια σχηματισμού τους.



Σχήμα 1. α, β. Σύστημα χαλαζιακών φλεβών πληρουν εφελκυστικές διακλάσεις που αναπτύσσονται κάθετα στη σχιστότητα ορθογενευσίων. Στο κέντρο τους παρατηρείται σχηματισμός κρυστάλλων χαλαζία.

5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ

Ο **χαλαζίας** απαντά σε ποικιλία μορφών και συνδυασμών με μέγεθος κρυστάλλων που κυμαίνεται από λίγα cm έως 20cm. Ιδιόμορφοι πρισματικοί κρύσταλλοι αναπτύσσονται στα κενά των διακλάσεων όπου κυρίως απαντά σε διάφανη μορφή (ορεία κρύσταλλος), σε μορφή καπνία ή πράσιου (λόγω της ύπαρξης εγκλεισμάτων χλωρίτη και ακτινόλιθου). Συχνά εντοπίστηκαν διπλοαπόληκτοι κρύσταλλοι με μορφή κολυμβητών στο εσωτερικό των εγκοίλων. Παρατηρήθηκαν διάφορες μορφές κρυστάλλων σε αντιστοιχία με τις Άλπεις (Mullis et al. 1994): Μορφές «σκήπτρων», «παράθυρων», «νημάτων», «ελίκων» (Gwindel) και μορφές «φαντάσματος» (λόγω εγκλεισμάτων χλωρίτη σε εσωτερικές επιφάνειες των χαλαζιών) είναι συνήθεις και αποτελούν δείκτες συγκεκριμένων συνθηκών που επικρατούσαν κατά την ανάπτυξη τους (Σχ. 2). Ο συνδυασμός νημάτων με ελικοειδείς μορφές είναι πιθανόν μοναδικός παγκοσμίως. Διδυμίες με βάση τους νόμους Dauphinée και Brazil είναι συχνές ενώ σπανιότερα απαντά η Ιαπωνική διδυμία. Αρκετοί κρύσταλλοι είναι σπασμένοι και επουλωμένοι και παρουσιάζουν ανακρυστάλλωση.



Σχήμα 2. α. Διπλοαπόληκτος ελικοειδής κρύσταλλος καπνία χαλαζία (Gwindel), (β) Σύμφυση καπνία και αδουλάριου (μέγεθος χαλαζία 4cm), (γ) Σύμφυση καπνία και αλβίτη, (δ) Σύμφυση χαλαζία (5cm) και αιματίτη.

Ο **αδουλάριος** σχηματίζει γαλακτώδεις-διαυγείς ρομβοεδρικούς κρυστάλλους του τύπου $Fel-s\delta bany$ (Smith 1974) μεγέθους έως 1cm. Οι κρύσταλλοι του αδουλάριου συμφύονται συχνά με διάφανο αλβίτη και χαλαζία (Σχ. 2β). Ο αδουλάριος επίσης συνοδεύεται από καπνία και αιματίτη και συχνά περιέχει εγκλείσματα χλωρίτη. Μικροαναλύσεις υπέδειξαν σύσταση ακραίου μέλους ($Ad_{100}Ab_0$) έως $Ad_{96}Ab_4$ (Πίν. 1). Μετρήσεις με XRD υποδεικνύουν μονοκλινείς φάσεις με μικρό ποσοστό τρικλινικότητας (Cerny & Charman 1986).

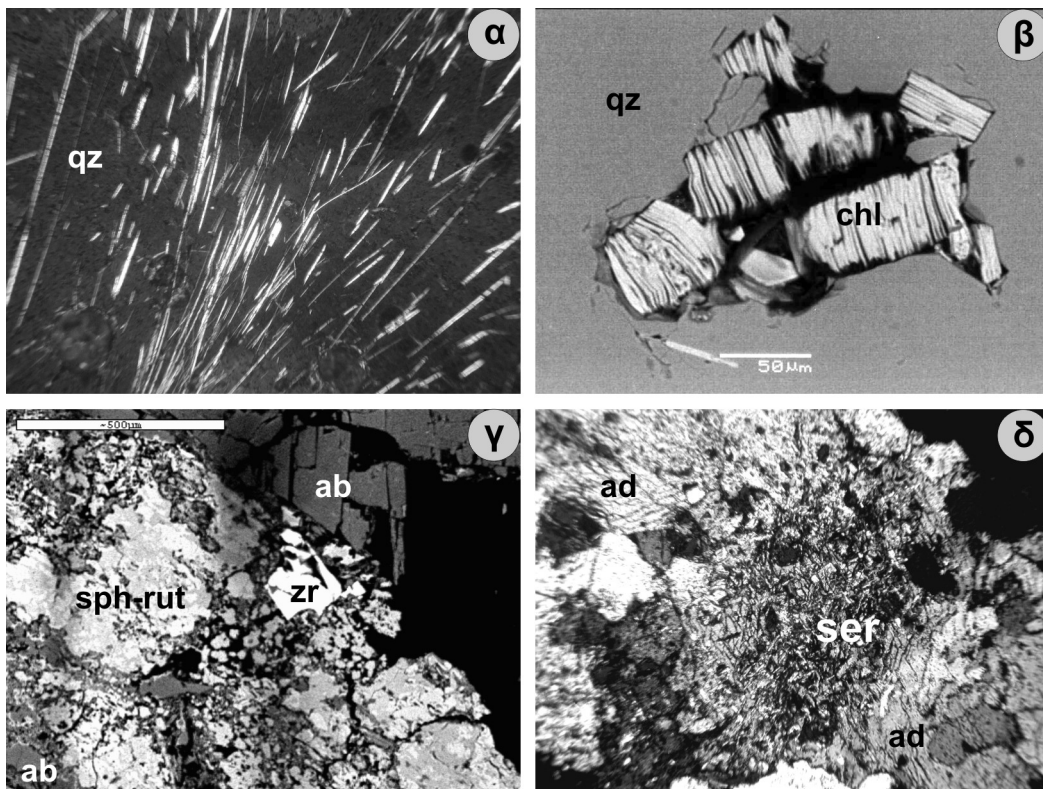
Ο **αλβίτης** σχηματίζει διαυγείς, λευκούς έως πράσινους κρυστάλλους (έως 6cm), οι τελευταίοι λόγω προσμίξεων με ακτινόλιθο ή χλωρίτη. Συνυπάρχει με αδουλάριο και καπνία (Σχ. 2γ) εντός των μεταρυσίτων και μεταπηγματιπικών φλεβών, καθώς και με χλωρίτη, επίδοτο και ασβεστίτη

εντός μεταβασιτών. Οι αλβίτες παρουσιάζουν διδυμίες (αλβίτικη και Manebach). Έχει σχεδόν ιδανική σύσταση ακραίου μέλους (Πιν. 1).

Αιματίτης, με την μορφή ρόδων (έως 3cm), όπως έχει εντοπιστεί και στις Αλπεις, συνυπάρχει με αδουλάριο, ορεία κρύσταλλο και καπνία (Σχ. 2δ).

Ο **χλωρίτης** είναι συχνός με μορφή εγκλεισμάτων σε χαλαζίες. Επίσης αποτελεί το τελευταίο ορυκτό που αποτίθεται στα έγκοιλα αφού συχνή είναι η παρουσία κρυστάλλων χαλαζία καλυμμένων από χλωρίτη. Μικροαναλύσεις (Πιν. 1) υποδεικνύουν λόγους Fe/Fe+Mg μεταξύ 0,42 και 0,46. Χαρακτηρίζονται σαν σιδηρούχα κλινόχλωρα (Bailey 1988). Εφαρμογή του γεωθερμομέτρου χλωρίτη που προτάθηκε από Cathelineau (1988) έδωσε εύρη θερμοκρασιών που κυμαίνονται μεταξύ 290-310 °C.

Ο **ακτινόλιθος** απαντά με μορφή εγκλεισμάτων σε χαλαζία και αλβίτη (Σχ. 3α). Επίσης αναπτύσσεται ελεύθερα στα έγκοιλα με μορφή βελονών σκούρου πράσινου χρώματος.



Σχήμα 3. (α) Βελονοειδείς κρύσταλλοι ακτινόλιθου εγκλείονται σε χαλαζία (qz), (+ Nicols, μήκος φωτογραφίας 1mm), (β) Εγκλείσματα χλωρίτη (chl) σε χαλαζία (qz), (μικροφωτογραφία SEM), (γ) Σύμψηση πιτανίτη (sph)-ρουτίλιου (rut), αλβίτη (ab) και ζirkόνιου (zr) εντός χαλαζία, (μικροφωτογραφία SEM, κλίμακα=500μm), (δ) Σύμψηση σερικίτη (ser) - αδουλάριου (ad) εντός χαλαζία, (+ Nicols, μήκος φωτογραφίας 1mm).

Ασβεστίτης: σύνηθες ορυκτό που αποτίθεται σαν τελευταία φάση που καλύπτει χαλαζία, χλωρίτη και επίδοτο σε διακλάσεις εντός μεταβασιτών. Απαντά σε σκαληνοεδρικούς κρυστάλλους μεγέθους έως 5cm. Μικροανάλυση έδωσε μικρά ποσά σε FeO (0,43 κ.β.%) , MnO (1,2 κ.β.%) και MgO (0,32 κ.β.%) (Πιν. 1).

Το **επίδοτο** εντοπίστηκε εντός γνευσιακών πετρωμάτων με μορφή εγκλεισμάτων σε χαλαζίες ή συνοδεύοντας αδουλάριο στα έγκοιλα. Μεταβασίτες από την ίδια περιοχή χαρακτηρίζονται από αφθονία αλβίτη, χλωρίτη, ασβεστίτη και κρυστάλλων επίδοτου με μέγεθος έως 5cm. Μικροανάλυση (Πιν. 1) έδωσε ποσοστό πιστακίτη 24 mol % (Ps₂₄).

Ρουτίλιο: σχηματίζει βελόνες (μεγέθους έως 3cm) που εγκλείονται εντός κρυστάλλων χαλαζία. Συνυπάρχει με χαλαζία-αιματίτη-αδουλάριο σε ορθογνεύσιους. Κρύσταλλοι χαλαζία εγκλείουν κόκ-

κους ρουτίλιου μαζί με τιτανίτη και ζirkόνιο (Σχ. 3β). Μικροανάλυση ρουτίλιου έδωσε Al₂O₃ (0,12 κ.β.%), Fe₂O₃ (0,36 κ.β.%) and MnO (0,19 κ.β.%).

Ο **σερικήτης** εντοπίστηκε μαζί με χλωρίτη και μικροαναλύσεις του παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Παρουσιάζει τιμές X_{Mg} μεταξύ 0,15 και 0,30, Si μεταξύ 3,15 και 3,51 και τριοκταεδρική πλήρωση μεταξύ 1,99 και 2,08 (στη βάση 11O). Αποτελεί συνδυασμό μεταξύ μοσχοβίτη και σελαδονίτη. Η απουσία ποσοστού πυροφυλλίτη υποδεικνύει θερμοκρασίες σχηματισμού περί τους 300 °C (γεω-θερμόμετρο Cathelineau 1988).

Ο **τιτανίτης** εντοπίστηκε σε μικροσκοπική μορφή εντός χαλαζία, όπου συμφύεται με ρουτίλιο, αλβίτη και ζirkόνιο (Σχ. 3β).

Το **ζirkόνιο** εντοπίστηκε μαζί με αλβίτη, ρουτίλιο και τιτανίτη εντός χαλαζία (Σχ. 3β).

Πίνακας 1. Επιλεγμένες αναλύσεις ορυκτών από διακλάσεις της νήσου Εύβοιας

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mineral	ser	ser	ep	rut	ab	ab	ad	chl	chl	chl	cc
SiO ₂	50,66	48,39	38,73	0,77	68,00	67,66	64,26	27,85	27,65	29,52	<O.A.
TiO ₂	<O.A.	<O.A.	0,03	97,53	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.
Al ₂ O ₃	24,27	28,53	24,58	0,12	20,21	19,78	18,79	19,21	18,29	18,31	<O.A.
FeO	5,63	3,66	10,92	0,36	<O.A.	<O.A.	<O.A.	23,94	23,62	22,68	0,43
MnO	0,60	<O.A.	<O.A.	0,19	<O.A.	<O.A.	<O.A.	0,31	0,30	0,59	1,20
MgO	1,76	1,17	0,26	0,13	<O.A.	<O.A.	<O.A.	17,12	17,21	17,63	0,32
CaO	<O.A.	0,45	22,06	0,87	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.	50,31
Na ₂ O	0,30	<O.A.	0,37	0,05	12,01	11,73	0,40	0,31	0,33	0,58	<O.A.
K ₂ O	10,09	10,84	0,05	<O.A.	<O.A.	<O.A.	16,29	<O.A.	<O.A.	<O.A.	<O.A.
Total	93,31	93,04	97,00	100,02	100,22	99,17	100,43	88,66	87,31	89,23	52,26
Αριθμός κατιόντων στη βάση οξυγόνων (O)											
	22(O)	22(O)	25(O)	2(O)	8(O)	8(O)	8(O)	28(O)	28(O)	28(O)	6(O)
Si	7,019	6,678	6,267	0,010	2,967	2,980	2,980	5,753	5,804	6,007	0,000
Al ^{IV}	0,981	1,322	-	-	-	-	-	2,247	2,196	-	0,000
Al ^{VI}	2,982	3,318	4,687	-	-	-	-	2,424	2,322	4,391	0,000
Al ^{tot}	-	-	-	0,002	1,039	1,027	1,027	4,671	4,518	4,391	0,000
Ti	0,000	0,000	0,004	0,977	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,652	0,422	1,478	0,004	0,000	0,000	0,000	4,136	4,136	3,856	0,040
Mn	0,070	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,051	0,051	0,102	0,112
Mg	0,364	0,241	0,063	0,003	0,000	0,000	0,000	5,269	5,384	5,345	0,052
Ca	0,000	0,067	3,824	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	5,796
Na	0,081	0,000	0,116	0,001	1,016	1,002	0,036	0,127	0,140	0,229	0,000
K	1,783	1,908	0,010	0,000	0,000	0,000	0,964	0,000	0,000	0,000	0,000

1-2. Σερικήτης (ser) ως έγκλεισμα σε χαλαζία (ορθογνεύσιος), 3. Επίδοτο (ep) σε σύμφυση με ασβεστίτη (αμφιβολίτης), 4. Ρουτίλιο (rut) ως έγκλεισμα σε χαλαζία (ορθογνεύσιος), 5. Αλβίτης (ab) σε σύμφυση με ασβεστίτη και επίδοτο (αμφιβολίτης), 6. Αλβίτης (ab) σε σύμφυση με χαλαζία (ορθογνεύσιος), 7. Αδουάριος (ad) σε σύμφυση με χαλαζία και ακτινόλιθο (ορθογνεύσιος), 8-10. Χλωρίτης (chl) ως έγκλεισμα σε χαλαζία (ορθογνεύσιος), 11. Ασβεστίτης (cc) σε σύμφυση με επίδοτο (αμφιβολίτης), <O.A.: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

6 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ

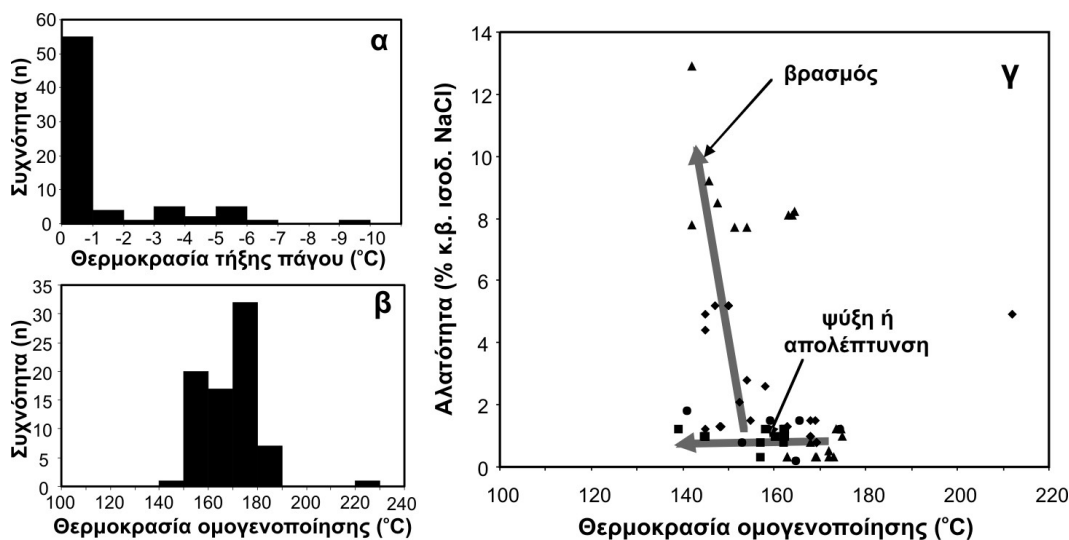
Μετρήσεις ρευστών εγκλεισμάτων πραγματοποιήθηκαν σε διαφώτιστους έως διαυγείς κρυστάλλους χαλαζία από το εσωτερικό των διακλάσεων και των φλεβών. Στην πλειονότητα τους τα ρευστά εγκλείσματα που μετρήθηκαν είναι πρωτογενή (σύμφωνα με τα κριτήρια του Roedder 1984), τα οποία έχουν παγιδευτεί από τον κρύσταλλο κατά τη διάρκεια της δημιουργίας του. Επίσης μετρήθηκαν δευτερογενή και ψευδοδευτερογενή που έδωσαν τα ίδια μικροθερμομετρικά αποτελέσματα όπως και τα πρωτογενή. Το μέγεθος των ρευστών εγκλεισμάτων ποικίλει από 10 έως και

100 μm. Διακρίθηκαν δύο κύριοι τύποι ρευστών εγκλεισμάτων με βάση τη μορφή και τη σύστασή τους:

Εγκλείσματα Τύπου Α: Πρόκειται είτε για διφασικά (H₂O, υγρό και αέριο) είτε για μονοφασικά εγκλείσματα (αέριο). Η αέρια φάση στα διφασικά εγκλείσματα αποτελεί το 20-25% του όγκου του εγκλείσματος. Τα γεμάτα με αέριο εγκλείσματα υποδεικνύουν ότι το διάλυμα που ήταν υπεύθυνο για τη δημιουργία του κρυστάλλου, μπορεί να βρισκόταν σε κατάσταση βρασμού.

Εγκλείσματα Τύπου Β: Πρόκειται για «φυσικά παρηκμασμένα-σπασμένα» εγκλείσματα (decrepitated). Τα εγκλείσματα αυτά έχουν υποστεί τεκτονική επανεξισορρόπηση (re-equilibration) και υποδεικνύουν συνθήκες αποσυμπίεσης, που συνδέονται με τη γενική ανύψωση των μεταμορφικών συμπλεγμάτων (Sterner & Bodnar 1989).

Τα αποτελέσματα των μικροθερμομετρήσεων παρουσιάζονται γραφικά στο σχήμα 4. Οι θερμοκρασίες τελικής τήξης του πάγου T_{m,ice}, κυμαίνονται μεταξύ -9 και -0,1 °C. Το 75% των μετρήσεων αυτών βρίσκεται μεταξύ των τιμών -1 και -0,1 °C. Οι ανωτέρω θερμοκρασίες τελικής τήξης πάγου αντιστοιχούν σε αλατότητες μεταξύ 0,2 και 12,7 κ.β.% ισοδ. NaCl (Bodnar 1993). Το 75 % των τιμών κυμαίνεται μεταξύ 1 και 2 κ.β.% ισοδ. NaCl. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης (T_h) των εγκλεισμάτων κυμαίνονται μεταξύ 140 και 212 °C, ενώ περιορίζονται στο θερμοκρασιακό εύρος 151 – 180 °C για > από το 90% του συνόλου των μετρήσεων (Σχ. 4β).



Σχήμα 4. Ιστογράμματα (α) θερμοκρασιών τήξης του τελικού πάγου (T_{m,ice}), (β) θερμοκρασίας ομογενοποίησης (T_h), συγκεντρωτικό διάγραμμα (γ) θερμοκρασίας ομογενοποίησης - αλατότητας.

Από το διάγραμμα θερμοκρασίας ομογενοποίησης – αλατότητας (Σχ. 4γ) προκύπτουν δύο πορείες εξέλιξης των υδροθερμικών διαλυμάτων, που συνδέονται με τη γένεση του χαλαζία και οι οποίες μπορεί να έδρασαν μεμονωμένα ή σε συνδυασμό: απλή ψύξη και βρασμός.

Η πορεία απλής ψύξης εκφράζει την κρυστάλλωση του χαλαζία στα τελευταία στάδια της υδροθερμικής δραστηριότητας. Η ευρεία αύξηση της αλατότητας σε σχέση με τη μικρή μεταβολή της T_h μπορεί να αποδοθεί σε διαδικασίες βρασμού των διαλυμάτων. Οι σχετικά χαμηλές αλατότητες που μετρήθηκαν, υποδεικνύουν την συμμετοχή μετεωρικών νερών στο σχηματισμό των χαλαζιακών φλεβών.

7 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι διακλάσεις παριστούν κλειστά ή ανοιχτά υδροθερμικά συστήματα που καταγράφουν την εξέλιξη της παραμόρφωσης, τη σύσταση των ρευστών, τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κατά την διάρκεια της τεκτονικής ανύψωσης και ψύξης των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Σύμφωνα με τους Miller et al. (2002) τα τελευταία στάδια εκταφής από τα μέσα έως τα ανώτερα επίπεδα του φλοιού της γης μπορεί να συνοδεύονται από φιλτράρισμα ρευστών που προέρχονται από μαγματικές και/ή επιφανειακές πηγές (μετεωρικά νερά). Τα ρευστά αυτά μπορεί να συμμετέχουν σε ρήγμα-

τα αποκόλλησης που συσχετίζονται με την ανάπτυξη των συμπλεγμάτων μεταμορφικού πυρήνα. Κατά τη διάρκεια μελετών που έγιναν τα τελευταία 30 χρόνια σε ορυκτά Αλπικών διακλάσεων διαπιστώθηκε ότι αυτά σχηματίστηκαν κατά τη διάρκεια εκταφής και εφελκυστικού τεκτονισμού σε ανάδρομες συνθήκες από διαλύματα πλούσια σε CO₂ και/ή μετεωρικά νερά σε θερμοκρασίες μεταξύ 320 και 200 °C (Mullis 1975, 1996, Mullis et al. 1994).

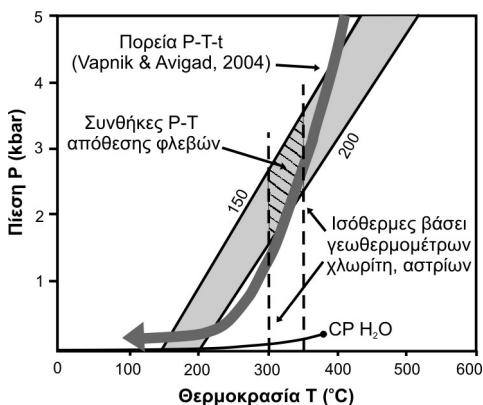
Στην περιοχή της Απικοκυκλαδικής μάζας υπάρχουν ελάχιστα δεδομένα σχετικά με τα ρευστά που συμμετείχαν στο σχηματισμό υστερο-τελικών, μετα-μεταμορφικών φλεβών: Σύμφωνα με τους Ganor et al. (1994) φλέβες ασβεσίτη που διαπερνούν μεταμορφωμένα πετρώματα της Σίφνου, Τήνου και Κύθνου σχηματίστηκαν από επιφανειακά νερά σε κάποιο στάδιο μετά την καθολική πρασινοσχιστολιθική μεταμόρφωση όταν οι τεκτονικές συνθήκες εξελίχθηκαν από πλαστικές σε θραυσιγενείς. Μετρήσεις ρευστών εγκλεισμάτων σε φλέβες χαλαζία-ασβεσίτη που πληρούν εφελκυστικές διακλάσεις της νήσου Τήνου (Varnik & Avigad 2004), που είναι αντίστοιχες με τις φλέβες που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη, έδωσαν χαμηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης (130-250 °C) και αλατότητες < 5 κ.β.% ισοδ. NaCl. Οι αρχικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κατά την περίοδο παγίδευσης των εγκλεισμάτων αυτών υπολογίστηκαν από τους Varnik & Avigad (2004) στους 300-450 °C και 1,5 - 4,0 kbar αντίστοιχα. Επιπλέον οι Küster & Stöckhert (1997) πραγματοποίησαν μικροθερμομετρικές μελέτες σε χαλαζιακές φλέβες από την Ενότητα Φυλλιτών-Χαλαζιτών της Κρήτης και διαπίστωσαν αλατότητες έως 20 κ.β.% ισοδ. NaCl και θερμοκρασίες ομογενοποίησης στο εύρος 95 και 146 °C, οι οποίες είναι ασύμβατες με τις P-T συνθήκες όπως προκύπτουν από τις ισορροπίες στερεών φάσεων (300-400 °C, 7-10 kbar). Οι συγγραφείς δέχονται ότι τα εγκλείσματα έχουν υποστεί επανεξισορρόπηση (re-equilibration) λόγω διαστολής χωρίς αυτό να γίνεται αντιληπτό μέσω της μικροσκοπίας. Θερμοκρασίες ομογενοποίησης μεταξύ 175 και 240 °C, και αλατότητες έως 22 κ.β.% ισοδ. NaCl, μετρήθηκαν πρόσφατα σε ρευστά εγκλείσματα από αλπινότυπους χαλαζίες του Πεντελικού όρους (Κίλιας κ.α. 2004).

Σε αντιστοιχία με τις προαναφερθείσες περιπτώσεις της Τήνου και Κρήτης, τα αποτελέσματα των μικροθερμομετρήσεων που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης βρίσκονται σε ασυμφωνία με τις θερμοκρασίες όπως προκύπτουν από την εφαρμογή γεωθερμομέτρων στην ορυκτολογική παραγένεση της περιοχής έρευνας, και που κυμαίνονται μεταξύ 290-310 °C (γεωθερμόμετρο χλωρίτη) και 300-350 °C (γεωθερμόμετρο αλβίτη/μικροκλινη από Whitney & Stormer 1977). Το παραπάνω ερμηνεύεται με την παραδοχή ότι τα ρευστά εγκλείσματα που μελετήθηκαν έχουν επανεξισορροπηθεί και υποστεί αλλαγές στην πυκνότητα τους που έλαβαν χώρα μετά την παγίδευσή τους, και κατά την διάρκεια της ανάδυσης των μεταμορφικών πετρωμάτων όπως έχει επίσης προταθεί από Küster & Stöckhert (1997). Τα δεδομένα των εγκλεισμάτων αυτών μπορούν να εκτιμηθούν μόνο όταν συγκριθούν με ανεξάρτητα δεδομένα P-T-X όπως προκύπτουν από τις ισορροπίες ορυκτών φάσεων (Bakker & Mamtani 2000). Η σύγκριση ισόχωρων ευθειών που προέκυψαν από τα μικροθερμομετρικά δεδομένα με ισόθερμες που προκύπτουν από τη γεωθερμομετρία, μπορεί να οδηγήσει σε μια εκτίμηση των συνθηκών P-T των διαλυμάτων που οδήγησαν στην απόθεση των ορυκτών στις διακλάσεις που μελετήθηκαν (Σχ. 5). Στο διάγραμμα αυτό οι ισόχωρες ευθείες έχουν σχεδιαστεί για το εύρος των θερμοκρασιών που μετρήθηκαν στα ρευστά εγκλείσματα (με βάση τα δεδομένα των Zhang & Frantz 1987). Η τομή των ισόχωρων ευθειών με τις ισόθερμες των 300 και 350 °C όπως προσδιορίστηκαν από τα γεωλογικά γεωθερμόμετρα δίνει ένα εύρος πιέσεων μεταξύ 3,5 και 1,5kbar στις οποίες πιστεύεται ότι έγινε η αρχική παγίδευση των εγκλεισμάτων στις χαλαζιακές φλέβες. Ο προσδιορισμός με μεγαλύτερη ακρίβεια των συνθηκών σχηματισμού των κρυστάλλων χαλαζία και γενικότερα των αλπινότυπων ορυκτών της περιοχής έρευνας, όπως πίεση, θερμοκρασία και σύσταση των διαλυμάτων (P,T,X) καθώς και η πορεία εκταφής, αποτελεί αντικείμενο συνεχιζόμενης μελέτης.

Συγκριτικά στο σχήμα 5 παρουσιάζεται η πορεία P-T-t που προτάθηκε από Varnik & Avigad (2004) για την βορειοδυτική Τήνο, όπως προέκυψε από μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων σε φλέβες χαλαζία-ασβεσίτη αντίστοιχων με αυτές της Νότιας Εύβοιας, και η οποία εκτιμάται ότι χαρακτηρίζει και την περιοχή έρευνας. Η πορεία αυτή υποδεικνύει ότι μετά την HP-LT μεταμόρφωση σε συνθήκες περίπου 350-450 °C και πιέσεις 10-12kbar που χαρακτηρίζει την περιοχή μελέτης (Shaked et al. 2000), έλαβε χώρα σχεδόν ισόθερμη αποσυμπύεση έως τους 300-350 °C, και 3,5 και 1,5 kbar με ταυτόχρονη απόθεση των ορυκτών φάσεων στις εφελκυστικές διακλάσεις που μελετώνται, και στη συνέχεια μία απότομη ψύξη σε θερμοκρασίες ~100 °C στον ανώτερο φλοιό και σε πιέσεις <0,5kbar. Ο συνεχιζόμενος εφελκυσμός και η τελική αποσυμπύεση των μεταμορφικών πακέτων οδήγησαν σε σχηματισμό παρηκμασμένων-σπασμένων εγκλεισμάτων (Touret 1992, Sterner et al. 1995).

Τα χαρακτηριστικά P-V-T-X των εγκλεισμάτων που μελετήθηκαν σε συνδυασμό με τα ορυκτολογικά και γεωλογικά χαρακτηριστικά των διακλάσεων, υποδεικνύουν ότι ο χαλαζίας και κατ' επέ-

καταστασια αλπινότητα ορυκτά της Νότιας Εύβοιας αποτέθηκαν κατά τη διάρκεια του Μειοκαινικού πλαστικο-θραυσίγονους έως θραυσίγονους τεκτονικού καθεστώτος που έδρασε στην ευρύτερη περιοχή κάτω από συνθήκες κατώτερης πρασινοσχιστολιθικής φάσης, και λόγω της εισχώρησης μεταωρικών διαλυμάτων σε σημαντικά βάθη εντός του φλοιού. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις από τις Άλπεις και υποδεικνύουν έντονη συμμετοχή μεταωρικών νερών στην απόθεση των αλπινότυπων ορυκτών καθώς και μια συσχέτιση με τη ζώνη H₂O όπως περιγράφηκε από Mullis et al. (1994) για τις Ελβετικές Άλπεις. Ανοιχτό παραμένει το ερώτημα εάν οι ορυκτογενέσεις που μελετήθηκαν συνδέονται μερικώς με επανακινητοποίηση αποθέσεων προγενέστερων μαγματικών-υδροθερμικών συστημάτων που έδρασαν κατά τη διάρκεια του προ-Αλπικού μαγματισμού στην Αττικο-Κυκλαδική Μάζα (Pe-Piper & Piper 2002).



Σχήμα 5. Υποθετικές συνθήκες πίεσης-θερμοκρασίας σχηματισμού των χαλαζιακών φλεβών Νότιας Εύβοιας (γραμμοσκιασμένη περιοχή). Με διακεκομμένες γραμμές, οι θερμοκρασίες σχηματισμού χλωρίτη και αλβίτη/μικροκλινη όπως προκύπτουν από τη χρήση γεωθερμομέτρων. Οι ισόχωρες ευθείες υδάτινων ρευστών εγκλεισμάτων με αλατότητα 5 κ.β.% NaCl (περίπου μέση τιμή των εγκλεισμάτων που μετρήθηκαν) για θερμοκρασίες 150 και 200 °C (ελάχιστη και μέγιστη τιμή τιμών T_h που μετρήθηκαν) παριστάνονται με συνεχείς γραμμές. Το βέλος υποδεικνύει υποθετική πορεία P-T-t για την βορειοδυτική Τήνο όπως προκύπτει από μελέτες ρευστών εγκλεισμάτων σε φλέβες χαλαζία-ασβεστίτη (από Varnik & Avigad, 2004). CP H₂O: κρίσιμο σημείο H₂O για 5 κ.β.% NaCl.

Ορυκτολογικά δεδομένα από το εσωτερικό των διακλάσεων που μελετήθηκαν όπως η παρουσία διαφόρων μορφών χαλαζία (σκήπτρα, νήματα, ελικοειδείς μορφές, μορφές φαντάσματος) ακόμη και εντός του ίδιου έγκοιλου, υποδεικνύει διακυμάνσεις των υδροθερμικών συνθηκών κατά τη διάρκεια της ορυκτογένεσης (όπως τοπικός βρασμός). Διαμητικές τάσεις που αναπτύχθηκαν στους κρυστάλλους κατά την διάρκεια σχηματισμού τους οδήγησαν σε αποκόλληση τους από την οροφή και πτώση στο εσωτερικό των εγκοίλων με αποτέλεσμα να σχηματισθούν σε ιδανικές συνθήκες τέλει διπλοαπόληκτοι κρύσταλλοι. Η ανάπτυξη μεγακρυστάλλων καπνία ευνοήθηκε σε θέσεις όπου οι πρωτόλιθοι ήταν όξινης σύστασης (μεταρυσίτοι ή μεταγρανιτοειδή) λόγω της συνεισφοράς φυσικής ραδιενέργειας, ενώ αντίθετως σε μεταβασικά πετρώματα απαντά μόνο η ορεία κρύσταλλος. Η μελέτη των αλπινότυπων διακλάσεων της Αττικοκυκλαδικής μάζας μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα κυρίως σε ότι αφορά την συσχέτιση διαφόρων μεταμορφικών ενοτήτων. Ο εντοπισμός πανομοιότυπων ορυκτολογικών παραγενέσεων όπως αυτές που περιγράφονται στην περιοχή Κριεζών-Κόσκινων, και σε διακλάσεις εντός ορθογνευσίων της Αττικής (περιοχή Σταμάτας, Μαραθώνα και Πεντέλης) και Νότιας Εύβοιας (περιοχή Καρύστου) υποδεικνύει σε συνδυασμό με την ομοιότητα των πετρολογικών τύπων την παρουσία της τεκτονικής Ενότητας Όχης και σε περιοχές του νομού Αττικής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας του Πανεπιστημίου Αθηνών για την οικονομική υποστήριξη της παρούσας μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Κασιμάτσος Γ. 1991. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Αλιβέρι, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
 Κίλιας Σ., Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α. & Καβούρη Σ. 2004. Μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων σε αλπινότυπους χαλαζίες από διακλάσεις του Πεντελικού όρους. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36, 526-533.
 Altherr R. & Schliestedt M. 1979. Geochronology of high-pressure rocks on Sifnos (Cyclades, Greece). Contr. Mineral. Petrol., 70, 245-255.

- Bailey SW. 1988. Chlorites: structures and crystal chemistry. *Rev. in Mineral., Mineral. Soc. Am.*, 19, 347-404.
- Bakker R.J. & Mamtani M.A. 2000. Fluid inclusions as metamorphic process indicators in the Southern Aravalli Mountain Belt (India). *Contr. Mineral. Petrol.*, 139: 163-179.
- Baltatzis E. 1996. Blueschist to greenschist transition and the P-T path of prasinites from Lavrion area, Greece. *Min. Mag.*, 60, 551-561.
- Bodnar R.J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geoch. Cosm. Acta*, 57, 683-684.
- Bröcker M. & Franz L. 1998. Rb-Sr isotope studies on Tinos island (Cyclades Greece): additional time constraints for metamorphism, extent of infiltration-controlled overprinting and deformational activity. *Geol. Mag.*, 135, 369-382.
- Bröcker M., & Enders M. 1999. U-Pb zircon geochronology of unusual eclogite-facies rocks from Syros and Tinos (Cyclades, Greece). *Geol. Mag.*, 136, 111-118.
- Cathelineau M. 1988. Cation size occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Mineral.*, 23: 471-485.
- Cerny P. & Chapman R. 1986. Adularia from hydrothermal vein deposits: extreme in structural state. *Can. Mineral.*, 24, 717-728.
- Ganor J., Matthews A., & Schliestedt M. 1994. Post-metamorphic low $\delta^{13}\text{C}$ calcite in the Cycladic complex (Greece) and their implications for modeling fluid infiltration processes using carbon isotope compositions. *Eur. Jour. Mineral.*, 6, 365-379.
- Katzir Y., Avigad D., Matthews A., Garfunkel Z. & Evans B.W. 2000. Origin, HP/LT metamorphism and cooling of ophiolitic melanges in southern Evia (NW Cyclades), Greece. *J. Metam. Geol.*, 18, 699-718.
- Küster M., & Stöckhert B. 1997. Density changes of fluid inclusions in high-pressure low-temperature metamorphic rocks from Crete: A thermobarometric approach based on the creep strength of the host minerals. *Lithos*, 41, 151-167.
- Miller JA., Buick IS., Cartwright I. & Barnicoat A. 2002. Fluid processes during the exhumation of high-P metamorphic belts. *Miner. Mag.*, 66, 93-119.
- Mullis J. 1975. Growth conditions of quartz crystals from Val d'Illiez (Valais, Switzerland). *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.* 55, 419-430.
- Mullis J. 1996. P-T-t path of quartz formation in extensional veins of the central Alps. *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, 76, 159-164.
- Mullis J., Dubessy J., Poty B. & O'Neil J. 1994. Fluid regimes during late stages of a continental collision: physical, chemical and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotransverse through the Central Alps, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2239-2267.
- Niedermayer G. 1993. Alpine Kluefte, *Mineralien Welt*, 6, 57-59.
- Papanikolaou D.J. 1987. Tectonic evolution of the Cycladic blueschist belt (Aegean Sea, Greece). In: *Chemical Transport in Metasomatic Processes*, Helgeson H.C. ed, NATO ASI series, 218, 429-450.
- Pe-Piper G. & Piper D.J.W. 2002. The Igneous rocks of Greece. The anatomy of an orogen, *Gebrüder Borntraeger*, 30, 573p.
- Roedder E., 1984. Fluid Inclusions. *Rev. Mineral.*, 12, 644p.
- Shaked Y., Avigad D. & Garfunkel Z. 2000. Alpine high-pressure metamorphism at the Almyropotamos window (southern Evia, Greece). *Geol. Mag.*, 137, 367-380.
- Smith JV. 1974. Feldspar minerals I. Crystal structure and Physical properties. Springer Verlag, New York, 627p.
- Stalder HA. & Touray JC. 1970. Fensterquarze mit Methan-Einschlüssen aus dem westlichen Teil der schweizerischen Kalkalpen. *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, 50, 109-130.
- Sterner S.M. & Bodnar R.J. 1989. Synthetic fluid inclusions. VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. *J. Metam. Geol.* 7: 243-260.
- Sterner S.M., Hall D.L., Keppler H. 1995. Compositional re-equilibration of fluid inclusions in quartz. *Contr. Mineral. Petrol.*, 119: 1-15.
- Touret JLR. 1992. Fluid inclusions in subducted rocks. *Proc. Kon. Ned. Akad.* 95: 385-403.
- Vapnik Ye., & Avigad D. 2004. P-T conditions of quartz-calcite boudins and vein formation within a low-angle detachment fault in Tinos Island (Aegean Sea): a fluid inclusion study. *Int. J. Earth Sci.*, 93: 487-499.
- Voudouris P., Katerinopoulos A. & Melfos V. 2004. Alpine-type fissure minerals in Greece, *Docum. Natur.* 151, 23-45.
- Whitney J.A. & Stormer J.C. Jr. 1977. The distribution of NaAlSi₃O₈ between coexisting microcline and plagioclase and its effects on geothermometric calculations. *Am. Mineral.*, 62, 687-691.
- Wendel W. & Kapelas Ch. 1997. Alpine smoky quartz from Attica, *Lapis* 22/3.
- Zhang Y.G. & Frantz J.D. 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl -KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.* 64, 335-350.

ABSTRACT

MINERALOGICAL AND FLUID INCLUSION STUDIES IN TENSION GASHES AND QUARTZ VEINS FROM SOUTHERN EVIA ISLAND

Voudouris P.¹, Katerinopoulos A.¹, Kiliass S.¹, Melfos V.², Detsi K.¹ and Vastardi A.¹.

¹ *Department of Geology and Geoenvironment, Athens University, 157 84 Athens, voudouris@geol.uoa.gr, akaterin@geol.uoa.gr, kiliass@geol.uoa.gr, detsi@hotmail.com*

² *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece, melfosv@geo.auth.gr*

Extensional fissure veins, hosted within orthogneisses and metabasites of the Ochi tectonic unit in Central Evia Island, contain quartz megacrysts, as well as a large variety of alpinotype minerals like adularia, albite, chlorite, actinolite, hematite, rutile, epidote, calcite, titanite and zircon. Microthermometric investigations in quartz crystals resulted in homogenization temperatures ranging between 140 and 212 °C, and salinities from 0.2 to 12.7 wt. % eq. NaCl. The microthermometric data, combined with temperature data derived from chlorite and microcline/albite geothermometers, suggest initial P-T fluid trapping conditions between 290-350 °C, and 3,5-1,5 kbar. A possible P-T-t path of the studied area includes near isothermal decompression from blueschist to retrograde greenschist conditions, and then a rapid cooling down to temperatures of 140 °C and pressures <0,5kbar probably due to incursion of meteoric waters within the crust. This study suggests fissure vein formation from the ductile/brittle- to the brittle tectonic regime due to decompression, tectonic uplift and exhumation of the southern Evia Blueschist Unit.

ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ (μΡΙΧΕ, FT-IR/IR-μs, RBS) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ ΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΟΥ ΒΙΟΤΙΤΗ

Γκοντελίτσας Α.¹, Κόκκορης Μ.², Χαρισσόπουλος Σ.³, Ζορμπά Τ.⁴, Παρασκευόπουλος Κ.⁴
και Μισαηλίδης Π.⁵

¹ Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, 15784 Αθήνα, agodel@geol.uoa.gr

² Τμήμα Φυσικής, ΕΜΠ, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, 15780 Αθήνα, kokkoris@central.ntua.gr

³ Ινστιτούτο Πυρηνικής Φυσικής, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», 15310 Αγία Παρασκευή, sharisor@inp.demokritos.gr

⁴ Τμήμα Φυσικής, ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη, kpar@auth.gr

⁵ Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη, misalid@chem.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ανακοίνωση παρουσιάζονται, για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία, προκαταρκτικά πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με τη ρόφηση από υδατικά διαλύματα συμπλόκων ιόντων παλλαδίου ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) στην επιφάνεια κρυστάλλων γρανιτικού βιοτίτη. Η διερεύνηση του χημικώς τροποποιημένου φυλλοπυριτικού ορυκτού πραγματοποιήθηκε κυρίως με χρήση προηγμένων, μή-καταστροφικών, φασματοσκοπικών τεχνικών (μΡΙΧΕ, FT-IR/IR-μs, RBS).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της αντίδρασης διαλελυμένων ιόντων βαρέων μετάλλων με τις επιφάνειες διαφόρων στερεών γεω-υλικών αποτελεί ένα σχετικά νέο πεδίο έρευνας των Φυσικών Επιστημών που συνεπάγεται σημαντικές τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η διερεύνηση των φυσικοχημικών διεργασιών (διαλυτοποίηση, ρόφηση, ανάπτυξη κρυστάλλων) που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες, καθώς και οι χημικές και δομικές αλλαγές που παρατηρούνται στις επιφανειακές στοιβάδες των κρυστάλλων των ορυκτών, μπορούν να διασαφηνισθούν με συνδυασμένη εφαρμογή σύγχρονων μικροσκοπικών και φασματοσκοπικών τεχνικών (π.χ. Godelitsas et al. 2003). Επιπλέον είναι γνωστό ότι η συμπεριφορά των ορυκτών σε υδατικά μέσα και κατά συνέπεια η χημική δραστηριότητα των επιφανειών τους, εξαρτώνται άμεσα τόσο από την χημική τους σύσταση όσο και από τη χωρική διάταξη των δομικών μονάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης κ.λ.π.) εξαιτίας της σύστασής τους εμφανίζονται ιδιαίτερα ευπαθή και αντιδρούν πολύ εύκολα με διαλελυμένα ιόντα βαρέων μετάλλων, ενώ το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση ορισμένων τεκτοπυριτικών και φυλλοπυριτικών ορυκτών (ζεόλιθοι, ορυκτά της αργίλου, μαρμαρυγίες) και οξειδίων μετάλλων (οξειδία του Mn) τα οποία είναι μιν ανθεκτικά σε διαλύματα αλλά λόγω της μικροπορώδους ή και στρωματώδους δομής τους έχουν αυξημένες ειδικές επιφάνειες και αξιοσημείωτες ροφητικές-ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Ο βιοτίτης είναι ένα πολύ κοινό φυλλοπυριτικό ορυκτό η επιφάνεια του οποίου φαίνεται να εμφανίζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα, όσον αφορά αντιδράσεις με ιόντα βαρέων μετάλλων, έναντι άλλων ορυκτολογικών συστατικών (π.χ. χαλαζίας, άστριοι) των πετρωμάτων στα οποία εμφανίζεται (π.χ. Farquhar et al. 1997). Στην παρούσα ανακοίνωση παρουσιάζονται, για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία, ορισμένα προκαταρκτικά αποτελέσματα που αφορούν τη φασματοσκοπική διερεύνηση της επιφάνειας κρυστάλλων τυπικού γρανιτικού βιοτίτη έπειτα από αντίδραση σε υδατικό διάλυμα με αμμωνιακά σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς Pd. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης βασισμένες σε δέσμες ιόντων (μΡΙΧΕ, RBS) καθώς και φασματοσκοπία -μικροσκοπία υπερύθρου (FT-IR, IR-μs). Οι έως τώρα συναφείς μελέτες για γρανιτικό βιοτίτη αναφέρονται σε ροφημένα ιόντα λανθανιδών και ακτι-

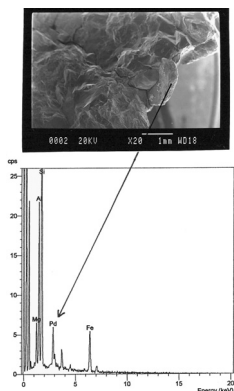
νιδών (Ce, Nd, Th, και κυρίως U(VI)) αλλά και σε ιόντα του δισθενούς Hg (Alonso et al. 2003a,b, Berry et al. 1993,1994, Dran et al. 1988, Misaelides et al. 1998,2001). Αξίζει να σημειωθεί, στα πλαίσια της παρούσας ανακοίνωσης, η γενικότερη σχετική έλλειψη βιβλιογραφίας για αντιδράσεις ιόντων πλατινοειδών (PGE) με ορυκτά σε υδατικά διαλύματα παρά το συνεχώς αυξανόμενο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον που σχετίζεται με τους καταλύτες των αυτοκινήτων (π.χ. Sures et al. 2002).

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

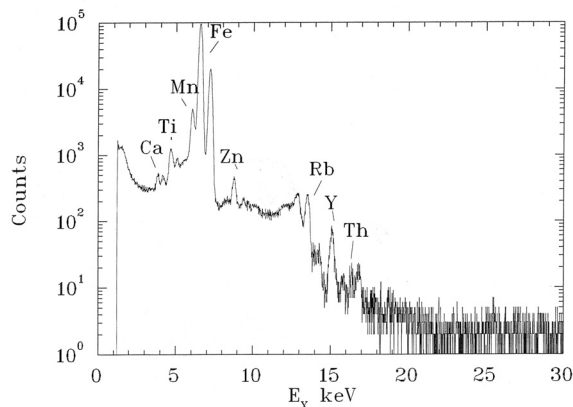
Λεπτές-στιλπνές τομές δειγμάτων εμπορικού γρανίτη, που περιείχαν ευδιάκριτους κρυστάλλους τυπικού βιοτίτη, αφήθηκαν να αντιδράσουν για μία εβδομάδα με υδατικό διάλυμα $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1000 ppm Pd) σε συνθήκες εργαστηριακού περιβάλλοντος. Στη συνέχεια εκπλύθηκαν επανειλημμένα με αποσταγμένο ύδωρ ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φυσιοροφημένα χημικά συστατικά, και μετά ξηράθηκαν στον αέρα. Οι κρύσταλλοι του γρανιτικού βιοτίτη μελετήθηκαν, τόσο πριν όσο και μετά από την αντίδραση, με μικροαναλυτή πρωτονίων (Scanning Proton Microprobe - μPIXE) χρησιμοποιώντας δέσμες πρωτονίων 3 MeV από τον 4 MV Dynamitron Tandem επιταχυντή του Πανεπιστημίου Ruhr του Bochum, καθώς και με φασματοσκοπία οπισθοσκεδασμού κατά Rutherford (RBS) χρησιμοποιώντας δέσμες 3 MeV σωματίων-α από τον 4.5 MV επιταχυντή Tandem του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Επίσης, πραγματοποιήθηκε καταγραφή των ροφημένων στο ορυκτό αμμωνιακών συμπλόκων του Pd χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο υπερύθρου (IR- μs) της Perkin Elmer, ενώ είχε προηγηθεί διερεύνηση των αρχικών υλικών σε δισκία KBr με φασματόμετρο υπερύθρου Bruker IFS 113v. Τέλος, διάφορα θραύσματα γρανίτη εξετάσθηκαν και με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Jeol JSM 840-A / Link 10000 AN EDS.

3 ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

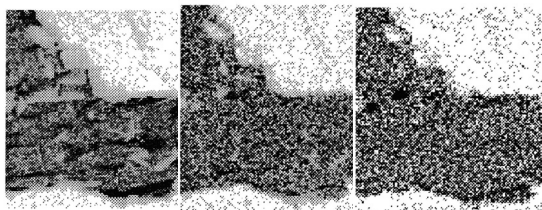
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται μικροφωτογραφία από SEM ενός κρυστάλλου γρανιτικού βιοτίτη έπειτα από την αντίδραση με υδατικό διάλυμα $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, καθώς και το αντίστοιχο φάσμα EDS το οποίο αποδεικνύει την ύπαρξη του μετάλλου στην επιφάνεια του ορυκτού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα φάσματα των υπόλοιπων ορυκτών του πετρώματος δεν εμφανίσθηκαν κορυφές του Pd, ενώ στην περίπτωση του βιοτίτη οι μεγαλύτερες σε ένταση κορυφές αναλογούν σε σημεία των ακμών του κρυστάλλου. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το φάσμα μPIXE του αρχικού βιοτίτη, όπου και φαίνονται οι κορυφές ορισμένων κύριων στοιχείων, καθώς και των περιεχόμενων στο ορυκτό ιχνοστοιχείων, ενώ στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται επιλεγμένοι στοιχειακοί χάρτες μPIXE (από τη λεπτή-στιλπνή τομή) και πιο συγκεκριμένα χάρτες που αφορούν στην κατανομή Fe, Ti, και Zn. Ο χάρτης κατανομής του Pd, μετά από την αντίδραση (σε επίπεδα ppm), είναι παρόμοιος με αυτούς των αρχικών ιχνοστοιχείων, όπως π.χ. του Zn, με σχεδόν ομογενή κατανομή του μετάλλου σε όλη τη μάζα του κρυστάλλου. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά τμήματα των φασμάτων απορρόφησης FT-IR τόσο του αρχικού βιοτίτη (με κύρια κορυφή $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) όσο και του $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με κύρια κορυφή $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ η οποία μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις του αμμωνιακού συμπλόκου του δισθενούς Pd (π.χ. Drozdova et al. 1999).



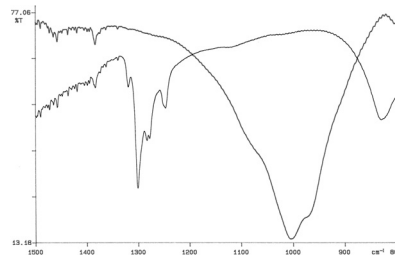
Σχήμα 1. Δεδομένα SEM-EDS για Pd ροφημένο στην επιφάνεια γρανιτικού βιοτίτη



Σχήμα 2. Φάσμα μPIXE του βιοτίτη

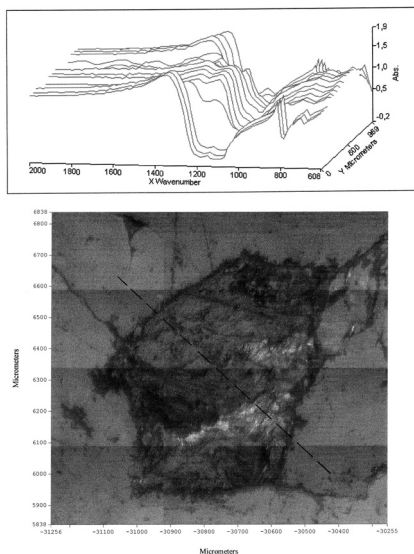


Σχήμα 3. Χάρτες μPIXE της κατανομής Fe, Ti, και Zn στην επιφάνεια του αρχικού βιοτίτη

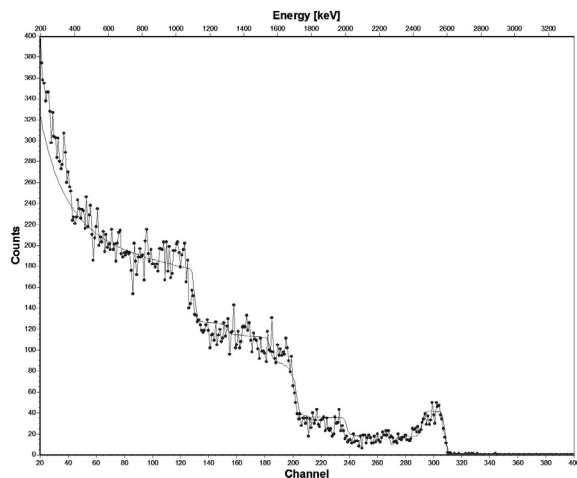


Σχήμα 4. Φάσματα απορρόφησης FT-IR του αρχικού βιοτίτη και του $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

Η ίδια ακριβώς κορυφή είναι αυτή η οποία καταγράφεται στα φάσματα του Σχήματος 5, που ελήφθησαν με το IR-μs από την επιφάνεια του βιοτίτη έπειτα από την αντίδραση, αποδεικνύοντας την ύπαρξη όχι απλώς του μετάλλου αλλά του συμπλόκου ιόντος $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Το μέγεθος του συγκεκριμένου επίπεδου τετραγωνικού συμπλόκου είναι $\sim 7.5 \text{ \AA}$ (Pommier & Gélín 1999) και βεβαίως ο μηχανισμός με τον οποίο ροφείται από το υδατικό διάλυμα στην επιφανειακή δομή του βιοτίτη είναι αντικείμενο υπό εξέταση. Υπάρχει πάντως η πιθανότητα να μη διαχέεται αντικαθιστώντας ιόντα στους ενδοστρωματικούς χώρους του επιφανειακού κρυσταλλικού πλέγματος του φυλλοπιριτικού ορυκτού, αλλά να ροφείται σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς σε θέσεις δομικών ατελειών της επιφάνειας οι οποίες δημιουργούνται από παράλληλες αντιδράσεις διαλυτοποίησης. Πάντως η εισχώρηση των συμπλόκων ιόντων του Pd, έως κάποιο βάθος σε ναοκλίμακα, στις επιφανειακές στοιβάδες των κρυστάλλων του βιοτίτη αποδεικνύεται από τα φασματοσκοπικά δεδομένα RBS (Σχήμα 6, Πίνακας 1) τα οποία προέκυψαν στα πλαίσια της διερευνητικής εργασίας. Τα ανωτέρω προκαταρκτικά αποτελέσματα αποτελούν, όπως σημειώθηκε και στην εισαγωγή της παρούσας ανακοίνωσης, και τα πρώτα στοιχεία της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικά με την αντίδραση ιόντων δισθενούς Pd με την επιφάνεια βιοτίτη και γενικότερα με την επιφάνεια κρυστάλλων φυλλοπιριτικών ορυκτών.



Σχήμα 5. Οπτική εικόνα από το IR-μς και τρισδιάστατη παρουσίαση συνεχόμενων φασμάτων που ελήφθησαν με γραμμική σάρωση της επιφάνειας του βιοτίτη



Σχήμα 6. Φάσμα RBS από την επιφάνεια του βιοτίτη

Πίνακας 1. Ανάλυση στόχου (δέσμη 3 MeV, σωμάτια α)

Πάχος ($\times 10^{15}$ at/cm ²)	Pd
2200	0.012
2600	0.005
50000	-

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Alonso U., Missana T., Patelli A., Ravagnan J. & Rigato V. 2003a. RBS and μ PIXE analysis of uranium diffusion from bentonite to the rock matrix in a deep geological waste repository. *Nucl. Instr. Meth. B*, 207, 195-204.
- Alonso U., Missana T., Patelli A., Rigato V. & Rivas P. 2003b. Study of contaminant transport into granite microfractures using nuclear ion beam techniques. *J. Contam. Hydrol.*, 61, 95-105.
- Berry J.A., Bishop H.E., Cowper M.M., Fozard P.R., McMillan J.W. & Mountfort S. 1993. Measurement of the sorption of actinides on minerals using microanalytical techniques. *Analyst*, 118, 1241-1246.
- Berry J.A., Bishop H.E., Cowper M.M., Fozard P.R. & McMillan J.W. 1994. The use of microanalytical techniques to measure the distribution of uranium and plutonium sorbed on rocks and minerals. *Radiochim. Acta*, 66/67, 243-250.
- Dran J.-C., Della Mea G., Paccagnella A., Petit J.-C. & Menager M.-T. 1988. Sorption of actinide analogues on granite minerals studied by MeV ion beam techniques. *Radiochim. Acta*, 44/45, 299-304.
- Drozdova L., Novakova J., Schulz-Ekloff G. & Jaeger N.I. 1999. Ship-in-bottle synthesis of palladium carbonyl complexes in NaY and NaX zeolites via the direct carbonylation of $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. *Micropor. Mesopor. Materials*, 28, 395-403.
- Farquhar M., Vaughan D., Hughes C., Charnock J. & England K. 1997. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3051-3064.
- Godelitsas, A., Astilleros J. M., Hallam, K., Harissopoulos, S. & Putnis, A. 2003. Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 37(15), 3351-3360.
- Misaelides P., Godelitsas A., Stephan A., Meijer J., Rolfs C., Harissopoulos S., Kokkoris M. & Filippidis A. 1998. Application of proton microprobe and ^{12}C -Rutherford Backscattering Spectroscopy to the identification of Hg(II)-cations sorbed by granite minerals. *Radiochim. Acta*, 83, 43-50.
- Misaelides P., Godelitsas A., Harissopoulos S. & Anousis I. 2001. Interaction of granitic biotite with selected lanthanides and actinides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247, 325-328.

- Pommier B & Gélín P. 1999. On the nature of Pd species formed upon exchange of H-ZSM-5 with Pd(NH₃)₄²⁺ and calcination in O₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1665-1672.
- Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J. & Bohlen A. 2002. Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on palladium. *Ecotoxicology*, 11, 385-392.

ABSTRACT

PRELIMINARY SPECTROSCOPIC INVESTIGATION (μ PIXE, FT-IR/IR- μ s, RBS) OF PALLADIUM COMPLEX IONS SORBED ON THE SURFACE OF GRANITIC BIOTITE CRYSTALS

Godelitsas A.¹, Kokkoris M.², Harissopoulos S.³, Zorba T.⁴, Paraskevopoulos K.⁴ and Misaelides P.⁵

¹ *Department of Geology & Geoenvironment, National and Kapodistrian University of Athens, 15784 Zographou, Greece, agodel@geol.uoa.gr*

² *Department of Physics, National Technical University of Athens, 15780 Zographou, Greece, kokkoris@central.ntua.gr*

³ *Institute of Nuclear Physics, NCSR "DEMOKRITOS", 15310 Aghia Paraskevi, Greece, sharisop@inp.demokritos.gr*

⁴ *Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece, kpar@auth.gr*

⁵ *Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece, misailid@chem.auth.gr*

This conference presentation contains preliminary experimental results, appearing for the first time in the literature, with regard to the sorption of (Pd(NH₃)₄²⁺) ions on the surface of granitic biotite crystals. The investigation of the chemically modified phyllosilicate mineral was carried out using advanced non-destructive spectroscopic techniques (μ PIXE, FT-IR/IR- μ s, RBS).

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΛΙΘΑΡΓΥΡΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΣΙΓΡΙΟΥ ΛΕΣΒΟΥ

Δήμου Ε.

ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα, edimou@igme.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο θαλάσσιο χώρο που ορίζεται από τον κολπίσκο Γιαλάν Μπουγάζι (Ψεύτικο Λιμάνι) στο Σίγρι της δυτικής Λέσβου και σε βάθος 5-8 μέτρα, εντοπίστηκαν συγκεντρώσεις από υλικά αρχαίας μεταλλουργίας. Τα ευρήματα αυτά, που είναι αρχαίοι λιθάργυροι, μελετήθηκαν με οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με σημειακή μικροανάλυση (EDS). Αποδείχθηκε ότι στη σύστασή τους συμμετέχει εκτός από το PbO και ένα άλλο οξειδίο του μολύβδου με χλώριο, το αλογονούχο ορυκτό Λορεττοΐτης ($Pb_7O_6Cl_2$), το οποίο δημιουργήθηκε εκ των υστέρων λόγω της μακροχρόνιας παραμονής των λιθαργύρων στη θάλασσα. Οι λιθάργυροι είναι «πλακοειδούς» μορφής του πρώτου σταδίου κυπέλλωσης και ανήκουν στον ερυθρό τύπο των χαμηλών θερμοκρασιών και βραδείας ψύξης. Στην παρούσα μελέτη γίνεται μία αναδρομή στην αρχαία μεταλλουργική διαδικασία παραγωγής αργύρου-λιθαργύρου και μολύβδου και τίθενται διάφορα ερωτήματα σχετικά με την ενδεχόμενη μεταφορά των λιθαργύρων στο νησί από άλλο μεταλλευτικό Κέντρο για επιτόπια παραγωγή μολύβδου, ή εάν οι λιθάργυροι χρησίμευαν ως έρμα ενός πλοίου που ναυάγησε στο «Ψεύτικο Λιμάνι».

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο δυτικό τμήμα της νήσου Λέσβου και καλύπτοντας μία μεγάλη έκταση μεταξύ Σιγρίου και Ερεσού, βρίσκεται ως γνωστό το περίφημο Απολιθωμένο Δάσος Λέσβου το οποίο έχει ανακηρυχθεί «Διατηρητέο Μνημείο της Φύσης». Σύμφωνα με τους ειδικούς επιστήμονες, πριν 20 περίπου εκατομμύρια χρόνια, εκδηλώθηκε έντονη ηφαιστειακή δραστηριότητα με αποτέλεσμα μεγάλες λασποροές από πυροκλαστικά υλικά και ηφαιστειακή τέφρα να κινηθούν από ανατολικά προς δυτικά και να σκεπάσουν (και να απολιθώσουν) το μεγάλο, πυκνό και πλούσιο δάσος που υπήρχε την εποχή εκείνη στη δυτική πλευρά του νησιού (Ζούρος κ.ά. 2000). Σήμερα έχει αποκαλυφθεί ένας εντυπωσιακός αριθμός ιστάμενων και κατακείμενων πυριτιωμένων κορμών στην ενδοχώρα, ο οποίος συμπληρώνεται σταδιακά από αυτούς που ανακαλύπτονται μέσα στον εγγύς θαλάσσιο χώρο.

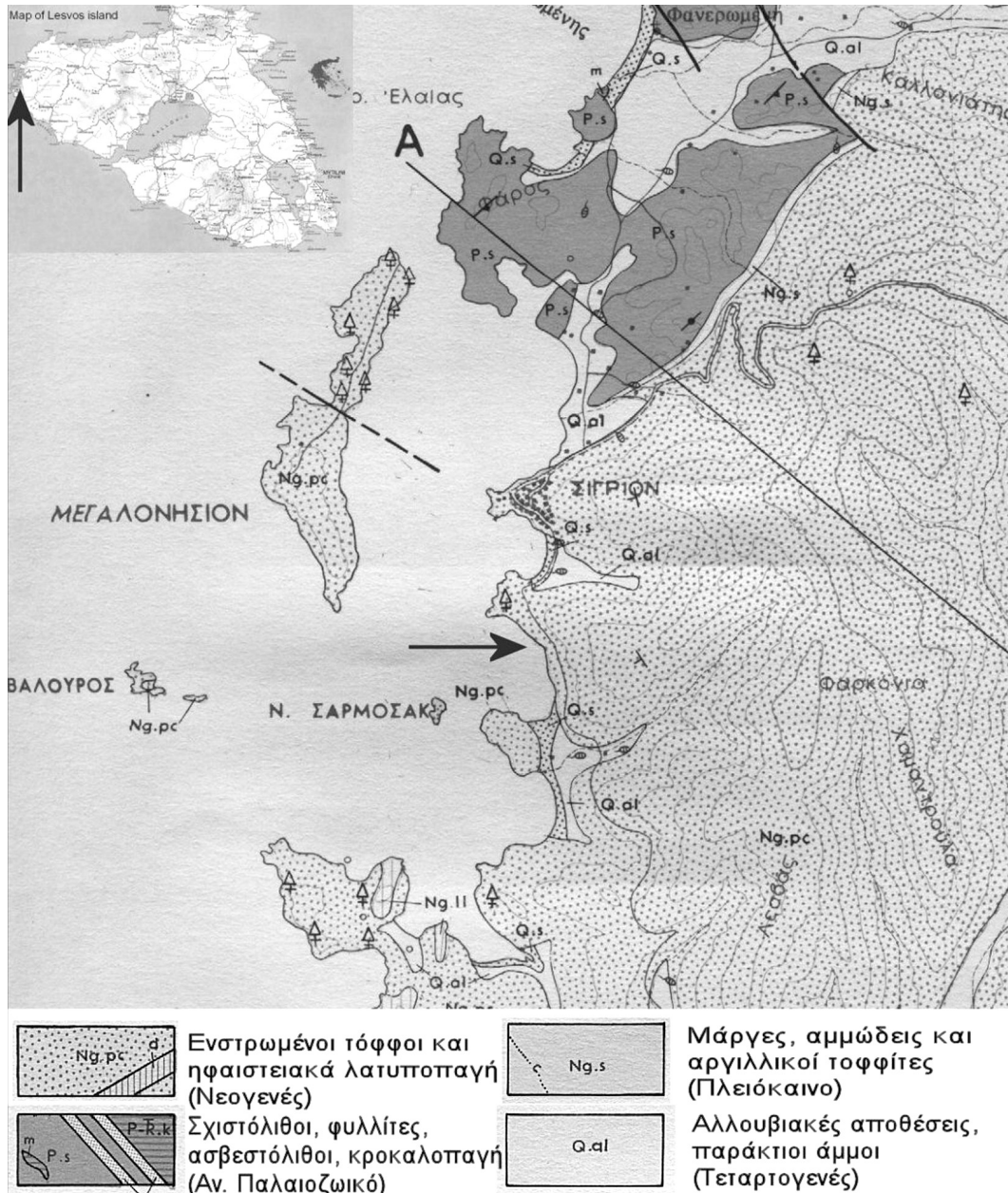
Η συχνή παρατήρηση των βυθισμένων κορμών, οδήγησε τον ερασιτέχνη δύτε και πρώην καπετάνιο Δημήτρη Κομνηνό στην παράλληλη και τυχαία ανακάλυψη στον ίδιο χώρο διαφόρων μεταλλικών ευρημάτων αρχαίας μεταλλουργίας που αποτέλεσαν και το υλικό για την παρούσα μελέτη.

Πιο συγκεκριμένα τα μεταλλικά ευρήματα (λιθάργυροι) εντοπίστηκαν μέσα στον μικρό κόλπο που βρίσκεται αμέσως μετά και νότια του λιμανιού του Σιγρίου στη δυτική ακτή της Λέσβου. Ο κόλπος αυτός φέρει την Τουρκική ονομασία Γιαλάν Μπουγάζι που σημαίνει ψεύτικο λιμάνι (Σχ.1). Οι λιθάργυροι βρέθηκαν σε απόσταση 20 περίπου μέτρα από τη βραχώδη ακτή, σε βάθος 5 με 8μ. και ήταν διασκορπισμένοι σε μία έκταση περίπου 50τ.μ. σε επικλινή βυθό με διαστήματα άμμου, βράχων και λίγης χλωρίδας. Ήταν μία συγκέντρωση από διάφορα τεμάχια λιθαργύρου και λίγα σπασμένα κεραμικά όστρακα. Σύμφωνα δε με την μαρτυρία του, ο Κομνηνός διέκρινε επιπλέον στο βυθό και τα ερείπια μιας κεκλιμένης τοιχοποιίας.

Από τα μεταλλικά ευρήματα ανέλκυσε δειγματοληπτικά ορισμένα μόνο από αυτά προς ταύτιση και εξέταση, χωρίς να διαταράξει την θέση των υπολοίπων στον θαλάσσιο χώρο.

Η μελέτη αυτή δεν αποσκοπεί μόνο στην απλή ταύτιση των λιθαργύρων, αλλά έχει σημασία για το ίδιο το νησί καθώς θέτει ερωτήματα ως προς το ρόλο και τις σχέσεις εμπορίας-συναλλαγών και μεταλλουργίας που είχε η Λέσβος με τον υπόλοιπο Ελλαδικό χώρο.

Λιθαργύροι ως γνωστό, έχουν εντοπιστεί και μελετηθεί σε πολλές θέσεις του Ελλαδικού χώρου, όπως Λαύριο, Μεσόγεια Αττικής, Ρόδος, Κέα, Μέθανα κ.ά. (Κονοφάγος 1980, Κακαβογιάννης 1984, Gale et al. 1984, Papadimitriou & Kordatos 1993, Παπαδημητρίου 1995, Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001, Δήμου et al. 2003) και ανευρίσκονται σε ορίζοντες της πρώιμης Χαλκοκρατίας και εντεύθεν (Κακαβογιάννης 2005).



Σχήμα 1. Απόσπασμα από τον γεωλογικό χάρτη του ΙΓΜΕ. Φύλλο Ερεσσός 1:50.000. Με το βέλος, σημειώνεται η θέση ανεύρεσης των λιθαργύρων.

2 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΛΙΘΑΡΓΥΡΟΥ-ΜΟΛΥΒΔΟΥ

2.1 Λιθάργυρος

Ο λιθάργυρος είναι ένα οξειδίο του μολύβδου (PbO) που παράγεται ως παραπροϊόν κατά την διαδικασία παραγωγής αργύρου από τον αργυρούχο μολύβδο με τη μέθοδο της κυπέλλωσης. Ο λιθάργυρος ως γνωστό, στην Αρχαιότητα παραγόταν κατά το δεύτερο στάδιο της όλης μεταλλουργικής διαδικασίας για την παραγωγή αργύρου.

Πριν από αυτό το στάδιο, της κυπέλλωσης, γινόταν η τήξη του εξορυχθέντος πτωχού μεταλλεύματος (το οποίο συνήθως εμπλουτιζόταν με χειροδιαλογή και βαρυτομετρικά με νερό) μέσα σε φρεατώδη κάμινο μαζί με ξυλοκάρβουνο. Το μονοξειδίο του άνθρακα (CO) από την καύση του ξυλοκάρβουνου προκαλεί την αναγωγή του μεταλλεύματος με συνέπεια την δημιουργία ενός κράματος μολύβδου-αργύρου (αργυρούχος μολύβδος) και μίας συμπαραγόμενης «σκωρίας» η οποία περιέχει τα στεία υλικά του αρχικού μεταλλεύματος. Σκωρίες δεν εντοπίστηκαν στον συγκεκριμένο υποθαλάσσιο χώρο έρευνας στον Σίγρι Λέσβου.

Σύμφωνα με τις περιγραφές των Κονοφάγος 1980, Κακαβογιάννης 1984, Gale et al. 1984, Παπαδημητρίου 1995 και Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001, κατά το δεύτερο στάδιο της μεταλλουργικής διαδικασίας, υπέβαλλαν σε νέα τήξη τον αργυρούχο μολύβδο μέσα σε ειδικό κύπελλο (κουπέλλα) από πυρίμαχο πηλό (κυπέλλωση) για να ξεχωρίσουν και να παραλάβουν τον άργυρο, ο οποίος βρίσκεται σε διάλυση μέσα στον αργυρούχο μολύβδο. Αυτό επιτυγχάνεται χάρις στην ιδιότητα που έχει ο μολύβδος (και άλλα μέταλλα) να οξειδώνεται σε υψηλή θερμοκρασία από τον αέρα, ενώ ο άργυρος, ως ευγενές μέταλλο, παραμένει αναλλοίωτος. Οι μεταλλουργοί με τη βοήθεια φυσικών διοχετεύουν αέρα στην επιφάνεια του τήγματος μολύβδου, οπότε ο μολύβδος οξειδώνεται και δίνει λιθάργυρο (PbO), ενώ το υπόλοιπο τήγμα εμπλουτίζεται σταδιακά σε άργυρο. Ο λιθάργυρος ως ελαφρότερος του αργύρου, επιπλέει και απομακρύνεται ρέοντας σε μία λεκάνη, όπου στερεοποιείται αντιγράφοντας το πλακοειδές σχήμα της.

Κατά τον Κονοφάγο, που επιβεβαιώνεται και από το σύγγραμμα του Πλίνιου (αναφορά στους Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001), λόγω του ότι υπήρχε κίνδυνος κατά την υπερχειλίση του λιθαργύρου να παρασυρόταν μαζί του και λίγος άργυρος, γινόταν και ένα συμπληρωματικό στάδιο κυπέλλωσης στον πλούσιο πλέον αργυρούχο μολύβδο του προηγούμενου σταδίου, που έμεινε ημιτελής. Κατά τη δεύτερη αυτή διαδικασία κυπέλλωσης ο παραγόμενος λιθάργυρος δεν απομακρυνόταν με υπερχειλίση, αλλά προσκολλώνταν σε σιδερένιες ράβδους που βυθιζόταν διαδοχικά και επαναληπτικά μέσα στην κουπέλλα. Οι λιθάργυροι απ' αυτήν την διαδικασία της δεύτερης κυπέλλωσης έπαιρναν, όπως είναι φυσικό, το σχήμα του σωλήνα («σωληνωτοί λιθάργυροι») έχοντας μία οπή κατά το μήκος τους.

Η μέθοδος της κυπέλλωσης των αρχαίων συνεχίστηκε δια μέσω των αιώνων έως το 1829 που ανακαλύφθηκε νέα μέθοδος (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Η κύρια χρήση του λιθαργύρου κατά την αρχαιότητα ήταν η παραγωγή του μολύβδου. Από έρευνες που έγιναν στα αρχαία πλυντήρια της Σούρεζας και συγκεκριμένα στις δεξαμενές νερού, αποδείχθηκε ακόμη μία χρήση, ότι δηλαδή πρόσθεταν στο επίστρωμα του κονιάματος μικρή ποσότητα λειοτριβημένου άμορφου λιθαργύρου για την δημιουργία στεγανωτικών επιχρισμάτων με υδραυλικές ιδιότητες (Paradimitriou & Kordatos 1993, Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001). Επίσης λόγω του υψηλού ειδικού βάρους του (8-9,5) ο λιθάργυρος χρησιμοποιήθηκε ως έρμα στα πλοία της εποχής, όπως αποδείχθηκε από ναυάγια πλοίων που έχουν εντοπιστεί στον Ελλαδικό θαλάσσιο χώρο.

2.2 Μόλυβδος

Η παραγωγή του μολύβδου κατά την αρχαιότητα γινόταν από την αναγωγική τήξη του λιθαργύρου σε μεγάλες φρεατώδεις καμίνους, όμοιες με αυτές που χρησίμευαν για την τήξη του αρχικού μεταλλεύματος (Κονοφάγος 1980), ή ακόμη και σε απλές «ανοικτές εστίες αφού ο λιθάργυρος τήκεται σε θερμοκρασία 880°C περίπου (Κακαβογιάννης 1984).

Σύμφωνα με τον Κονοφάγο (1980), επειδή ο λιθάργυρος, που είναι καθαρό οξειδίο, δεν δημιουργεί σκουριά -η οποία όμως είναι απαραίτητη στην διαδικασία της τήξης- κατά την αρχαιότητα πρόσθεταν και ανακάτευαν σκουριά στο χωνευτήριο τήξης. Από νεώτερες όμως μελέτες που πραγ-

ματοποιήθηκαν σε καμίνους τήξης κοντά στη θάλασσα και σε αρχαίες σκωρίες, διατυπώθηκε η άποψη ότι οι αρχαίοι χρησιμοποιούσαν ως προσθετικό υλικό θαλάσσια άμμο για την εξαγωγή μεταλλικού μολύβδου από τον λιθάργυρο (Augustithis & Vgenopoulos 1996). Επίσης από κάποια πλυνθοποιημένα αντικείμενα («μπρικέτες») αποτελούμενα από ανάμειξη λειοτριβημένου λιθαργύρου με αρχικό μετάλλευμα-κερουσίτη, που βρέθηκαν κοντά στα πλυντήρια Σούρεζας αλλά και σε ανασκαφές στα Μέθανα, εικάζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν και αυτά στην μεταλλουργική διαδικασία για παραγωγή μολύβδου (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001, Δήμου κ.ά. 2003).

Ανεξάρτητα όμως από το υλικό που πρόσθεταν οι αρχαίοι στο χωνευτήριο τήξης, ο παραγόμενος από τον λιθάργυρο μολύβδος, μπορούσε να φθάσει κατά περίπτωση σε επίπεδα απόλυτης καθαρότητας.

Η χρήση του μολύβδου κατά την αρχαιότητα έως την κλασική εποχή ήταν περιορισμένη, καθώς ο μολύβδος ήταν ένα «υποπροϊόν» της παραγωγής αργύρου. Κατά την κλασική περίοδο η σπουδαιότερη χρήση ήταν στην οικοδομική για την στερέωση των χαλύβδινων συνδέσμων και γόμφων που συνέδεαν τα μάρμαρα στα μεγάλα δημόσια κτίρια και ναούς. Ο χυτός μολύβδος, ο οποίος παρεμβάλλονταν μεταξύ μαρμάρου και σιδήρου, προστάτευε τον σίδηρο από την διάβρωση και παράλληλα, ως υλικό μεγάλης πλαστικότητας, απορροφούσε τις τάσεις και τις μικροπαραμορφώσεις που αναπτύσσονταν πάνω στο μάρμαρο από τον σίδηρο κατά τις μετακινήσεις λόγω σεισμών και καθιζήσεων (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Ο μολύβδος χρησιμοποιήθηκε επίσης ως προσθετικό 5-25% στα κράματα με τα οποία κατασκεύαζαν χυτά μπρούντζινα αγάλματα σαν υποκατάστατο του σπάνιου κασσιτέρου (Κακαβογιάννης 1984), σαν βάρος ζύγισης αγαθών ήδη από τα προϊστορικά χρόνια, ενώ χάρις στο χαμηλό σημείο τήξης και στην μεγάλη του ρευστότητα, χρησιμοποιήθηκε για τις επισκευές σπασμένων αγγείων-αγαλμάτων.

Κατά την Ρωμαϊκή εποχή η κυριότερη χρήση του μολύβδου ήταν οι σωλήνες ύδρευσης, για κατασκευή ελασμάτων, οικιακών συσκευών, βαριδίων για δίχτυα ψαράδων και αργαλειών, βλημάτων κ.ά. Χρησιμοποιήθηκε ακόμη, όπως περιγράφει ο Πλίνιος, και στην ιατρική για θεραπεία πληγών και δερματικών παθήσεων (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

3 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΛΙΘΑΡΓΥΡΩΝ ΤΟΥ ΣΙΓΡΙΟΥ ΛΕΣΒΟΥ

Η ονομασία λιθάργυρος, που προκύπτει από τις λέξεις λίθος και άργυρος, δόθηκε από τους Αρχαίους Έλληνες για να δηλώσει ότι ο λιθάργυρος είναι το λίθινο (άχρηστο) μέρος του μεταλλεύματος που παράγει το χρήσιμο μέταλλο τον άργυρο. Από τον Πλίνιο τον Πρεσβύτερο αναφέρεται με τις λατινικές λέξεις «*srupna argenti*» δηλαδή «αφρός αργύρου» προσδιορίζοντας εύστοχα ότι ο λιθάργυρος επιπλέει ως αφρός μέσα στο χωνευτήριο τήξης, αλλά και με το όνομα *galena* (που ταυτίζεται με τον γαληνίτη) δηλώνοντας ότι και από αυτόν (τον λιθάργυρο) παράγεται μολύβδος.

Γενικά οι λιθάργυροι απαντώνται σε δύο κρυσταλλικές μορφές: τους κίτρινους ρομβικού συστήματος που είναι υψηλών θερμοκρασιών και δημιουργούνται με ταχεία ψύξη και τους κόκκινους τετραγωνικού συστήματος χαμηλών σχετικά θερμοκρασιών ($\Theta < 540^\circ\text{C}$) που δημιουργούνται με βραδεία ψύξη. Σε περίπτωση ταχύτατης και απότομης ψύξης μετά από υψηλή θερμοκρασία δημιουργείται άμορφος λιθάργυρος με υαλώδη υφή (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Οι λιθάργυροι εκτός από το μεταλλικό στοιχείο μολύβδος (με θεωρητική σύσταση 92,8 μολύβδο και 7,2% οξυγόνο) περιέχουν και άλλα στοιχεία σε πολύ μικρές περιεκτικότητες όπως Fe, Ca, Si και σπανίως Ag που έχει παρασυρθεί. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι η περιεκτικότητα σε άργυρο στους λιθαργύρους του Λαυρίου δεν ξεπερνά το 0,01% ενώ τα άλλα μεταλλικά στοιχεία δεν ξεπερνούν στο σύνολο το 0,5-2%. Επίσης ότι οι πλακοειδείς λιθάργυροι της Λαυρεωτικής έχουν μικρότερη καθαρότητα από τους αντίστοιχους σωληνοειδείς (Παπαδημητρίου & Κορδάτος 2001).

Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι με τον ίδιο όρο «λιθάργυρος» καλείται η ορυκτή ένωση PbO καθώς και το προϊόν της μεταλλουργικής διαδικασίας το οποίο περιέχει κατά κύριο λόγο PbO αλλά δύναται να περιέχει και μικρές περιεκτικότητες άλλων στοιχείων.

Η μελέτη των λιθαργύρων Σιγρίου βασίστηκε σε διάφορες μεθόδους ανάλυσης, όπως οπτική μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με σημειακή μικροανάλυση (EDS).

Τα τεμάχια λιθαργύρου που βρέθηκαν στην θαλάσσια περιοχή του κολπίσκου Γιαλάν Μπουγάζι έχουν σχήμα πλακοειδές-επιπεδόκυρτο και παραπέμπουν στους πλακοειδείς λιθαργύρους του

πρώτου σταδίου κυτέλλωσης. Είναι κομμάτια πάχους μερικών εκατοστών (3-5εκ.) και μήκους 6-12εκ., τα οποία εξωτερικά περιβάλλονται από λευκή κρούστα αργιλικών ορυκτών, ασβεστίτη και αλάτων, λόγω της μακροχρόνιας παραμονής τους στη θάλασσα. Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται κομμάτια λιθαργύρου, των οποίων η επιφάνεια καλύπτεται από αυτήν ακριβώς την λευκή κρούστα και μόνο στις ρωγμές ή στα θραύσματα του λιθαργύρου αποκαλύπτεται το τυπικό του χρώμα.

Μακροσκοπικά σε τομή το κυρίως σώμα του λιθαργύρου φαίνεται να αποτελείται από αλληπάλληλα μικρά καστανοκόκκινα έως καστανοκίτρινα φυλλάκια που δημιουργούν λεπτές στρώσεις και τα οποία αφήνουν μικρά κενά μεταξύ τους.



Σχήμα 2. Διάφορες μορφές λιθαργύρου. Κυρτή όψη άνω αριστερά και κάτω, ελαφρώς κοίλη όψη άνω δεξιά στην εικόνα.

Η μικροσκοπική παρατήρηση σε πολωτικό μικροσκόπιο διερχομένου φωτός, έδειξε ότι ο λιθαργύρος αποτελείται από επιμήκεις μεμονωμένους ή σε δέσμες κρυστάλλους PbO, οι οποίοι κρύσταλλοι προς την εξωτερική πλευρά του δείγματος δημιουργούν παράλληλες ταινίες, ενώ προς την εσωτερική πλευρά, ως επί το πλείστον, διασταυρώνονται σχηματίζοντας ένα είδος πλέγματος. Το χρώμα των κρυστάλλων αυτών είναι κόκκινο (κόκκινη ποικιλία λιθαργύρου). Σε μεγάλη αναλογία, που πλησιάζει αυτήν του PbO, παρατηρείται επίσης ένα άλλο είδος κρυστάλλων κιτρινοκάστανου χρώματος, οι οποίοι υπό μορφή κόκκων και δοκίδων είτε παρεμβάλλονται μεταξύ των κρυστάλλων του PbO είτε τους επικαλύπτουν κατά ένα μέρος. Στην τελευταία περίπτωση πρόκειται καθαρά για αντικατάσταση έως την πλήρη ψευδομόρφωση των κρυστάλλων PbO (Σχ.3,4).

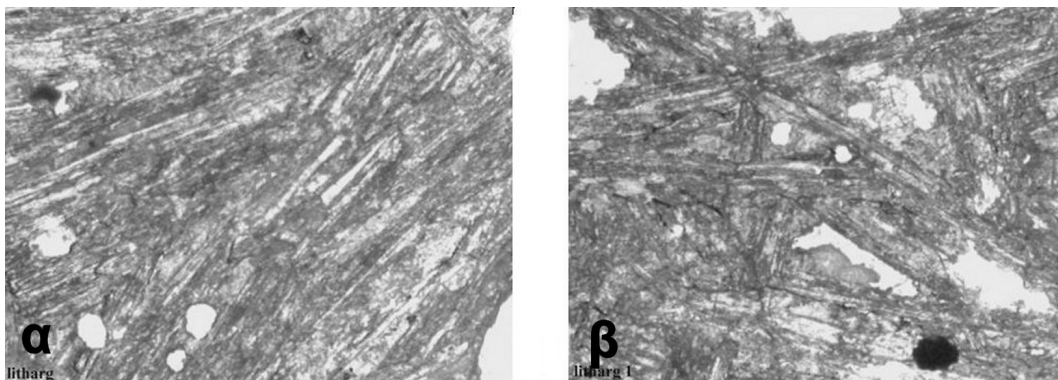
Η οπτική διαφορά μεταξύ των δύο αυτών τύπων κρυστάλλων είναι πιο σαφής, όταν η παρατήρηση γίνεται με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου σε παράλληλα πρίσματα. Οι κρύσταλλοι του PbO έχουν λευκό φωτεινό χρώμα και υψηλή ανακλαστική ικανότητα, ενώ οι άλλοι κρύσταλλοι έχουν γκριζό χρώμα, χαμηλή ανακλαστική ικανότητα, εμφανίζουν κάθετες προς την επιμήκυνση των κρυστάλλων ρωγματώσεις και παρουσιάζουν φαινόμενα οξειδωσης και διάβρωσης (Σχ. 4).

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, αποδείχθηκε ότι είναι ένα αλογονούχο ορυκτό και συγκεκριμένα ένα χλωριούχο οξείδιο του μολύβδου με το όνομα Λορεττοΐτης (Lorettoite $Pb_7O_6Cl_2$). Η ημιποσοτική ανάλυση σε δείγμα λιθαργύρου έδωσε ποσοστά συμμετοχής για μεν το οξείδιο του μολύβδου 59,2%, για δε το χλωριούχο οξείδιο του μολύβδου 40,8%. Στο σχήμα 5 εικονίζεται το διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ του λιθαργύρου, με τις ημιποσοτικές αναλύσεις των δύο αυτών κύριων συστατικών του. Με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) αναλύθηκε σημειακά ο Λορεττοΐτης και έδωσε την εξής χημική σύσταση: $PbO=94,57\%$ $Cl_2O=5,43\%$. (Σχ. 6 α, β).

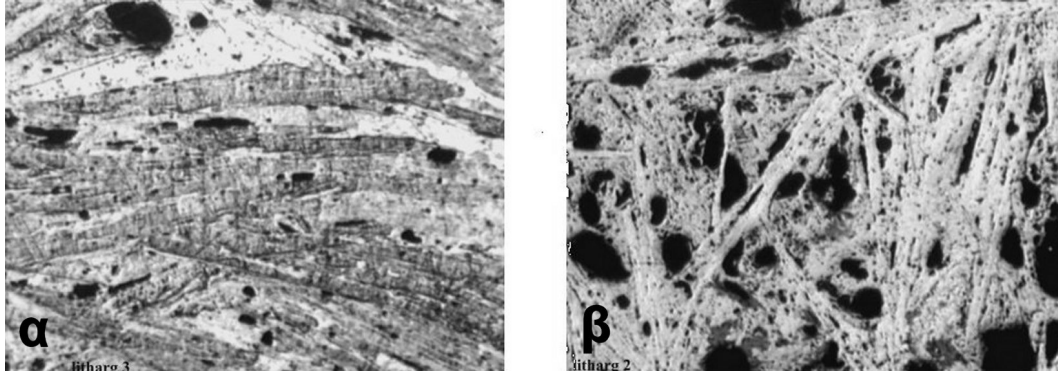
Πρέπει να σημειωθεί ότι κρύσταλλοι όπως ο Λορεττοΐτης, από πολλούς δεν θεωρούνται ορυκτά, καθώς σχηματίζονται με γεωλογικές μεν διεργασίες, αλλά πάνω σε υλικά που έχουν παραχθεί ή αποτεθεί από τον άνθρωπο. Εντούτοις το 1995 η «Επιτροπή Νέων Ορυκτών και Ονομασίας Ορυκτών» (CNMMN) της IMA, αποφάσισε ότι οι ενώσεις που είχαν αναγνωρισθεί μέχρι τότε (όπως ο Λορεττοΐτης και τα ορυκτά των σκωριών του Λαυρίου) αναγνωρίζονται ως ορυκτά (συνθετικά) και περιλαμβάνονται στις αντίστοιχες βάσεις δεδομένων για ορυκτά.

Η συμμετοχή του Λορεττοΐτη στους λιθαργύρους προφανώς οφείλεται στην παραμονή τους στη θάλασσα και δημιουργήθηκε εκ των υστέρων μετά από αντίδραση του PbO με το θαλασσινό νερό. Η περιεκτικότητά του δεν φαίνεται να διαφοροποιείται αισθητά από την εξωτερική επιφάνεια προς το κέντρο του λιθαργύρου. Σ' αυτό, αποτελεσματικό ρόλο, εκτός από τον μεγάλο χρόνο παραμονής στη θάλασσα, έπαιξε το πορώδες που υπάρχει μεταξύ των κρυστάλλων του PbO και το οποίο αποτέλεσε τις διαύλους εισόδου του υγρού στοιχείου έως το κέντρο του λιθαργύρου. Η δε οξειδωσιδιάβρωση του εν λόγω αλογονούχου ορυκτού μάλλον οφείλεται στην αλλαγή των συνθηκών που υπέστη βγαίνοντας από τον θαλάσσιο χώρο στον αέρα και στο φως. Η μεγάλη αναλογία του αλογονούχου αυτού ορυκτού, που πλησιάζει αυτήν του PbO , είναι μία έμμεση απόδειξη της πολύ μεγάλης παραμονής του λιθαργύρου στη θάλασσα και επομένως της αρχαίας του προέλευσης.

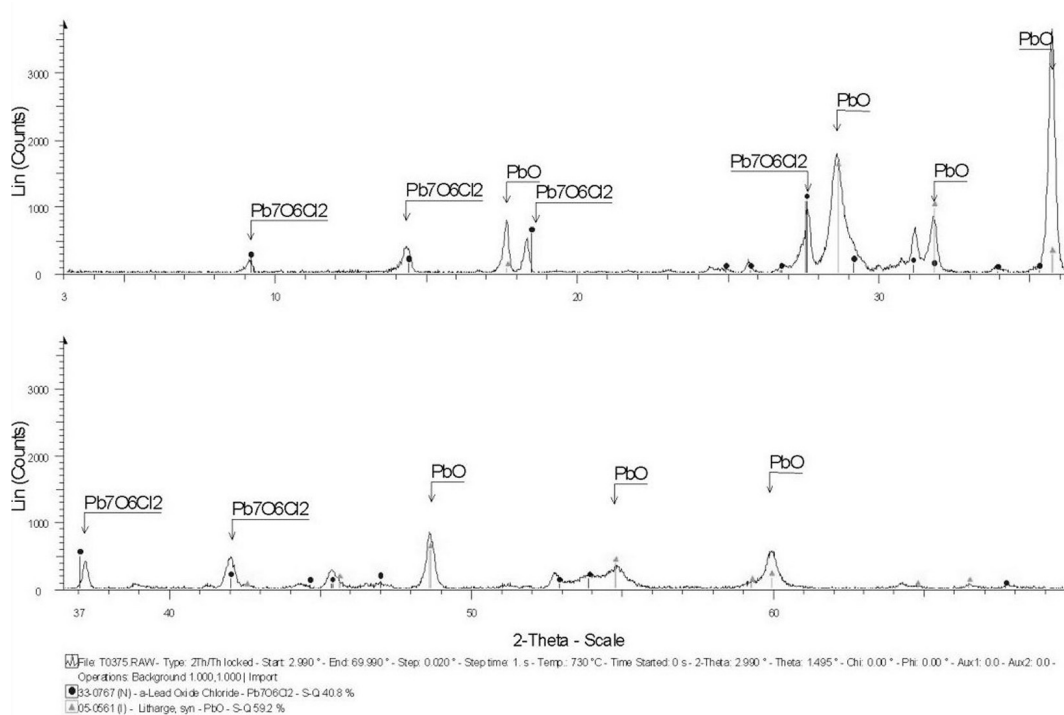
Απ' όσον γνωρίζουμε είναι η πρώτη φορά που εντοπίζεται ο Λορεττοΐτης ως κύριο συστατικό των λιθαργύρων, αν και αυτό δεν πρέπει να αποτελεί σπανιότητα γι' αυτούς τους λιθαργύρους που παρέμειναν επί μακρόν στη θάλασσα. Παραδείγματα δημιουργίας αλογονούχων «ορυκτών» από αντίδραση του Pb με θαλασσινό νερό, υπάρχουν πολλά πάνω σε σκωρίες που εγκαταλήφθηκαν από τους αρχαίους, ως άχρηστα υλικά, μέσα στη Λαυρεωτική θάλασσα (Gelaide et al. 1996). Τα συνθετικά όμως ορυκτά που αναπτύσσονται δευτερογενώς στους λιθαργύρους, είναι πολύ λίγα, αφενός γιατί οι λιθαργύροι περιέχουν μικρότερο αριθμό χημικών στοιχείων από τις σκωρίες και αφετέρου γιατί οι λιθαργύροι ως χρήσιμα υλικά για την παραγωγή μολύβδου, δεν ριχνόταν από τους αρχαίους στην θάλασσα.



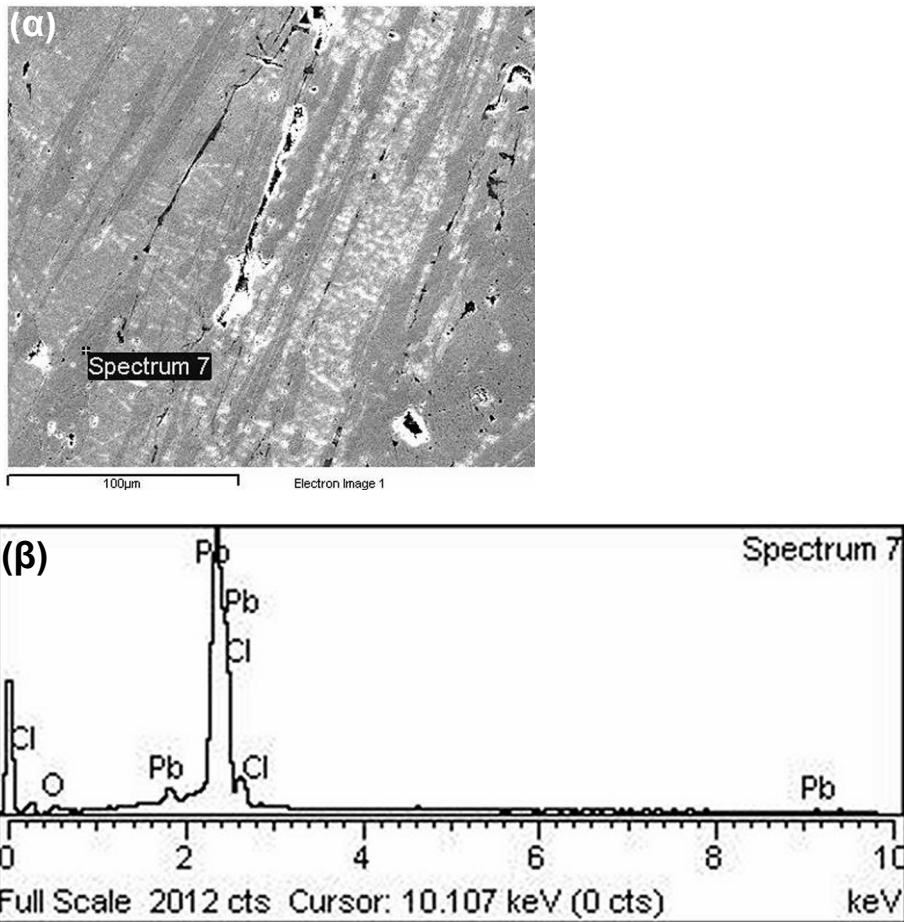
Σχήμα 3 (α,β). Μικροσκοπικές φωτογραφίες λεπτής τομής λιθαργύρου. Παράλληλες (α) και διασταυρωμένες (β) δοκίδες PbO , στα διάκενα των οποίων αναπτύσσονται μικρότερες δοκίδες από $Pb_7O_6Cl_2$. Παράλληλα πρίσματα $X100$.



Σχήμα 4 (α,β). Μικροσκοπικές φωτογραφίες σιλιπνής τομής λιθαργύρου. Αριστερά αντικατάσταση δοκίδων PbO από $Pb_7O_6Cl_2$ στις οποίες διακρίνεται η κάθετη ρωγμάτωση των δοκίδων και η διάβρωση (α). Δεξιά διασταυρωμένες δοκίδες PbO (λευκό), στα διάκενα των οποίων βρίσκεται $Pb_7O_6Cl_2$ (γκρι). Παράλληλα πρίσματα X150.



Σχήμα 5. Διάγραμμα Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ το οποίο δείχνει τη συμμετοχή και περιεκτικότητα των δύο κύριων συστατικών του λιθαργύρου: $PbO=59,2\%$, $Pb_7O_6Cl_2=40,8\%$ (ημιποσοτική ανάλυση).



Σχήμα 6. (α) Εικόνα τομής λιθαργύρου από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και η θέση ανάλυσης, (β) Φάσμα ανάλυσης (EDS) στο οποίο φαίνεται η παρουσία του Λορεττοίτη ($Pb_7O_6Cl_2$).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΚΕΨΕΙΣ

Από την μελέτη των λιθαργύρων Σιγρίου Λέσβου συνάγονται μερικά συμπεράσματα και γίνονται κάποιες σκέψεις σχετικά με την παρουσία τους στην συγκεκριμένη περιοχή.

Οι λιθαργυροί που εξετάστηκαν ανήκουν σ' έναν μόνο τύπο, αυτόν των πλακοειδών κόκκινων χαμηλών θερμοκρασιών, του πρώτου σταδίου κυτέλλωσης. Σωληνοειδείς λιθαργυροί σύμφωνα με την μαρτυρία του συλλέκτη Κομνηνού, δεν εντοπίστηκαν στην συγκεκριμένη θαλάσσια περιοχή.

Λόγω της μακροχρόνιας παραμονής τους στην θάλασσα, σχηματίστηκε ένα αλογονούχο ορυκτό ο Λορεττοίτης ($Pb_7O_6Cl_2$) μετά από αντίδραση του PbO με το χλώριο της θάλασσας.

Ο εντοπισμός των λιθαργύρων στον θαλάσσιο χώρο Σιγρίου παρουσιάζει ιδιαίτερη σημασία, όχι τόσο για τα υλικά αυτά καθ' αυτά, αλλά για την ιστορία της Νήσου. Και το ερώτημα που τίθεται είναι πως αυτά βρέθηκαν εκεί και για ποιο λόγο.

Κατά τους αρχαίους χρόνους, η μεταλλουργία παραγωγής αργύρου και τουλάχιστον το «πρώτο στάδιο» πραγματοποιούνταν στους τόπους που γινόταν και η εξόρυξη του μεταλλεύματος. Βέβαια υπήρχαν και περιπτώσεις όπου ο λιθαργυρος-ως πρώτη ύλη παραγωγής μολύβδου- μεταφερόταν για τήξη σε άλλες περιοχές, όπου εκεί πραγματοποιούσε πλέον ο μεταλλοτέχνης και το «δεύτερο στάδιο μεταλλουργίας» όπως π.χ. στη Ρόδο, στα Μέθανα κ.α. (Κακαβογιάννης 1984, Δήμου κ.ά. 2003). Μάλιστα σύμφωνα πάντα με τον Κακαβογιάννη η διαδικασία της τήξης του λιθαργύρου ήταν

απλή υπόθεση, αφού μπορούσε να γίνει σε μικρής κλίμακας εργαστήριο ακόμη και σε ανοικτή εστία καθ' ότι ο λιθάργυρος τήκεται στους 880°C.

Σύμφωνα με τα γεωλογικά στοιχεία της περιοχής (γεωλογικός χάρτης, κοιτασματολογικές μελέτες), δεν προκύπτει παρουσία εκμεταλλεύσιμων μεταλλευμάτων μολύβδου στο νησί, εκτός από κάποιες συγκεντρώσεις μαγγανίου. Αποκλείοντας λοιπόν την επιτόπια εξόρυξη μεταλλεύματος, θεωρούμε ως πιθανή την περίπτωση μεταφοράς στο νησί της πρώτης ύλης δηλαδή των λιθαργύρων, από ένα άλλο μακρινό μεταλλευτικό Κέντρο όπως π.χ. ήταν το Λαύριο. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (Gale et al.1984, Οικονομάκου 1991) το Λαύριο, το γνωστότερο κέντρο παραγωγής αργύρου και λιθαργύρου-μολύβδου, λειτουργούσε στο Θορικό τουλάχιστον από το τέλος της Μέσης Εποχής του Χαλκού (ενώ η εξόρυξη γαληνίτη είχε αρχίσει τουλάχιστον από την αρχή της τελικής φάσης της Πρώιμης Εποχής του Χαλκού) και αποτέλεσε την κύρια πηγή τροφοδοσίας μολύβδου-αργύρου στο Αιγαίο. Ισοτοπικές και γεωχημικές αναλύσεις ενδεχομένως θα έδιναν μία απάντηση για τον τόπο προέλευσης των λιθαργύρων Λέσβου.

Στο ερώτημα πως βρέθηκαν αυτοί οι λιθάργυροι μέσα στον θαλάσσιο χώρο του Γιαλάν Μπουγαζί πιθανολογούνται δύο σενάρια.

Κατά το πρώτο, να υπήρχε μικρής κλίμακας εργαστήριο μεταλλουργίας παραγωγής μολύβδου από λιθάργυρο στην παράκτια ζώνη η οποία καταποντίστηκε. Υπέρ αυτού συνηγορεί η μαρτυρία του συλλέκτη Κομνηνού για την παρουσία στον ίδιο θαλάσσιο χώρο ενός τοιχείου, ίσως από ερείπια ενός οικοδομήματος, που παρατήρησε στον βυθό, καθώς και οι απολιθωμένοι κορμοί δένδρων που δύο από αυτούς φαίνονται να ίστανται ακόμη όρθιοι.

Κατά το δεύτερο και πιο πιθανό σενάριο, να πρόκειται για ένα πλοίο που ναυάγησε στην προσπάθειά του ενδεχομένως να προσαράξει σ' έναν όχι κατάλληλο χώρο όπως είναι το Γιαλάν Μπουγάζι (Ψεύτικο Λιμάνι). Υπέρ αυτής της υπόθεσης συνηγορούν τα λίγα διασκορπισμένα και σπασμένα κεραμικά όστρακα που βρίσκονται στον ίδιο χώρο. Στην περίπτωση αυτή δεν αποκλείεται επίσης ο μεταφερόμενος λιθάργυρος να μην προορίζονταν για επιτόπια παραγωγή μολύβδου αλλά να αποτελούσε το έρμα του πλοίου.

Παρ' όλο που δεν βρέθηκαν ίχνη από ναυάγιο, η υπόθεση αυτή φαίνεται πιο πιθανή ανεξάρτητα από το αν ο λιθάργυρος αποτελούσε το έρμα του πλοίου, ή μετέφερε την πρώτη ύλη παραγωγής μολύβδου για επιτόπια χρήση στη Λέσβο. Οπωσδήποτε όμως μόνο με υποθαλάσσιες έρευνες που θα μπορούσαν να αναληφθούν από έναν κατάλληλο φορέα (π.χ. Ινστιτούτο Εναλίων Αρχαιολογικών Ερευνών Ι.Ε.Ν.Α.Ε., εφορεία Εναλίων) θα ήταν δυνατόν να δωθεί μία πιο τεκμηριωμένη απάντηση σ' αυτό το ερώτημα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγγραφέας θα ήθελε να ευχαριστήσει τον κ. Δ. Κομνηνό για την προσφορά των λιθαργύρων που αποτέλεσαν το υλικό αυτής της μελέτης, καθώς και τον Δρ. Γ. Οικονόμου για την ανάλυση που πραγματοποίησε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Δήμου Ε., Περδικάτης Β., Οικονόμου Γ. & Κονσολάκη-Γιαννοπούλου Ε. 2003. ΑΡΓΟΣΑΡΩΝΙΚΟΣ. Πρακτικά 1^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου Ιστορίας και Αρχαιολογίας του Αργοσαρωνικού. Τόμος Α, 229-248.
- Ζούρος Ν., Κοντής Β, Σεραϊδής Π., Κράλης Φ. & Βελιτζέλος Ε. 2000. Οδηγός πάρκου απολιθωμένου δάσους Λέσβου. Έκδοση Μουσείου Φυσικής Ιστορίας απολιθωμένου δάσους Λέσβου.
- Κακαβογιάννης Ε. 1984. Παραγωγή μολύβδου από λιθαργύρους στην ελληνιστική Ρόδο. AAA XVII, τεύχος 1-2, 124-140.
- Κακαβογιάννης Ε. 2005. Εργαστήριο μεταλλουργίας αργύρου της Πρωτοελλαδικής Ι Εποχής στα Λαμπρικά Κορωπίου. Αρχαιολογία & Τέχνες 94, 45-48.
- Κονοφάγος Κ. 1980. Το Αρχαίο Λαύριο και η Ελληνική τεχνική παραγωγή του αργύρου. Εκδοτική Αθηνών, 223-246.
- Οικονομάκου Μ. 1991. Λαυρεωτική. Β' Εφορεία Προϊστορικών και Κλασικών Αρχαιοτήτων (Ανάπτυξη από τα χρονικά του Αρχαιολ. Δελτίου. Τόμος 46, Αθήνα 1996).
- Παπαδημητρίου Γ.Δ. 1995. Λιθάργυρος, ένα χρήσιμο παραπροϊόν της μεταλλουργίας Αργύρου στο Αρχαίο Λαύριο. Πρακτικά ΣΤ' Επιστ. Συνάντησης Νοτιοανατολικής Αττικής. Πνευματικό Κέντρο Δήμου Μαρκοπούλου, 235.

- Παπαδημητρίου Γ.Δ. & Κορδάτος Ι. 2001. Μεταλλουργική μελέτη Αρχαίων λιθαργύρων από την περιοχή του Λαυρίου. Αρχαιομετρικές μελέτες για την Ελληνική Προϊστορία και Αρχαιότητα. Έκδοση Ελλην. Αρχαιομετρικής Εταιρείας – Εταιρείας Μεσσηνιακών Αρχαιολογικών Σπουδών. Αθήνα Κεφ. 6 679-697.
- Augustithis S.S. & Vgenopoulos A. 1996. Mineralogical and analytical studies on ancient slugs from Lavrio and interferences on the metallurgical techniques applied from Ag Extraction. Mineral Wealth N. 99, 29-38.
- Hey M.H. 1950. Chemical index of Minerals Brit. Mus.(Nat.Hist).
- Gale N. H., Stos-Gale Z. A., Davis I. I. 1984. The provenance of lead used at Ayia Irini Keos. Hesperia 53, 389-406.
- Gelaude P., Kalmthout P. & Rewitzer C. 1996. Laurion, the minerals in the ancient slags. Printed Janssen Print, The Netherlands.
- Papadimitriou G. & Kordatos J. 1993. The brown waterproofing plaster of the ancient cisterns in Lauvion and its weathering and degradation. ASMOSIA, 3rd International Conference.

ABSTRACT

MINERALOGICAL STUDY OF LITHARGES FROM THE MARINE AREA OF SIGRI IN THE ISLAND OF LESVOS

Dimou E.

IGME, 70, Mesoghion st., Athens, 11527, edimou@igme.gr

Accumulations consisting of ancient metallurgy materials were located in 5-8 m. depth at the marine area from the small gulf of Gialan Bougazi (Pseftiko Limani) in Sigri, Western Lesvos. These findings, which are ancient litharges, have been studied by various analytical methods such as optical microscopy, X-Ray Diffraction, scanning electronic microscopy (SEM) combined to point microanalysis (EDS). It was proven that in their composition, apart from PbO, participates also another lead oxide with chlorine, the halogenide Lorettoite ($Pb_7O_6Cl_2$), which was created subsequently, due to the long-term remaining of litharges into the sea. The litharges are of platy form of the first stage cup-shaping and belong to the red type of low temperatures and slow cooling. The ancient metallurgical procedure of silver-litharge and lead production is described in the present paper and various questions come up for discussion relating to the potential transportation of litharges in the island from other mining center in order to support the local lead production, or if the litharges were used as a ballast of a shipwreck in the Pseftiko Limani.

ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΑΜΟΡΦΕΣ ΦΑΣΕΙΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΜΗΛΟΥ

Δρακούλης Α.¹, Καντηράνης Ν.¹, Φιλιππίδης Α.¹ και Στεργίου Α.²

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, alexdr@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr

² Τομέας Εφαρμογών Φυσικής και Φυσικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, stergiou@auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα της Μήλου (περλίτης, ποζολάνη, κίσηρη και οπάλιος-Α) εξετάζονται ορυκτολογικά και χημικά με τις μεθόδους PXRD και AAS. Επίσης, τα δείγματα εξετάζονται ως προς τη δεσμευτική τους ικανότητα (απορρόφηση, προσρόφηση και επιφανειακή επικάλυψη) με τη μέθοδο AMAS. Οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας των δειγμάτων είναι αξιοσημείωτα υψηλές (81-180 meq/100 g) και αποδίδονται κυρίως στο άμορφο υλικό που περιέχεται από 71% έως 100% κ.β. Ανάλογα με τη χημική του σύσταση, το άμορφο υλικό μπορεί να πολλαπλασιάσει τη δεσμευτική ικανότητα και κατ' επέκταση τις βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις των πετρωμάτων. Σε ορισμένες τουλάχιστον βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις, τα πετρώματα με υψηλό ποσοστό άμορφου υλικού μπορούν ίσως να αντικαταστήσουν τα βιομηχανικά πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα μικροπορωδών ορυκτών όπως ζεόλιθοι και αργίλικα ορυκτά.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, που είναι αποτέλεσμα των γεωχημικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στο στερεό φλοιό της γης, έχουν μεγάλη οικονομική σημασία και αποτελούν σημαντικά υλικά για την οικονομική, περιβαλλοντική, εμπορική, κοινωνική και πολιτισμική ανάπτυξη μιας περιοχής. Μια κατηγορία αυτών των βιομηχανικών πετρωμάτων αποτελούν τα ηφαιστειακά βιομηχανικά πετρώματα.

Στο νησί της Μήλου βρίσκονται πολλά βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα όπως μπεντονίτης, καολίνης, βαρύτης, σουλφίδια, θείο, αλουνίτης, περλίτης, μαγγανιούχα ορυκτά, οψιδιανός, κρυσταλλικές και μη κρυσταλλικές φάσεις SiO₂, διατομίτες, ποζολάνη και ζεόλιθοι. Από αυτά εκμεταλλεύονται κυρίως ο μπεντονίτης, ο καολίνης, ο περλίτης, ο βαρύτης, η ποζολάνη, και τα κρυσταλλικά και άμορφα υλικά του SiO₂ (Ι.Γ.Μ.Ε. 1977, Decher et al. 1996, Stamatakis et al. 1996, Περράκη & Ορφανουδάκη 1997, James et al. 1999, Hein et al. 2000, Δρακούλης 2005).

Ένα από τα βασικά συστατικά των ηφαιστειακών βιομηχανικών πετρωμάτων είναι το ηφαιστειακό γυαλί. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού σε ένα φυσικό υλικό και κατ' επέκταση η επίδρασή του στις ιδιότητες του υλικού αυτού, είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Ο προσδιορισμός του άμορφου υλικού σε ένα δείγμα μπορεί να επιτευχθεί με πολλές μεθόδους όπως η μακροσκοπική παρατήρηση στο ύπαιθρο και ο χαρακτηρισμός του πετρώματος, η μικροσκοπική παρατήρηση με πολωτικό μικροσκόπιο και ο εντοπισμός της αφαντικής μάζας, καθώς και με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας κόνης ακτίνων-Χ (PXRD).

Η μέθοδος PXRD αποτελεί μια από τις σημαντικότερες μεθόδους ποιοτικού και ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης ενός δείγματος πετρώματος (Zussman 1977, Bish & Post 1989). Το άμορφο υλικό εμφανίζεται με τη μορφή πλατύκυρτων ανακλάσεων σε γωνίες 2θ μεταξύ 10° και 50° περίπου σε περιθλασιόγραμμα που λήφθηκε με ακτινοβολία CuK_α (Guinier 1963, Καντηράνης 1998).

Η δυσκολία στον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου υλικού οδηγεί πολλές φορές στην παράβλεψή του με αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση του ποσοστού των κρυσταλλικών φάσεων και την πιθανή έλλειψη απόδοσης ή και την ανορθόδοξη χρήση των βιομηχανικών ορυκτών και πετρω-

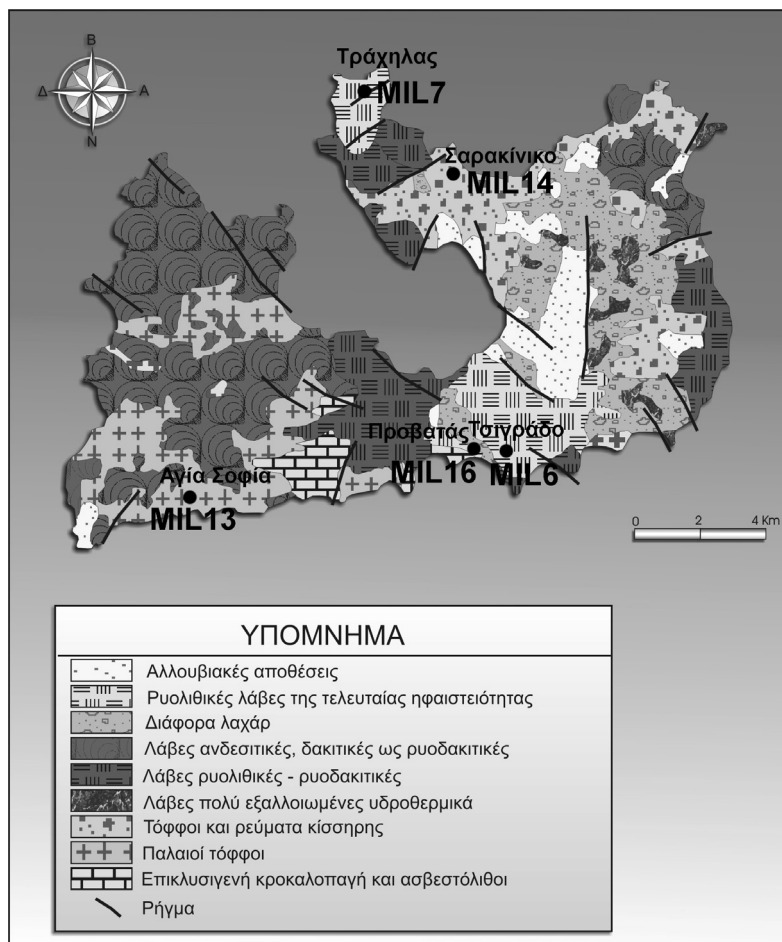
μάτων. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι ο ακριβέστερος προσδιορισμός του άμορφου υλικού στα βιομηχανικά πετρώματα της Μήλου, καθώς κι ο προσδιορισμός της δεσμευτικής ικανότητας των πετρωμάτων αυτών.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Το γεωλογικό υπόβαθρο της Μήλου ανήκει στη μεταμορφωμένη Απτικοκυκλαδική Ζώνη. Γενικά, εντάσσεται στην Ενότητα Νότιων Κυκλάδων, αλλά το νησί είναι κυρίως ηφαιστειακό και αποτελεί τμήμα του γνωστού ηφαιστειακού τόξου του νοτίου Αιγαίου το οποίο προκαλεί μαγνητικές ανωμαλίες στο υπόβαθρο του νησιού (Tsokas 1996). Η ηφαιστειότητα είναι ασβεσταλκαλικού τύπου και τα πετρώματα που επικρατούν είναι κυρίως όξινα. Αυτά τα πετρώματα προέρχονται από την μερική τήξη της υποβυθιζόμενης Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική.

Στρωματογραφικά το νησί από κάτω προς τα πάνω αποτελείται από το κρυσταλλικό υπόβαθρο, Νεογενή ιζήματα, τα πυροκλαστικά “Κάστρου”, παλιούς ηφαιστειακούς τόφφους και τοφφίτες, ιγνιμβρίτες, παλιές ρυολιθικές εκχύσεις, παλιές δακτιλικές και ανδεσιπικές εκχύσεις, διάφορων τύπων αναβλήματα, νεότερους τόφφους, διάφορα ρεύματα λάσπης (λαχάρ), νεότερες ρυολιθικές εκχύσεις και αναβλήματα και νεότερες αποθέσεις (Ι.Γ.Μ.Ε. 1977, Φυτίκας 1977).

Αντιπροσωπευτικά δείγματα των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων συλλέχθηκαν επί τόπου στο νησί της Μήλου (Σχ. 1). Όλη η ποσότητα των δειγμάτων θραύστηκε και κονιοποιήθηκε σε μέγεθος κόκκων <63 μm.



Σχήμα 1. Γεωλογικό σκαρίφημα της Μήλου και θέσεις των δειγμάτων (τροποποιημένο από Ι.Γ.Μ.Ε. 1997). MIL6&7: Περλίτης, MIL13: Ποζολάνη, MIL14: Κίσηρη και MIL16: Οπάλιος-Α.

3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.1 Ατομική απορρόφηση (AAS) και περιθλασιμετρία κόνης ακτίνων-X (PXRD)

Η χημική ανάλυση κύριων στοιχείων των δειγμάτων της Μήλου έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) σε φασματογράφο τύπου PERKIN ELMER 5000 εφοδιασμένο με φούρνο γραφίτη. Το όριο ανιχνευσιμότητας των κύριων στοιχείων ήταν 0,01%.

Η μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και του άμορφου υλικού των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε με χρήση περιθλασίμετρου τύπου PHILIPS PW1820/00, εξοπλισμένο με μικροεπεξεργαστή PW1710/00, λυχνία Cu και φίλτρο Ni για τη λήψη CuK_{α} ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή σάρωσης γωνίας 2θ ήταν $3-63^{\circ}$ και η ταχύτητα σάρωσης $1,2^{\circ}/\text{min}$. Χρησιμοποιήθηκαν δύο λογισμικά προγράμματα, το PC-APD (1994) για την αυτόματη λήψη και επεξεργασία των δεδομένων της σάρωσης σε ψηφιακή μορφή και το CRYST (Stergiou 1995) που αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός δείγματος. Πριν την ακτινογράφιση των δειγμάτων έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Ο τρόπος προετοιμασίας των τυχαία προσανατολισμένων παρασκευασμάτων, οι δειγματολήπτες και οι συνθήκες σάρωσης όλων των δειγμάτων ήταν ακριβώς οι ίδιες. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων, που δεν επηρεάζονται από καμία άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας (Mass Absorption Coefficient CuK_{α}) των ορυκτολογικών φάσεων.

Το άμορφο υλικό κάθε δείγματος υπολογίστηκε με δύο τρόπους. Στον πρώτο τρόπο, με τη βοήθεια του λογισμικού PC-APD (1994), προσδιορίζονται τα όρια της γωνίας 2θ στα οποία εμφανίζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις των άμορφων υλικών, υπολογίζεται το εμβαδόν της οριοθετημένης περιοχής και αφαιρείται από αυτό το εμβαδόν των εμπεριεχόμενων ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων. Το καθαρό εμβαδόν που απομένει συγκρίνεται με το εμβαδόν του πρότυπου δείγματος, 100% ηφαιστειακού γυαλιού (Καντηράνης 1998,2001, Kantiranis et al. 1998,1999, Καντηράνης κ.α. 2004) και προκύπτει η ημιποσοτική εκτίμηση του άμορφου υλικού που περιέχει το εξεταζόμενο δείγμα. Στον δεύτερο τρόπο, με τη χρήση του λογισμικού CRYST (Stergiou 1995) υπολογίζεται η κρυσταλλικότητα των εξεταζόμενων δειγμάτων. Αρχικά οριοθετείται το εμβαδόν όλου του περιθλασιογράμματος (τιμή Sobs). Στη συνέχεια με μαθηματικές συναρτήσεις (Gauss, Lorentz, pseudo Voigt) δημιουργείται μια συνισταμένη καμπύλη η οποία περιλαμβάνει όλες τις κρυσταλλικές ανακλάσεις και όλες τις πλατύκυρτες του άμορφου και υπολογίζεται το θεωρητικό εμβαδόν (τιμή Ccal). Η σύγκλιση των δύο τιμών (Sobs, Ccal) σημαίνει ότι ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του υλικού έγινε σωστά. Ως μέτρο καλής ταύτισης του θεωρητικού με το πειραματικό προφίλ του περιθλασιογράμματος χρησιμοποιείται ο δείκτης αξιοπιστίας Rp. Όσο μικρότερη είναι η τιμή του δείκτη αυτού, τόσο καλύτερη είναι η ταύτιση των δύο καμπύλων. Η τιμή του βαθμού κρυσταλλικότητας δίνεται από τις σχέσεις:

$$C_{obs} = \frac{S_{obs} - S_a}{S_{obs}} \times 100 \quad \text{και} \quad C_{cal} = \frac{C_{cal} - S_a}{C_{cal}} \times 100$$

όπου S_a είναι το εμβαδόν που υπολογίζει το πρόγραμμα για το άμορφο υλικό. Η διαφορά $100-C_{obs}$ ή $100-C_{cal}$ δίνει αντίστοιχα το ποσοστό του άμορφου υλικού.

Οι δύο μέθοδοι έχουν επαληθευτεί με πρότυπα υλικά όπου βρέθηκε ότι μεταξύ τους υπάρχει πολύ καλή ταύτιση και η απόκλισή τους σε σχέση με τις πραγματικές τιμές κυμάνθηκε το μέγιστο στο $\pm 3\%$ κ.β. (Καντηράνης κ.α. 2004). Με βάση τις 35 επιμέρους αποκλίσεις που παρουσιάζονται σε όλα τα συστατικά όλων των πρότυπων (δεδομένα από Καντηράνης κ.α. 2004), υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση και βρέθηκε να είναι 2% κ.β. (Δρακούλης 2005). Η τελική τιμή του ποσοστού του άμορφου υλικού προκύπτει από τη μέση τιμή των δύο παραπάνω μεθόδων.

3.2 Δεσμευτική ικανότητα

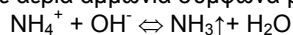
Η μέθοδος AMAS (Ammonium Acetate Saturation) χρησιμοποιήθηκε από τους Bain & Smith (1987) για την μέτρηση καταρχήν της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας κρυσταλλικών υλικών. Η δεσμευτική ικανότητα αναφέρεται στην ικανότητα ρόφησης χημικών ειδών από τα υδατικά τους διαλύματα και αποδίδεται στις παρακάτω χημικές διεργασίες: α) απορρόφηση, η οποία πραγματοποιείται

κυρίως με αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής, β) προσρόφηση και γ) επιφανειακή επικάλυψη. Η προσρόφηση και η επιφανειακή επικάλυψη έχουν να κάνουν με διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των κόκκων των υλικών.

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) και το pH του διαλύματος επιδιώκεται να είναι 7,0. Για το κάθε δείγμα κοκκομετρίας <63 μm δημιουργούνται 4 επιμέρους δείγματα βάρους 100-150 mg το καθένα και τοποθετούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες των 15 ml. Στη συνέχεια προσθέτονται 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ και αναδεύουμε για λίγα δευτερόλεπτα έντονα με το χέρι. Κατόπιν τοποθετούνται σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 1500 στροφές/λεπτό για 4 λεπτά, αποχύνουμε το υπερκείμενο διαυγές και προσθέτουμε 10 ml διαλύματος $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Πραγματοποιείται συνολικά 10ήμερος κορεσμός (Kitsoroulis 1999). Με τη διαδικασία αυτή δεσμεύονται ιόντα αμμωνίου στο εξεταζόμενο υλικό με μηχανισμούς που θα περιγραφούν παρακάτω.

Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός με διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, ακολουθεί πλύση των δειγμάτων με 99% ισοπροπυλική αλκοόλη για την απομάκρυνση της περίσσειας NH_4^+ . Συγκεκριμένα προσθέτονται 10 ml ισοπροπυλικής αλκοόλης σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύουμε έντονα με το χέρι. Ακολουθεί φυγοκέντριση στις 2500 στροφές/λεπτό για 5 λεπτά. Η διαδικασία της πλύσης επαναλαμβάνεται συνολικά 6 φορές. Μετά την 6^η πλύση συλλέγουμε το υπερκείμενο διάλυμα σε ποτήρι ζέσης και ελέγχουμε με προσθήκη αντιδραστήριου Nessler (αλκαλικό διάλυμα $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) και πυκνό διάλυμα NaOH , εάν σχηματίζεται καστανό ίζημα ή καστανοκίτρινο διάλυμα. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος σημαίνει ότι εξακολουθεί να υπάρχει περίσσεια ιόντων NH_4^+ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα αφήνονται να ξεραθούν σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδεδασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml εφοδιασμένο με πώμα και προσθέτουμε 50 ml H_2O ελεύθερο αζώτου. Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το υλικό να έρθει σε αιώρηση και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας λαμβάνοντας προφυλάξεις για την αποφυγή παγίδευσης φυσαλίδων αέρα στην μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Κατόπιν προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5 ml 10M NaOH και το pH του διαλύματος ανέρχεται σε τιμές >11. Σε αυτή την περιοχή pH το δεσμευμένο στο δείγμα αμμώνιο μετατρέπεται σε αέρια αμμωνία σύμφωνα με την αντίδραση:



Εξαιτίας της παραγωγής αέριας φάσης δημιουργείται δυναμικό στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου το οποίο καταγράφεται από το ιοντόμετρο και μετατρέπεται σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις του οργάνου και καταγράφουμε τις τιμές. Η ακρίβεια του ηλεκτροδίου ελέγχεται κάθε δύο ώρες με τη χρήση πρότυπου διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 1, 0,1 και 0,01 M.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος δίνεται από τον τύπο:

$$UA = \frac{M \times V}{W} \times 100$$

όπου UA η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος (σε meq/100g), M η ένδειξη του ιοντόμετρου σε moles/l, V ο όγκος (σε L) του ελεύθερου από άζωτο νερού που προστίθεται και W το αρχικό βάρος (σε g) του δείγματος. Για το καθένα από τα εξεταζόμενα υλικά προκύπτουν 4 τιμές, από τις οποίες εξάγεται ο μέσος όρος της μικρότερης και της μεγαλύτερης τιμής. Από την τιμή αυτή και από τις άλλες δύο τιμές που απομένουν εξάγεται ο μέσος όρος, ο οποίος αντιπροσωπεύει τη δεσμευτική ικανότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Η μέθοδος πιστοποιήθηκε με πρότυπα μίγματα άμορφου υλικού και κρυσταλλικών φάσεων και η τυπική απόκλιση της βρέθηκε 5 meq/100g (Δρακούλης 2005).

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

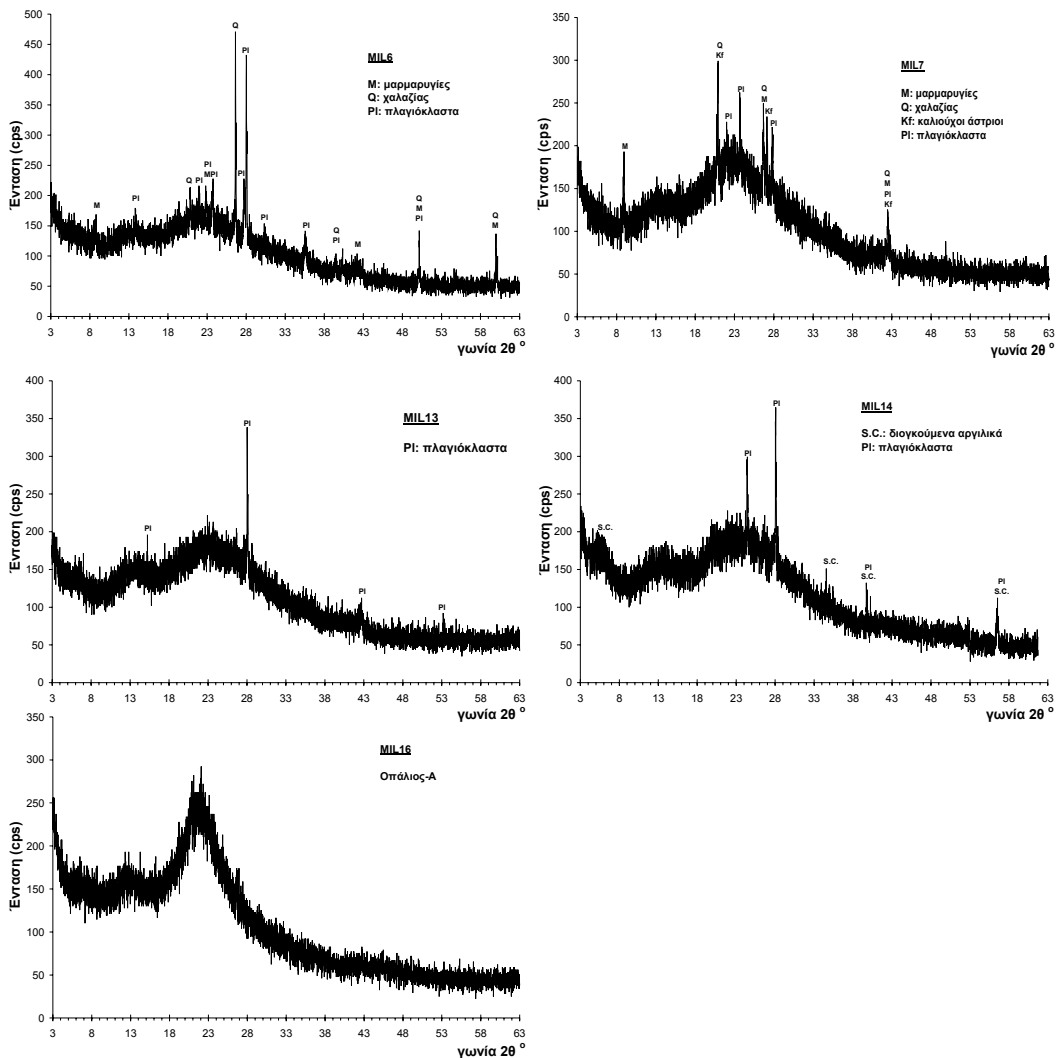
Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των δειγμάτων της Μήλου παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Όλα τα δείγματα είναι πλούσια σε SiO_2 το οποίο κυμαίνεται από 69,85% (δείγμα MIL13) έως 83,75% (δείγμα MIL16), ενώ το Al_2O_3 κυμαίνεται από 3,06% (δείγμα MIL16) έως 13,64% (MIL13). Σημαντική είναι και η διαφοροποίηση των τιμών της απώλειας πύρωσης που κυμαίνεται από 2,10% (δείγμα MIL6) έως 9,99% (δείγμα MIL16).

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων της Μήλου.

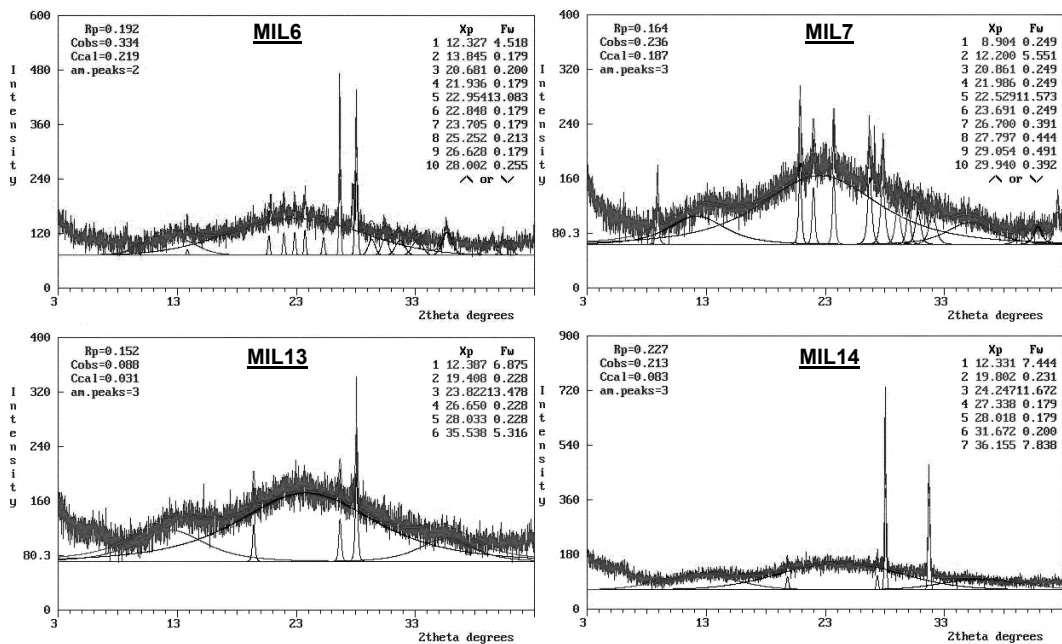
ΔΕΙΓΜΑ	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ t	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	A.Π.	Σύνολο
MIL6	75,15	0,08	12,71	1,67	0,07	0,58	1,86	3,12	2,58	0,05	2,10	99,97
MIL7	75,21	0,05	11,92	0,80	0,09	0,16	1,03	3,02	4,36	0,01	2,90	99,55
MIL13	69,85	0,14	13,64	1,37	0,05	0,45	1,62	2,85	3,05	0,03	6,99	100,04
MIL14	70,12	0,12	12,54	1,05	0,06	0,57	1,31	2,80	4,02	0,03	7,37	99,99
MIL16	83,75	0,11	3,06	0,11	0,01	0,14	0,71	1,44	0,41	0,01	9,99	99,74

A.Π.= Απώλεια Πύρωσης.

Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις του άμορφου υλικού, καθώς και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις των ορυκτών φάσεων του κάθε δείγματος. Με τη μέθοδο CRYST (Stergiou 1995) υπολογίστηκε η κρυσταλλικότητα του κάθε δείγματος και στο σχήμα 3 δίνονται οι αντίστοιχες παράμετροι υπολογισμού της κρυσταλλικότητας.



Σχήμα 2. Περιθλασιογράμματα των εξεταζόμενων δειγμάτων.



Σχήμα 3. Υπολογισμός του άμορφου υλικού στα εξεταζόμενα δείγμα με τη μέθοδο CRYST.

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της % κ.β. αναλογίας του άμορφου, καθώς και της % κ.β. αναλογίας των ορυκτών που συμμετέχουν σε κάθε δείγμα. Τα μικροπορώδη ορυκτά (διογκούμενα αργιλικά και μαρμαρυγίες) στα εξεταζόμενα δείγματα της Μήλου κυμαίνονται σε χαμηλά ποσοστά, μεταξύ 0% (δείγμα MIL16) και 7% κ.β. (δείγμα MIL14), ενώ τα μη μικροπορώδη ορυκτά (χαλαζίας και άστριοι) από 0% (δείγμα MIL16) έως 27% κ.β. (δείγμα MIL6). Το ποσοστό του άμορφου υλικού κυμαίνεται από 71% (δείγμα MIL6) έως 100% κ.β. (δείγμα MIL16).

Πίνακας 2. Ημιοσοτική ορυκτολογική σύσταση, προσδιορισμός του άμορφου υλικού και δεσμευτική ικανότητα των δειγμάτων της Μήλου.

Δείγμα	Μικροπορώδη ορυκτά (% κ.β.)		Μη μικροπορώδη ορυκτά (% κ.β.)			Άμορφο υλικό (% κ.β.)	Δεσμευτική ικανότητα (meq/100g)
	S.C.	M	Q	Kf	Pl		
MIL6	-	2	14	-	13	71	180
MIL7	-	5	3	2	2	88	178
MIL13	-	-	-	-	4	96	177
MIL14	7	-	-	-	19	74	131
MIL16	-	-	-	-	-	100	81

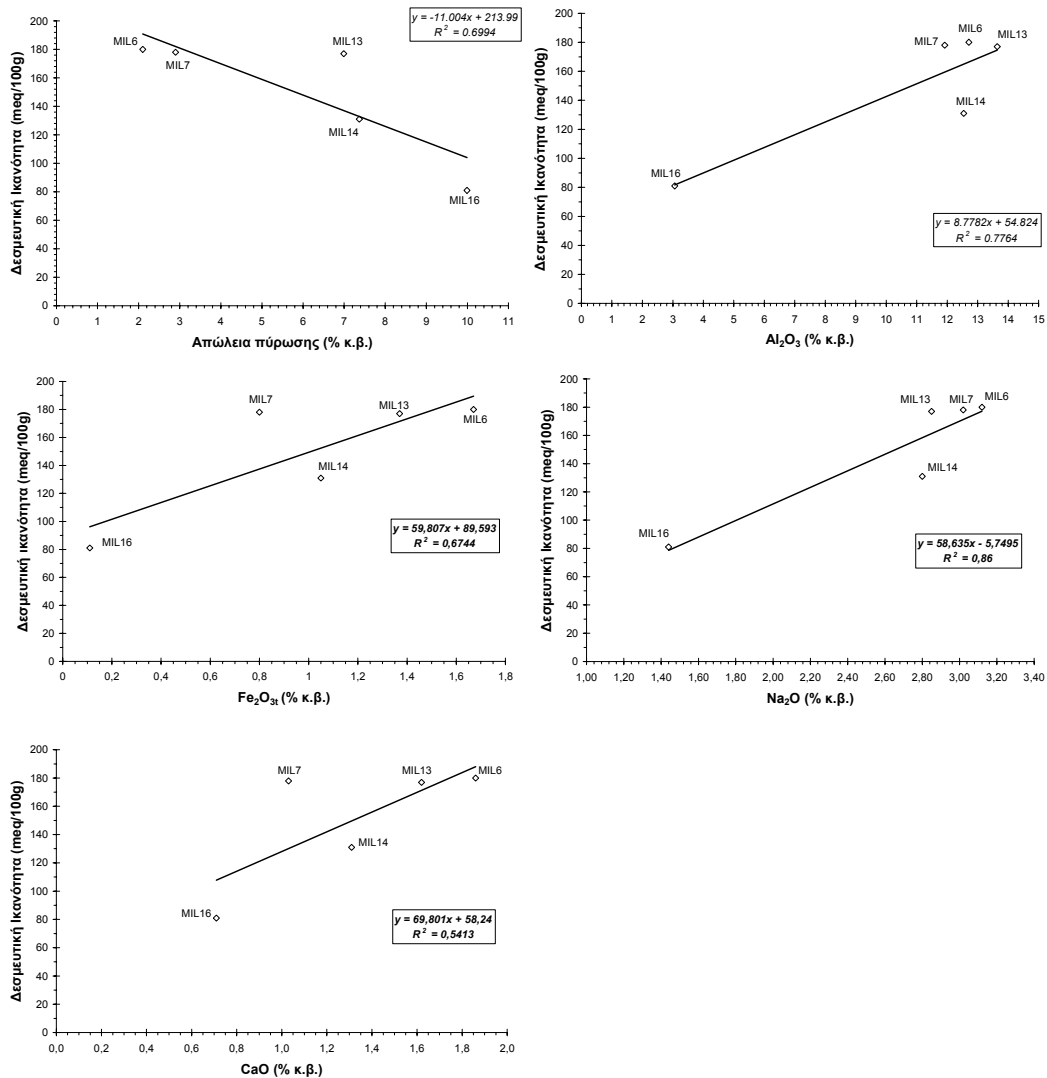
S.C.: Διογκούμενα αργιλικά (μοντοριλονίτης), M: μοσχοβίτης, Q: χαλαζίας, Kf: καλιούχοι άστριοι, Pl: πλαγιόκλαστα.

Ορυκτά με μικροπορώδη (πόροι <20Å) και μεσοπορώδη (πόροι 20-500Å) κρυσταλλική δομή, η οποία μπορεί να εμπεριέχει ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα (π.χ. ζεόλιθοι, φυλλοπιριτικά ορυκτά κ.ά.) εμφανίζουν έντονες ροφητικές/ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύουν σε όλη τη μάζα τους σημαντικές ποσότητες ιόντων από τα υδατικά τους διαλύματα. Τα μη μικροπορώδη ορυκτά (π.χ. χαλαζίας) δεσμεύουν αμελητέες ποσότητες ιόντων (Holmes 1994, Vaughan & Patrick 1995, Deer et al. 1992, Misaelides et al. 1998, Γκοντελίτσας κ.α 2000, Kantiranis et al. 2002).

Οι θεωρητικές τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας των μικροπορωδών ορυκτών είναι για τους μαρμαρυγίες 20 meq/100g και για τα διογκούμενα αργιλικά 80-150 meq/100g (Deer et al. 1992). Όπως προκύπτει από τον πίνακα 2 οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας είναι πολύ υψηλές και δε μπορούν να αποδοθούν μόνο στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα των μικροπορωδών ορυκτών που περιέχονται στα εξεταζόμενα δείγματα σε ποσοστό έως 7% κ.β. Η μέγιστη θεωρητική τιμή με βάση τη δεσμευτική ικανότητα των μικροπορωδών ορυκτών είναι 11 meq/100g. Το υπόλοιπο της δεσμευτικής ικανότητας μπορεί να αποδοθεί μόνο στο άμορφο συστατικό των δειγμάτων που

περιέχεται σε ποσοστό από 71% έως 100%. Παρόμοια παρατήρηση έκαναν οι Vasely & Pekarek (1972) σε συνθετικά άμορφα υλικά και οι Kantiranis et al. (2002) σε ζεολιθοφόρα πετρώματα στα οποία εμφανίζεται άμορφο υλικό στο οποίο αποδόθηκε δεσμευτική ικανότητα 85 meq/100g.

Συσχετίζοντας το ποσοστό του άμορφου υλικού και της δεσμευτικής ικανότητας του κάθε δείγματος παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποια συσχέτιση. Συγκρίνοντας τα δείγματα MIL13 και MIL16, θα περιμέναμε να έχουν παραπλήσιες τιμές δεσμευτικής ικανότητας, εφόσον το MIL16 αποτελείται από 100% άμορφο υλικό και το MIL13 από 96% άμορφο υλικό και μόνο 4% μη μικροπορώδη ορυκτά. Όμως το MIL13 παρουσιάζει σχεδόν διπλάσια δεσμευτική ικανότητα από το MIL16 (Πιν. 2). Συγκρίνοντας τη χημική σύσταση των δειγμάτων με τη δεσμευτική τους ικανότητα παρατηρούμε ότι σε κάποια από τα οξειδία υπάρχει μια αναλογική συσχέτιση. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4 υπάρχει τάση ελάττωσης της δεσμευτικής ικανότητας με αύξηση της απώλειας πύρωσης. Αντίθετα, τάση αύξησης της δεσμευτικής ικανότητας παρατηρείται με αυξανόμενες τιμές των Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O και CaO . Από τα οξειδία αυτά καλύτερο συντελεστή συσχέτισης παρουσιάζει το Na_2O , με τιμή 0,86, ακολουθεί το Al_2O_3 με τιμή 0,77, το Fe_2O_3 με τιμή 0,67 και το CaO με τιμή 0,54. Βέβαια, απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων για την πλήρη επιβεβαίωση των παραπάνω συσχετίσεων.



Σχήμα 4. Συσχέτιση της δεσμευτικής ικανότητας με τη χημική σύσταση των εξεταζόμενων δειγμάτων.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ σε συνδυασμό με τις δύο τεχνικές, PC-APD και CRYST, μπορούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα όσον αφορά τον προσδιορισμό άμορφου υλικού σε οποιασδήποτε προέλευσης φυσικό ηφαιστειακό υλικό. Η ερμηνεία του περιθλασιογράμματος ενός δείγματος οδηγεί σε τυπικές αποκλίσεις του ημιποσοτικού προσδιορισμού τόσο των κρυσταλλικών φάσεων, όσο και του άμορφου συστατικού της τάξης του 2% κ.β..

Οι τιμές της δεσμευτικής ικανότητας (απορρόφηση, προσρόφηση και επιφανειακή επικάθιση) (81-180 meq/100g) των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι υψηλές και αποδίδονται κυρίως στην περιεκτικότητα του άμορφου υλικού (71% έως 100% κ.β.) στα βιομηχανικά πετρώματα της Μήλου. Το ηφαιστειακό γυαλί δεν αυξάνει τη δεσμευτική ικανότητα ενός δείγματος ανάλογα με το ποσοστό του. Η χημική του σύσταση είναι αυτή που καθορίζει κυρίως τη συμπεριφορά του στη δεσμευτική ικανότητα. Συγκεκριμένα η απώλεια πύρωσης παρουσιάζει την τάση να μειώνει τη δεσμευτική ικανότητα του ηφαιστειακού γυαλιού, με αύξηση του ποσοστού της. Αντίθετα, τα Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και CaO παρουσιάζουν την τάση να αυξάνουν τη δεσμευτική ικανότητα του ηφαιστειακού γυαλιού, με αύξηση του ποσοστού τους. Ανάλογα με τη χημική του σύσταση το ηφαιστειακό γυαλί μπορεί να αυξήσει σημαντικά τη δεσμευτική ικανότητα και να πολλαπλασιάσει τις βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις αυτών των πετρωμάτων. Κατ' επέκταση σε ορισμένες τουλάχιστον βιομηχανικές και περιβαλλοντικές χρήσεις, τα πετρώματα με υψηλό ποσοστό άμορφου υλικού μπορούν ίσως να αντικαταστήσουν τα βιομηχανικά πετρώματα με υψηλή περιεκτικότητα μικροπορωδών ορυκτών όπως ζεόλιθοι, αργιλικά ορυκτά, κ.ά.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γκοντελίτσας Α., Μισαηλίδης Π., Φιλιππίδης Α., Παυλίδου Ε. & Καντηράνης Ν. 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Πρακτ. 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλ., Ορυκτ. & Γεωχ., Κοζάνη, 96-110.
- Δρακούλης Α. 2005. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού στη δεσμευτική ικανότητα βιομηχανικών πετρωμάτων της Μήλου. Διατριβή Ειδικευσης, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 43σ.
- Ι.Γ.Μ.Ε. 1977. Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος. Φύλλο: Νήσος Μήλος, κλίμακα 1:25.000.
- Καντηράνης Ν. 1998. Πετρολογική, Γεωχημική και Τεχνολογική Μελέτη των Ιουρασικών Ανθρακικών Πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας, Διατριβή Ειδικευσης, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 69σ.
- Καντηράνης Ν. 2001. Μελέτη Ασβεστοποίησης των Κρυσταλλικών Ασβεστολιθών Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 196σ.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Α., Φιλιππίδης Α. & Δρακούλης Α. 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36, 446-453.
- Περράκη Θ. & Ορφανουδάκη Α. 1997. Μελέτη της Ορυκτολογικής σύστασης και φυσικών ιδιοτήτων μπετονιτών της Μήλου. Ορυκτός Πλούτος, 104, 35-42.
- Φυτίκας Μ. 1977. Γεωλογική και Γεωθερμική Μελέτη Νήσου Μήλου. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 176σ.
- Bain D.C. & Smith B.F.L. 1987. Chemical analysis. In: Wilson M.J. (ed), A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie, Glasgow, 248-274.
- Bish D.L. & Post J.E. 1989. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy, Vol. 20, Mineralogical Society of America, Washington D.C., 369p.
- Decher A., Bechtel A., Echle W., Friedrich G. & Hoernes S. 1996. Stable isotope geochemistry of bentonites from the island of Milos (Greece). Chem. Geol., 129, 101-113.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2nd Edition. Longman, London, 696p.
- Guinier A. 1963. X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. Freeman HW and Company, San Francisco, 378p.
- Hein J.R., Stamatakis M.G. & Dowling J.S. 2000. Trace Metal-rich Quaternary Hydrothermal Manganese Oxide and Barite Deposit, Milos Island, Greece. In: Trans. Instn Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth. Sci.), 109, 67-76.
- Holmes A.D. 1994. Zeolites. In: Carr D.D. (ed). Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Braun-Brumfield, Inc. Ann Arbor, Michigan, 1196p.
- James R.H., Dowling J. & Stamatakis M.G. 1999. Hydrothermal Mn-oxide Deposit Rich in Ba, Zn, As, Pb and Sb, Milos Island, Greece. In: Stanley et al. (Eds), Mineral Deposits: Processes to Processing, Balkema, Rotterdam, 519-522.

- Kantiranis N., Filippidis A., Tsirambides A., Christaras V. & Kassoli-Fornaraki A. 1998. Volatilization of Arsenic During Calcination of Crystalline Limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. Proc. 4th Int. Conf. Envir. Pollution Toxic Metals, Thessaloniki, 73-78.
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Christaras B. 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. Materials & Structures, 32, 546-551.
- Kantiranis N., Filippidis A., Mouhtaridis Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A. & Tsirambides A. 2002. The Uptake Ability of the Greek Natural Zeolites. Zeolite'02, 6th Int. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki, Ext. Abs, 155-156.
- Kitsopoulos K.P. 1999. Cation-Exchange Capacity (CEC) of Zeolitic Volcaniclastic Materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) Method. Clays and Clay Minerals, 47/6, 688-696.
- Misaelides P., Godelitsas A., Stephan A., Meijer J., Rolfs C., Harissopoulos S., Kokkoris M. & Filippidis A. 1998. Application of Proton Microprobe and 12C-Rutherford Backscattering Spectroscopy to the Identification of Hg(II)-Cations Sorbed by Granite Minerals. Radiochim. Acta, 83, 43-48.
- PC-APD 1994. Automated powder diffraction Software, version 3.6. Philips, The Netherlands.
- Stamatakis G.M., Lutat U., Regueiro M. & P.J. (1996). Milos The mineral island. Industrial Minerals, February, 57-61.
- Stergiou A. 1995. CRYST. Program for crystallinity determination by XRD profile fitting. Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki.
- Tsokas N.G. 1996. Interpretation of the Bouguer anomaly of Milos island (Greece). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 72, 163-181.
- Vasely V. & Pekarek V. 1972. Synthetic inorganic ion-exchangers: 1. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. Talanta, 19/3, 219-262.
- Vaughan D.J. & Pattrick R.A.D. 1995. Mineral Surfaces. Mineralogical Society Series, Vol. 5, Chapman & Hall, London, 370p
- Zussman J. 1977. Physical methods in determinative mineralogy. Academic Press, London, 720p.

ABSTRACT

THE UPTAKE ABILITY OF AMORPHOUS-RICH INDUSTRIAL MATERIALS FROM MILOS ISLAND

Drakoulis A.¹, Kantiranis N.¹, Filippidis A.¹ and Stergiou A.²

¹ Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, alexdr@geo.auth.gr, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr

² Section of Applied and Environmental Physics, School of Physics, Aristotle University of Thessaloniki 541 24, Thessaloniki, stergiou@auth.gr

Industrial minerals and rocks (perlite, puzzolan, pumice and opal-A) of Milos island are mineralogically and chemically examined by the PXRD and AAS methods. The uptake ability of the samples (adsorption, absorption and surface precipitation) is examined by the AMAS method. The values of the uptake ability of the samples are remarkably high (81-180 meq/100g) and are attributed to the amorphous material contained from 71 to 100 wt%. Depending on its chemical composition the amorphous material can multiply the uptake ability and consequently the industrial and environmental uses of different rock types. At least, in certain industrial and environmental applications, the rocks with high content of amorphous material could possibly replace the industrial rocks with high content in microporous minerals, such as zeolites and clays.

Η ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΜΦΙΒΟΛΩΝ ΑΠΟ ΤΑ ΤΡΙΤΟΓΕΝΗ ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ, Β-ΒΔ ΤΗΣ ΞΑΝΘΗΣ

Ελευθεριάδης Γ. και Σολδάτος Τ.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24
Θεσσαλονίκη, gelefthe@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετώνται οι φαινοκρύσταλλοι των μαρμαρυγιών και των αμφιβόλων από τα ηφαιστειακά πετρώματα της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης, Β-ΒΔ της Ξάνθης. Οι μαρμαρυγίες ταξινομούνται ως φλογοπίτες και ως βιοτίτες και αποτελούν συστατικά των βασικότερων ($\text{SiO}_2 < 55\%$) και οξινότερων ($\text{SiO}_2 > 58\%$) πετρωμάτων, αντίστοιχα. Η χημική σύσταση των μαρμαρυγιών αντανακλά τον ασβεσταλκαλικό χαρακτήρα των μητρικών τους πετρωμάτων. Οι αμφίβολοι ανήκουν στην ομάδα των ασβεσταμφιβόλων και χαρακτηρίζονται ως μαγνησιοκεροστίλβες και ως μαγνησιοχαστινγκσίτες. Οι πρώτες βρίσκονται κυρίως στα όξινα πετρώματα ($\text{SiO}_2 > 64\%$) και είναι ευρέως διαδεδομένες, ενώ οι δεύτερες αποτελούν συστατικά των βασικότερων πετρωμάτων ($\text{SiO}_2 < 54\%$) και είναι πολύ σπάνιες. Τόσο οι βιοτίτες όσο και οι μαγνησιοκεροστίλβες παρουσιάζουν ανάστροφη ζώνωση, η οποία σε συνδυασμό με άλλα ιστολογικά γνωρίσματα ερμηνεύεται ως αποτέλεσμα μείξης μαγμάτων.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τριτογενή ηφαιστειακά πετρώματα της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης (ΕΚΡ) εμφανίζονται Β-ΒΔ της Ξάνθης και διακρίνονται σε δύο τομείς, τον ανατολικό και τον δυτικό. Στον δυτικό τομέα ανήκουν τα ηφαιστειακά πετρώματα των περιοχών Διποτάμων-Κοτύλης (Δ-Κ) και Ζαρκαδένιας (Ζ) τα οποία συνίστανται από υψηλού-Κ δακίτες και ρυολίθους (όξινα πετρώματα), ενώ ο ανατολικός τομέας περιλαμβάνει τα ηφαιστειακά πετρώματα των περιοχών Κοτάνης-Καλότυχου (Κ-Κ), ο οποίος αν και είναι σχεδόν κατά έξι φορές μικρότερος σε έκταση από το δυτικό τομέα, χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ποικιλία πετρογραφικών τύπων και περιλαμβάνει βασάλτες, σωσωνίτες, υψηλού-Κ βασάλτικούς ανδεσίτες (δολερίτες), ανδεσίτες, υψηλού-Κ ανδεσίτες, λατίτες, τραχείτες και σε μικρό ποσοστό ρυολίθους (ενδιάμεσα έως βασικά πετρώματα) (Eleftheriadis 1995) (Σχ. 1).

Η λεπτομερής μελέτη των ιστολογικών και χημικών χαρακτηριστικών των ορυκτών συστατικών των τριτογενών ηφαιστειακών πετρωμάτων της ΕΚΡ συμβάλλει σημαντικά στη γνώση της πετρογένεσης των μητρικών πετρωμάτων, καθώς αυτά αντανακλούν, σε έναν βαθμό, τη χημική σύσταση του μάγματος από το οποίο προέκυψαν και δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τις συνθήκες κρυσταλλώσεως (πίεση, θερμοκρασία) και την πορεία εξέλιξης του μητρικού μάγματος.

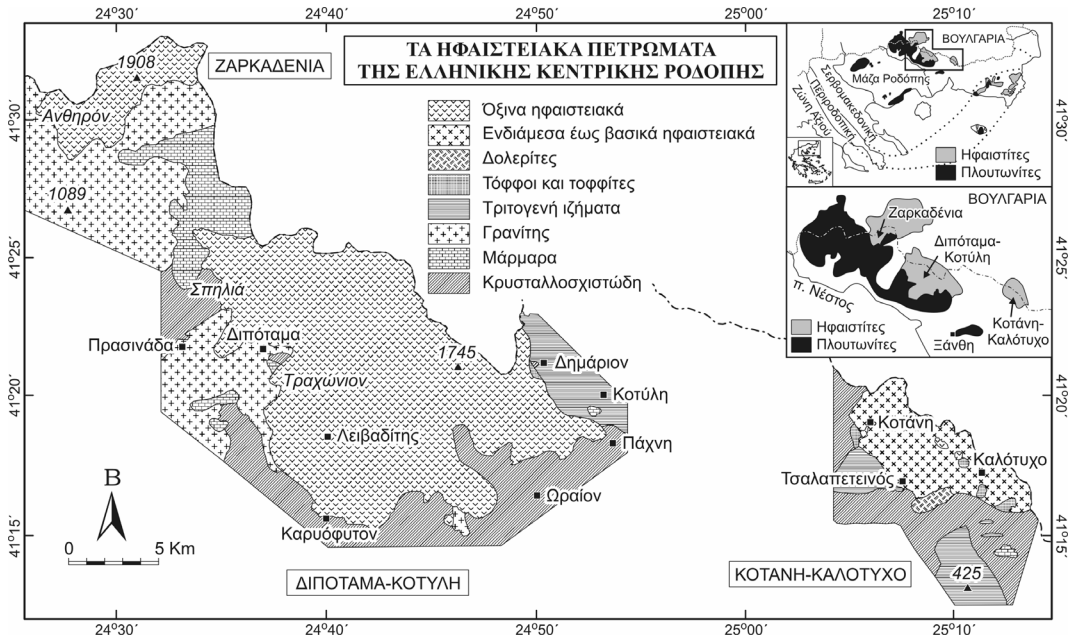
Στο πλαίσιο αυτό έχουν ήδη μελετηθεί οι πυρόξενοι των τριτογενών ηφαιστειακών πετρωμάτων της ΕΚΡ (Eleftheriadis 1989), ενώ τα υδροξυλιούχα ορυκτά τους, δηλαδή οι μαρμαρυγίες και οι αμφίβολοι αποτελούν το αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Για τη μελέτη της χημικής συστάσεως των μαρμαρυγιών και των αμφιβόλων αναλύθηκαν χημικά φαινοκρύσταλλοι των ορυκτών αυτών από 9 αντιπροσωπευτικά δείγματα πετρωμάτων. Οι αναλύσεις έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή στα Πανεπιστήμια Μάντσεστερ, Βιέννης και Θεσσαλονίκης. Οι χημικές αναλύσεις των ορυκτών με τη μορφή μέσων όρων καθώς και αναλύσεις από τον πυρήνα και την περιφέρεια αντιπροσωπευτικών κρυστάλλων παρέχονται στους πίνακες 1 και 2.

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Τα ηφαιστειακά πετρώματα από τα οποία προέρχονται οι εξεταζόμενοι μαρμαρυγίες και αμφιβόλοι είναι κυρίως όξινης συστάσεως (υψηλού-Κ δακίτες και ρυόλιθοι). Επουσιώδη ποσά μαρμαρυγιών και αμφιβόλων βρίσκονται και στα βασικότερα πετρώματα, όπως είναι οι υψηλού-Κ βασαλτικοί ανδεσίτες (δολερίτες) και οι σωσωνίτες, αντίστοιχα.



Σχήμα 1. Πετρογραφικός χάρτης των ηφαιστειακών πετρωμάτων της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης (τροποποίηση κατά Soldatos 1961).

Οι υψηλού-Κ δακίτες και οι ρυόλιθοι παρουσιάζουν τυπικό πορφυριτικό ιστό. Αποτελούνται από φαινοκρυστάλλους χαλαζία, πλαγιοκλάστων, σανιδίνου, βιοτίτη και αμφιβόλων, οι οποίοι βρίσκονται μέσα σε θεμελιώδη μάζα που συνίσταται από μικρολίθους και γυαλί ή σχεδόν μόνο από γυαλί. Σε ορισμένους υψηλού-Κ δακίτες συναντώνται επιπλέον κλινοπυρόξενοι. Ως επουσιώδη ορυκτά υπάρχουν απατίτης, μαγνητίτης και ζirkόνιο. Οι δολερίτες έχουν οφειτικό ιστό και αποτελούνται κυρίως από πλαγιοκλάστα, ορθο- και κλινοπυροξένους και λίγους μαρμαρυγίες. Τέλος, οι σωσωνίτες, οι οποίοι όπως οι υψηλού-Κ δακίτες και οι ρυόλιθοι παρουσιάζουν πορφυριτικό ιστό, περιέχουν μέσα σε μια ολοκρυσταλλική θεμελιώδη μάζα φαινοκρυστάλλους πλαγιοκλάστων και κλινοπυροξένων, καθώς επίσης, σπάνια, αμφιβόλων έντονα οπακτιωμένων.

4 ΜΑΡΜΑΡΥΓΙΕΣ

Οι μαρμαρυγίες είναι διαδεδομένοι σε πολλά ενδιάμεσα ($\text{SiO}_2 > 58\%$) και όλα τα όξινα πετρώματα, όπου αποτελούν το κυριότερο σιδηρομαγνησιούχο ορυκτό. Επίσης βρίσκονται σε επουσιώδη ποσά σε ορισμένα βασικότερα πετρώματα με $\text{SiO}_2 < 55\%$ (δολερίτες).

Στα όξινα πετρώματα οι μαρμαρυγίες βρίσκονται ως φαινοκρύσταλλοι σε ιδιόμορφες έως υπτιδιόμορφες πρισματικές τομές ή σε ψευδοεξαγωνικά φυλλάρια. Στους δολερίτες εμφανίζονται, ως επί το πλείστον, σε υπτιδιόμορφα φυλλάρια τα οποία φαίνεται να συμφύονται με κρυστάλλους πυροξένων και μαγνητίτη. Οι μαρμαρυγίες παρουσιάζουν έντονο πλεοχροισμό στις αποχρώσεις του ωχροκίτρινου έως καστανοκίτρινου χρώματος (όξινα πετρώματα) και καστανού έως καστανοκόκκινου (δολερίτες).

Σε ορισμένα πετρώματα (τραχείτες, λατίτες) οι μαρμαρυγίες έχουν, σχεδόν εξολοκλήρου, αλλοιωθεί και αντικατασταθεί από επίδοτο και χλωρίτη, λόγω της επίδρασης υδροθερμικών διαλυμά-

των, ενώ στους υψηλού-K δακίτες και ρυόλιθους είναι, πολλές φορές, οπακιτωμένοι περιφερειακά ή εξ ολοκλήρου. Όχι σπάνια, οι φαινοκρύσταλλοι εμφανίζονται κεκαμένοι λόγω ροής της λάβας.

Από το διάγραμμα Fe/(Fe+Mg) έναντι ολικού Al των Deer et al. (1962) (Σχ. 2) προκύπτει ότι οι μαρμαρυγίες των όξινων πετρωμάτων χαρακτηρίζονται ως βιοτίτες και παρουσιάζουν μια τάση προς υψηλότερη περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, ενώ εκείνοι των βασικότερων πετρωμάτων ως φλογοπίτες. Οι αναλυθέντες βιοτίτες συνοδεύονται από αμφίβολο σε όλα τα δείγματα, εκτός από ένα (TRA-1), ενώ σε δύο δείγματα (LL-1 και PA-1) συνυπάρχει και κλινοπυρόξενος.

Από χημική άποψη οι βιοτίτες δεν παρουσιάζουν γενικά μεγάλες διαφορές όσον αφορά την ολική χημική σύστασή τους (μέσοι όροι). Αντίθετα, σε ατομικό επίπεδο οι φαινοκρύσταλλοι παρουσιάζουν κάπως μεγαλύτερες διαφορές ως προς την περιεκτικότητά τους σε ορισμένα στοιχεία μεταξύ των πυρήνων και των περιφερειών τους (Πιν. 1).

Η διαφορά στη χημική σύσταση μεταξύ των πυρήνων και των περιφερειών καθώς επίσης η συμπεριφορά των διαφόρων στοιχείων κατά τη διαφοροποίηση απεικονίζονται παραστατικά στο διάγραμμα του σχήματος 4, όπου προβάλλονται τα διάφορα στοιχεία έναντι της τιμής $100\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+}_{\text{ολ}})$. Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα μεγάλες διαφορές μεταξύ πυρήνα και περιφέρειας παρουσιάζουν τα στοιχεία Mg και Fe. Από αυτά το Mg κυρίως αυξάνει από τον πυρήνα προς την περιφέρεια, ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις παρατηρείται και το αντίθετο. Με άλλα λόγια οι εξεταζόμενοι μαρμαρυγίες παρουσιάζουν κυρίως ανάστροφη ζώνωση. Σχετικά μικρότερες διαφορές μεταξύ του πυρήνα και της περιφέρειας παρουσιάζουν και άλλα στοιχεία όπως το Si, Ti, K και $\text{Al}_{\text{ολ}}$. Τέλος, το F, σε όσα δείγματα έγινε ο προσδιορισμός του (Πιν. 1), δείχνει συνήθως μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στην περιφέρεια των φαινοκρυστάλλων παρά στον πυρήνα, πράγμα το οποίο δείχνει μια τάση για αύξηση των πηκτικών συστατικών με τη συνέχιση της κρυστάλλωσης του μάγματος. Εγκλεισμάτα βιοτιτών μέσα σε φαινοκρυστάλλους αμφιβόλων δείχνουν ότι οι αμφίβολοι κρυσταλλώθηκαν μετά το βιοτίτη. Παρόμοια παρατήρηση έκανε και ο (Soldatos 1961). Η ολική χημική σύσταση των εγκλεισμένων στις αμφιβόλους βιοτιτών προσεγγίζει περισσότερο εκείνη της περιφέρειας των παραπάνω αμφιβόλων ξεκίνησε μετά την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης των βιοτιτών. Δεν μπορούμε, όμως, να γενικεύσουμε το παραπάνω συμπέρασμα, λόγω του περιορισμένου αριθμού αναλυμένων εγκλεισμάτων βιοτίτη σε αμφιβόλους.

Σημαντικός αριθμός των εξεταζόμενων βιοτιτών περιέχουν αρκετή ποσότητα Si και Al για την πλήρωση των τετραεδρικών θέσεων έως 8,00, πράγμα που δε συμβαίνει συχνά σε βιοτίτες ηφαιστειακών πετρωμάτων (βλ. De Pieri et al. 1978). Πάντως, όλοι οι βιοτίτες που αναλύθηκαν προβάλλονται, στα υπό των Brigatti & Gregnanin (1987) προτεινόμενα διαγράμματα $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-FeO}$, $\text{TiO}_2\text{-MgO-FeO}$ και $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2$ (δεν παρατίθενται), στα πεδία των βιοτιτών από ηφαιστειακά πετρώματα. Στα διακριτικά διαγράμματα του Abdel-Rahman (1994) (δεν παρατίθενται) όλοι οι βιοτίτες και ο φλογοπίτης προβάλλονται στο πεδίο των ασβεσταλκαλικών πετρωμάτων.

Τέλος, στο κλασικό διάγραμμα $\text{MgO-FeO}_{\text{ολ}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ του Nockolds (1947) (Σχ. 3) οι βιοτίτες προβάλλονται στα όρια των πεδίων I και II, με τάση προς το δεύτερο πεδίο. Τα πεδία αυτά αντιστοιχούν σε παραγενέσεις με βιοτίτη+κεροσίλβη±πυρόξενος±ολιβίνη και μόνο βιοτίτη, αντίστοιχα, όπως πράγματι συμβαίνει με τους εξεταζόμενους βιοτίτες.

5 ΑΜΦΙΒΟΛΟΙ

Οι αμφίβολοι αποτελούν ορυκτά συστατικά των όξινων, κυρίως, ηφαιστειακών πετρωμάτων και γενικά πετρωμάτων με περιεκτικότητα σε $\text{SiO}_2 > 64\%$ · σπανιότερα εμφανίζονται και σε βασικότερα πετρώματα με $\text{SiO}_2 < 54\%$, ως μεμονωμένοι φαινοκρύσταλλοι. Από ποσοτικής απόψεως οι αμφίβολοι είναι το δεύτερο κατά σειρά διαδεδομένο, μετά τον βιοτίτη, σιδηρομαγνησιούχο ορυκτό στα όξινα πετρώματα.

Κάτω από το μικροσκόπιο οι αμφίβολοι παρουσιάζουν συνήθως πρισματικές, ιδιόμορφες έως υπιδιόμορφες τομές και σαφή πλεοχρόισμο στις αποχρώσεις κυρίως του πρασινοκίτρινου έως ελαιοπράσινου χρώματος (οξινότερα πετρώματα) ή σπανιότερα του καστανού έως βαθύως καστανού (βασικότερα πετρώματα). Σε ένα δείγμα (LIV-27) βρέθηκε καστανοκίτρινη αμφίβολος να περιβάλλεται από πρασινοκίτρινη. Το χρώμα της καστανοκίτρινης αμφιβόλου, όπως και εκείνων με το βαθύ καστανό χρώμα, οφείλεται μάλλον στη μεγαλύτερη περιεκτικότητά τους σε TiO_2 (Πιν. 2) (βλ. Nemes 1973).

Πίνακας 1. Αναλύσεις φαινοκρυστάλλων μαρμαρυγιών από τα ηφαιστειακά πετρώματα της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης.

ΔΕΙΓΜΑ ¹ ΠΕΤΡΩΜΑ ³	IAS-53 (Κ-Κ) ² HKBA		LL-1 (Δ-Κ) HKD		LIV-27 (Δ-Κ) RHY		TRA-1 (Δ-Κ) RHY		PA-1 (Δ-Κ) RHY		DIM-2 (Δ-Κ) RHY		ZAR-1 (Z) RHY												
	(7) ⁴ πυρ.	(12) πυρ.	(12) πυρ.	(13) πυρ.	(13) πυρ.	(5) πυρ. ⁵	(7) πυρ.	(6) πυρ.	(6) πυρ.	(6) πυρ.	(6) πυρ.	(7) πυρ.	(7) πυρ.	(7) πυρ.											
SiO ₂	41,51	41,44	38,42	38,51	38,36	38,52	38,86	38,20	38,45	38,19	37,59	38,37	38,56	38,43	39,16	38,50	37,35	37,68	38,44	37,79	38,73	38,22	38,79	39,14	
TiO ₂	3,41	3,68	4,68	4,71	4,50	4,85	4,93	4,75	4,78	4,27	4,19	4,37	4,54	4,82	4,36	4,50	4,76	4,30	4,65	4,77	4,78	4,05	4,03	3,84	
Al ₂ O ₃	12,07	11,63	12,53	13,55	13,51	13,36	13,18	13,66	13,55	13,28	13,13	13,72	13,80	13,44	13,92	13,63	13,67	13,74	13,63	14,68	14,69	14,14	13,48	13,59	13,23
FeO _t ⁶	9,59	9,99	9,64	14,36	14,18	14,17	14,38	13,38	13,95	16,08	15,11	12,26	11,87	15,89	16,35	15,48	13,45	13,35	13,51	14,25	14,45	13,12	14,80	14,49	14,51
MnO	0,00	0,00	0,13	0,22	0,26	0,00	0,00	0,30	0,41	0,00	0,51	0,44	0,48	0,32	0,60	0,22	0,21	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	0,74	0,78
MgO	19,95	20,04	19,49	15,49	15,58	15,39	16,14	15,39	13,86	15,04	16,65	16,84	14,27	13,91	14,23	15,89	15,59	16,18	15,62	15,92	17,27	14,67	14,95	15,24	
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,01	0,02	0,05	0,00	0,03	0,06	0,00	
Na ₂ O	0,47	0,44	0,40	0,64	0,96	0,47	0,68	0,76	0,42	0,00	0,78	0,70	0,00	0,39	0,00	0,55	0,54	0,56	0,48	0,38	0,41	0,43	0,49	0,49	
K ₂ O	8,64	8,39	7,91	9,17	9,22	9,24	9,20	9,29	9,00	9,12	9,15	9,15	9,12	9,03	8,98	9,01	8,70	8,81	9,08	8,78	9,35	8,98	8,62	8,68	
F	0,82	1,08	0,80	1,41	0,61	1,15	1,22	1,71	1,89	0,90	1,89	1,20	1,17	0,83	0,80	0,79	δ.α. ⁷	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	
Σύνολο⁸	96,46	96,69	96,02	97,85	97,50	96,90	97,34	98,73	97,45	96,88	97,58	95,97	96,01	97,52	97,58	96,95	95,81	94,28	94,91	97,22	96,83	97,80	95,39	95,76	95,91
Κατανομή κατιόντων με βάση τα 22 (Ο)																									
Si	5,910	5,894	5,894	5,570	5,609	5,615	5,614	5,555	5,547	5,667	5,576	5,526	5,598	5,649	5,621	5,745	5,671	5,596	5,612	5,589	5,522	5,579	5,704	5,738	5,780
Al ^{IV}	2,025	1,949	2,102	2,315	2,319	2,305	2,264	2,301	2,319	2,307	2,260	2,377	2,373	2,320	2,379	2,255	2,329	2,404	2,388	2,411	2,478	2,401	2,296	2,262	2,220
Z	7,936	7,843	7,996	7,885	7,929	7,920	7,878	7,856	7,866	7,974	7,836	7,903	7,971	7,969	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al ^{VI}	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,015	0,044	0,022	0,005	0,105	0,052	0,000	0,075	0,107	0,083
Ti	0,365	0,394	0,411	0,510	0,516	0,495	0,532	0,530	0,519	0,530	0,469	0,463	0,479	0,500	0,530	0,481	0,498	0,536	0,482	0,508	0,524	0,518	0,455	0,448	0,426
Fe ²⁺	1,142	1,188	1,148	1,741	1,727	1,735	1,753	1,600	1,694	1,982	1,845	1,507	1,448	1,947	2,000	1,899	1,657	1,673	1,683	1,733	1,766	1,581	1,847	1,792	1,792
Mn	0,000	0,000	0,000	0,016	0,027	0,032	0,000	0,000	0,037	0,051	0,000	0,064	0,054	0,060	0,040	0,075	0,027	0,027	0,029	0,000	0,000	0,000	0,092	0,093	0,098
Mg	4,235	4,249	4,136	3,348	3,383	3,359	3,327	3,439	3,332	3,045	3,274	3,649	3,662	3,116	3,033	3,112	3,489	3,482	3,593	3,386	3,468	3,709	3,264	3,297	3,355
Y	5,742	5,831	5,694	5,615	5,654	5,621	5,611	5,569	5,581	5,608	5,588	5,683	5,644	5,623	5,622	5,581	5,716	5,739	5,791	5,732	5,809	5,807	5,734	5,737	5,754
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,035	0,003	0,006	0,002	0,003	0,008	0,000	0,005	0,010	0,000
Na	0,130	0,121	0,110	0,180	0,271	0,133	0,192	0,211	0,118	0,000	0,221	0,200	0,000	0,111	0,000	0,000	0,157	0,157	0,162	0,135	0,108	0,115	0,124	0,141	0,140
K	1,569	1,522	1,436	1,696	1,713	1,726	1,711	1,694	1,667	1,715	1,708	1,716	1,703	1,704	1,685	1,681	1,693	1,663	1,674	1,684	1,637	1,718	1,710	1,627	1,635
X	1,699	1,644	1,547	1,876	1,984	1,859	1,903	1,905	1,786	1,715	1,929	1,915	1,703	1,815	1,685	1,715	1,853	1,826	1,837	1,823	1,752	1,833	1,839	1,777	1,776
Mg/(Mg+Fe)	0,79	0,78	0,78	0,66	0,66	0,66	0,65	0,68	0,66	0,61	0,64	0,71	0,72	0,62	0,60	0,62	0,68	0,68	0,68	0,66	0,66	0,70	0,64	0,65	0,65

¹ Περιοχές δεηματοληψίας: IAS-53: Τσαλαπειωνός, LL-1: Λούκοβο-Λεπιδας, LIV-27: Λειβαδίτης, TRA-1: Τραχώνιον, PA-1: Πάχη, DIM-2: Δημήτριον, ZAR-1: Ζαρκαδένα² Κ-Κ: Κοτάνη-Καλότυχο, Δ-Κ: Διπόταμα-Κοτύλη, Ζ: Ζαρκαδένα³ HKBA: Υψηλού-Κ βασαλτικός ανδεσίτης, HKD: Υψηλού-Κ δακίτης, RHY: ρυόλιθος⁴ Μέσος όρος (ν) αναλύσεων, πυρ.: πυρήνας, περ.: περιφέρεια⁵ Έγκλεισμα βιοτίτη σε αμφίβολο⁶ Ολικός σίδηρος ως διαθενής⁷ δ.α.: δεν αναλύθηκε⁸ Στους μαρμαρυγιές περιέχεται έως 1% BaO

Πίνακας 2. Αναλύσεις φαινοκρυστάλλων αμφιβόλων από τα ρησαιοταικά πετρώματα της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπις.

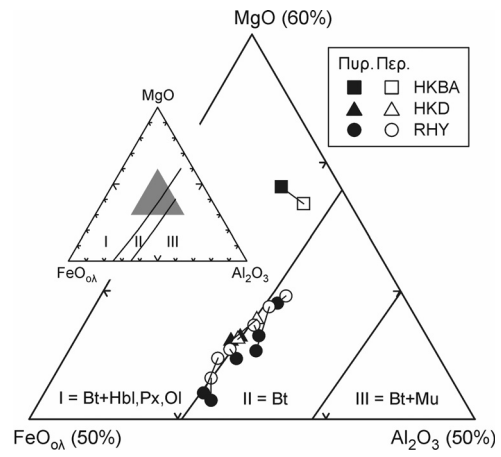
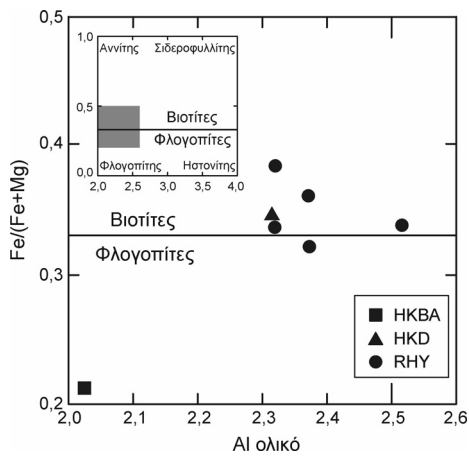
ΔΕΙΓΜΑ ¹ ΠΕΤΡΩΜΑ ³	KA-10 (Κ-Κ) ² SHO		LL-1 (Δ-Κ) HKD		L-4 (Δ-Κ) HKD		LIV-27 (Δ-Κ) RHY		LIV-27 (Δ-Κ) RHY		DIM-2 (Δ-Κ) RHY		ZAR-1 (Ζ) RHY						
	(4) ⁴	πυρ.	(8)	πυρ.	(6)	πυρ.	(7)	πυρ.	(3)	πυρ.	(5)	πυρ.	(5)	πυρ.					
SiO ₂	42,13	42,08	47,97	47,96	47,90	47,38	48,05	48,98	49,29	48,64	42,21	41,21	42,20	48,85	48,51	48,55	48,15	47,84	48,11
TiO ₂	3,22	3,07	1,26	1,41	1,22	1,23	1,22	1,12	0,96	1,13	2,54	2,77	2,30	1,18	1,20	1,10	1,16	1,34	1,14
Al ₂ O ₃	12,07	11,96	6,42	6,93	6,38	6,99	6,06	5,95	6,13	6,10	10,76	10,88	10,64	5,94	5,99	6,01	6,40	6,76	6,54
FeO _t	11,92	11,91	13,39	13,87	13,17	12,95	13,01	13,17	13,01	13,22	14,86	15,05	14,67	13,60	13,67	13,73	13,09	12,94	12,68
MnO	0,00	0,00	0,84	0,65	1,08	1,01	1,07	0,93	0,96	1,00	0,69	0,75	0,63	0,00	0,00	0,00	1,18	1,06	1,28
MgO	14,00	14,11	13,80	14,05	14,37	14,58	14,11	14,53	14,60	14,20	11,74	11,36	12,12	14,50	14,87	15,16	14,28	14,34	14,97
CaO	11,65	11,62	11,56	11,92	11,80	11,78	11,82	11,43	11,09	11,52	11,00	11,24	10,75	11,85	11,62	11,87	11,40	11,51	11,37
Na ₂ O	2,32	2,35	1,51	1,35	1,26	1,25	1,24	1,51	1,69	1,59	2,72	2,98	2,45	1,23	1,47	1,26	1,50	1,54	1,51
K ₂ O	1,05	1,01	0,69	0,74	0,79	0,81	0,75	0,60	0,64	0,61	1,23	0,92	1,54	0,71	0,69	0,73	0,61	0,63	0,61
F	δ.α. ⁷	δ.α.	0,35	0,22	δ.α.	δ.α.	δ.α.	0,57	0,44	1,08	0,60	0,42	0,79	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Σύνολο	98,36	98,11	98,58	98,68	97,97	97,68	97,33	98,79	98,81	99,09	98,35	97,58	98,09	97,86	98,02	98,41	97,77	97,96	98,19
Κατανομή κατιόντων με βάση τα 23 (O)⁶																			
Si	6,148	6,153	7,007	6,975	6,982	6,913	7,058	7,077	7,099	7,045	6,296	6,219	6,299	7,110	7,047	7,017	7,020	6,963	6,958
Al ^{IV}	1,852	1,847	0,993	1,025	1,018	1,087	0,942	0,923	0,901	0,955	1,704	1,781	1,701	0,890	0,953	0,983	0,980	1,037	1,042
T	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al ^{VI}	0,224	0,214	0,112	0,163	0,078	0,063	0,108	0,090	0,139	0,086	0,187	0,155	0,171	0,129	0,072	0,041	0,120	0,123	0,072
Ti	0,353	0,338	0,138	0,154	0,134	0,135	0,135	0,122	0,104	0,123	0,285	0,314	0,258	0,129	0,131	0,120	0,127	0,147	0,124
Fe ³⁺	0,271	0,294	0,333	0,241	0,337	0,419	0,223	0,424	0,418	0,491	0,365	0,272	0,501	0,209	0,293	0,367	0,322	0,304	0,439
Mg	3,046	3,076	3,059	2,955	3,123	3,171	3,090	3,130	3,135	3,066	2,610	2,556	2,697	3,146	3,220	3,266	3,104	3,112	3,227
Fe ²⁺	1,106	1,078	1,302	1,446	1,269	1,161	1,375	1,167	1,149	1,110	1,489	1,627	1,330	1,387	1,284	1,207	1,274	1,271	1,094
Mn	0,000	0,000	0,055	0,040	0,060	0,051	0,070	0,067	0,055	0,123	0,064	0,076	0,043	0,000	0,000	0,000	0,053	0,044	0,043
C	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Fe ²⁺	0,078	0,084	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,060	0,084	0,086	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,049	0,040	0,073	0,074	0,064	0,047	0,062	0,000	0,023	0,020	0,036	0,000	0,000	0,000	0,092	0,087	0,112
Ca	1,821	1,820	1,809	1,857	1,843	1,841	1,860	1,769	1,711	1,788	1,758	1,818	1,719	1,848	1,808	1,838	1,781	1,795	1,762
Na	0,101	0,096	0,142	0,103	0,094	0,085	0,076	0,184	0,227	0,212	0,219	0,162	0,244	0,093	0,108	0,076	0,127	0,118	0,127
B	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Na	0,555	0,571	0,285	0,278	0,272	0,269	0,277	0,239	0,245	0,234	0,568	0,710	0,465	0,255	0,306	0,277	0,297	0,317	0,287
K	0,195	0,188	0,129	0,137	0,147	0,151	0,141	0,111	0,118	0,113	0,234	0,177	0,293	0,132	0,128	0,135	0,113	0,117	0,113
A	0,751	0,759	0,414	0,415	0,419	0,420	0,418	0,350	0,363	0,347	0,802	0,887	0,758	0,386	0,434	0,412	0,411	0,434	0,409
Mg/(Mg+Fe ²⁺)	0,72	0,73	0,70	0,67	0,71	0,73	0,69	0,73	0,73	0,73	0,64	0,61	0,67	0,69	0,70	0,72	0,71	0,71	0,75

¹ Περιοχές δειγματοληψίας: KA-10: Κοτάνη, LL-1: Λούκοβο-Λεπιδας, L-4: Λούκοβο, LIV-27: Λεβιδίτης, DIM-2: Δημιράδης, ZAR-1: Ζαρκαδένα

² Κ-Κ: Κοτάνη-Καλότυχο, Δ-Κ: Διπλόσιμα-Κοτύλη, Ζ: Ζαρκαδένα ³ SHO: Σιωσόνιτης, HKD: Υψηλού-Κ δακίτης, RHY: ρυόλιθος

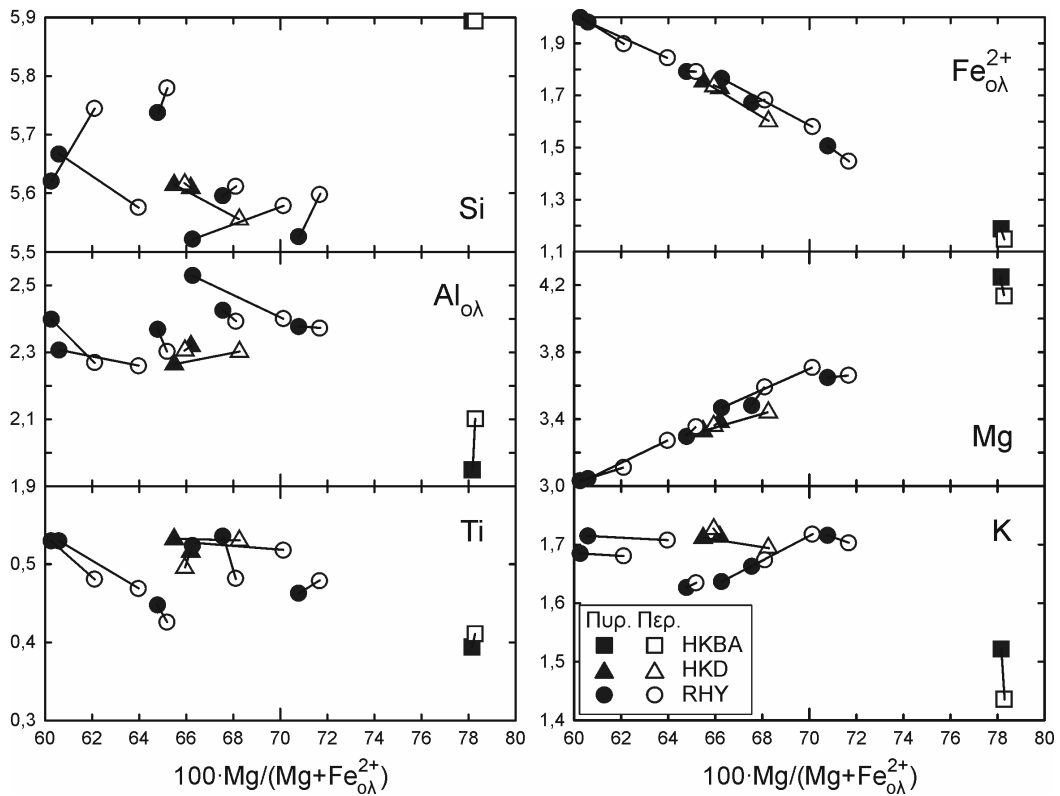
⁴ Μέσος όρος (V) αναλύσεων, πυρ.: πυρήνας, περ.: περιφέρεια ⁷ δ.α.: δεν αναλύθηκε

⁵ Ολικός σιδηρός ως διαθενής ⁶ Η κατανομή των κατιόντων και ο υπολογισμός Fe²⁺ και Fe³⁺ έγινε κατά Leake et al. (1987)



Σχήμα 2 (αριστερά). Ταξινόμηση των μαρμαρυγιών των ηφαιστειακών πετρωμάτων της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης στο διάγραμμα Fe/Fe+Mg έναντι ολικού Al (κατά Deer et al. 1962). Στο διάγραμμα προβάλλονται οι αναλύσεις του πίνακα 1 με τη μορφή μέσων όρων. HKBA: υψηλού-K βασαλτικοί ανδεσίτες, HKD: υψηλού-K δακίτες, RHY: ρυόλιθοι.

Σχήμα 3 (δεξιά). Προβολή των μαρμαρυγιών των ηφαιστειακών πετρωμάτων της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης στο τριγωνικό διάγραμμα MgO-FeO_{ολ}-Al₂O₃ (κατά Nockolds 1947). Στο διάγραμμα προβάλλονται οι αναλύσεις του πίνακα 1 με τη μορφή πυρήνα-περιφέρειας.

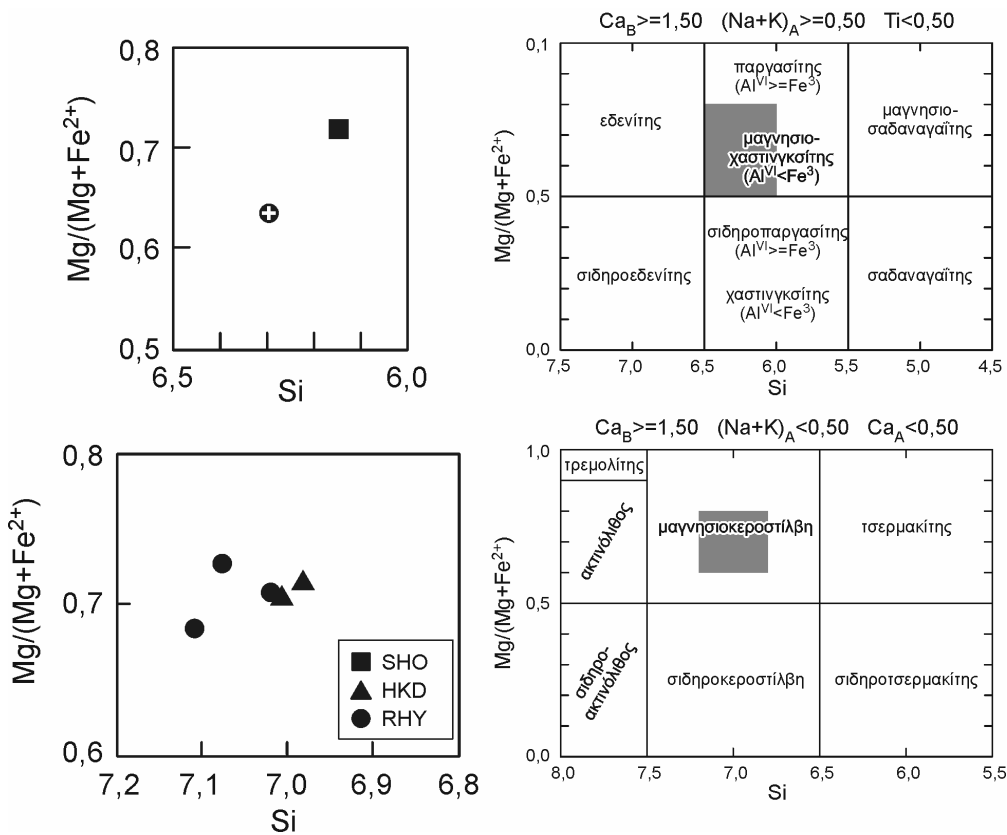


Σχήμα 4. Προβολή των μαρμαρυγιών των ηφαιστειακών πετρωμάτων της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης σε διαγράμματα των κατόπτων των διαφόρων στοιχείων έναντι του λόγου 100Mg/(Mg+Fe²⁺_{ολ}). Στα διαγράμματα προβάλλονται οι αναλύσεις του πίνακα 1 με τη μορφή πυρήνα-περιφέρειας.

Αρκετές αμφίβολοι, όπως και πολλοί βιοτίτες, εμφανίζονται οπακιτωμένες. Η οπακιτίωση, η οποία αρχίζει από την περιφέρεια και προχωρεί προς τον πυρήνα, είναι τόσο έντονη σε ορισμένες περιπτώσεις, ώστε μικρά μόνο τμήματα στο κέντρο του κρυστάλλου να παραμένουν αναλλοίωτα.

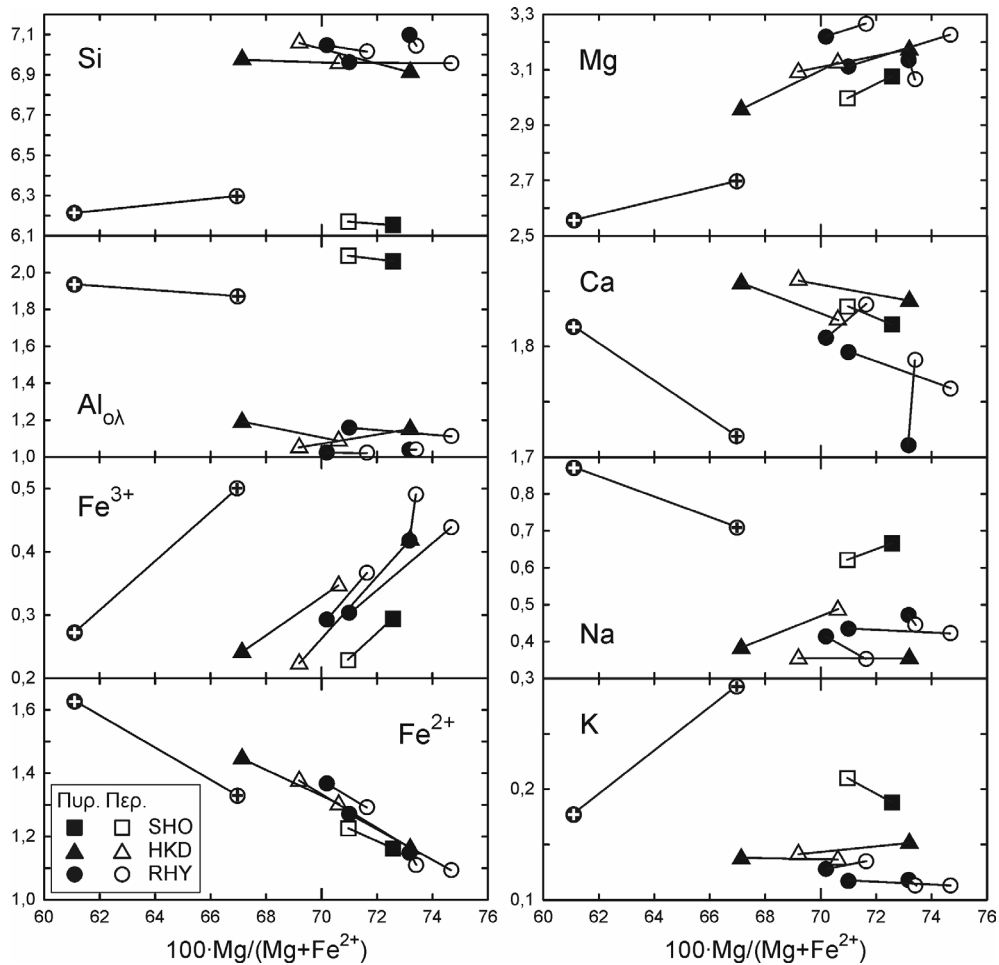
Η διάκριση των αμφιβόλων σε δύο κυρίως ποικιλίες, από πλευράς χρώματος, αντανακλάται και στη χημική τους σύσταση. Οι αμφίβολοι ανήκουν, σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης των Leake et al. (1997) (Σχ. 5), στην ομάδα των ασβεσταμφιβόλων [$(Ca+Na)_B \geq 1,00$ και $Na_B < 0,50$] και χαρακτηρίζονται ως μαγνησιοκεροσίλβες (όξινα πετρώματα) και μαγνησιοχαστινγκσίτες (βασικά πετρώματα).

Αν και οι φαινοκρύσταλλοι των αμφιβόλων γενικά δεν παρουσιάζουν οπτικά σαφή ζωνώδη δομή, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στη σύσταση μεταξύ των πυρήνων και των περιφερειών τους, όπως φαίνεται από τον πίνακα 2 και το διάγραμμα του σχήματος 6, στο οποίο προβάλλονται τα διάφορα στοιχεία έναντι της τιμής $100Mg/(Mg+Fe^{2+})$.



Σχήμα 5. Ταξινόμηση των αμφιβόλων των ηφαιστειακών πετρωμάτων της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης στο διάγραμμα $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ έναντι Si (κατά Leake et al. 1997). Στο διάγραμμα προβάλλονται οι αναλύσεις του πίνακα 2 με τη μορφή μέσων όρων. SHO: σωσωνίτες, HKD: υψηλού-Κ δακίτες, RHY: ρυόλιθοι. Κύκλος με σταυρό: ρυόλιθος LIV-27.

Οι αμφίβολοι των όξινων πετρωμάτων (υψηλού-Κ δακίτες, ρυόλιθοι) παρουσιάζουν κυρίως ανάστροφη ζώνωση (αύξηση του Mg από τον πυρήνα προς την περιφέρεια), ενώ στα βασικά πετρώματα εμφανίζουν κανονική ζώνωση. Στο ρυολιθικό δείγμα LIV-27, εκτός από τις μαγνησιοκεροσίλβες, υπάρχει κρύσταλλος μαγνησιοχαστινγκσίτη, ο οποίος περιβάλλεται από μαγνησιοκεροσίλβη (Πιν. 2). Διευκρινίζεται ότι ο μέσος όρος των 7 αναλύσεων του πίνακα 2 προέρχεται τόσο από μεμονωμένους κρυστάλλους μαγνησιοκεροσίλβης όσο και από τη μαγνησιοκεροσίλβη, η οποία ως κέλυφος περιβάλλει τον μαγνησιοχαστινγκσίτη.



Σχήμα 6. Προβολή των αμφιβόλων των ηφαιστειακών πετρωμάτων της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης σε διαγράμματα των κατιόντων των διαφόρων στοιχείων έναντι του λόγου $100\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$. Στα διαγράμματα προβάλλονται οι αναλύσεις του πίνακα 1 με τη μορφή πυρήνα-περιφέρειας. Σύμβολα όπως στο σχήμα 5.

Για τον προσδιορισμό της πίεσης κρυσταλλώσεως χρησιμοποιήθηκε το γεωβαρόμετρο κεροστίλβης των Johnson & Rutherford (1989), το οποίο βασίζεται στο ολικό αργίλιο των κεροστίλβων (βλ. επίσης Venezky & Rutherford 1999, Manley 2000, Bachman & Dungan 2002, Izbekov et al. 2004). Οι τιμές που βρέθηκαν κυμαίνονται από 0,8-1,2 kbar για τις μαγνησιοκεροστίλβες και από 4,6-5,3 kbar για τους μαγνησιοχαστινγκσίτες. Σημειώνεται ότι η διαβάθμιση (calibration) του γεωβαρομέτρου έγινε πειραματικά με ρυοδακίτικα τήγματα για πιέσεις μεταξύ 2 και 8 kbar. Επομένως, οι τιμές 0,8-1,2 kbar γίνονται αποδεκτές με κάποια επιφύλαξη. Εξάλλου οι Hollister et al. (1987) θεωρούν τις πιέσεις κάτω από 2 kbar λιγότερο αξιόπιστες, λόγω της μεγαλύτερης επίδρασης της θερμοκρασίας στο ολικό αργίλιο των κεροστίλβων.

Πάντως, αξίζει να σημειωθεί ότι σχεδόν παρόμοιες συνθήκες πίεσης κρυσταλλώσεως υπολογίστηκαν και από τη χημική σύσταση φαινοκρυστάλλων κλινοπυροξένων, όσον αφορά τα βασικότερα πετρώματα (Eleftheriadis 1989).

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η δημιουργία νέων μαγμάτων δια μέσου του μηχανισμού της μείξης μαγμάτων έχει υποστηριχθεί από πολλούς ερευνητές (Larsen et al. 1938, Kuno 1950, Gerlach & Grove 1982, Grove et al. 1982, Kay & Kay 1985, κ.ά). Φαινόμενα μείξης μαγμάτων αναφέρονται και για διάφορα τριτογενή

ηφαιστειακά πετρώματα της μάζας της Ροδόπης όπως αυτά της Σαμοθράκης (Esson et al. 1990, Eleftheriadis et al. 1993, Βλάχου 2003), της Ελληνικής Κεντρικής Ροδόπης (Eleftheriadis 1995) και του νομού Έβρου (Christofides et al. 2004).

Όσον αφορά τα όξινα τριτογενή ηφαιστειακά πετρώματα των περιοχών Διποτάμων-Κοτύλης και Ζαρκαδένιας της ΕΚΡ αυτά προήλθαν, σύμφωνα με πετρολογικά και ισοτοπικά δεδομένα από μείξη δύο μαγμάτων (Eleftheriadis 1995). Ενός βασικού μάγματος, μητρικού των ηφαιστειακών πετρωμάτων του ανατολικού τομέα (περιοχή Κοτάνης- Καλότυχου) και ενός όξινου ανατηκτικού μάγματος του δυτικού τομέα. Η άποψη αυτή, δηλαδή η δημιουργία των ηφαιστειακών πετρωμάτων του δυτικού τομέα μέσω του μηχανισμού της μείξης μαγμάτων ενισχύεται από τα ιστολογικά και χημικά γνωρίσματα των υδροξυλιούχων ορυκτών, δηλαδή, των μαρμαρυγιών και των αμφιβόλων, τα οποία αποτελούν ορυκτά συστατικά των παραπάνω πετρωμάτων.

Η ανάστροφη ζώνωση των ορυκτών αποτελεί, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις, ένδειξη για μείξη μαγμάτων (Kusc & Floyd 2001 και περιλαμβανόμενες αναφορές). Η παρουσία βιοτιτών με ανάστροφη ζώνωση στα όξινα ηφαιστειακά πετρώματα του ανατολικού τομέα (βλ. Σχ. 4) ερμηνεύεται ως το αποτέλεσμα μείξης μαγμάτων. Ενδεικτικό της αύξησης του μαγνησίου, η οποία μάλλον οφείλεται στην ανάμειξη του όξινου μάγματος με το βασικότερο μάγμα του ανατολικού τομέα (Eleftheriadis 1995) είναι και η τάση ορισμένων βιοτιτών από τους ρυόλιθους προς φλογοπιτική σύσταση (βλ. Σχ. 2). Ένα άλλο στοιχείο ενδεικτικό της μείξης μαγμάτων είναι η παρουσία στην ίδια λεπτή τομή βιοτιτών με κανονική και ανάστροφη ζώνωση (Halsor and Rose 1991).

Πιο χαρακτηριστική, όμως, είναι η περίπτωση των αμφιβόλων. Στα ορυκτά αυτά παρατηρείται όχι μόνο ανάστροφη ζώνωση (όξινα πετρώματα), η οποία αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για μείξη μαγμάτων αλλά το πιο σημαντικό είναι ότι βρέθηκε μαγνησιοχαστινγκσίτης, ένα ορυκτό των βασικότερων πετρωμάτων (σωσωνιτών) του ανατολικού τομέα, να περιβάλλεται από μαγνησιοκεροσίτλη (ρυολιθικό δείγμα LIV-27) (βλ. Πιν. 2 και Σχ. 6). Η τελευταία παρατήρηση αποτελεί αδιαμφισβήτητη μαρτυρία για μείξη μαγμάτων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βλάχου Μ. 2003. Τριτογενής ηφαιστειότητα της Σαμοθράκης και συνδεδεμένα με αυτήν βιομηχανικά ορυκτά (ζεόλιθοι, Κ-άστριοι). Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 355σ.
- Abdel-Rahman A-F.M. 1994. Nature of biotites from alkaline, calc-alkaline, and peraluminous magmas. *Journal of Petrology*, 35,2, 525-541.
- Bachman O. & Dungan M.A 2002. Temperature-induced Al -zoning in hornblendes of the Fish Canyon magma, Colorado. *American Mineralogist*, 87, 1062-1076.
- Brigatti M.F. & Gregnanin A. 1987. Crystal chemistry of igneous rock biotites. *Mineralogy and Petrology*, 37, 323-340.
- Christofides G., Pecskay Z., Eleftheriadis G., Soldatos T. & Koroneos A. 2004. The Tertiary Evros volcanic rocks (Thrace, northeastern Greece): Petrology and K/Ar geochronology. *Geologica Carpathica*, 55, 5, 397-409.
- De Pieri R., Gregnanin A. & Peccerillo E.M. 1978. Trachyte and rhyolite biotites in the Euganean Hills (North-Eastern Italy). *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen*, 132, 309-328.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1962-63. *Rock-forming minerals*. Vol. 1, 2, 3, 4, 5, Longmans, London.
- Eleftheriadis G. 1989. Pyroxenes from the Kotani-Kalotycho and Dipotama-Kotyli Tertiary volcanics, north of Xanthi, Central Rhodope (North Greece). *Chemie der Erde*, 49, 219-227.
- Eleftheriadis G. 1995. Petrogenesis of the Oligocene volcanics from the Central Rhodope massif (N. Greece). *European Journal of Mineralogy*, 7, 1169-1182.
- Eleftheriadis G., Esson J., Soldatos T. & Christofides G. 1993. Magmatic evolution of the Tertiary volcanic rocks of the Samothraki Island (Thrace, N. Greece). In: Panagos Honorary Volume A, Technical University Publications, Athens, 330-349.
- Esson J., Christofides G. & Eleftheriadis G. 1990. Ferromagnesian minerals as indicators of the conditions of evolution of the lavas of Samothraki Island (N. Greece). *Geologica Rhodopica*, 2, 263-279.
- Gerlach D.C. & Grove T.L. 1982. Petrology of Medicine Lake Highland volcanics: characterization of end-members of magma mixing. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 147-159.
- Grove T.L., Gerlach D.C and Santo T.W. 1982. Origin of calc-alkaline series lavas at Medicine Lake Volcano by fractionation, assimilation and mixing. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80, 160-182.
- Halsor S.P. & Rose W.I. 1991. Mineralogical relations and magma mixing in calc-alkaline andesites from the Lake Atitlan, Guatemala. *Mineralogy and Petrology*, 45, 47-67.

- Hollister L.S., Grissom G.C. Peters E.K. Stowell H.H. & Sisson V.B. 1987. Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. *American Mineralogist*, 72, 231-239.
- Izbekov P, Gardner J.E. & Eichelberger J.C. 2004. Comagmatic granophyre and dacite from Karymsky volcanic center, Kamchatka: experimental constraints for magma storage conditions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 131, 1-18.
- Johnson M.C. & Rutherford M.J. 1989. Experimentally determined conditions in the Fish Canyon Tuff, Colorado, magma chamber. *Journal of Petrology*, 30, 711–737.
- Kay S.M. & Kay R.W. 1985. Aleutian tholeiitic and calc-alkaline magma series I: The mafic phenocrysts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 90, 276-290.
- Kuno H. 1950. Petrology of Hakono volcano and the adjacent areas. *Bulletin of the Geological Society of America*, 61, 957-1020.
- Kuscu G.G. & Floyd P.A. 2001. Mineral compositional and textural evidence for magma mingling in the Saraykent volcanics. *Lithos*, 56, 207-230.
- Larsen E.S., Irving J. & Bonyer F.A. 1938. Petrologic results of a study of minerals from the Tertiary volcanic rocks of the San Juan region, Colorado. *American Mineralogist*, 23, 227-429.
- Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V. G., Linthout K., Laird J., Mandarino J.A., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M.S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C.N., Ungaretti L., Whittaker E.J.W. & Youzhi G. 1997. Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *American Mineralogist*, 82, 1019–1037.
- Manley C.R. 2000. Rhyolite Thermobarometry and the Shallowing of the Magma Reservoir, Coso Volcanic Field, California. *Journal of Petrology*, 41, 1, 149-174.
- Nemec D. 1973. Micas of the lamprophyres of the Bohemian Massif. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Abhandlungen*, 117, 196-216.
- Nockolds S.R. 1947. The relation between chemical composition and paragenesis in the biotite micas of igneous rocks. *American Journal of Science*, 245, 401-420.
- Soldatos K. 1961. Die jungen Vulkanite der griechischen Rhodopen und ihre provinziellen Verhaeltnisse. *Vulkaninstitut Immanuel Friedländer, Zurich*, 102p.
- Venezky D.Y & Rutherford M.J 1999. Petrology and Fe–Ti oxide reequilibration of the 1991 Mount Unzen mixed magma. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 89, 1-4, 213-230.

ABSTRACT

THE PETROLOGICAL SIGNIFICANCE OF MICAS AND AMPHIBOLES FROM THE TERTIARY VOLCANIC ROCKS FROM THE HELLENIC CENTRAL RHODOPE VOLCANIC ROCKS, N-NW OF XANTHI

Eleftheriadis G. and Soldatos T.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, Greece, gelefthe@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr

Phenocrysts of micas and amphiboles from the Hellenic Central Rhodope volcanic rocks, N-NW of Xanthi city, are studied. The micas, which classify as phlogopites and biotites, are constituent of the more basic rocks ($\text{SiO}_2 < 55\%$) and the more acid ones ($\text{SiO}_2 > 58\%$), respectively. The chemical composition of the micas reflects the calc-alkaline character of their parental rocks. The amphiboles belong to the calcic amphibole group and are characterized as magnesio-hornblende and magnesio-hastingsite. The first of them occur mainly in the acid rocks ($\text{SiO}_2 > 64\%$), where they are widespread, while the latter amphiboles occur in the more basic rocks ($\text{SiO}_2 < 54\%$) and are very rare. Both the biotites and the magnesio-hornblende show reverse zoning, which along with other textural characteristic features are interpreted as the result of magma mixing.

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΜΕΤΑΠΗΛΙΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΕΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΝΗΣΟ ΙΚΑΡΙΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΣΟΧΗΜΙΚΩΝ ΤΟΜΩΝ P-T ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (PSEUDOSECTIONS)

Ηλιόπουλος Ι. και Καταγάς Χ.

Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 265 00 Πάτρα, morel@upatras.gr, c.katagas@upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση ισοχημικών τομών P-T διαγραμμάτων φάσεων (isochemical P-T phase diagram sections όπως προτείνεται σαν ονομασία τους από τους Tinkham & Ghent 2005), ευρύτερα γνωστών ως *pseudosections*, έχει αποδειχθεί ως ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη μεταμορφική πετρολογία. Στην εργασία αυτή δοκιμάζεται η εφαρμογή του σε μεταπηλιτικά πετρώματα μετρίων βαθμών μεταμόρφωσης (πρασινοσχιστολιθική – αμφιβολιτική φάση) της κύριας λιθολογικής ενότητας της νήσου Ικαρίας (ενότητα Ικαρίας). Η χρήση τέτοιων διαγραμμάτων έδωσε τη δυνατότητα της μοντελοποίησης των παρατηρούμενων παραγενέσεων, καθώς και την αποκωδικοποίηση σημαντικού τμήματος της πορείας των μεταμορφικών συνθηκών P-T, που επέδρασαν επί των αντίστοιχων πετρωμάτων. Η δημιουργία ισοχημικών τομών με βάση δύο εκ των πλέον χρησιμοποιούμενων συστημάτων (KFMASH και MnKFMASH) για τρεις κύριες συστάσεις (AIK, BIK, και CIK) που προέκυψαν από την ομαδοποίηση παρομοίου χημισμού συστάσεων πετρωμάτων, επέτρεψε σε πρώτη φάση την αναγνώριση της επίδρασης του Mn στο σύστημα και την επιλογή του πλέον κατάλληλου συστήματος για την ιδανικότερη μοντελοποίηση της κάθε σύστασης/ομάδας παραγενέσεων. Τα διαγράμματα αυτά τέλος επέτρεψαν την με γεωθερμοβαρομετρικούς όρους προσέγγιση παραγενέσεων για τις οποίες η κλασική γεωθερμοβαρομετρία αδυνατεί να δώσει αποτελέσματα, λόγω της απουσίας των κατάλληλων ορυκτών φάσεων.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια επεκτείνεται ολοένα και περισσότερο η προσέγγιση μεταμορφικών παραγενέσεων υψηλών βαθμών ελευθερίας καθώς και η γραφική τους αναπαράσταση με τη χρήση διαγραμμάτων P-T, τα οποία σχεδιάζονται με βάση μια συγκεκριμένη ολική χημική σύσταση πετρώματος και που υπολογίζονται για ένα συστασιακό διάλυμα (Powell et al. 1998). Τα διαγράμματα αυτά έχει επικρατήσει να αποκαλούνται στην διεθνή βιβλιογραφία με τον όρο "pseudosections". Ο όρος αυτός ωστόσο έχει προκαλέσει αρκετές αντιπαραθέσεις τόσο στα διεθνή συνέδρια όσο και σε σχετικές ομάδες συζητήσεων (mailing lists) στο διαδίκτυο. Για το λόγο αυτό προτιμήθηκε η χρήση της πρόσφατα προτεινόμενης ονομασίας «ισοχημικές τομές P-T διαγραμμάτων φάσεων» και για περισσότερη συντομία ο όρος «ισοχημική τομή» (Tinkham & Ghent 2005).

Τόσο οι συστάσεις όσο και τα ποσοστά συμμετοχής όλων των ορυκτών μιας παραγένεσης είναι προκαθορισμένα σε ένα συγκεκριμένο σημείο P-T, λαμβανομένου υπ' όψιν ότι η ενεργή ολική σύσταση (effective bulk composition: EBC) είναι γνωστή. Ως ενεργή ολική σύσταση ορίζεται από τον Stüwe (1997) η ολική σύσταση του όγκου εξισορρόπησης (equilibration volume) του όγκου δηλαδή του πετρώματος ο οποίος σε συγκεκριμένες P-T αντιδρά ώστε να βρεθεί σε ισορροπία. Η κρισιμότητα της επιλογής της κατάλληλης EBC μέσω της οποίας θα επιτευχθεί η πρόρρηση των ορυκτολογικών παραγενέσεων καθώς και η μοντελοποίησή τους διαμέσου των ισοχημικών τομών έχει αποτελέσει το θέμα μεγάλου αριθμού εργασιών τα τελευταία χρόνια (π.χ. Tinkham et al. 2001, Zeh 2001, Marmo et al. 2002 κ.α.).

Το σύστημα που έχει μελετηθεί διεξοδικά την τελευταία εικοσαετία με ποικίλα αποτελέσματα και με στόχο το εύρος των κοινών ορυκτολογικών παραγενέσεων που εμφανίζονται στα τυπικά μεταπηλιτικά πετρώματα είναι το KFMASH. Το γεγονός ότι στη φύση τα πετρώματα αποτελούνται συ-

νήθως από μεγαλύτερο αριθμό συστατικών, προκάλεσε την μελέτη περισσότερο πολύπλοκων συστημάτων με αύξηση του αριθμού των συστατικών του συστήματος αυτού με την εισαγωγή συστατικών όπως τα Na_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 και MnO (Mahar et al. 1997, Worley & Powell 1998, White et al. 2000, 2001, Tinkham et al. 2001, Wei et al. 2004). Έτσι μπορούν πλέον να υπολογιστούν ισοχημικές τομές συστημάτων όπως το NCKMnFMASHTO.

Τα πιθανά περιθώρια σφάλματος που υπεισέρχονται στους πραγματοποιούμενους υπολογισμούς με το ελεύθερο λογισμικό THERMOCALC (Powell & Holland 1988) προέρχονται από τον υπολογισμό των ενεργοτήτων των ακραίων μελών και από την ίδια την χρήση της βάσης θερμοδυναμικών δεδομένων που το συνοδεύουν. Η τυπική αβεβαιότητα για τις γραμμές οι οποίες διαχωρίζουν πεδία σταθερότητας διαφορετικών ορυκτών στις ισοχημικές τομές, είναι τυπικά της τάξης των ± 10 °C (Vance & Mahar 1998). Τέτοιας έκτασης περιθώρια σφάλματος μπορούν να είναι σημαντικά όταν αυτό που ενδιαφέρει πρωταρχικά είναι οι απόλυτες τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας. Ωστόσο, κύριο ενδιαφέρον τέτοιου είδους διαγραμμάτων αποτελεί η τοπολογία τους και το σχήμα των συστασιακών τους ισοπληθών, καθώς και οι αλλαγές που πραγματοποιούνται σε ένα δεδομένο πεδίο πίεσεων και θερμοκρασιών (Vance & Mahar 1998).

Σκοπός της χρήσης αυτών των διαγραμμάτων ήταν η ερμηνεία μεταπηλιτικών παραγενέσεων της ενότητας Ικαρίας και η χάραξη της πιθανής πορείας των συνθηκών P-T που ακολούθησαν τα αντίστοιχα πετρώματα.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η νήσος Ικαρία αποτελεί μέρος του ανατολικού τμήματος της Απτικο-κυκλαδικής μάζας η συσχέτιση της οποίας με το ανατολικότερο εμφανιζόμενο σύμπλεγμα του Μεντερές έχει απασχολήσει την ερευνητική κοινότητα για πολλά χρόνια. Τα γεωλογικά μοντέλα που κατά καιρούς έχουν προταθεί για την περιοχή αυτή έχουν εξελιχθεί ευρέως τα τελευταία 30 χρόνια, από τη θεωρία ενός συμπαγούς κρατονικού τεμάχους (rigid microcraton) στην πιο πρόσφατα προτεινόμενη ενός «σμπλέγματος Αλπικών καλυμμάτων» (Alpine nappe pile) που δημιουργήθηκε μέσω επωθήσεων και κανονικών ρηγμάτων (Jolivet et al. 1994). Αποτελείται από τρεις κύριες λιθολογικές ενότητες (Hejl et al. 2002): α) ένα τεκτονικό κάλυμμα αποτελούμενο από προ-Μειοκαινικά μεταμορφωμένα πετρώματα και το οποίο περιλαμβάνει: μια κατώτερη παρα-αυτόχθονη ενότητα με χαμηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα, μία ενδιάμεση Ηωκαινικής ηλικίας κυανοσχιστολιθική ενότητα και μία ανώτερη ενότητα από χαμηλής πίεσης μεταμορφωμένα πετρώματα που περιλαμβάνει και μεταοφιόλιθους· β) Μειοκαινικούς πλουτωνίτες που διεισδύουν σε αυτό το τεκτονικό κάλυμμα και γ) μία ανώτερη ενότητα αποτελούμενη από νεογενή ιζηματογενή πετρώματα που περιέχουν τεμάχια από το προϋπάρχον υπόβαθρό τους. Λόγω της εύρεσης απολιθωμάτων (Melidonis 1980) καθώς και του προσδιορισμού ισοτόπων Sr (Andriessen et al. 1979) έχει γίνει ευρύτερα αποδεκτή η συσχέτιση της κυανοσχιστολιθικής ενότητας με την Πελαγονική ζώνη των εσωτερικών Ελληνίδων.

Τρεις τεκτονικές ενότητες έχουν περιγραφεί στην Ικαρία (Κτενάς 1969, Παπανικολάου 1978, Altherr et al. 1994). Στη βάση, η 'ενότητα Ικαρίας' περιλαμβάνει μια ακολουθία μεταπηλιτικών γνευσίων, αμφιβολιτών, χαλαζιτών (Γνεύσιοι Πλαγιάς), μάρμαρα με σπάνιες εμφανίσεις μεταβωξίτων (Μάρμαρο Πούντας) και ποικιλόχρωμες ακολουθίες αμφιβολιτών, μεταπηλιτών, ασβεστοπηριτικών πετρωμάτων και μαρμάρων (σχηματισμός Πετροπούλιου) που έχουν υποστεί ένα μετρίων πίεσεων και θερμοκρασιών μεταμορφικό επεισόδιο Ολιγοκαινικής ως Κάτω Μειοκαινικής ηλικίας. Κατά τη διάρκεια του κάτω Μειοκαινού δύο γρανιτικά σώματα διείσδυσαν στην 'ενότητα Ικαρίας' προκαλώντας τοπικά ανακρυσταλλώσεις λόγω θερμικής μεταμόρφωσης (Altherr et al. 1982). Λιθοτύποι όπως φυλλίτες, μάρμαρα, πρασινοσχιστόλιθοι και ασβεσπιτικοί-μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι, που υποδηλώνουν μεταμορφικές συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης αποτελούν την 'ενότητα Μεσσαριάς' η οποία είναι τεκτονικά τοποθετημένη επί της 'ενότητας Ικαρίας'. Η ανώτερη τεκτονική ενότητα Κεφάλας η οποία αποτελεί ένα τεκτονικό παράθυρο έκτασης $1,5 \text{ km}^2$ που περιλαμβάνει μάρμαρα στα οποία διεισδύει ένα διοριτικό σώμα, καθώς και αμφιβολίτες (Παπανικολάου 1978). Πρόσφατα έχει αναγνωρισθεί ως τμήμα μιας NNΔ εκτεινόμενης ζώνης με πετρώματα χαμηλής πίεσης - υψηλής θερμοκρασίας, ηλικίας ανώτερου Κρητιδικού. Η ζώνη αυτή αποτυπώνει το όριο μεταξύ των Ελληνίδων και των Ταυρίδων (Langosch et al. 2000).

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Με σκοπό την αντιπροσωπευτικότερη παρουσίαση του συνόλου των μεταπηλικών παραγενέσεων της ενότητας Ικαρίας μέσω της χρήσης ισοχημικών τομών P-T, κρίθηκε σκόπιμη η ομαδοποίηση των δειγμάτων σε τρεις κύριες συστασιακές ομάδες: την AIK, την BIK και την CIK. Οι συστασιακές αυτές ομάδες αντιστοιχούν σε ιδιαίτερα αργιλούχους μεταπηλίτες (AIK), σε αργιλούχους μεταπηλίτες οι οποίοι στο διάγραμμα AFM προβάλλονται επάνω από τη συνδετική γραμμή γρανάτη-χλωρίτη (BIK), και σε φτωχούς σε Al μεταπηλίτες οι οποίοι προβάλλονται κάτω από τη συνδετική γραμμή γρανάτη-χλωρίτη στο διάγραμμα AFM (CIK). Οι χημικές συστάσεις των τριών αυτών συστασιακών ομάδων αποτελούν στην ουσία το μέσο όρο των ολικών χημικών συστάσεων περισσότερων δειγμάτων με αντίστοιχες συστάσεις (Πιν. 1).

Οι ορυκτολογικές παραγενέσεις που συναντώνται στα δείγματα που αντιστοιχούν στην κάθε μια από τις συστασιακές ομάδες που προαναφέρθηκαν είναι

AIK: χλωριτοειδής-κυανίτης-χλωρίτης-μαργαρίτης-ρουτίλιο

BIK: βιοτίτης-γρανάτης-σταυρόλιθος-κυανίτης-πλαγιόκλαστο

βιοτίτης-ανδαλουσίτης-σιλλιμανίτης-κορδιερίτης (κυανίτης-σταυρόλιθος-γρανάτης)

CIK: χλωρίτης-βιοτίτης-γρανάτης-πλαγιόκλαστο

βιοτίτης-γρανάτης-σταυρόλιθος-πλαγιόκλαστο

Στις παραπάνω παραγενέσεις συμμετέχουν πάντοτε ο χαλαζίας και ο μοσχοβίτης, ενώ τα ορυκτά που δίνονται σε παρένθεση αποτελούν υπολειμματικές φάσεις.

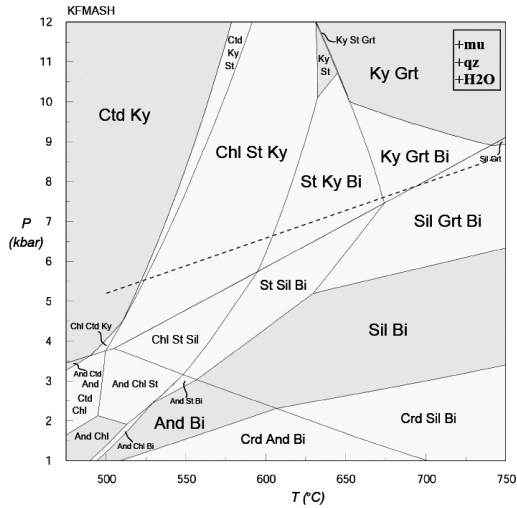
Για τη δημιουργία των ισοχημικών τομών για τις ομάδες συστάσεων BIK και CIK, κρίθηκε απαραίτητη η διόρθωση των μοριακών τους αναλογιών λόγω της σταθερής παρουσίας του πλαγιόκλαστου σε όλα τα αντίστοιχα δείγματα. Η διόρθωση πραγματοποιήθηκε με την αφαίρεση των μοριακών αναλογιών των CaO και Na₂O από την αντίστοιχη μοριακή αναλογία του Al₂O₃. Στα διαγράμματα αυτά τόσο το TiO₂ όσο και το ZnO δεν λαμβάνονται υπόψη αφού αποτελούν μικρό ποσοστό της ολικής σύστασης και ένα δευτερεύον συστατικό σε μία ή δύο ορυκτές φάσεις (TiO₂ στον πιτανίτη και στον ιλμενίτη, ZnO στο σταυρόλιθο). Στο θεωρούμενο πλαίσιο P-T το TiO₂ δεν επηρεάζει σημαντικά τη σταθερότητα των κυρίαρχων ορυκτών φάσεων (White et al. 2000,2001). Όσο για το ZnO, αν και γενικά η παρουσία του αυξάνει το πεδίο σταθερότητας του σταυρολίθου ειδικά όσον αφορά τις υψηλότερες πιέσεις, μικροαναλύσεις έδειξαν ότι η συμμετοχή του στους σταυρόλιθους της Ικαρίας ήταν αμελητέα. Για τη συστασιακή ομάδα AIK δεν κρίθηκε απαραίτητη η αντίστοιχη διόρθωση λόγω της απουσίας του πλαγιόκλαστου από τα αντίστοιχα δείγματα.

Οι ισοχημικές τομές που προέκυψαν για τις συστάσεις AIK, BIK και CIK στο σύστημα KFMASH, και BIK και CIK στο σύστημα KMnFMASH (σχήματα 1 έως 5) κατασκευάστηκαν με τη χρήση του ελεύθερου λογισμικού THERMOCALC (έκδοση 3.21) των Powell & Holland (1988) και Powell et al. (1998) και της συνοδούσας «ενδο-συμβατής» βάσης θερμοδυναμικών δεδομένων (έκδοση th.pdf). Τα μοντέλα συσχέτισης ενεργοτήτων-συστάσεως που χρησιμοποιήθηκαν ακολουθούν για μεν το σύστημα KFMASH την κωδικοποίηση που δίνεται από τους Powell & Holland (2001), για δε το σύστημα MnKFMASH εκείνη των Wei et al. (2004). Στους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν, θεωρήθηκε ότι μία πλούσια σε νερό ρευστή φάση καθώς και ο χαλαζίας ήταν συνεχώς σε περίσσεια στα υπό εξέταση συστήματα. Ο μοσχοβίτης συμμετέχει σε όλες τις παραγενέσεις που προκύπτουν για το συγκεκριμένο εύρος των συνθηκών P-T (1-12 kbar και 475-750°C). Στις ισοχημικές τομές που κατασκευάστηκαν, χρησιμοποιείται λευκός χρωματισμός για τα πεδία με δύο βαθμούς ελευθερίας και πιο σκούροι χρωματισμοί με αύξηση της μεταβλητότητας.

3.1 Ισοχημικές τομές στο σύστημα KFMASH

Η ισοχημική τομή του διαγράμματος που αντιστοιχεί στη συστασιακή ομάδα AIK (Σχ. 1) αποτελείται αποκλειστικά από πεδία με δύο και τρεις βαθμούς ελευθερίας. Η επεξεργασία της συγκεκριμένης σύστασης με το THERMOCALC αποδίδει τέσσερα σημεία με μηδέν βαθμούς ελευθερίας καθώς και τμήματα από 7 καμπύλες μονομεταβλητών αντιδράσεων. Το πεδίο σταθερότητας του γρανάτη, δείχνει ότι το χαμηλότερο όριο σταθερότητας του ορυκτού αυτού είναι οι 635 °C στα 10,2 kbar, και οι 630°C στα 5,2 kbar. Ο χλωριτοειδής περιορίζεται στη περιοχή των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών (< 575°C στα 12kbar και <475°C στα 3,5 kbar) και το πεδίο σταθερότητάς του διευρύνεται στις υψηλότερες πιέσεις. Ο κυανίτης είναι σταθερός σε όλο το εύρος του χρησιμοποιούμενου διαγράμματος και για πιέσεις που αντιστοιχούν στο πεδίο σταθερότητας του ορυκτού αυτού. Το

διάγραμμα αυτό προβλέπει ότι είναι δυνατή η σταθερότητα αλουμινοπυριτικών φάσεων στο τριπλό σημείο (3,8 kbar, 505°C, Holdaway 1971).

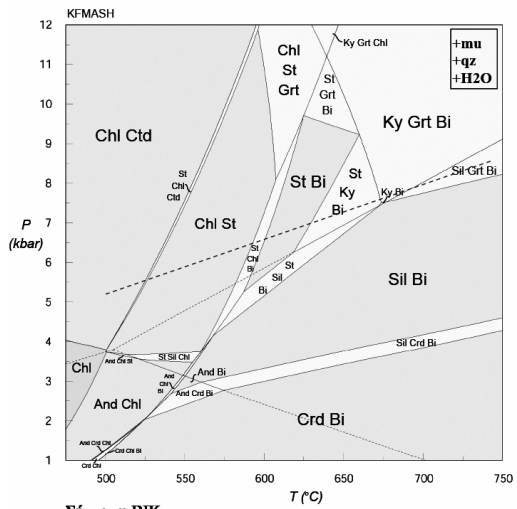


Σύσταση A1K
Al₂O₃ MgO FeO K₂O
70.44 5.95 17.06 6.55

Σχήμα 1. Ισοχημική τομή P-T στο σύστημα KFMASH για τη σύσταση A1K.

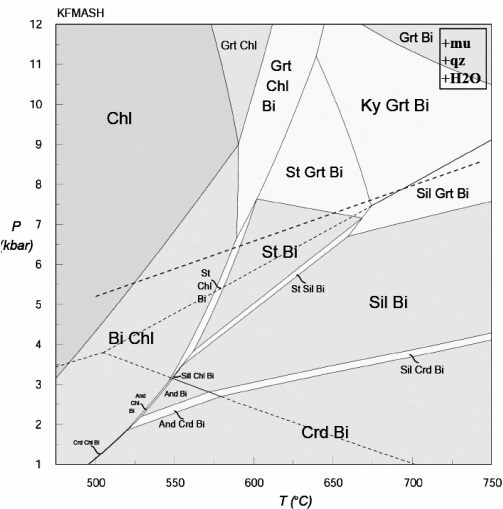
Πίνακας 1. Οι τρεις αντιπροσωπευτικές ομάδες συστάσεων μεταπηλιτών της Ικαρίας που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των ισοχημικών τομών.

(% κ.β.)	A1K	BIK	CIK
SiO ₂	47.32	65.73	62.40
TiO ₂	1.86	1.04	1.39
Al ₂ O ₃	35.4	18.55	19.37
Fe ₂ O ₃	6.67	5.60	6.64
MnO	0.06	0.07	0.05
MgO	0.89	2.67	2.37
CaO	2.13	1.54	1.88
Na ₂ O	0.56	1.71	1.57
K ₂ O	3.01	2.69	3.98
Σύνολο	97.90	99.59	99.65



Σύσταση B1K
Al₂O₃ MgO FeO K₂O
43.50 22.71 24.01 9.78

Σχήμα 2. Ισοχημική τομή P-T στο σύστημα KFMASH για τη σύσταση B1K.



Σύσταση C1K
Al₂O₃ MgO FeO K₂O
41.56 18.68 26.37 13.39

Σχήμα 3. Ισοχημική τομή P-T στο σύστημα KFMASH για τη σύσταση C1K.

Η ισοχημική τομή KFMASH για τη σύσταση B1K (Σχ. 2) αποτελείται κυρίως από πεδία με δύο και τρεις βαθμούς ελευθερίας και μόνο ένα πεδίο με τέσσερις βαθμούς ελευθερίας στην περιοχή χαμηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Η συγκεκριμένη σύσταση εμφανίζει ένα σημείο με μεταβλητότητα μηδέν και τμήματα από 7 μονομεταβλητές αντιδράσεις. Η αντίστοιχη ισοχημική τομή για τη σύσταση C1K (Σχ. 3) εμφανίζει, επίσης, κυρίως πεδία με δύο και τρεις βαθμούς ελευθερίας και μερικά μόνο πεδία με τέσσερις βαθμούς ελευθερίας στις περιοχές υψηλών πιέσεων. Η σύσταση αυτή αποφέρει ένα αμετάβλητο σημείο και τμήματα από 5 μονομεταβλητές αντιδράσεις.

Θεωρώντας μια τυπική πορεία μιας τύπου Barrow μεταμόρφωσης όπως αυτή που υποδεικνύεται με τη διακεκομμένη γραμμή στις τρεις ισοχημικές τομές των αντίστοιχων συστάσεων, προβλέπονται οι ακόλουθες παραγενέσεις (+μοσχοβίτης+χαλαζίας+H₂O):

σύσταση AIK: χλωριτοειδής + κυανίτης → χλωριτοειδής + κυανίτης + σταυρόλιθος → χλωρίτης + κυανίτης + σταυρόλιθος → σταυρόλιθος + κυανίτης + βιοτίτης → κυανίτης + γρανάτης + βιοτίτης → σιλλιμανίτης + γρανάτης + βιοτίτης

σύσταση BIK: χλωρίτης-χλωριτοειδής → χλωρίτης-χλωριτοειδής-σταυρόλιθος → χλωρίτης-σταυρόλιθος → χλωρίτης-σταυρόλιθος-βιοτίτης → σταυρόλιθος-βιοτίτης → σταυρόλιθος-κυανίτης-βιοτίτης → κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης → σιλλιμανίτης-γρανάτης-βιοτίτης

σύσταση CIK: χλωρίτης → χλωρίτης-βιοτίτης → σταυρόλιθος-χλωρίτης-βιοτίτης → σταυρόλιθος-βιοτίτης → σταυρόλιθος-γρανάτης-βιοτίτης → κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης → σιλλιμανίτης-γρανάτης-βιοτίτης

Οι παραγενέσεις που εμφανίζονται σε δείγματα σύστασης AIK (Σχ. 1) είναι οι χλωριτοειδής-κυανίτης και σπανιότερα χλωρίτης-χλωριτοειδής-κυανίτης, και οι δύο των οποίων προβλέπονται από την αντίστοιχη ισοχημική τομή που πραγματοποιήθηκε στο σύστημα KFMASH. Το γεγονός της μη ανίχνευσης σταυρολίθου στα πετρώματα αυτά, θέτει σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, ως ανώτερο δυνατό θερμοκρασιακό όριο τους ~570 °C στα 12 kbar. Η παρουσία ωστόσο χλωρίτη σε ορισμένες από τις παραγενέσεις είναι δυνατό να περιορίσει ακόμη περισσότερο τις συνθήκες κάτω από τις οποίες τα πετρώματα αυτά μεταμορφώθηκαν. Αν ληφθεί υπόψη το, αρκετά περιορισμένης έκτασης διμεταβλητό πεδίο σταθερότητας της παραγένεσης χλωρίτης-χλωριτοειδής-κυανίτης, τότε μπορεί να υποθεθεί ως μέγιστη δυνατή πίεση τα ~4,5 kbar και μέγιστη δυνατή θερμοκρασία οι ~510 °C.

Τα πεδία που προβλέπονται ωστόσο για τις συστάσεις BIK και CIK από τις αντίστοιχες ισοχημικές τομές (Σχ. 2 και Σχ. 3) αποτυγχάνουν να προβλέψουν τις παραγενέσεις που αναγνωρίστηκαν στα αντίστοιχα δείγματα, λόγω κυρίως του ότι τοποθετούν την είσοδο του γρανάτη σε πολύ υψηλές συνθήκες πίεσης αλλά και θερμοκρασίας. Είναι γνωστό ότι η ύπαρξη του MnO σταθεροποιεί το γρανάτη σε υψηλότερες και χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις και για ένα ευρύτερο πλαίσιο ολικών συστάσεων πετρώματος (Spear & Cheney 1989, Symmes & Ferry 1992, Mahar et al. 1997), γεγονός που έκανε απαραίτητη την μοντελοποίηση των δύο αυτών ομάδων συστάσεων στο σύστημα MnKFMASH.

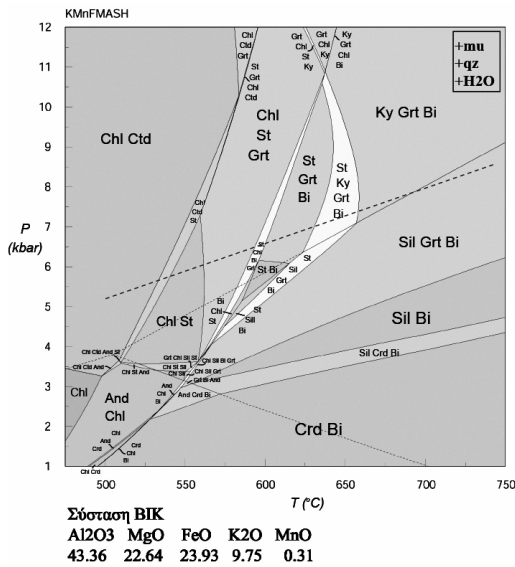
3.2 Ισοχημικές τομές στο σύστημα MnKFMASH

Οι ισοχημικές τομές στο σύστημα MnKFMASH (Σχ. 4 και 5) αποτελούνται κυρίως από πεδία με 3 και 4 βαθμούς ελευθερίας, τα πεδία με 2 βαθμούς ελευθερίας είναι περιορισμένα και εμφανίζεται ένα πεδίο με 5 βαθμούς ελευθερίας. Η ισοχημική τομή για τη σύσταση BIK συναντά πολύ μικρά τμήματα τριών μονομεταβλητών αντιδράσεων και η αντίστοιχη της CIK μόνο μικρό τμήμα μίας μονομεταβλητής αντίδρασης. Χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων διαγραμμάτων είναι ότι τα ορυκτά δείκτες, σταυρόλιθος και κυανίτης δημιουργούν κατά μήκος των ισοχημικών τομών στο σύστημα MnKFMASH διμεταβλητά πεδία τα οποία αντιστοιχούν σε μονομεταβλητές αντιδράσεις των αντίστοιχων ισοχημικών τομών στο σύστημα KFMASH.

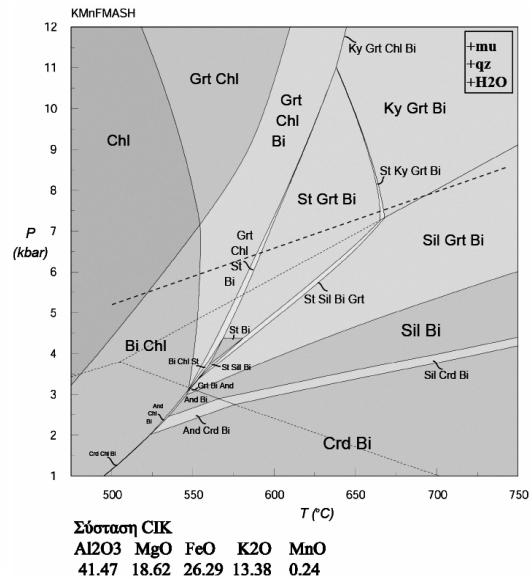
Η επεξεργασία αυτών των ισοχημικών τομών επέτρεψε, κατά πρώτο λόγο, την παρατήρηση της επίδρασης που έχει το Mn, στο πεδίο σταθερότητας του γρανάτη και είναι σύμφωνη με προηγούμενες μελέτες (Spear & Cheney 1989, Symmes & Ferry 1992, Mahar et al. 1997, Tinkham et al. 2001, Wei et al. 2004) που έδειξαν ότι το Mn σταθεροποιεί τον γρανάτη σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε χημικά συστήματα που το συμπεριλαμβάνουν (πχ. MnNCKFMASH ή MnKFMASH) σε σχέση με το σύστημα KFMASH. Στα σχήματα 6 και 7 έχουν σχεδιαστεί με ξεχωριστά χρώματα, οι γραμμές που αντιστοιχούν στην πρώτη εμφάνιση του γρανάτη, όπως αυτή προκύπτει από την επεξεργασία των διορθωμένων καθώς και μη διορθωμένων συστάσεων BIK και CIK στο σύστημα KFMASH, σε σύγκριση με την πρώτη εμφάνιση του γρανάτη όπως αυτή πιστοποιείται μέσω του συστήματος MnKFMASH.

Τα διαγράμματα αυτά προβλέπουν ένα σημαντικά διευρυμένο πεδίο σταθερότητας του γρανάτη. Στο σύστημα MnKFMASH ο γρανάτης δεν είναι σταθερός στην περιοχή χαμηλών πιέσεων και το πεδίο σταθερότητάς του συρρικνώνεται περαιτέρω με αύξηση τη θερμοκρασίας. Η ελάχιστη δυνατή πίεση στην οποία η ισοχημική τομή προβλέπει σταθερότητα του γρανάτη είναι ~2,97 kbar και κοντά

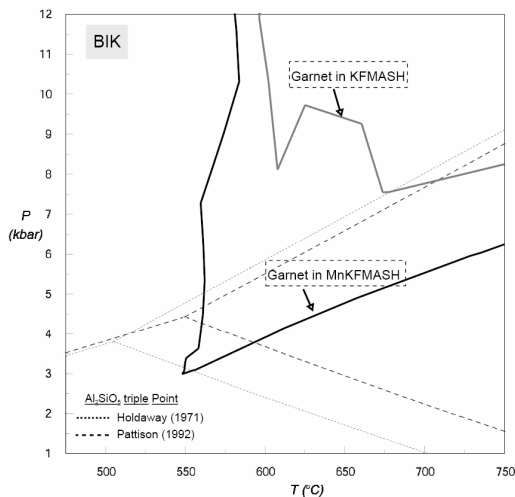
στους ~547 °C. Για τις υπόλοιπες ορυκτές φάσεις δεν προβλέπονται σημαντικές διαφοροποιήσεις όσον αφορά στα πεδία σταθερότητάς τους, όπως έχει παρατηρηθεί και από τον Evans (2004). Γενικά, ο κวานίτης αρχίζει να σταθεροποιείται μόνο πάνω από τους ~620 °C, ο σιλλιμανίτης είναι σταθερός μόνο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 550 °C, ενώ ο ανδαλουσίτης δείχνει σημαντικό περιορισμένο πεδίο σταθερότητας (<3 kbar, ~525 °C) στη σύσταση CIK, αλλά αρκετά πιο διευρυμένο πεδίο σταθερότητας στην περίπτωση της σύστασης BIK (<3 kbar, ~475°C). Καμία αργιλοπυριτική φάση δεν είναι σταθερή στις συνθήκες P-T του τριπλού σημείου των αλουμινοπυριτικών, γεγονός που συμφωνεί με την άποψη του Pattison (2001) ότι σε πηλιτικά πετρώματα φτωχά σε Al, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά δεν είναι σταθερά στο τριπλό σημείο.



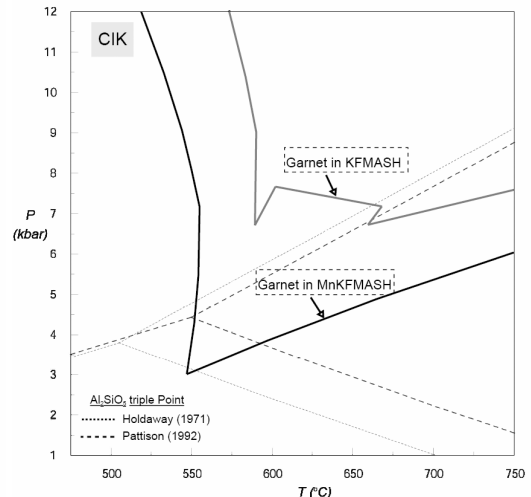
Σχήμα 4. Ισοχημική τομή P-T στο σύστημα MnKFMAsh για τη σύσταση BIK.



Σχήμα 5. Ισοχημική τομή P-T στο σύστημα MnKFMAsh για τη σύσταση CIK.



Σχήμα 6. Διαφοροποίηση του πεδίου σταθερότητας του γρανάτη μεταξύ των συστημάτων KFMASH και MnKFMAsh για τη σύσταση BIK.



Σχήμα 7. Διαφοροποίηση του πεδίου σταθερότητας του γρανάτη μεταξύ των συστημάτων KFMASH και MnKFMAsh για τη σύσταση CIK.

Η κύρια διαφοροποίηση των δύο συστάσεων (BIK και CIK) στο σύστημα MnKFMASH όσον αφορά το πεδίο σταθερότητας του γρανάτη, έγκειται στην διαφορά της θερμοκρασιακής πορείας που ακολουθεί η ισοπληθής εισαγωγής του γρανάτη στις αντίστοιχες παραγενέσεις (BIK: Grt-Chl-Mu-St, CIK: Grt-Chl-Mu-Bi) της κάθε μιας από τις συστάσεις. Έτσι, ενώ και στις δύο συστάσεις η ισοπληθής εισαγωγής του γρανάτη αρχικά διατηρείται γενικά σταθερή, σε πιέσεις >7 kbar στη μεν σύσταση BIK αρχίζει να μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες, στη δε σύσταση CIK αρχίζει να μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Μια άλλη σημαντική διαφορά των δύο συστάσεων είναι ο σχεδόν διπλασιασμός του εύρους του πεδίου σταθερότητας του σταυρόλιθου στην σύσταση BIK σε σχέση με την σύσταση CIK. Αντίστοιχα η επεξεργασία της σύστασης CIK έδειξε τη σημαντική διεύρυνση του πεδίου σταθερότητας του βιοτίτη ο οποίος παράλληλα κάνει την πρώτη του εμφάνιση πριν την αντίστοιχη εμφάνιση του σταυρόλιθου. Σημαντική διαφορά επίσης αποτελεί το γεγονός ότι στη σύσταση BIK η ισοχημική τομή προβλέπει την παρουσία του χλωριτοειδούς στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών για ένα ιδιαίτερα περιορισμένο θερμοκρασιακό εύρος, για μεγάλο όμως εύρος πιέσεων. Στις διαφορές των δύο διαγραμμάτων έχει ήδη αναφερθεί στην προηγούμενη παράγραφο και η διευρυμένη παρουσία του ανδαλουσίτη στη περίπτωση της σύστασης BIK. Μάλιστα, η ίδια ισοχημική τομή προβλέπει την εμφάνιση της παραγένεσης σταυρόλιθος+ανδαλουσίτης+χλωρίτης. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της ισοχημικής τομής που προκύπτει από τη σύσταση CIK είναι επίσης το εκτεταμένο πεδίο σταθερότητας της παραγένεσης χλωρίτης+μοσχοβίτης. Τέλος, στις σημαντικές διαφορές πρέπει να προστεθεί και η ελαφρά μετατόπιση το πεδίου σταθερότητας της παραγένεσης σταυρόλιθος-κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης-μοσχοβίτης στην ισοχημική τομή της σύστασης BIK, προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με σύγχρονη διεύρυνσή του σε σχέση με την σύσταση CIK.

Συγκρίνοντας τις παραγενέσεις που προβλέπονται από τις δύο αυτές χαρακτηριστικές συστάσεις των μεταπηλιτών της Ικαρίας με τις παραγενέσεις που αναγνωρίστηκαν πετρογραφικά, προκύπτει ότι η κορύφωση της μεταμόρφωσης στα πετρώματα αυτά θα πρέπει να έγινε στις συνθήκες που προκύπτουν για το πεδίο σταυρόλιθος-κυανίτης-γρανάτης-μοσχοβίτης-βιοτίτης στην ισοχημική τομή της σύστασης BIK (Σχ. 4). Η παραγένεση κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης-μοσχοβίτης που απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες σχηματισμού δεν πιστοποιήθηκε από την μικροσκοπική εξέταση των λεππών τομών. Το πεδίο σταθερότητας της παραγένεσης που αντιστοιχεί στην κορύφωση της μεταμόρφωσης σύμφωνα με την αντίστοιχη ισοχημική τομή προσδιορίζεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 620 °C και 660 °C και πιέσεις μεγαλύτερες των 6,4 kbar. Η ανάγνωση των δύο διαγραμμάτων των συστάσεων BIK και CIK, με επάλληλη τοποθέτησή τους πιστοποιεί ότι η συγκεκριμένη παραγένεση δεν θα μπορούσε να σχηματιστεί ποτέ σε δείγματα σύστασης CIK, αφού εάν συνέβαινε κάτι τέτοιο, τότε στα αντιστοιχών συνθηκών δείγματα της σύστασης BIK η σταθερή παραγένεση θα ήταν κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης-μοσχοβίτης, που όμως, όπως ήδη αναφέρθηκε πιο πάνω, δεν παρατηρήθηκε ποτέ στα δείγματα της Ικαρίας.

Θεωρώντας μια γεωθερμική βαθμίδα της τάξης των 25 °C km⁻¹, η οποία αντιπροσωπεύει μεταμόρφωση σε συνθήκες μετρίων πιέσεων, οι παραγενέσεις που θα "έβλεπαν" οι δύο υπό μελέτη συστάσεις θα ήταν (με τον χαλαζία και το νερό πάντα σε περίσσεια και με τον μοσχοβίτη παρόντα σε όλες τις παραγενέσεις: με έντονα γράμματα αναφέρονται οι παραγενέσεις που εμφανίζονται στην Ικαρία):

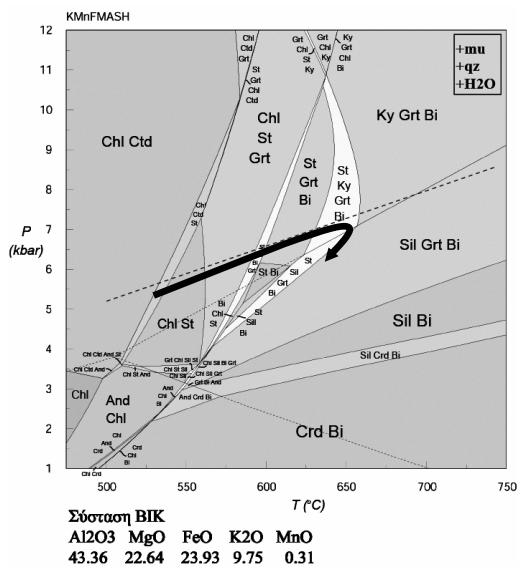
σύσταση BIK: χλωρίτης-χλωριτοειδής → χλωρίτης-χλωριτοειδής-σταυρόλιθος → χλωρίτης-σταυρόλιθος-γρανάτης → χλωρίτης-σταυρόλιθος-γρανάτης-βιοτίτης → **σταυρόλιθος-γρανάτης-βιοτίτης** → **σταυρόλιθος-κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης** → κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης → σιλλιμανίτης-γρανάτης-βιοτίτης.

σύσταση CIK: χλωρίτης → **βιοτίτης-χλωρίτης** → **γρανάτης-χλωρίτης-βιοτίτης** → γρανάτης-χλωρίτης-σταυρόλιθος-βιοτίτης → **σταυρόλιθος-γρανάτης-βιοτίτης** → σταυρόλιθος-κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης → κυανίτης-γρανάτης-βιοτίτης → σιλλιμανίτης-γρανάτης-βιοτίτης.

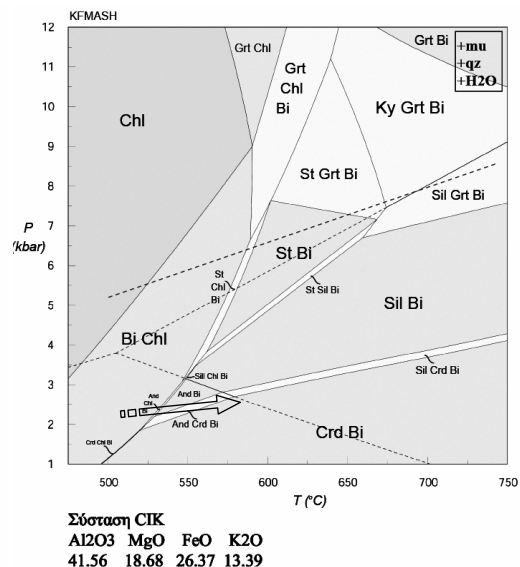
Παραγενέσεις οι οποίες συναντώνται στους μεταπηλίτες της Ικαρίας, δεν συμπεριλαμβάνονται όμως σε μία πορεία μεταμόρφωσης με γεωθερμική βαθμίδα 25 °C km⁻¹ αν και προβλέπονται από τις ισοχημικές τομές στο σύστημα MnKFMASH, είναι: **σταυρόλιθος-γρανάτης-σιλλιμανίτης-βιοτίτης**, και ο ορυκτολογικός συνδυασμός ανδαλουσίτης-κορδιερίτης-βιοτίτης-σιλλιμανίτης-(σταυρόλιθος-γρανάτης-κυανίτης). Η είσοδος του σιλλιμανίτη στην παραγένεση σταυρόλιθος-γρανάτης-σιλλιμανίτης-βιοτίτης θα μπορούσε να εξηγηθεί με μια ελαφρά καμπή της προηγούμενης περιγραφόμενης πορείας συνθηκών P-T, με ελαφρά μείωση της πίεσης στα ~6,5 kbar.

Το ορυκτολογικό άθροισμα ανδαλουσίτης - κορδιερίτης - βιοτίτης - σιλλιμανίτης - (σταυρόλιθος - γρανάτης - κυανίτης) στο σύνολό του αποτελεί εκ των πραγμάτων έναν ορυκτολογικό συνδυασμό μη ισορροπίας. Η ερμηνεία όμως αυτού του ορυκτολογικού συνδυασμού κρίνεται σημαντική αφού αντικατοπτρίζει ένα μεγάλο τμήμα της πορείας των μεταμορφικών συνθηκών που ήταν υπεύθυνες για την μεταμόρφωση στην Ικαρία. Η μικροσκοπική εξέταση των ιστολογικών χαρακτηριστικών του αντίστοιχου δείγματος επιβεβαίωσε την έλλειψη ισορροπίας μεταξύ των συνυπαρχόντων ορυκτών.

Η ερμηνεία του παραπάνω ορυκτολογικού συνδυασμού γίνεται θεωρώντας δύο ανεξάρτητα μεταξύ του στάδια μεταμόρφωσης. Το πρώτο στάδιο (Σχ. 8) οδήγησε στην τερματική παραγένεση γρανάτης-σταυρόλιθος-κυανίτης-βιοτίτης που αντιστοιχεί στην κορύφωση του μεταμορφικού γεγονότος τύπου Barrow στην Ικαρία και πιθανότατα σχετίζεται με την μεταμορφική φάση M2 στην ευρύτερη περιοχή. Η ελαφρά μείωση της πίεσης περίπου στα 6,5 kbar οδήγησε, τοπικά μόνο, στην εμφάνιση ινώδους σιλλιμανίτη. Σύντομες ανυψωτικές κινήσεις, που πιθανότατα ακολούθησαν επέτρεψαν στη παραγένεση αυτή να διατηρηθεί σε συνθήκες αρκετά έξω από εκείνες του πεδίου σταθερότητας της, αλλά και να υποστεί φαινόμενα ανάδρομης μεταμόρφωσης, που αποτυπώνονται στις παραγένεσεις αυτές με την έντονη χλωρίτιση του βιοτίτη, καθώς και τη εν μέρει δημιουργία shimmer aggregate από το σταυρόλιθο. Αυτό είχε ως συνέπεια τη μεταβολή της ενεργού ολικής σύστασης (EBC) του πετρώματος η οποία θα ήταν διαθέσιμη κατά την έναρξη του επόμενου σταδίου μεταμόρφωσης. Η νέα ενεργός ολική σύσταση (EBC) θα πρέπει να ήταν πλέον σημαντικά φτωχότερη σε Mn, λόγω της κλασματοποίησης του στον ήδη υπάρχοντα γρανάτη. Επίσης, η διατήρηση των πλούσιων σε Al φάσεων (π.χ. σταυρόλιθος, κυανίτης) επέδρασε ανάλογα, επηρεάζοντας αρνητικά τη διαθέσιμη στο σύστημα ποσότητα Al. Έτσι το σύστημά μας θα μπορούσε να ερμηνευθεί μέσω της ισοχημικής τομής στο σύστημα KFMASH, χρησιμοποιώντας μια σύσταση ελαφρά πιο φτωχή σε Al, όπως η σύσταση CIK (Σχ. 9).



Σχήμα 8. Χάραξη της πορείας συνθηκών P-T στο σύστημα MnKFMASH για τη σύσταση BIK (στάδιο 1).



Σχήμα 9. Χάραξη της πορείας συνθηκών P-T στο σύστημα KFMASH για τη σύσταση CIK (στάδιο 2).

Το δεύτερο στάδιο (Σχ. 9) σχετίζεται πιθανότατα με την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας που δημιουργείται λόγω της κατω-Μειοκαινικής διεξόδου γρανιτικών σωμάτων στην Ικαρία. Θεωρώντας μια σχεδόν ισοβαρική πορεία, χαρακτηριστική για ανάλογο τύπου φαινόμενα θερμικής μεταμόρφωσης και ως εναρκτήριες συνθήκες εκείνες του πεδίου βιοτίτης-χλωρίτης, ή και ακόμη χαμηλότερα (π.χ. πεδίο χλωρίτη), η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στην εμφάνιση του ανδαλουσίτη, η οποία προβλέπεται αρχικά στην αντίστοιχη ισοχημική τομή (Σχ. 9) με την ύπαρξη του αρκετά περιορισμένης έκτασης διμεταβλητού πεδίου σταθερότητας της παραγένεσης ανδαλουσίτης-χλωρίτης-βιοτίτης. Το γεγονός αυτό περιορίζει τις πιθανά επικρατούσες αρχικές πιέσεις μεταξύ ~1,9 και 3,2 kbar, και τις πιθανές αντίστοιχες θερμοκρασίες μεταξύ 520 και 540 °C. Η περαιτέρω αύξηση της

θερμοκρασίας οδηγεί τα αντιστοιχού σύστασης πετρώματα να εμφανίσουν τις παραγενέσεις ανδαλουσίτης-βιοτίτης, ανδαλουσίτης-κορδιερίτης-βιοτίτης. Η τερματική παραγένεση του σταδίου αυτού, σύμφωνα με τις ιστολογικές παρατηρήσεις θα πρέπει να περιέχει σιλλιμανίτη. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να περιορίσουμε ακόμη περισσότερο το εύρος των πιθανών πιέσεων κατά το στάδιο αυτό. Οι πιέσεις αυτές περιορίζονται μεταξύ της πίεσης που αντιστοιχεί στην χαμηλότερη πίεση εμφάνισης του σιλλιμανίτη, και εκείνης που αντιστοιχεί στην υψηλότερη δυνατή πίεση εμφάνισης κορδιερίτη μαζί με ανδαλουσίτη (+βιοτίτη), δηλαδή μεταξύ ~2,7 και ~2,8 kbar. Το αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος κυμαίνεται μεταξύ ~570 και ~580 °C. Ανάλογες συνθήκες πίεσης υποδηλώνουν την πιθανή άνοδο του γρανιτικού σώματος μέχρι βάθους τουλάχιστον 10 km. Τα φαινόμενα που περιγράφθηκαν αφορούν περιοχές κοντά στην επαφή του γρανίτη της Δυτικής Ικαρίας με τα γειτονικά του πετρώματα. Αντίστοιχα φαινόμενα παρατηρούνται, σε περιορισμένη όμως ένταση και στο γρανίτη του Ξυλοσύρτη (ΝΑ Ικαρία), αλλά μόνο κοντά σε πηγματιπικές φλέβες που συνδέονται γενετικά με αυτόν (περιοχή Πλωμάρι, ΒΑ Ικαρία). Εκεί όμως δεν ανιχνεύθηκε σιλλιμανίτης, γεγονός που αντικατοπτρίζει την μικρότερη θερμική επιρροή που είχαν τα πλουτώνια αυτά σώματα, καθώς και την άνοδό τους υψηλότερα σε σχέση με τον γρανίτη της Δυτικής Ικαρίας.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η χρήση των ισοχημικών τομών P-T στα συστήματα KFMASH και MnKFMASH με βάση τρεις αντιπροσωπευτικές συστάσεις των μεταπηλιτών της 'ενότητας Ικαρίας' επέτρεψε την μοντελοποίηση των σχετικών ορυκτολογικών παραγενέσεων, τον προσδιορισμό των σχετικών συνθηκών P-T κάτω από τις οποίες αυτά μεταμορφώθηκαν, και τέλος την χάραξη της πιθανής πορείας των συνθηκών αυτών σε ένα διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας (Σχ. 8 και 9).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Κτενάς, Κ., 1969. Γεωλογία της νήσου Ικαρίας (Συντ. Μαρίνος Γ.), *Γεωλογικά Γεωφυσικά Μελέται*, 13(2), 57-86
- Παπανικολάου, Δ., 1978. Συμβολή εις την γεωλογίαν της νήσου Ικαρίας (Αιγαίον Πέλαγος), *Annales Geologique des Pays Helleniques*, 29, 1-28.
- Altherr, R., Kreuzer, H., Lenz, H., Wendt, I., Harre, W., and Durr, S., 1994. Further Evidence for a Late Cretaceous Low-Pressure High-Temperature Terrane in the Cyclades, Greece - Petrology and Geochronology of Crystalline Rocks from the Islands of Donoussa and Ikaria, *Chemie Der Erde-Geochemistry*, 54(4), 319-328.
- Altherr, R., Kreuzer, H., Wendt, I., Lenz, H., Wagner, G. A., Keller, J., Harre, W., and Hohndorf, A., 1982. A late Oligocene/Early Miocene high temperature belt in the Attic-Cycladic crystalline complex (SE Pelagonian, Greece), *Geologische Jahrbuch Reihe E*, 23, 97-164.
- Andriessen, P.A.M., Boelrijk, N.A.I.M., Hebeda, E.H., Priem, H.N.A., Verdurmen, E.A.T., and Verschure, R.H., 1979. Dating the Events of Metamorphism and Granitic Magmatism in the Alpine Orogen of Naxos (Cyclades, Greece), *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69(3), 215-225.
- Evans, T.P., 2004. A method for calculating effective bulk composition modification due to crystal fractionation in garnet-bearing schist: implications for isopleth thermobarometry, *Journal of Metamorphic Geology*, 22(6), 547-557.
- Hejl, E., Riedl, H., and Weingartner, H., 2002. Post-plutonic unroofing and morphogenesis of the Attic-Cycladic complex (Aegean, Greece), *Tectonophysics*, 349(1-4), 37-56.
- Holdaway, M.J., 1971. Stability of Andalusite and Aluminum Silicate Phase Diagram, *American Journal of Science*, 271(2), 97-131.
- Jolivet, L., Brun, J.P., Gautier, P., Lallemand, S., and Patriat, M., 1994. 3d-Kinematics of Extension in the Aegean Region from the Early Miocene to the Present, Insights from the Ductile Crust. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 165(3), 195-209.
- Langosch, A., Seidel, E., Stosch, H.G., and Okrusch, M., 2000. Intrusive rocks in the ophiolitic melange of Crete - Witnesses to a Late Cretaceous thermal event of enigmatic geological position, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139(3) 339-355.
- Mahar, E.M., Baker, J.M., Powell, R., Holland, T.J.B., and Howell, N., 1997. The effect of Mn on mineral stability in metapelites, *Journal of Metamorphic Geology*, 15(2), 223-238.
- Marmo, B.A., Clarke, G.L., and Powell, R., 2002. Fractionation of bulk rock composition due to porphyroblast growth: effects on eclogite facies mineral equilibria, Pam Peninsula, New Caledonia, *Journal of Metamorphic Geology*, 20(1), 151-165.

- Melidonis, N.G., 1980. The geological structure and mineral deposits of Tinos island (Cyclades, Greece). *The Geology of Greece* 13, 80 pp., Athens.
- Pattison, D.R.M., 2001. Instability of Al₂SiO₅ "triple-point" assemblages in muscovite plus biotite plus quartz-bearing metapelites, with implications, *American Mineralogist*, 86(11-12), 1414-1422.
- Powell, R., and Holland, T.J.B., 1988. An Internally Consistent Dataset with Uncertainties and Correlations .3. Applications to Geobarometry, Worked Examples and a Computer-Program, *Journal of Metamorphic Geology*, 6(2), 173-204.
- Powell, R., Holland, T., and Worley, B., 1998. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC, *Journal of Metamorphic Geology*, 16(4), 577-588.
- Spear, F.S., and Cheney, J.T., 1989. A Petrogenetic Grid for Pelitic Schists in the System SiO₂- Al₂O₃-FeO-MgO-K₂O-H₂O, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 101(2), 149-164.
- Stuwe, K., 1997. Effective bulk composition changes due to cooling: a model predicting complexities in retrograde reaction textures, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 129(1), 43-52.
- Symmes, G.H., and Ferry, J.M., 1992. The Effect of Whole-Rock MnO Content on the Stability of Garnet in Pelitic Schists during Metamorphism, *Journal of Metamorphic Geology*, 10(2), 221-237.
- Tinkham, D.K., Zuluaga, C.A., and Stowell, H.H., 2001. Metapelite phase equilibria modeling in MnNCKFMASH: the effect of variable Al₂O₃ and MgO/(MgO + FeO) on mineral stability, *Geological Materials Research*, 3, 1-42.
- Tinkham, D.K., and Ghent, E.D., 2005. Estimating P-T conditions of garnet growth with isochemical phase-diagram sections and the problem of effective bulk- composition, *Canadian Mineralogist*, 43, 35-50.
- Vance, D., and Mahar, E., 1998. Pressure-temperature paths from P-T pseudosections and zoned garnets; potential, limitations and examples from the Zaskar Himalaya, NW India. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 132, 225-245.
- Wei, C.J., Powell, R., and Clarke, G.L., 2004. Calculated phase equilibria for low- and medium-pressure metapelites in the KFMASH and KMnFMASH systems, *Journal of Metamorphic Geology*, 22(5), 495-508.
- White, R.W., Powell, R., and Holland, T.J.B., 2001. Calculation of partial melting equilibria in the system Na₂O-CaO-K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (NCKFMASH), *Journal of Metamorphic Geology*, 19(2), 139-153.
- White, R.W., Powell, R., Holland, T.J.B., and Worley, B.A., 2000. The effect of TiO₂ and Fe₂O₃ on metapelitic assemblages at greenschist and amphibolite facies conditions: mineral equilibria calculations in the system K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂- H₂O-TiO₂-Fe₂O₃, *Journal of Metamorphic Geology*, 18(5), 497-511.
- Worley, B., and Powell, R., 1998. Singularities in NCKFMASH (Na₂O-CaO-K₂O-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂- H₂O), *Journal of Metamorphic Geology*, 16(2), 169,169-188.
- Zeh, A., 2001. Inference of a detailed P-T path from P-T pseudosections using metapelitic rocks of variable composition from a single outcrop, Shackleton Range, Antarctica, *Journal of Metamorphic Geology*, 19(4), 329-350.

ABSTRACT

MODELING AND PREDICTION OF METAPELITIC ASSEMBLAGES FROM IKARIA ISLAND (AEGEAN, GREECE) EMPLOYING ISOCHEMICAL P-T PHASE DIAGRAM SECTIONS (PSEUDOSECTIONS)

Iliopoulos I. and Katagas C.

Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 265 00, Patras, morel@upatras.gr, c.katagas@upatras.gr

Isochemical P-T phase diagram sections (broadly known as pseudosections) have been proved a very useful tool for metamorphic petrology. In the present work the use of these diagrams is employed in metapelitic rocks of medium grade (greenschist-amphibolite facies) from the main tectonic unit of Ikaria island (Ikaria unit). These diagrams have permitted to model the observed mineralogical assemblages and to trace segments of the P-T path these rocks had followed. Isochemical sections were made for three representative mean compositions of rock analyses with similar mineral associations. These diagrams sought light to the influence that Mn imposes on garnet stability and helped us selecting the appropriate chemical system (KFMASH or MnKFMASH) for each bulk composition involved, in order to better modeling the relative assemblages. Finally, the isochemical sections helped us inferring preliminary thermobarometric constraints for mineral assemblages that conventional geothermobarometry has very limited success.

ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΓΕΝΕΣΗ ΤΟΥ ΓΡΑΝΙΤΗ ΤΟΥ ΠΑΡΑΝΕΣΤΙΟΥ (ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΡΟΔΟΠΗ)

Θεοδόσογλου Ε., Κορωναίος Α., Σολδάτος Τ. και Σκλαβούνος Σ.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας,

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 541 24, Θεσσαλονίκη, eltheod@geo.auth.gr,

koroneos@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr, sklavounos@physics.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετάται η γεωχημεία του υπεραργιλικού διμαρμαρυγιακού γρανίτη του Παρανεστίου και συγκρίνεται με τους υπόλοιπους πετρογραφικούς τύπους (γρανοδιορίτη και βιοιπτικό γρανίτη) του ηωκαινικού συμπλέγματος Ελατιάς–Σκαλωτής–Παρανεστίου στο οποίο και ανήκει. Συμπεραίνεται ότι ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης δεν είναι προϊόν διαφοροποίησης κάποιου από τα μάγματα που έδωσαν τα άλλα δυο γρανιτικά πετρώματα, αλλά αποτελεί διαφορετική διείδυση. Η γένεσή του οφείλεται σε μερική τήξη πυριγενών ή μεταπυριγενών υλικών του φλοιού και συγκεκριμένα, από τη σύγκριση με πειραματικά δεδομένα, πιθανολογείται ότι πρόκειται για γνευσίους. Αναφορικά με την εξέλιξη του μάγματος, υπολογίστηκε ότι κλασματική κρυστάλλωση 80% του αρχικού μάγματος, ενός στερεού που αποτελείται από 46,5% πλαγιόκλαστο, 20,3% καλιούχο άστριο, 22,5% χαλαζία, 7,2% βιοιπίτη, 3,3% απατίτη και 0,2% ζιρκόνιο εξηγεί ικανοποιητικά τα γεωχημικά δεδομένα των ιχνοστοιχείων λαμβάνοντας υπόψη ότι σε τέτοια όξινα μάγματα με υψηλό σχετικά ιξώδες η στερεά φάση δεν μπορεί να αποχωριστεί πλήρως από την υγρή.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

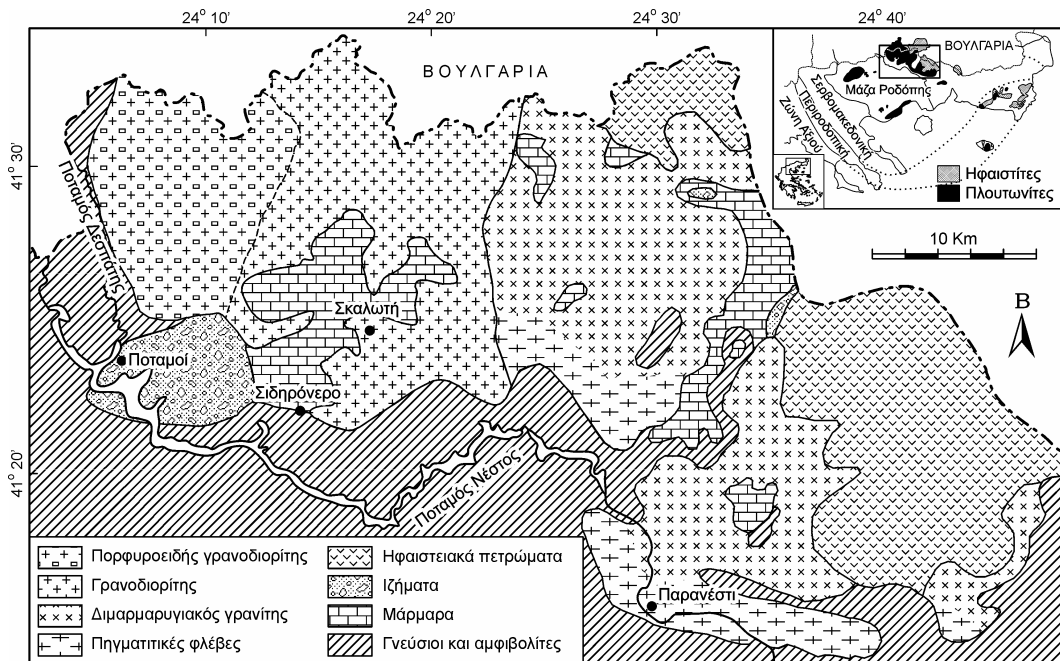
Στο ελληνικό τμήμα της Μάζας της Ροδόπης, το μεγαλύτερο πλουτωνικό σύμπλεγμα είναι αυτό της Ελατιάς–Σκαλωτής–Παρανεστίου (ESP, Soldatos et al. 2001a,b). Γενικά οι ονομασίες Ελατιά, Σκαλωτή και Παρανεσί αναφέρονται στο δυτικό και κεντρικό (Σολδάτος 1985), κεντρικό (Κοτοπούλη 1981) και ανατολικό τμήμα (Σκλαβούνος 1981) του συμπλέγματος αντίστοιχα (Σχ. 1). Στη μελέτη αυτή εξετάζεται η ορυκτολογία και γεωχημεία του διμαρμαρυγιακού γρανίτη του Παρανεστίου, παρουσιάζονται νέα δεδομένα ιχνοστοιχείων και γίνεται προσπάθεια προσδιορισμού του γεωτεκτονικού περιβάλλοντος, της προέλευσης και της εξέλιξης του μάγματος. Ταυτόχρονα, γίνεται σύγκριση με τα πετρώματα Ελατιάς–Σκαλωτής που μελετήθηκαν από τους Soldatos et al. (2001a,b).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Το σύμπλεγμα ESP διεισδύει τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ανώτερης Τεκτονικής Ενότητας (Ενότητα Σιδηρόνερου της Ροδόπης), τα οποία στην περιοχή είναι γνεύσιοι, μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι, μιγματίτες, αμφιβολίτες και μάρμαρα, δημιουργώντας περιορισμένα φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης επαφής με τα τελευταία. Ανατολικά του συμπλέγματος βρίσκεται η ηφαιστειακή σειρά Διποτάμων–Κοτύλης. Το νότιο τμήμα του οριοθετείται από τη γραμμή του Νέστου, η οποία αποτελεί το όριο της επώθησης της Ενότητας Σιδηρόνερου πάνω στην Ενότητα Παγγαίου με μια ΝΔ κίνηση (Paranikolaou & Panagoroulos 1981, Kiliias & Mountrakis 1990).

Το σύμπλεγμα ESP αποτελείται κυρίως από τρεις πετρογραφικούς τύπους: α) (κεροσιλικό)-βιοιπτικό γρανοδιορίτη (GRD), που στο δυτικό τμήμα μεταπίπτει σε πορφυροειδή βιοιπτικό γρανοδιορίτη, β) βιοιπτικό γρανίτη (GR), που βρίσκεται με τη μορφή φλεβών στο γρανοδιορίτη και γ) διμαρμαρυγιακό γρανίτη (TMG), που επίσης διεισδύει το γρανοδιορίτη. Οι πρώτοι δύο τύποι συνιστούν τον πλουτωνίτη της Ελατιάς–Σκαλωτής, ενώ ο τρίτος αποτελεί τον πλουτωνίτη του Παρανεστίου. Λευκογρανιτικές, πηγματιπικές και απλιτικές φλέβες (APL) διακόπτουν όλους τους τύπους.

Οι Soldatos et al. (2001a) έδωσαν για τον γρανοδιορίτη ηλικίες από $34,1 \pm 1,0$ έως $43,0 \pm 1,3$ Ma και για τις γρανιτικές φλέβες $37,4 \pm 1,1$ έως $42,0 \pm 1,2$ Ma (Rb-Sr σε βιοτίτες). Οι ίδιοι έδωσαν, για το διμαρμαρυγιακό γρανίτη ηλικίες $39,4 \pm 1,2$ Ma (Rb-Sr σε βιοτίτη) και $43,5 \pm 0,9$ έως $47,8 \pm 1,0$ Ma (Rb-Sr σε μοσχοβίτες), ενώ για τα ίδια πετρώματα ο Σκλαβούνος (1981) έδωσε ηλικίες $29,1 \pm 1,2$ μέχρι $38,5 \pm 1,5$ Ma (K-Ar σε βιοτίτες). Με βάση την ηλικία των 48 Ma του διμαρμαρυγιακού γρανίτη συμπεραίνεται από τους Soldatos et al. (2001a) ότι ο γρανοδιορίτης έχει ηλικία περίπου 50 Ma.



Σχήμα 1. Πετρογραφικός χάρτης του πλουτωνικού συμπλέγματος Ελατιάς-Σκαλωτής-Παρανεστίου. Σύνθεση από Σκλαβούνος (1981) και Soldatos et al. (2001a,b).

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Η πετρογραφία και η ορυκτολογία του συμπλέγματος ESP έχει μελετηθεί λεπτομερώς από τους Κοτοπούλη (1981) και Σολδάτος (1985) (Ελατιά-Σκαλωτή) και Σκλαβούνος (1981) (Παρανεσίτι). Η ταξινόμηση των πετρωμάτων βασίζεται στην ορυκτολογική τους σύσταση και στην προβολή τους στο διάγραμμα Q'-ANOR (Streckeisen & Le Maitre 1979) (Σχ. 2). Παρακάτω περιγράφονται εν συντομία οι κύριοι πετρογραφικοί τύποι.

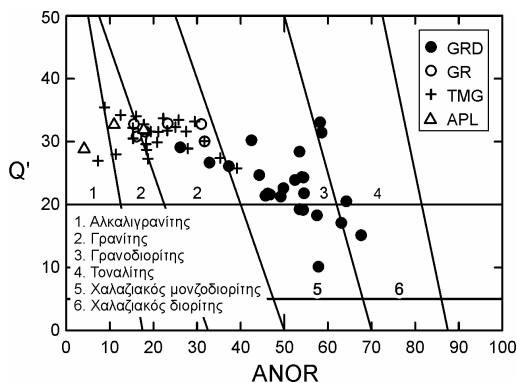
(Κεροσιλιβικός)-βιοτιτικός γρανοδιορίτης (GRD): Είναι μεσόκοκκος έως αδρόκοκκος, με τυπικό γρανιτικό ιστό, χρώμα γκριζο έως σκούρο γκριζο και γενικά είναι αποσαθρωμένοι. Μεταπίπτει σε χαλαζιακό μονζοδιορίτη, τοναλίτη και γρανίτη. Τα κύρια ορυκτά του είναι πλαγιόκλαστα (An_{21-48}), μικροκλινή, χαλαζίας, βιοτίτης και σε ποσοστό μικρότερο από 4% κεροσιλίβη. Ως επουσιώδη εμφανίζονται αλλανίτης, επίδοτο, τιτανίτης, απατίτης, ζirkόνιο και αδιαφανή ορυκτά.

Βιοτιτικός γρανίτης (GR): Είναι μεσόκοκκο έως λεπτόκοκκο ισοκοκκώδες πέτρωμα με τυπικό γρανιτικό ιστό και χρώμα γκριζο μέχρι γκριζο ανοιχτό. Ως κύρια ορυκτά έχει χαλαζία, μικροκλινή, πλαγιόκλαστα (An_{9-26}) και βιοτίτη, ενώ ως επουσιώδη αλλανίτη, ζirkόνιο και αδιαφανή ορυκτά.

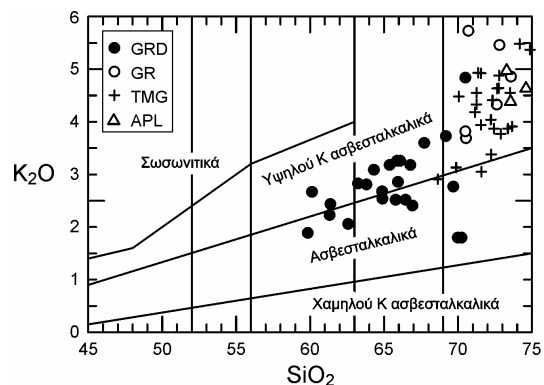
Διμαρμαρυγιακός γρανίτης (TMG): Μακροσκοπικά ποικίλει ως προς το μέγεθος των κόκκων του το χρώμα του και την υφή του, γεγονός που θα μπορούσε να ληφθεί ως ένδειξη για παρουσία πολλών πετρογραφικών τύπων. Όμως, με βάση την ορυκτολογική σύσταση, το γρανιτικό ιστό και το χημισμό συμπεραίνεται ότι πρόκειται για μια ενιαία γρανιτική εμφάνιση. Γενικά είναι αναλλοίωτος, μεσόκοκκος, λευκός, σχιστοποιημένος και με έντονη την παρουσία πηγματιτικών φλεβών. Σε κάποιες περιοχές φαίνεται συμπαγής, ενώ στο μεγαλύτερο μέρος του είναι τεκτονισμένος, ιδιαίτερα στο νότιο τμήμα του. Κατά μήκος των ρωγμών και στις περιοχές με έντονη πηγματιτική δράση εμφανίζεται αποσαθρωμένος. Τα κύρια ορυκτά του είναι χαλαζίας, πλαγιόκλαστα (An_{15-23}), καλιούχοι

άστριοι (μικροκλινικά ορθόκλαστα και ορθόκλαστικοί μικροκλινείς), βιοτίτης και μοσχοβίτης. Ως ε-
 πουσιώδη περιέχει χλωρίτη, απατίτη, ασβεστίτη, ζirkόνιο, τιτανίτη και αδιαφανή ορυκτά.

Πηγματιπικές και απλιτικές φλέβες (APL): Οι πηγματιπικές φλέβες αφθονούν στη νότια πλευρά
 του πλουτωνίτη της Ελατιάς και σε όλη την έκταση του διμαρμαρυγιακού γρανίτη του Παρανεστίου
 με μεγαλύτερη συχνότητα στη ΝΑ, Ν και Α πλευρά της εμφάνισης. Είναι αδρόκοκκα έως πολύ α-
 δρόκοκκα πετρώματα και το πάχος τους ποικίλλει από μερικά cm έως και 3 m. Αξιοσημείωτη είναι η
 παρουσία σε αυτά ουρανιούχων ορυκτών όπως ουρανινίτης, πισσουρανίτης και ωτουνίτης. Οι α-
 πλίτες είναι διαδεδομένοι στο εσωτερικό της διείσδυσης του πλουτωνίτη της Ελατιάς και το πάχος
 τους είναι ίδιο με αυτό των πηγματιπών. Είναι λεπτόκοκκα έως μεσόκοκκα πετρώματα, ολολευκο-
 κρατικά με χρώμα λευκό έως κοκκινωπό.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ταξινόμησης Q'-ANOR (Streckeisen & Le Maitre 1979) των πετρωμάτων του πλουτωνικού συμπλέγματος ESP. GRD: (Κερο-
 στιλβικός)-βιοτιτικός γρανодиορίτης, GR: Βιοτιτικός
 γρανίτης, TMG: Διμαρμαρυγιακός γρανίτης APL:
 Απλιτικές φλέβες.



Σχήμα 3. Προβολή των πετρωμάτων του πλουτωνικού
 συμπλέγματος ESP στο διάγραμμα K₂O προς SiO₂
 (Peccerillo & Taylor 1976).

4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Για τη γεωχημική μελέτη του διμαρμαρυγιακού γρανίτη του Παρανεστίου (TMG) χρησιμοποιή-
 θηκαν 4 δείγματα (κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία, αναλύσεις με XRF) από Σολδάτος (1985) και
 Soldatos et al. (2001b) και τα κύρια στοιχεία (αναλύσεις με XRF) από 17 δείγματα του Σκλαβούνος
 (1981), ενώ τα ιχνοστοιχεία των τελευταίων αναλύθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής
 απορρόφησης στο τμήμα Γεωλογίας του Α.Π.Θ. (Πίν. 1). Τα αναλυτικά δεδομένα για τους υπό-
 λοιπους πετρογραφικούς τύπους της Ελατιάς-Σκαλωτής (GRD, GR και APL) ελήφθησαν από Σολ-
 δάτος (1985) και Soldatos et al. (2001b). Σημειώνεται εδώ ότι ο αριθμός των δειγμάτων του βιοπιτι-
 κού γρανίτη (GR) είναι πολύ μικρότερος των άλλων δυο κύριων τύπων (GRD και TMG) λόγω της
 μικρής του εμφάνισης, ενώ οι απλίτες (APL) που χρησιμοποιούνται προέρχονται από το κεντρικό
 τμήμα του πλουτωνικού συμπλέγματος ESP.

Τα διαγράμματα μεταβολής ως προς το SiO₂ φαίνονται στα σχήματα 3 και 4, όπου προβάλλο-
 νται για σύγκριση και οι άλλοι πετρογραφικοί τύποι του συμπλέγματος ESP. Από τα κύρια στοιχεία
 τα οξειδία των Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Mn, Na και P ελαττώνονται (Σχ. 4), ενώ το K₂O αυξάνεται με την
 αύξηση του SiO₂ (Σχ. 3). Με βάση το διάγραμμα AFM (δεν παρουσιάζεται) όλοι οι τύποι χαρακτηρί-
 ζονται ως ασβεσταλκαλικοί (Σκλαβούνος 1981, Σολδάτος 1985). Στο διάγραμμα K₂O προς SiO₂
 των Peccerillo & Taylor (1976) (Σχ. 3) ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης προβάλλεται μαζί με το βιοπιτικό
 γρανίτη και έναν αριθμό δειγμάτων του γρανодиορίτη στην περιοχή της υψηλού Κ ασβεσταλκαλικής
 σειράς, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα του γρανодиορίτη προβάλλονται στην ασβεσταλκαλική σειρά. Τα
 ιχνοστοιχεία Sr, Ba, Zn ελαττώνονται με την αύξηση του SiO₂, ενώ το Rb αυξάνεται εμφανώς. Το Cr
 παραμένει σχετικά σταθερό ενώ τα Pb, Cu, Co και Ni παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά (Σχ.3 και
 Πίν. 1).

Πίνακας 1. Αναλύσεις κυριών στοιχείων (κ.β.%) και ιχνοστοιχείων (ppm) του διμαρμαρυγικού γρανίτη του Πα-ρανεστίου. Τα δείγματα A-13, A-16, D-15 και V-27 ελήφθησαν από Σολδάτος (1985) και Soldatos et al. (2001b).

Δείγμα	30	35	52	29	42	46	39	A-13*	45	48	40	50	A-16*
SiO ₂	68,64	69,88	70,06	71,15	71,25	71,25	71,36	71,55	71,55	71,58	72,23	72,25	72,34
TiO ₂	0,35	0,30	0,36	0,27	0,12	0,35	0,24	0,12	0,22	0,16	0,23	0,21	0,18
Al ₂ O ₃	14,80	14,68	14,26	14,45	14,57	14,13	13,75	15,10	14,62	14,83	13,47	14,88	15,04
Fe ₂ O ₃	0,05	0,06	0,62	0,64	0,25	0,43	0,04	0,50	0,50	0,57	0,08	0,19	0,59
FeO	1,79	1,84	1,00	0,72	0,74	1,39	1,71	0,44	0,95	0,64	1,63	1,08	0,59
MnO	0,05	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,03	0,04	0,01	0,06	0,02	0,05	0,04
MgO	0,68	0,66	0,64	0,38	0,16	0,37	0,35	0,25	0,28	0,23	0,46	0,23	0,32
CaO	2,56	2,14	2,63	1,24	1,24	1,28	1,42	1,39	1,78	1,61	1,74	1,92	1,45
Na ₂ O	4,62	4,49	3,44	4,51	3,77	3,43	3,51	3,80	3,80	4,59	3,49	4,41	4,01
K ₂ O	2,91	3,13	4,48	4,18	4,33	4,55	4,93	4,92	3,94	3,05	4,04	3,38	4,41
P ₂ O ₅	0,10	0,08	0,14	0,07	0,00	0,08	0,08	0,05	0,00	0,30	0,05	0,04	0,05
LOI [#]	1,56	1,00	2,32	0,64	2,10	1,25	1,07	1,94	1,16	1,88	1,07	1,01	1,05
Σύνολο	98,11	98,30	99,99	98,34	98,55	98,55	98,49	100,10	98,81	99,50	98,51	99,65	100,07
Rb	46	62	Δ.Α. [‡]	88	56	118	112	210	48	76	50	86	113
Sr	1010	588	Δ.Α.	725	373	305	258	177	605	688	385	630	395
Ba	1491	1296	Δ.Α.	1602	1149	1027	1024	471	1450	1453	1262	1451	963
Zn	65	42	Δ.Α.	44	35	54	47	28	40	42	38	44	51
Co	18	15	Δ.Α.	74	15	61	55	Δ.Α.	16	30	54	69	Δ.Α.
Pb	72	100	Δ.Α.	95	61	65	68	30	60	80	65	64	28
Cu	7	3	Δ.Α.	4	14	8	15	0	7	11	6	3	0
Ni	18	13	Δ.Α.	18	18	23	12	1	21	23	24	27	0
Cr	10	10	Δ.Α.	11	8	12	11	21	12	11	12	12	19

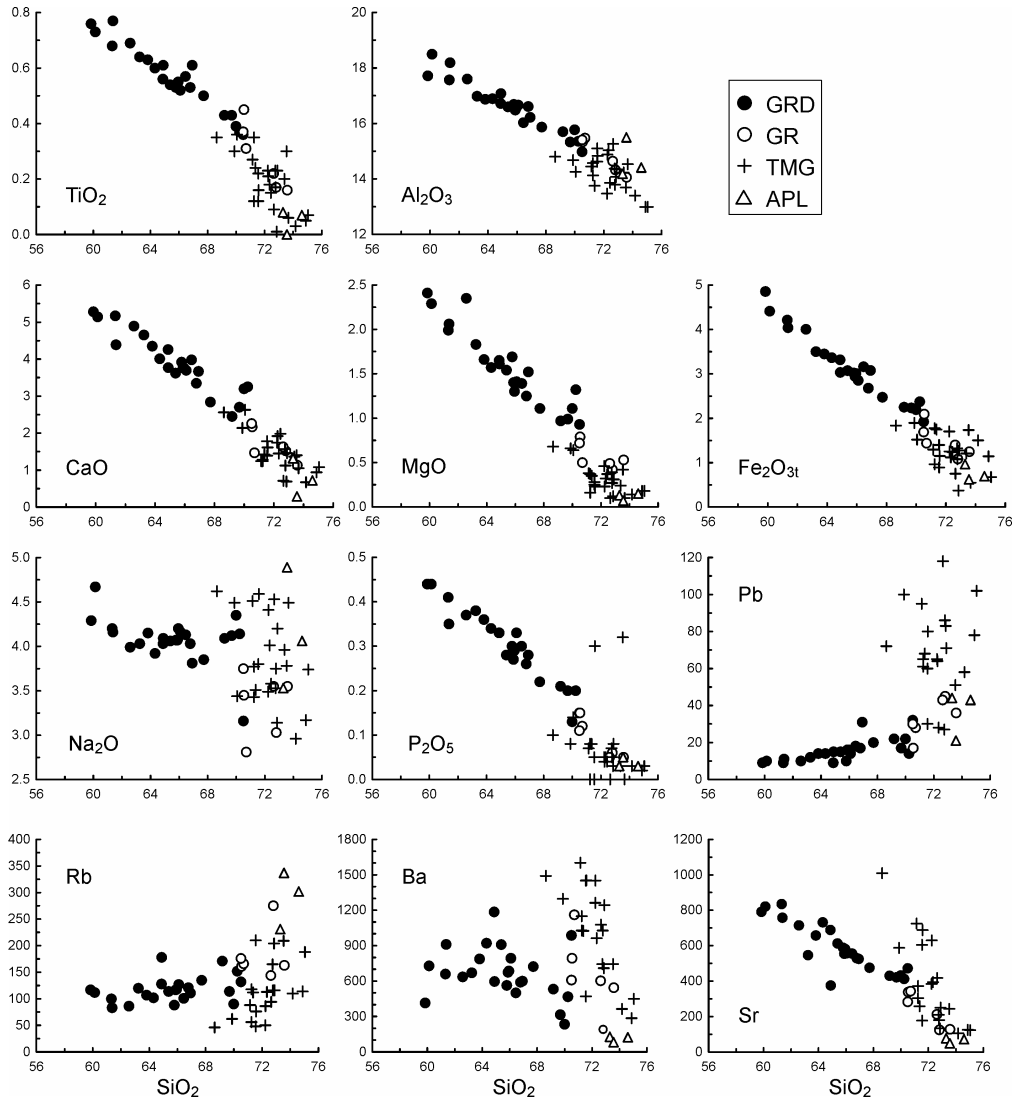
Δείγμα	38	44	D-15*	32	31	49	51	V-27*	47	33	37	34
SiO ₂	72,44	72,65	72,75	72,78	72,85	72,89	73,38	73,53	73,66	74,17	74,88	75,04
TiO ₂	0,15	0,09	0,23	0,17	0,01	0,23	0,20	0,30	0,06	0,03	0,05	0,07
Al ₂ O ₃	13,86	15,26	14,37	13,79	14,07	14,34	14,23	13,69	14,53	13,40	12,99	12,99
Fe ₂ O ₃	0,08	0,50	0,07	0,02	0,08	0,24	0,48	0,04	0,34	0,08	0,07	0,13
FeO	1,29	0,30	1,26	1,06	0,30	1,06	0,81	1,70	0,23	1,43	1,08	0,56
MnO	0,03	0,02	0,07	0,02	0,02	0,04	0,03	0,02	0,04	0,05	0,01	0,02
MgO	0,37	0,10	0,39	0,27	0,12	0,31	0,24	0,42	0,10	0,14	0,18	0,18
CaO	1,98	0,71	1,57	1,12	0,69	1,46	1,36	1,40	1,05	0,67	0,94	1,08
Na ₂ O	3,58	4,53	3,53	3,75	3,14	4,20	3,96	3,78	4,49	2,96	3,17	3,74
K ₂ O	3,87	4,63	4,64	4,88	6,96	3,77	3,87	4,55	3,91	5,48	5,37	4,57
P ₂ O ₅	0,04	0,00	0,07	0,05	0,03	0,08	0,03	0,32	0,00	0,03	0,02	0,03
LOI [#]	0,56	1,41	1,09	0,53	0,36	0,80	0,84	0,18	0,35	0,88	0,50	0,41
Σύνολο	98,25	100,10	100,04	98,44	98,90	99,42	99,43	99,93	98,66	100,18	99,26	98,82
Rb	Δ.Α.	94	165	116	204	116	Δ.Α.	209	Δ.Α.	110	114	188
Sr	Δ.Α.	418	210	180	133	250	Δ.Α.	243	Δ.Α.	105	125	123
Ba	Δ.Α.	1077	744	1027	709	1242	Δ.Α.	744	Δ.Α.	364	286	449
Zn	Δ.Α.	14	40	33	13	37	Δ.Α.	48	Δ.Α.	22	20	18
Co	Δ.Α.	22	Δ.Α.	73	57	47	Δ.Α.	14	Δ.Α.	20	15	22
Pb	Δ.Α.	118	27	86	83	71	Δ.Α.	51	Δ.Α.	58	78	102
Cu	Δ.Α.	8	2	3	6	4	Δ.Α.	4	Δ.Α.	14	4	18
Ni	Δ.Α.	18	1	16	19	24	Δ.Α.	6	Δ.Α.	17	25	13
Cr	Δ.Α.	7	19	9	9	11	Δ.Α.	10	Δ.Α.	9	8	9

* Αναλύσεις επί ξηρού δείγματος, οι υπόλοιπες επί φυσικού δείγματος. [#]LOI: Απώλεια πύρωσης.

[‡] Δ.Α.: Δεν αναλύθηκε

Η σύγκριση με τα πετρώματα της Ελατιάς-Σκαλωτής δείχνει ότι μεταξύ του γρανοδιωρίτη και του διμαρμαρυγικού γρανίτη δεν υπάρχουν συστασιακά κενά, αλλά αντίθετα μερικές φορές παρατηρούνται επικαλύψεις (SiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅, και σε όλα τα ιχνοστοιχεία). Επιπρόσθετα οι τάσεις του Fe₂O₃, CaO, Al₂O₃ και TiO₂ του διμαρμαρυγικού γρανίτη ακολουθούν τις αντίστοιχες του γρανοδιωρίτη με τις δύο τελευταίες να παρουσιάζουν μικρή αλλαγή στην κλίση, αυτές του MgO και P₂O₅

είναι υποπαράλληλες ενώ οι τάσεις των υπολοίπων στοιχείων (K_2O , Na_2O , Rb, Ba, Sr, Zn, Ni, Pb) είναι διασταυρούμενες. Γενικώς μεταξύ του βιοτιτικού και του διμαρμαρυγιακού γρανίτη πάντοτε υπάρχει αλληλεπικάλυψη στις περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων και υποπαράλληλες τάσεις.



Σχήμα 4. Επιλεγμένα διαγράμματα μεταβολής κύριων στοιχείων (κ.β.%) και ιχνοστοιχείων (ppm) ως προς SiO_2 των πετρωμάτων του πλουτωνικού συμπλέγματος ESP.

5 ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Ο Σολδάτος (1985) με βάση τα κριτήρια των Petro et al. (1979) συμπέρανε ότι ο πλουτωνίτης της Ελατιάς ανήκει στις “σειρές συμπίεσης”, δηλαδή, το γεωτεκτονικό περιβάλλον στο οποίο σχηματίστηκε ανήκει σε περιοχή σύγκλισης λιθοσφαιρικών πλακών, όπου επικρατούσαν συμπίεστικές δυνάμεις. Οι Κοτορολί & Ρε-Ρίπερ (1989) υποστηρίζουν ότι ο πλουτωνίτης συνδέεται με γεωτεκτονικό περιβάλλον ηφαιστειακού τόξου και παρόμοια οι Baker & Liati (1991) και Jones et al. (1992) υποστηρίζουν ότι η διείσδυση του πλουτωνικού όγκου έγινε σε περιβάλλον συμπίεστικού τόξου ηπειρωτικού περιθωρίου. Οι Soldatos et al. (2001b) θεωρούν ότι η γένεση του γρανοδιορίτη της Ελατιάς σχετίζεται με γεωτεκτονικό περιβάλλον υποβύθισης και πιο πιθανό είναι να δημιουργήθηκε πριν

από τη σύγκρουση των ηπειρωτικών πλακών. Τέλος οι Christofides et al. (2001) λαμβάνοντας υπόψη τα γεωχημικά χαρακτηριστικά και τις ηλικίες των καινοζωικών γρανιτικών πετρωμάτων της Ροδόπης και του πλουτωνίτη της Σιθωνίας υποστηρίζουν ότι οι ηωκαινικοί πλουτωνίτες της Ελατιάς και Σιθωνίας συνδέονται με γεωτεκτονικό περιβάλλον υποβύθισης ωκεάνιας πλάκας κάτω από ηπειρωτική ενώ οι υπόλοιποι ολιγοκαινικοί-μειοκαινικοί πλουτωνίτες της Ροδόπης διείσδυσαν σε γεωτεκτονικό περιβάλλον μετά από τη σύγκρουση των ηπειρωτικών πλακών.

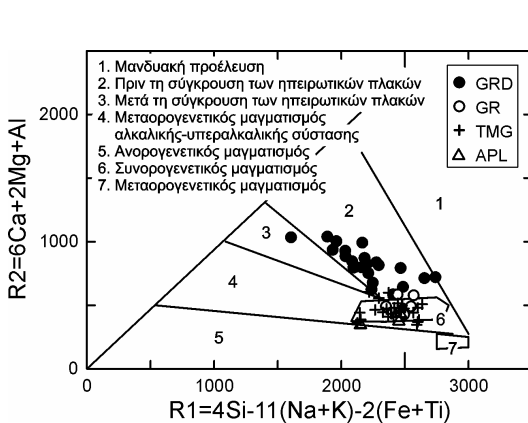
Στο διάγραμμα R1-R2 (Σχ. 5) (Batchelor & Bowden 1985) τα δείγματα του γρανοδιορίτη προβάλλονται στην περιοχή των γρανιτών που ανήκουν σε ενεργά ηπειρωτικά περιθώρια και διείσδυσαν πριν από τη σύγκρουση των ηπειρωτικών πλακών (πεδίο 2), ενώ τα δείγματα του γρανίτη και του διμαρμαρυγιακού γρανίτη προβάλλονται στην περιοχή του συνορογενετικού μαγματισμού (πεδίο 6) όπου προβάλλονται τήγματα προερχόμενα από τήξη φλοιϊκού υλικού. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η προβολή δειγμάτων γρανιτών στο πεδίο 6 είναι αναμενόμενη καθώς όλα τα γρανιτοειδή εξελίσσονται προς τη σύσταση του ευηκτικού τήγματος.

Φαίνεται λοιπόν ότι η γένεση του γρανοδιορίτη της Ελατιάς σχετίζεται με γεωτεκτονικό περιβάλλον υποβύθισης και πιθανότατα αυτός δημιουργήθηκε πριν από τη σύγκρουση, ενώ ο γρανίτης και ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης φαίνεται ότι δημιουργήθηκαν από τήγματα του φλοιού σύγχρονα με το γρανοδιορίτη.

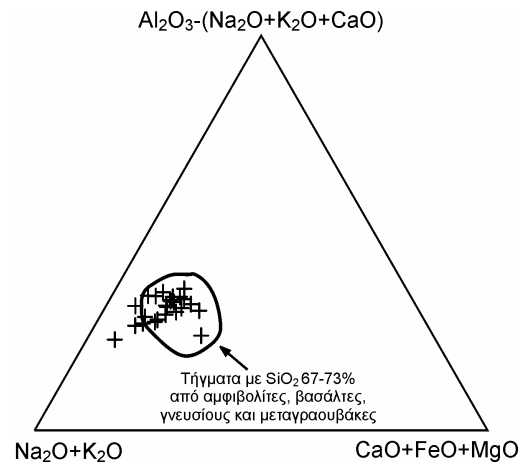
6 ΠΕΤΡΟΓΕΝΕΣΗ

6.1 Προέλευση του αρχικού μάγματος

Με βάση τα γεωχημικά στοιχεία που παρατέθηκαν και τα ισοτοπικά δεδομένα (Soldatos et al. 2001b) φαίνεται ότι ο γρανοδιορίτης, ο γρανίτης και ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης του συμπλέγματος ESP αποτελούν τρία διαφορετικά μάγματα που δεν μπορούν να προέρχονται το ένα από διαφοροποίηση του άλλου. Είναι σύγχρονα, ενώ μια κοινή προέλευση των δυο τελευταίων δεν μπορεί να αποκλειστεί, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα των REE και των ισοτόπων Sr (Soldatos et al. 2001b). Δηλαδή, τα δυο πετρώματα μπορεί να είναι συγγενικά δεν είναι όμως συμμαγματικά.



Σχήμα 5. Προβολή των πετρωμάτων του πλουτωνικού συμπλέγματος ESP στο διάγραμμα R1-R2 (Batchelor & Bowden 1985).



Σχήμα 6. Προβολή των δειγμάτων του διμαρμαρυγιακού γρανίτη στο τρίγωνο $Al_2O_3-(Na_2O+K_2O+CaO)$, Na_2O+K_2O και $CaO+FeO+MgO$. Η γραμμή περιβάλλει προβολές πειραματικών τηγμάτων.

Ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης είναι πέτρωμα πλούσιο σε SiO_2 (>68,6%), με αρκετά αυξημένες τιμές λόγου ($^{87}Sr/^{86}Sr$)₅₀=0,7068-0,7075, καθώς και σχετικά υψηλή τιμή $\delta^{18}O$ (9,30‰) (Soldatos et al. 2001b), ενώ δεν φαίνεται να έχει κάποια σχέση με βασικότερα μάγματα. Τα παραπάνω δείχνουν ότι θα μπορούσε να προέρχεται από τήξη υλικών του φλοιού πυριγενούς προελεύσεως όπως αυτό υποστηρίζεται από την τιμή $\delta^{18}O$ που είναι μικρότερη από 10‰. Με βάση τα ορυκτολογικά και χημικά χαρακτηριστικά που χρησιμοποιήθηκαν από τους Chappel & White (1974) και White & Chap-

pel (1977) η προέλευση του διμαρμαρυγιακού γρανίτη είναι πυριγενής (I-τύπου). Συγκεκριμένα, τα εννέα από τα δέκα κριτήρια των παραπάνω ερευνητών υποστηρίζουν τέτοια προέλευση, ενώ μόνο ένα ($\text{SiO}_2 > 68,6\%$) συνηγορεί με την άποψη ότι μπορεί αυτός να προέρχεται από μερική τήξη προϋπαρχόντων ιζηματογενών πετρωμάτων. Με βάση τα ίδια κριτήρια ο πλουτωνίτης της Ελατιάς θεωρήθηκε πως είναι I-τύπου (Σολδάτος 1985).

Για τον προσδιορισμό του μητρικού πετρώματος, από το οποίο προήλθε ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης, χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά τήγματα, με περιεκτικότητα σε SiO_2 από 67-73%, προερχόμενα από μερική τήξη διαφόρων φλοιικών πετρωμάτων. Τα πειραματικά τήγματα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να είναι λίγο βασικότερα ή και ίδιας σύστασης με τα δείγματα του γρανίτη. Τα πειραματικά τήγματα που προβάλλονται στο τρίγωνο Al_2O_3 - $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ και $\text{CaO}+\text{FeO}+\text{MgO}$ (Σχ. 6) στην περιοχή των δειγμάτων του διμαρμαρυγιακού γρανίτη προέρχονται από μερική τήξη αμφιβολιτών (Johannes & Holtz 1994), βασαλτών (Rapp & Watson 1995), γνευσίων (Skjerlie et al. 1993, Beard et al. 1994) και μεταγραουβακών (Patino Douce & Beard 1996, Montel & Vielzeuf 1997). Τα τήγματα των αμφιβολιτών και των βασαλτών, όμως, προέρχονται από τήξη σε τιμές πίεσης 20-32 kbar και θερμοκρασίας 950-1075 °C. Οι τιμές αυτές πίεσης είναι πολύ υψηλές και φαίνεται εξαιρετικά δύσκολο έως απίθανο τα τήγματα να δημιουργηθούν σε τόσο μεγάλο βάθος και να ανέλθουν σε αντίστοιχο βάθος πίεσης 6 kbar όπου κρυσταλλούμενα (Soldatos et al. 2001a) να δώσουν το διμαρμαρυγιακό γρανίτη. Ένα άλλο πιθανό μητρικό πέτρωμα του διμαρμαρυγιακού γρανίτη είναι οι μεταγραουβάκες. Τα τήγματά τους δημιουργούνται σε τιμές πίεσης 1-15 kbar και θερμοκρασίας 850-1000 °C. Τέτοια όμως πετρώματα επίσης δεν έχουν παρατηρηθεί στην περιοχή. Ως πιθανότερα μητρικά πετρώματα που από τα τήγματά τους μπορεί να κρυσταλλώθηκε ο διμαρμαρυγιακός γρανίτης είναι οι γνεύσιοι. Οι συνθήκες δημιουργίας των τήγμάτων τους είναι πίεση 6,9 έως 10 kbar και θερμοκρασία 900-950 °C. Γνεύσιοι υπάρχουν στην περιοχή και μάλιστα αποτελούν τον κύριο όγκο της κρυσταλλοσχιστώδους μάζας της Ροδόπης. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι γνεύσιοι με ισοτοπικά χαρακτηριστικά Sr παρόμοια με του διμαρμαρυγιακού γρανίτη έχουν βρεθεί στην ευρύτερη περιοχή μελέτης (Soldatos et al. 2001a).

6.2 Γένεση

Στην περίπτωση του πλουτωνίτη του Παρανεστίου, αν και γενικά η εμφάνιση είναι ομογενής, εντούτοις υπάρχει κάποια διαφοροποίηση, όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα διαφοροποίησης ή όπως εκφράζεται και μόνο από τη διαφορά του SiO_2 από 68 έως 75%.

Η εξέταση του τρόπου εξέλιξης του μάγματος βασίστηκε στις μεταβολές των ιχνοστοιχείων. Συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν λογαριθμικά διαγράμματα των ιχνοστοιχείων σε σχέση με το Rb που συμπεριφέρεται ως ασυμβίβαστο ιχνοστοιχείο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης διαφοροποίησης (Σχ. 7). Σε τέτοια διαγράμματα η κλασματική κρυστάλλωση δίνει διαδοχικά τήγματα που οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων προβάλλονται σε ευθεία γραμμή. Στα διαγράμματα του σχήματος 7 τα δείγματα δε βρίσκονται πάνω σε μια γραμμή αλλά σχηματίζουν μια περιοχή. Τα περισσότερα από τα ιχνοστοιχεία (π.χ. Ba, Sr, Zn κλπ.) μειώνονται με την αύξηση του Rb. Το γεγονός ότι τα δείγματα δε βρίσκονται πάνω σε μια γραμμή υποδεικνύει ότι δε λειτουργεί μόνο η διαδικασία της κλασματικής κρυστάλλωσης που παρέχει αληθή υγρά (true liquids), αλλά κάποια από τα δείγματα αποτελούν αληθή υγρά, κάποια άλλα αντιπροσωπεύουν το στερεό της κλασματικής κρυστάλλωσης και κάποια αντιστοιχούν σε μίγματα μεταξύ αυτών των δύο (McCarthy & Hasty 1976, Tindle & Pearce 1981). Μια τέτοια διαδικασία είναι απόλυτα φυσικό να λαμβάνει χώρα κατά τη διαφοροποίηση ενός όξινου μάγματος όπως αυτό που μελετάται, αφού τέτοια μίγματα έχουν υψηλό ιξώδες που εμποδίζει τον αποχωρισμό των κρυστάλλων από το τήγμα.

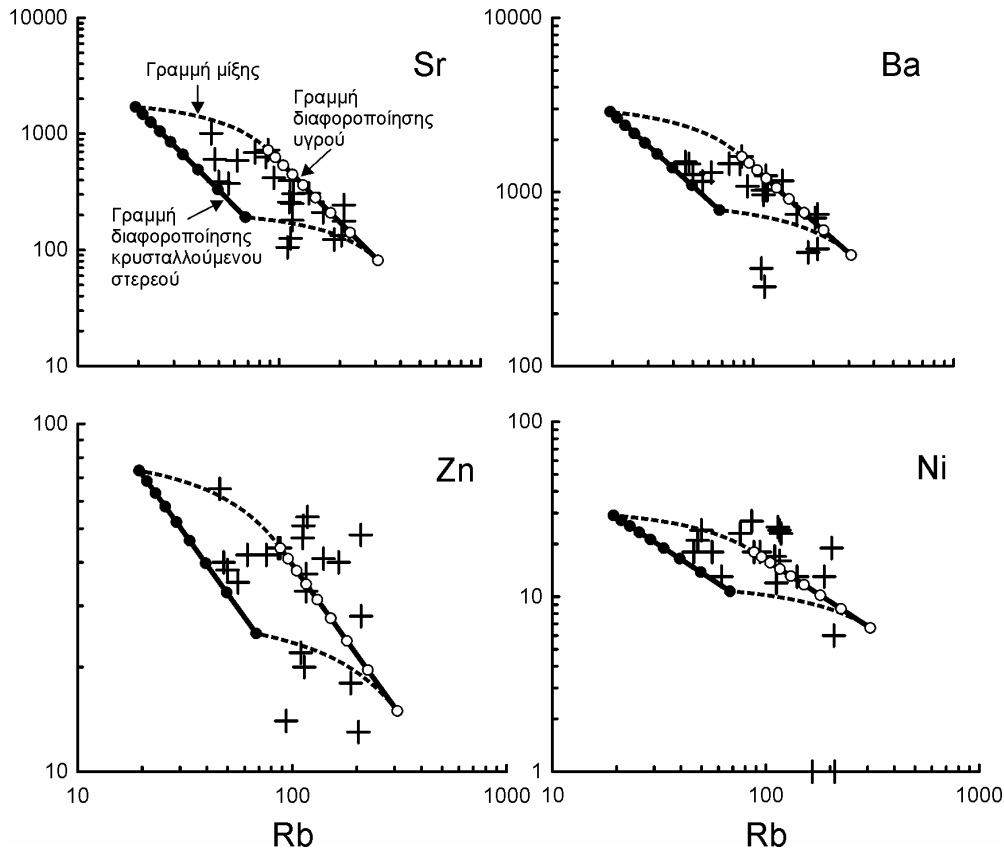
Το δείγμα 29 θεωρήθηκε ως το αρχικό υλικό γιατί είναι πλουσιότερο σε Ba αν και δεν είναι το οξινότερο, ούτε έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα Sr. Τα βασικότερα δείγματα είναι πιθανό να μην αντιπροσωπεύουν το αρχικό μάγμα αλλά είτε κρυσταλλούμενο στερεό, είτε μίγματα υγρού και κρυσταλλούμενου στερεού. Με αρχικό σημείο αυτό του δείγματος 29 χαράχθηκε σε κάθε διάγραμμα μια ευθεία που αντιπροσωπεύει τα διαδοχικά τήγματα, τέτοια ώστε να περνάει από τα περισσότερα δείγματα.

Η εξίσωση της ευθείας είναι:

$$C_L = C_0 * F^{(1-D)}$$

όπου C_L : Η συγκέντρωση του ιχνοστοιχείου στο τήγμα

C₀: Η συγκέντρωση του ιχνοστοιχείου στο αρχικό τήγμα
 D: Ολικός συντελεστής κατανομής του ιχνοστοιχείου
 F: Το ποσοστό του υγρού που απομένει μετά την κρυστάλλωση



Σχήμα 7. Προβολή των δειγμάτων του διμαρμαρυγικού γρανίτη σε λογαριθμικά διαγράμματα Sr, Ba, Zn, Ni ως προς το Rb. Στα διαγράμματα προβάλλονται και οι θεωρητικές γραμμές διαφοροποίησης υγρού και κρυσταλλούμενου στερεού για F=1,0-0,2.

Πίνακας 2. Συντελεστές κατανομής ιχνοστοιχείων Kd στα ορυκτά πλαγιόκλαστο, K-άστριο, χαλαζία, βιοτίτη, απατίτη και ζιρκόνιο.

	Rb	Ba	Sr	Ni	Co	Cr	Zn
Πλαγιόκλαστο	0,023 ¹	0,041 ²	4,400 ³	0,700 ¹	0,150 ³	0,480 ⁴	0,480 ³
K-άστριος	0,210 ¹	5,40 ¹	1,480 ¹	1,100 ¹	0,090 ⁵	1,15 ⁶	0,150 ¹
Χαλαζίας		0,022 ⁷					
Βιοτίτης	2,30 ⁸	9,70 ⁹	0,120 ¹⁰	15,1 ¹	28,5 ⁹	6,70 ⁵	19,0 ⁵
Απατίτης							1,80 ¹¹
Ζιρκόνιο					16,0 ⁵	119,0 ⁵	

1: Ewart & Griffin (1994), 2: Reid (1983), 3: Bacon & Druitt (1988), 4: Streck & Grunder (1997), 5: Mahood & Hildreth (1983), 6: Bea et al. (1994), 7: Rollinson (1993), 8: Nash & Crecraft (1985), 9: Higuchi & Nagasawa (1969), 10: Philpotts & Schnetzler (1970), 11: Luhr et al. (1984).

Ακολούθως χαράχθηκε και η ευθεία που αντιπροσωπεύει τα διαδοχικά στερεά. Έτσι σε κάθε διάγραμμα υπάρχουν δύο παράλληλες ευθείες, αυτή των υγρών κι αυτή των στερεών. Τα δείγματα που βρίσκονται πάνω στην πρώτη αντιπροσωπεύουν τήγματα, αυτά που βρίσκονται πάνω στη δεύτερη αντιπροσωπεύουν στερεά και τέλος, τα δείγματα που βρίσκονται μεταξύ τους αντιπροσω-

πεύουν μίγματα στερεών και υγρών που δε διαχωρίστηκαν. Οι καμπύλες γραμμές (διακεκομμένες) αντιπροσωπεύουν τις γραμμές μίξης στερεού-υγρού. Έτσι λοιπόν, βρέθηκε γραφικά ότι κλασματική κρυστάλλωση 80% που αφήνει 20% υπολειμματικό υγρό ($F=1,0-0,2$) θα μπορούσε να εξηγήσει ικανοποιητικά τα γεωχημικά δεδομένα.

Χρησιμοποιώντας τα D που υπολογίστηκαν από αυτή τη γραφική προσέγγιση και τους συντελεστές κατανομής (Kd) των ιχνοστοιχείων στα ορυκτά (Πιν. 2), δημιουργήθηκε ένα πρωτοβάθμιο σύστημα 7 εξισώσεων (από τα ιχνοστοιχεία Rb, Ba, Sr, Ni, Co, Cr και Zn) με 6 αγνώστους (τα κρυσταλλούμενα ορυκτά). Από τη λύση του συστήματος βρέθηκε ότι σε μια τέτοια διαδικασία το στερεό που κρυσταλλώνεται πρέπει να αποτελείται από 46,5% πλαγιόκλαστο, 20,3% Κ-άστριο, 22,5% χαλαζία, 7,2% βιοτίτη, 3,3% απατίτη και 0,2% ζιρκόνιο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τις Δρ. Κόταλη Ε. και Δρ. Παπαδοπούλου Λ. για την βοήθειά τους στις χημικές αναλύσεις των πετρωμάτων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Kotopoulou K. 1981. Οι εμφανίσεις των μαγματικών πετρωμάτων Σκαλωτής-Παρανεστίου. Κεντρική Ροδόπη. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 248σ.
- Σκλαβούνος Σ. 1981. Ο γρανίτης του Παρανεστίου. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 162σ.
- Σολδάτος Τ. 1985. Πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Ελατιάς. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 242σ.
- Bacon C.R. & Druitt T.H. 1988. Compositional evolution of the zoned calcalkaline magma chamber of Mount Mazama, Crater Lake, Oregon. *Contr. Mineral. Petrol.*, 98, 224-256.
- Baker J.H. & Liati A. 1991. The Oligocene volcano-sedimentary sequence of the Dipotama Basin, N. Greece: temporal relationships between Tertiary granites and volcanics, and implications for the regional tectonic evolution. *Geol. en Mijnbouw*, 70, 75-83.
- Batchelor R.A. & Bowden P. 1985. Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. *Chem. Geol.*, 48, 43-55.
- Bea F., Pereira M.D. & Stroh 1994. Mineral/leucosome trace-element partitioning in a peraluminous migmatite (a laser ablation-ICP-MS study). *Chem. Geol.*, 117, 291-312.
- Beard J.S., Lofgren G.E., Sinha A.K. & Tollo R.P. 1994. Partial melting of apatite-bearing charnokite, granulite and diorite: Melt compositions, restite mineralogy and petrologic implications. *J. Geophys. Res.*, 99, 21591-21603.
- Chappel B.W. & White A.J.R. 1974. Two contrasting granite types. *Pacific Geol.*, 8, 173-174.
- Christofides G., Koroneos A., Soldatos T., Eleftheriadis G. & Kiliias A. 2001. Eocene magmatism (Sithonia and Elatia plutons) in the Internal Hellenides and implications for Eocene-Miocene geological evolution of the Rhodope Massif (Northern Greece). *Acta Vulcanologica*, 13(1-2), 73-89.
- Ewart A. & Griffin W.L. 1994. Application of proton-microprobe data to trace element partitioning in volcanic rocks. *Chem. Geol.*, 117, 251-284.
- Higuchi H. & Nagasawa H. 1969. Partition of trace elements between rock-forming minerals and the host volcanic rocks. *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 7, 281-287.
- Johannes W. & Holtz F. 1996. *Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks*. Springer Verlag, Berlin, 335 pp.
- Jones C.E., Tarney J., Baker J.H. & Gerouki F. 1992. Tertiary granitoids of Rhodope, northern Greece: magmatism related to extensional collapse of the Hellenic Orogen? *Tectonophysics*, 210, 295-314.
- Kiliias A. & Mountrakis D. 1990. Kinematics of the crystalline sequences in the Western Rhodope massif. - In: Soldatos K. (ed.) *Geologica Rhodopica 2*, Aristotle University Press, Thessaloniki, Greece 100-116.
- Kotopouli C.N. & Pe-Piper G. 1989. Geochemical characteristics of felsic intrusive rocks of the Hellenic Rhodope: a comparative study and petrogenetic implications. *N. Jb. Miner. Abh.*, 161, 141-169.
- Luhr J.F., Carmichael I.S.E. & Varecamo J.C. 1984. The 1982 eruption of El Chichon volcano, Chiapas, Mexico: mineralogy and petrology of the anhydrite bearing pumices. *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 23, 69-108.
- Mahood G. & Hildreth W. 1983. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 11-30.
- McCarthy T.S. & Hasty R.A. 1976. Trace element distribution patterns and their relationship to the crystallization of granitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1351-1358.

- Montel J.M. & Vielzeuf D. 1997. Partial melting of metagreywackes, II. Compositions of minerals and melts. *Contr. Mineral. Petrol.*, 128, 176-196.
- Nash W.P. & Crecraft H.R. 1985. Partition coefficients for trace elements in silicic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2309-2322.
- Papanikolaou D. & Panagopoulos A. 1981. On the structural style of the Southern Rhodope. *Geol. Balcan.*, 11,3, 13-22.
- Patino Douce A.E. & Beard J.S. 1996. Effects of P, f(O₂) and Mg/Fe ratio on dehydration melting of model metagreywackes. *J. Petrol.*, 37, 99-1024.
- Peccerillo R. & Taylor S.R. 1976. Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonou area, northern Turkey. *Contr. Mineral. Petrol.*, 58, 63-81.
- Petro W.L., Vogel T.A. & Wilband J.T. 1979. Major-element chemistry of plutonic rock suites from compressional and extensional plate boundaries. *Chem. Geol.*, 26, 217-235.
- Philpotts J.A. & Schnetzler C.C. 1970. Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba, with applications to anorthosite and basalt genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34(3), 307-322.
- Rapp R.P. & Watson E.B. 1995. Dehydration melting of metabasalt at 8-32 kbar: implications for continental growth and crust-mantle recycling. *J. Petrol.*, 36, 891-931.
- Reid F. 1983. Origin of the Rhyolitic Rocks of the Taupo Volcanic Zone, New-Zealand. *J. Volcan. Geotherm. Res.*, 15(4), 315-338.
- Rollinson H. 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation interpretation. Longman Group UK Ltd., 352pp.
- Skjerlie K.P., Patino Douce A.E. & Johnston D.A. 1993. Fluid absent melting of a layered crustal protolith: implications for the generation of anatectic granites. *Contr. Mineral. Petrol.*, 114, 365-378.
- Soldatos T., Koroneos A., Christofides G. & Del Moro A. 2001a. Geochronology and origin of the Elatia plutonite (Hellenic Rhodope Massif, N. Greece) constrained by new Sr isotopic data. *N. Jb. Miner. Abh.*, 176, 179-209.
- Soldatos T., Koroneos A., Del Moro A. & Christofides G. 2001b. Evolution of the Elatia Plutonite (Hellenic Rhodope Massif, N. Greece). *Chem. Erde*, 61, 92-116.
- Streck M.J. & Grunder A.L. 1997. Compositional gradients and gaps in high-silica rhyolites of the Rattlesnake Tuff, Oregon. *J. Petrol.*, 38(1), 133-163.
- Strecheisen A. & Le Maitre R.W. 1979. A chemical Approximation to the Modal QAPF Classification of the Igneous Rocks. *N. Jb. Miner. Abh.*, 136, 169-206.
- Tindle A.C. & Pearce J.A. 1981. Petrogenetic Modelling of in situ Fractional Crystallization in the Zoned Loch Doon Pluton, Scotland. *Contr. Mineral. Petrol.*, 78, 196-207.
- White A.J.R. & Chappel B.W. 1977. Ultrametamorphism and granitoid genesis. *Tectonophysics*, 43, 7-22.

ABSTRACT

GEOCHEMISTRY AND PETROGENESIS OF THE PARANESTI GRANITE (CENTRAL RHODOPE)

Theodosoglou E., Koroneos A., Soldatos T. and Sklavounos S.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, Greece, eltheod@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr, sklavounos@physics.auth.gr

The peraluminous two-mica granite of the Paranesti area is studied and is compared with the other lithological types (granodiorite and biotite granite) of the eocene Elatia-Skaloti-Paranesti complex where it belongs. The geochemistry shows that the two-mica granite has not evolved through magmatic differentiation of any of the other granitoid rocks but is a different intrusion. The comparison with experimental data indicates that the parental magma was generated by partial melting of crustal igneous and meta-igneous rocks, specifically gneisses. Trace-element petrogenetic models explain satisfactorily the magmatic evolution, if fractional crystallization of 80% of the parental magma is assumed. The calculated crystallizing mineral assemblage consists of 46,5% plagioclase, 20,3% K-feldspar, 22,5% quartz, 7,2% biotite, 3,3% apatite and 0,2% zircon, taking, however, into account that in such acid magmas with relatively high viscosity, complete separation between the solid and liquid phases cannot be achieved.

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

Καλίτση Α.¹, Μιχαηλίδης Κ.², Χριστοφίδης Γ.² και Κασώλη Α.²

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

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

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

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

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

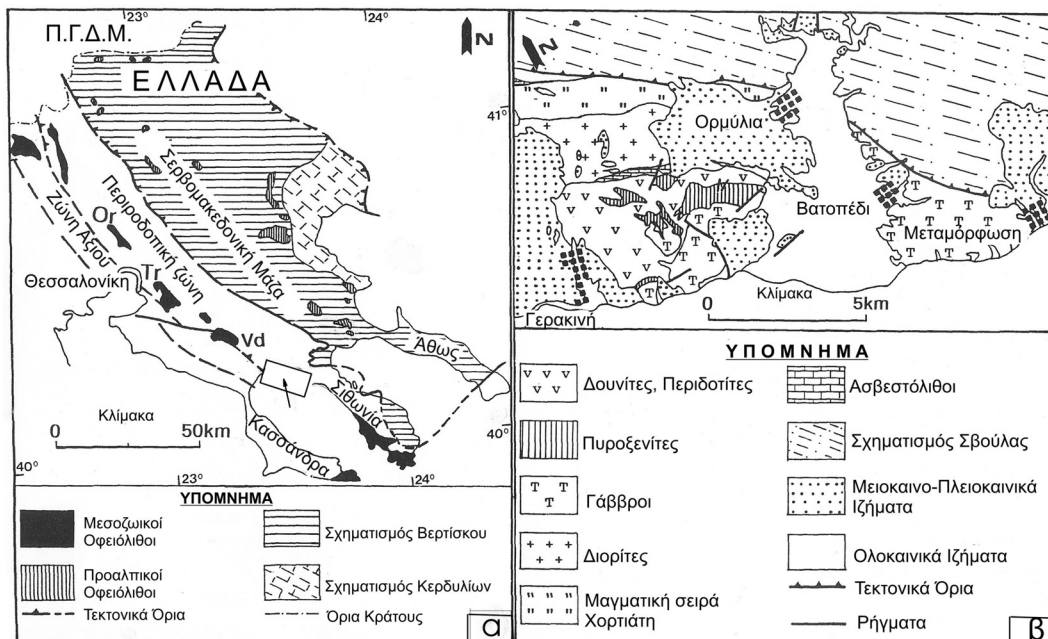
2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

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

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

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

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



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

3 ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

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

Οι μορφολογικοί τύποι μεταλλεύματος που βρέθηκαν είναι τρεις:

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

Το μετάλλευμα εμφανίζεται συχνά να διατέμνεται από φλέβες ανθρακικών ορυκτών και αποθέσεις SiO₂, γιατί συνυπάρχει με τα κοιτάσματα λευκολίθου της περιοχής. Ορισμένες φορές παρατηρούνται και ζώνες ισχυρότερου τεκτονισμού, που ερμηνεύονται από τους Michailidis & Sklavounos (1996) ως αποτέλεσμα ρηγματώσεων κατά τη διάρκεια και μετά την τοποθέτηση των οφειολίθων

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

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

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

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

4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

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

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

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

5 ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΧΡΩΜΙΤΩΝ ΓΕΡΑΚΙΝΗΣ-ΟΡΜΥΛΙΑΣ

5.1 Κύρια στοιχεία

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

Από το σύνολο των χημικών αναλύσεων των χρωμιτών διαφορετικών τύπων μεταλλεύματος που έγιναν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή προέκυψε ότι οι τιμές Cr# (Cr/Cr+Al) κυμαίνονται μεταξύ 0,66 και 0,79. Σε ότι αφορά τις τιμές Mg# (Mg/Mg+Fe²⁺) φαίνονται να μειώνονται όσο προχωράμε από το συμπαγές στο ταινιωτό και στο διάσπαρτο μέταλλευμα με μέσους όρους 0,59, 0,58 και 0,53 αντίστοιχα. Ανάλογη περίπτωση αναφέρουν οι Filippidis et al. (2000) στο Βούρινο Κοζάνης. Αυτό εξηγείται ως το αποτέλεσμα ιοντοανταλλαγής σε συνθήκες ανάδρομης ισορροπίας σε στερεή φάση (subsolidus reaction) μεταξύ του χρωμίτη και ολιβίνης (Christodoulou & Michailidis 1990, Filippidis 1996). Αυτό επιβεβαιώνεται και με την αύξηση της τιμής Fo στον ολιβίνη από το διάσπαρτο (92%) προς το ταινιωτό μέταλλευμα (94%) (Καλίτση 2003).

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

	Διάσπαρτο			Ταινιωτό			Συμπαγές		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	0,00	0,19	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,32	0,00	0,00	0,08	0,16	0,03	0,16	0,05	0,17
Al ₂ O ₃	11,80	10,91	11,68	11,35	11,44	17,15	11,88	10,86	13,78
Cr ₂ O ₃	55,02	55,46	56,25	56,85	57,67	51,87	57,80	57,14	56,49
Fe ₂ O ₃	5,06	5,53	4,78	3,23	2,63	3,54	3,00	3,67	1,84
FeO	16,57	16,09	16,12	16,83	17,31	14,61	13,58	16,67	16,05
MnO	0,00	0,56	0,14	0,49	0,21	0,00	0,03	0,27	0,00
MgO	11,40	11,06	11,25	10,67	10,73	13,25	12,87	10,72	11,96
NiO	0,00	0,19	0,54	0,05	0,00	0,00	0,50	0,24	0,02
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σύνολο	100,17	99,99	100,78	99,56	100,15	100,45	99,82	99,62	100,31

Αριθμός ιόντων με βάση 32 (O)									
Si	0,000	0,049	0,005	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,062	0,000	0,000	0,016	0,031	0,006	0,031	0,010	0,032
Al	3,615	3,366	3,561	3,518	3,524	5,061	3,607	3,369	4,161
Cr	11,302	11,471	11,501	11,815	11,912	10,264	11,763	11,890	11,436
Fe ³⁺	0,989	1,089	0,931	0,639	0,517	0,667	0,583	0,726	0,354
ΣM ^{3+,4+}	15,969	15,975	15,997	15,991	15,984	15,997	15,984	15,995	15,984
Fe ²⁺	3,602	3,522	3,486	3,701	3,783	3,059	2,923	3,669	3,438
Mn	0,000	0,125	0,031	0,109	0,046	0,000	0,007	0,061	0,000
Mg	4,413	4,313	4,336	4,181	4,178	4,943	4,938	4,204	4,565
Ni	0,000	0,053	0,149	0,014	0,000	0,000	0,140	0,068	0,005
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ΣM ²⁺	8,015	8,012	8,001	8,005	8,008	8,001	8,008	8,002	8,008
Mg#	0,55	0,55	0,55	0,53	0,52	0,62	0,63	0,53	0,57
Cr#	0,76	0,77	0,76	0,77	0,77	0,67	0,77	0,78	0,73
Fe ³⁺ #	0,06	0,07	0,06	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,22

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

Από τη μελέτη του συνόλου των χημικών αναλύσεων φαίνεται ότι οι τιμές του TiO₂ αυξάνουν σταδιακά από το συμπαγή προς τον ταινιωτό και προς το διάσπαρτο τύπο μεταλλεύματος, όπου φτάνουν μέχρι 0,60%. Το χαμηλό TiO₂ (κατά μέσο όρο <0,30%), οι τιμές Fe³⁺ # (<0,07) που είναι μικρότερες από 0,1, καθώς και η αρνητική συσχέτιση των λόγων Cr# και Mg# δείχνουν ότι πρόκειται για αλπικού τύπου χρωμίτες (Irvine 1967, Thayer 1970, Dickey 1975, Ahmed 1984, Dick & Bullen 1984).

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

5.2 Ιχνοστοιχεία

Στον πίνακα 2 φαίνονται οι αναλύσεις των ιχνοστοιχείων Co, Cu, Ni, Mn, Zn και Ti που έγιναν σε 12 συνολικά δείγματα της περιοχής Γερακινής-Ορμύλιας, που πάρθηκαν από τις τοποθεσίες Αγίου Δημητρίου (περιοχή Ορμύλιας) (1AD₀, 1AD₁₀, 2AD₁₀, 2AD₁₁, 2AD₁₂), Τζιουμάνι (μεταξύ Ορμύλιας και Γερακινής) (GJ₅, GJ₈, GJ₁₁, GJ₁₂) και μεταλλείων Γερακινής (GD₀, GR₅, GR₆). Επίσης, στον ίδιο πίνακα φαίνονται τα όρια κύμανσης των τιμών των ιχνοστοιχείων, οι μέσες τιμές τους, καθώς και οι

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

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

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

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

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

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

ABSTRACT

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

Kalitsi A.¹, Michailidis K.², Christofides G.² and Kassoli A.²

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

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

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

ΜΕΛΕΤΗ ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΑΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗ ΤΩΝ ΓΡΕΒΕΝΩΝ

Καντηράνης Ν., Φιλιππίδης Α., Δρακούλης Α. και Τσιραμπίδης Α.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 54124

Θεσσαλονίκη, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr, alexdr@geo.auth.gr,

ananiass@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε δύο κοιτάσματα αργιλικών πετρωμάτων, ενός μπεντονίτη από τη Μήλο και ενός ορμίτη από τα Γρεβενά, προσδιορίστηκε η ορυκτολογική και χημική τους σύσταση, καθώς και η δεσμευτική τους ικανότητα. Ο μπεντονίτης αποτελείται αποκλειστικά από Ca-μοντμοριλονίτη, ενώ το δείγμα των Γρεβενών από αταπουλγίτη (91% κ.β.), σμεκτίτη (6% κ.β.) και χαλαζία (3% κ.β.). Το συνολικό ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων (Mg, Ca, Na και K) των δύο πετρωμάτων είναι παρόμοιο, η δεσμευτική ικανότητα όμως του μπεντονίτη της Μήλου είναι 97-112 meq/100g, με μέση τιμή 104 meq/100g, ενώ του αταπουλγίτη των Γρεβενών είναι 51-64 meq/100g, με μέση τιμή 57 meq/100g. Η μεγάλη διαφορά στη δεσμευτική ικανότητα που εμφανίζουν μπορεί να αποδοθεί στην τιμή του λόγου των οξειδίων των δισθενών κατιόντων Ca/Mg, στις θέσεις και την ισχύ των δεσμών των κατιόντων στη δομή των δύο ορυκτών. Στο μπεντονίτη της Μήλου ο λόγος αυτός είναι 2,35, ενώ στον αταπουλγίτη των Γρεβενών είναι 0,08. Το Ca ως κυρίαρχο κατιόν στο μοντμοριλονίτη είναι τοποθετημένο στις ενδοστρωματωμένες θέσεις, από τις οποίες με ευκολία ανταλλάσσεται με άλλα ιόντα από ένα υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το Mg στον αταπουλγίτη είναι δομικό κυρίως συστατικό του πλέγματός του, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανταλλαγή του από άλλα ιόντα σε ένα υδατικό διάλυμα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται για την περιγραφή αργιλικού πετρώματος που έχει ως κύριο συστατικό ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών και κυρίως μοντμοριλονίτη. Σύμφωνα με τον Günen (1988) ο μοντμοριλονίτης ανήκει στους διοκταεδρικούς σμεκτίτες, ο θεωρητικός χημικός τύπος των οποίων είναι: $(Al_xFe^{2+}_yMg_z)_{2,00}(Si_{4,00-(u+v)}Fe^{3+}_vAl_u)O_{10}(OH)_2M^{+}_{u+v+z}$, όπου M^{+} αντιπροσωπεύει τα ανταλλάξιμα κατιόντα (κυρίως Mg, Ca, Na και K).

Στον ελληνικό χώρο εμφανίζονται σημαντικά κοιτάσματα μπεντονιτών στο νησί της Μήλου, ιδιαίτερα στο ΒΑ τμήμα του νησιού στις περιοχές Αγγεριά και Τσαντίλη, ενώ μικρότερα κοιτάσματα υπάρχουν και στην Κίμωλο. Τα περισσότερα κοιτάσματα μπεντονίτη στη Μήλο προήλθαν από την εξαλλοίωση ηφαιστειοκλαστικών υλικών όξινης έως ενδιάμεσης σύστασης, πλούσιων σε υαλώδη μάζα (Fytikas et al. 1986, Liakopoulos 1991, Dietrich et al. 1993, Decher et al. 1996, Περράκη & Ορφανουδάκη 1997). Τα κοιτάσματα της Μήλου βρίσκονται υπό εκμετάλλευση κυρίως από την εταιρία S&B Βιομηχανικά ορυκτά Α.Ε. η οποία δραστηριοποιείται σε όλο τον κόσμο καταφέροντας να είναι η πρώτη εταιρία στην Ευρώπη και η δεύτερη στον κόσμο στην παραγωγή και εμπορία μπεντονίτη. Σύμφωνα με στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων (Σ.Μ.Ε. 2004) η παραγωγή του ακατέργαστου μπεντονίτη το 2004 στην Ελλάδα ήταν 1.185 χιλ. τόνοι, ενώ του ενεργοποιημένου 856 χιλ. τόνοι.

Αργιλικά πετρώματα πλούσια σε αταπουλγίτη ή σε σεπιόλιθο περιγράφονται ως ορμίτες. Ο αταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλομαγνησιούχο πυριτικό ορυκτό με θεωρητικό χημικό τύπο: $(Mg,Al)_2Si_4O_{10} \cdot 4H_2O$ στον οποίο το μαγνήσιο να αντικαθίσταται πλήρως από Al ή/και Fe (Jones & Galan 1988, Heivilin & Murray 1994).

Πλούσια κοιτάσματα αταπουλγίτη υπάρχουν σε πολύ λίγα μέρη του κόσμου με τα σημαντικότερα από αυτά να εντοπίζονται στη Georgia των Η.Π.Α. Στον ελληνικό χώρο τα τελευταία τρία χρόνια

εντοπίστηκαν κοιτάσματα αταπουλιγίτη στη Δυτική Μακεδονία και συγκεκριμένα στη λεκάνη των Βεντζίων του Νομού Γρεβενών. Πρόκειται για τα μεγαλύτερα κοιτάσματα της Ευρώπης και από τα μεγαλύτερα του κόσμου. Το πλούσιο σε αταπουλιγίτη κοιτάσμα προήλθε από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του Βούρινου η οποία αρχικά οδήγησε σε υλικά πλούσια σε σμεκτίτη και στη συνέχεια με τη δράση διαγενετικών παραγόντων και διαλυμάτων πλούσιων σε Si προέκυψε ο αταπουλιγίτης (Kastritis et al. 2003). Το 2003 η εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ. Α.Ε. ξεκίνησε για πρώτη φορά την παραγωγή αταπουλιγίτη η οποία έφτασε το 2004 τους 4 χιλ. τόνους.

Η ευρεία χρήση του μπεντονίτη και του αταπουλιγίτη οφείλεται μεταξύ άλλων και στη σημαντική δεσμευτική τους ικανότητα, τόσο για μόρια νερού όσο και για οποιαδήποτε διπολικά μόρια ή κατιόντα ή τις ενυδατωμένες μορφές τους (Elzea & Murray 1994, Heivilin & Murray 1994). Με τον όρο δεσμευτική ικανότητα εννοούνται οι διεργασίες ρόφησης (απορρόφησης, προσρόφησης και επιφανειακής επικάλυψης) ιόντων και ενώσεων στους μικρο-, μέσο- και μακροπόρους ενός γεωυλικού. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η συσχέτιση της ορυκτολογικής και χημικής σύστασης Ελληνικών κοιτασμάτων μπεντονίτη και αταπουλιγίτη με τη δεσμευτική τους ικανότητα.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο μπεντονίτης προέρχεται από το λατομείο της S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε. στην περιοχή Αγγεριές της Νήσου Μήλου. Ο αταπουλιγίτης προέρχεται από το κοιτάσμα στην περιοχή της κοινότητας Πυλωρών του Νομού Γρεβενών που βρίσκεται υπό εκμετάλλευση από την εταιρία ΓΕΩΕΛΛΑΣ Α.Μ.Μ. Α.Ε.

Αντιπροσωπευτικά δείγματα από τα δύο βιομηχανικά πετρώματα, κονιοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί με το χέρι. Ακολούθησε ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής τους σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (PXRD). Επιπλέον, έγιναν χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) και προσδιορίστηκε η δεσμευτική τους ικανότητα με τη μέθοδο του κορεσμού σε αμμώνιο (AMAS).

Για την ορυκτολογική μελέτη με τη μέθοδο PXRD χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu με φίλτρο Ni για την παραγωγή ακτινοβολίας CuK_{α} σε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ., με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου $1,2^{\circ}/\text{min}$ και περιοχή σάρωσης $3-63^{\circ} 2\theta$. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με βάση τις απარიθμήσεις ανά δευτερόλεπτο συγκεκριμένων ανακλάσεων και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία CuK_{α} των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Σύμφωνα με το Δρακούλη (2005) η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 2% κ.β.

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με φασματοφωτόμετρο τύπου Perkin Elmer 5000 εξοπλισμένο με φούρνο γραφίτη που διαθέτει ο Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

Ο προσδιορισμός της δεσμευτικής ικανότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων έγινε σε τέσσερα διαφορετικά δείγματα από κάθε κοιτάσμα με τη μέθοδο του κορεσμού σε οξικό αμμώνιο (Ammonium Acetate Saturation) όπως περιγράφεται από τους Chapman (1965) και Bain & Smith (1987). Συγκεκριμένη ποσότητα του κονιοποιημένου δείγματος (100-150 mg) τοποθετείται σε φιάλη φυγοκέντρησης όπου προσθέτονται 10 ml διαλύματος 1N οξικού αμμωνίου (CH_3COONH_4) με pH 7. Το αιώρημα αναδεύεται έντονα με το χέρι και τοποθετείται σε περιστροφικό αναδευτήρα, όπου και αφήνεται για 24 ώρες. Με την ολοκλήρωση της κατεργασίας το διάλυμα του οξικού αμμωνίου απομακρύνεται από το αιώρημα με πλύση, φυγοκέντρηση και απόχυση. Κατόπιν προστίθεται πρόσφατο διάλυμα 1N οξικού αμμωνίου (10 ml) και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία. Συνολικά πραγματοποιείται δεκαήμερος κορεσμός, οπότε και ολοκληρώνεται ο κορεσμός του δείγματος σε οξικό αμμώνιο (Kitsopoulos 1999). Μετά το τέλος του δεκαήμερου κορεσμού το αιώρημα πλένεται με ισοπροπυλική αλκοόλη υψηλής καθαρότητας (99%) για την απομάκρυνση της περίσσειας οξικού αμμωνίου που με μηχανικό τρόπο συγκρατείται από τα τεμαχίδια του δείγματος. Η απομάκρυνση της αλκοόλης από τη φιάλη γίνεται με φυγοκέντρηση και απόχυση του υπερκείμενου διαυγούς διαλύματος. Το κάθε δείγμα πλένεται συνολικά έξι φορές, ενώ κατά την τελευταία πλύση γίνεται έλεγχος στο υπερκείμενο διάλυμα με την προσθήκη αντιδραστήριου Nessler [αλκαλικό διάλυμα $K_2(Hgl_4)$] και πυκνού διαλύματος NaOH για τον σχηματισμό καστανού ιζήματος ή καστανοκίτρινου διαλύματος. Η παρουσία του ιζήματος ή του καστανοκίτρινου διαλύματος φανερώνει την ύπαρξη

περίσσειας ιόντων NH_4^+ , οπότε πρέπει να επαναληφθεί η διαδικασία της πλύσης. Τέλος, τα δείγματα ξηραίνονται σε θερμοκρασία δωματίου.

Για τη μέτρηση της δεσμευτικής ικανότητας χρησιμοποιήθηκε ιοντόμετρο τύπου JENWAY 3340 Ion/pH Meter συνδυασμένο με ηλεκτρόδιο αμμωνίας τύπου ORION. Αρχικά μεταφέρουμε το ξηραμένο υλικό σε ποτήρι ζέσης των 100 ml εφοδιασμένο με πώμα και προσθέτουμε 50 ml H_2O ελεύθερο αζώτου. Αναδεύουμε σε μαγνητικό αναδευτήρα μέχρι το υλικό να έρθει σε αιώρηση και βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο της αμμωνίας λαμβάνοντας προφυλάξεις για την αποφυγή παγίδευσης φυσαλίδων αέρα στη μεμβράνη του ηλεκτροδίου. Κατόπιν προσθέτουμε στο αιώρημα 0,5 ml 10M NaOH και το pH του διαλύματος ανέρχεται σε τιμές >11 . Σε αυτή την περιοχή pH το δεσμευμένο στο δείγμα αμμώνιο μετατρέπεται σε αέρια αμμωνία σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Εξαιτίας της παραγωγής αέριας φάσης (NH_3) δημιουργείται δυναμικό στην επιφάνεια αιωρήματος και μεμβράνης ηλεκτροδίου το οποίο καταγράφεται από το ιοντόμετρο και μετατρέπεται σε συγκέντρωση ιόντων αμμωνίου. Περιμένουμε να σταθεροποιηθούν οι ενδείξεις του οργάνου και καταγράφουμε τις τιμές. Η ακρίβεια του ηλεκτροδίου ελέγχεται κάθε δύο ώρες με τη χρήση πρότυπου διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 1M, 0,1M και 0,01M.

Η δεσμευτική ικανότητα του δείγματος δίνεται από τον τύπο:

$$UA = \frac{M \times V}{W} \times 100$$

όπου UA η δεσμευτική ικανότητα σε meq/100g, M η ένδειξη του ιοντόμετρου σε moles/l, V ο όγκος σε l του ελεύθερου από άζωτο νερού που προστίθεται στο ποτήρι ζέσης και είναι σταθερός ίσος με 0,05 l και W το αρχικό βάρος του δείγματος σε g. Σύμφωνα με το Δρακούλη (2005) η τυπική απόκλιση της μεθόδου είναι 5 meq/100g.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης των εξεταζόμενων δειγμάτων. Στα σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται τα περιθλασιογράμματα του μπεντονίτη και του ορμίτη αντίστοιχα.

Πίνακας 1. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

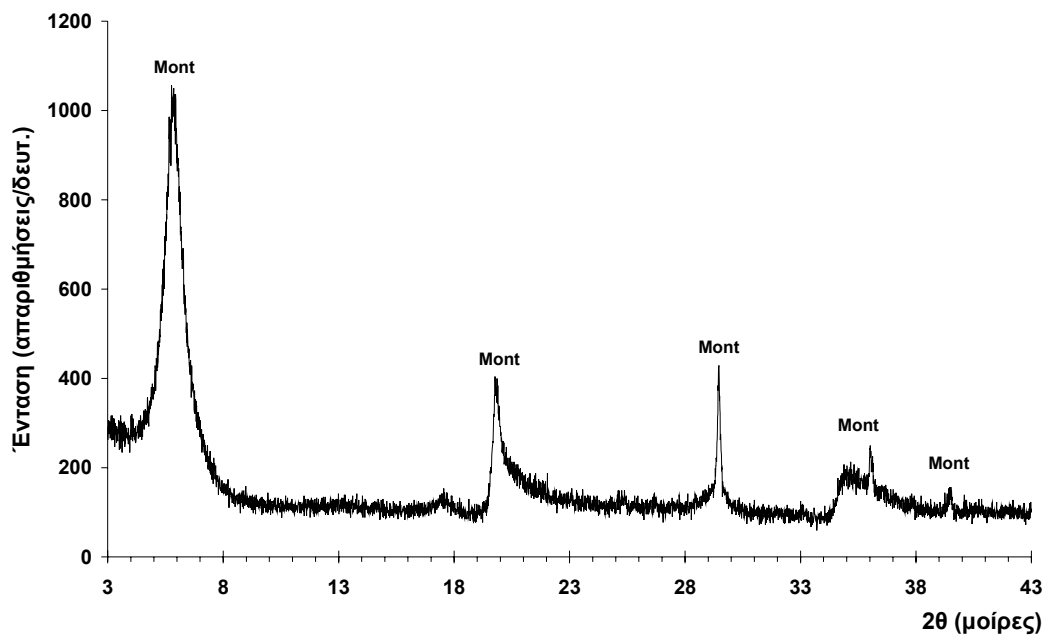
	Sm	At	Q
BML	100*	-	-
ATP	6	91	3

* Αποκλειστικά μοντμοριλονίτης

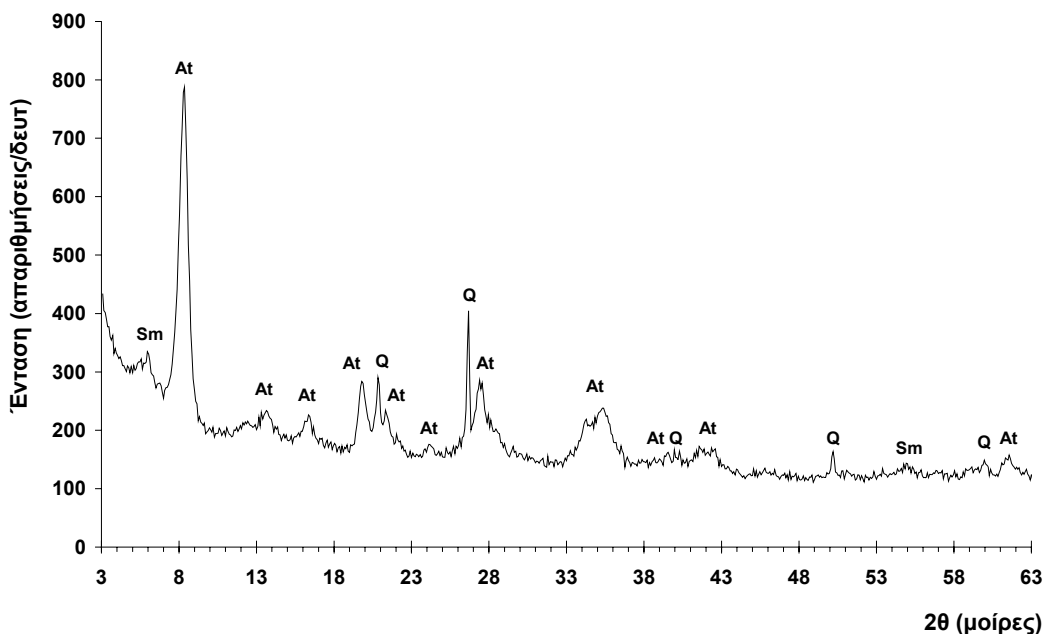
Sm: Σμεκτίτης, At: Αταπουλίτης, Q: Χαλαζίας.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 1 και τα σχήματα 1 και 2 ο μπεντονίτης της Μήλου (BML) αποτελείται αποκλειστικά από σμεκτίτη (μοντμοριλονίτη) (100% κ.β.), ενώ το δείγμα των Γρεβενών (ATP) αποτελείται κυρίως από αταπουλίτη (91% κ.β.) και σε μικρότερα ποσοστά από σμεκτίτη (6% κ.β.) και χαλαζία (3% κ.β.).

Από την αξιολόγηση του περιθλασιογράμματος του μπεντονίτη (Σχ. 1) προκύπτει ότι ο μοντμοριλονίτης που περιέχεται παρουσιάζει κύρια ανάκλαση d(001) περίπου στα 15Å που είναι χαρακτηριστική του Ca-ούχου μοντμοριλονίτη σε αντίθεση με τη Na-ούχο φάση που εμφανίζει τιμή d(001) περίπου στα 12,5Å (Deer et al. 1992, Moore & Reynolds 1997).



Σχήμα 1. Περιθλασιόγραμμα του εξεταζόμενου μπεντονίτη της Μήλου (Mont: μοντμοριλονίτης).



Σχήμα 2. Περιθλασιόγραμμα του εξεταζόμενου αταπουλγίτη των Γρεβενών (Sm: σμεκτίτης, At: αταπουλγίτης, Q: χαλαζίας)

Στον πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των εξεταζόμενων δειγμάτων. Λαμβάνοντας υπόψη την αποκλειστική συμμετοχή μοντμοριλονίτη στο δείγμα BML, όπως προέκυψε από την ορυκτολογική εξέταση των δειγμάτων, μπορεί να θεωρηθεί ότι η χημική ανάλυση ολικού πετρώματος του πίνακα 2 αντικατοπτρίζει την χημεία του εξεταζόμενου μοντμοριλονίτη. Επίσης, στο δείγμα ATP η παρουσία των αργιλικών ορυκτών (αταπουλγίτης 91% κ.β. και σμεκτίτης 6% κ.β.) είναι πολύ υψηλή με αποτέλεσμα τα οξείδια των δισθενών και μονοσθενών κατιόντων που μετρή-

θηκαν να αντιπροσωπεύουν τα ανταλλάξιμα κατιόντα των δύο αργιλικών ορυκτών. Η συμμετοχή του χαλαζία με μικρό ποσοστό (3% κ.β.) επηρεάζει μόνο την τιμή του SiO₂.

Πίνακας 2. Χημική ανάλυση (% κ.β.) κύριων στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3T}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	L.O.I.*	Σύνολο
BML	50,01	0,25	15,39	2,98	0,08	2,55	5,98	0,68	0,33	0,03	21,38	99,66
ATP	55,42	0,12	7,48	7,26	0,06	8,29	0,68	0,31	0,39	0,00	19,80	99,81

* Απώλεια πύρωσης.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 2 το δείγμα BML αποτελείται κατά βάρος από 50,01% SiO₂, 15,39% Al₂O₃ και 2,98% Fe₂O_{3T}. Τα οξειδία των ανταλλάξιμων κατιόντων (MgO, CaO, Na₂O και K₂O) μετρήθηκαν 2,55%, 5,98%, 0,68% και 0,63%, αντίστοιχα. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν TiO₂ (0,25%), MnO (0,08%) και P₂O₅ (0,03%), ενώ η απώλεια πύρωσης ήταν 21,38%. Από τη συμμετοχή των ανταλλάξιμων κατιόντων προκύπτει ότι ο εξεταζόμενος μοντιμοριλονίτης είναι Ca-ούχος, δεδομένο που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής εξέτασης.

Το δείγμα ATP σε σύγκριση με το BML είναι πλουσιότερο σε SiO₂ (55,43% κ.β.) και Fe₂O_{3T} (7,26% κ.β.) και φτωχότερο σε Al₂O₃ (7,48% κ.β.). Τα οξειδία των ανταλλάξιμων κατιόντων MgO, CaO, Na₂O και K₂O μετρήθηκαν 8,29%, 0,68%, 0,31% και 0,39% κ.β., αντίστοιχα. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν TiO₂ (0,16% κ.β.) και MnO (0,08% κ.β.), ενώ η απώλεια πύρωσης ήταν 19,80% κ.β. Ο αταπουλιγίτης των Γρεβενών είναι πλούσιος σε Mg και Fe, επιβεβαιώνοντας την προέλευσή του από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων του Βούρινου (Kastritis et al. 2003).

Στον πίνακα 3 δίνονται τα αποτελέσματα των τεσσάρων διαφορετικών μετρήσεων της δεσμευτικής ικανότητας και προσδιορίζεται η μέση τιμή της στα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 3. Δεσμευτική ικανότητα (meq/100g) των εξεταζόμενων δειγμάτων.

	I	II	III	IV	Μέση τιμή	Τυπική απόκλιση
BML	107	97	112	100	104	7
ATP	51	64	52	59	57	6

Η δεσμευτική ικανότητα του μπεντονίτη της Μήλου κυμαίνεται μεταξύ 97 meq/100g και 112 meq/100g, με μέση τιμή 104 meq/100g. Οι Stamatakis et al. (1996) και Περράκη & Ορφανουδάκη (1997) αναφέρουν τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας για το μπεντονίτη από την Αγγεριά της Μήλου 90-130 meq/100g. Η δεσμευτική ικανότητα του αταπουλιγίτη των Γρεβενών βρέθηκε πολύ μικρότερη και κυμαίνεται μεταξύ 51 meq/100g και 64 meq/100g, με μέση τιμή 57 meq/100g. Οι Kastritis et al. (2003) αναφέρουν για τον αταπουλιγίτη των Γρεβενών τιμή ιοντοανταλλακτικής ικανότητας, μετρημένη με τη μέθοδο του κυανού του μεθυλίου, ίση με 85 meq/100g.

Η αλληλεπίδραση διαλυμένων ιόντων με διάφορα ορυκτά σχετίζεται με συγκεκριμένα φυσικοχημικά φαινόμενα όπως η ρόφηση, η οξείδωση/αναγωγή, οι μετασχηματισμοί φάσεων κ.ά., τα οποία λαμβάνουν πρωταρχικά χώρα στις διεπιφάνειες στερεών/υδατικών μέσων (Hochella Jr. & White 1990, Stumm 1992, Vaughan & Pattrick 1995, Brady 1996, Charistos et al. 1997, Godelitsas et al. 1999, Γκοντελίτσας κ.ά. 2000, Godelitsas et al. 2001, 2003, Kantiranis et al. 2005) και καθορίζουν το ποσοστό απομάκρυνσης του ιόντος από το υδατικό του διάλυμα. Ωστόσο, ιδιαίτερα σημαντικός είναι και ο ρόλος των χημικών ιδιοτήτων του κάθε ορυκτού που αλληλεπιδρά με τα διάφορα ιόντα ως συνάρτηση της δομής του, αλλά και της χημικής του σύστασης. Ορυκτά με μικροπορώδη (πόροι <20Å) και μεσοπορώδη (πόροι 20-500Å) κρυσταλλική δομή η οποία μπορεί να εμπεριέχει ευκόλως ανταλλάξιμα ιόντα (π.χ. ζεόλιθοι, φυλλοπηριτικά ορυκτά κ.ά.) εμφανίζουν έντονες ροφητικές/ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και είναι σε θέση να δεσμεύουν και να καθλώνουν σε όλη τη μάζα τους σημαντικές ποσότητες ιόντων από τα υδατικά τους διαλύματα. Στις αντικαταστάσεις ιόντων σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος αυτών, το φορτίο και το σθένος τους, επιτυγχάνοντας την εξισορρόπηση φορτίου στη δομή του ορυκτού. Γενικά όμως, σχεδόν καθόλου αντικαταστάσεις δεν γίνονται,

όταν η διαφορά φορτίου στα ιόντα είναι μεγαλύτερη από τη μονάδα ακόμη και όταν δεν υπάρχει διαφορά στο μέγεθος. Αυτό οφείλεται ως ένα σημείο στη δυσκολία εξισορρόπησης του φορτίου με αντίστοιχες αντικαταστάσεις στο πλέγμα. Σύμφωνα με τους Deer et al. (1992) τα αργιλικά ορυκτά εμφανίζουν διαφορετικές ιοντοανταλλακτικές ικανότητες ανάλογα με τα ανταλλάξιμα κατιόντα που υπάρχουν στην κρυσταλλική τους δομή και το φορτίο των εξωτερικών τους στοιβάδων. Η ποσότητα και ο τύπος του ανταλλάξιμου κατιόντος επηρεάζει τη χημεία και το φορτίο των εξωτερικών στοιβάδων. Οι παράμετροι αυτοί καθορίζουν πως τα αργιλικά τεμαχίδια θα αλληλεπιδρούν με υδατικά διαλύματα διάφορων ιόντων (Van Olphen 1977, Wolfbauer 1977, Alther 1986, Lagaly 1989).

Το συνολικό ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων ($MgO+CaO+Na_2O+K_2O$) των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι παρόμοιο και συγκεκριμένα του δείγματος BML είναι 9,54% κ.β., ενώ του δείγματος ATP είναι 9,67% κ.β. Όμως η δεσμευτική τους ικανότητα είναι πολύ διαφορετική με το δείγμα BML να παρουσιάζει τιμές σχεδόν διπλάσιες από το δείγμα ATP. Η διαφορά των δύο δειγμάτων οφείλεται στην τιμή του λόγου των οξειδίων των δισθενών κατιόντων Ca/Mg και στις διαφορετικές θέσεις που τα κατιόντα αυτά τοποθετούνται στη δομή των δύο ορυκτών. Στον μπεντονίτη της Μήλου ο λόγος Ca/Mg είναι 2,35, ενώ στον αταπουλίτη των Γρεβενών 0,08. Τα οξείδια των μονοσθενών κατιόντων Na και K παρουσιάζουν και στα δύο δείγματα τιμές μικρότερες από 0,7% κ.β. Το Ca όπως και τα υπόλοιπα ανταλλάξιμα κατιόντα στους μοντμοριλονίτες βρίσκονται στις ενδοστρωματωμένες θέσεις, είναι συνήθως ενυδατωμένα και ασθενώς δεσμευμένα στη δομή του ορυκτού με αποτέλεσμα να είναι πολύ εύκολο να αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα. Αντίθετα, το Mg στον αταπουλίτη αντικαθιστά το Al που βρίσκεται μεταξύ των τετραέδρων SiO_4 και αποτελεί δομικό συστατικό του ορυκτού αυτού και είναι απίθανο να αντικατασταθεί. Επίσης, σύμφωνα με τους Deer et al. (1992) και Moore & Reynolds (1997) το Mg των αργιλικών ορυκτών ανταλλάσσεται δυσκολότερα σε σύγκριση με το Ca με αποτέλεσμα τα αργιλικά ορυκτά με υψηλότερο ποσοστό Ca να δείχνουν υψηλότερες τιμές ιοντοανταλλακτικής ικανότητας σε σύγκριση με τα πλούσια σε Mg.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο μπεντονίτης της Μήλου (BML) αποτελείται αποκλειστικά από μοντμοριλονίτη, ενώ το δείγμα των Γρεβενών (ATP) αποτελείται από αταπουλίτη (91% κ.β.) και σε μικρότερες περιεκτικότητες από σμεκτίτη (6% κ.β.) και χαλαζία (3% κ.β.).

Το συνολικό ποσοστό των οξειδίων των ανταλλάξιμων κατιόντων (Mg, Ca, Na και K) και των δύο πετρωμάτων είναι παρόμοιο και συγκεκριμένα του δείγματος BML είναι 9,54% κ.β., ενώ του δείγματος ATP 9,67% κ.β. Όμως η δεσμευτική τους ικανότητα είναι διαφορετική με το δείγμα BML να παρουσιάζει τιμές σχεδόν διπλάσιες από το δείγμα ATP. Συγκεκριμένα, η δεσμευτική ικανότητα του μπεντονίτη της Μήλου είναι 97-112 meq/100g, με μέση τιμή 104 meq/100g, ενώ του αταπουλίτη των Γρεβενών 51-64 meq/100g, με μέση τιμή 57 meq/100g.

Η μεγάλη διαφορά στη δεσμευτική ικανότητα που εμφανίζουν, μπορεί να αποδοθεί στην τιμή του λόγου των οξειδίων των δισθενών κατιόντων Ca/Mg, στις θέσεις και την ισχύ των δεσμών των κατιόντων στη δομή των δύο ορυκτών. Στο μπεντονίτη της Μήλου ο λόγος αυτός είναι 2,35, ενώ στον αταπουλίτη των Γρεβενών 0,08. Το Ca ως κυρίαρχο κατιόν στο μοντμοριλονίτη είναι τοποθετημένο στις ενδοστρωματωμένες θέσεις, από τις οποίες με ευκολία ανταλλάσσεται με άλλα ιόντα από ένα υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το Mg στον αταπουλίτη είναι δομικό κυρίως συστατικό του πλέγματός του, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ανταλλαγή του από άλλα κατιόντα σε ένα υδατικό διάλυμα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γκοντελίτσας Α., Μισαηλίδης Π., Φιλιππίδης Α., Παυλίδου Ε. & Καντηράνης Ν. 2000. Διερεύνηση της αλληλεπίδρασης τοξικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με τον μαργαϊκό ασβεστόλιθο του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Πρακτ. 1^{ου} Συν. Επιτρ. Οικ. Γεωλ., Ορυκτ. & Γεωχ. (Ε.Γ.Ε.), Κοζάνη, 96-110.
- Δρακούλης Α. 2005. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού στη δεσμευτική ικανότητα βιομηχανικών πετρωμάτων της Μήλου. Διατριβή Ειδικευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 43σ.
- Περράκη Θ. & Ορφανουδάκη Α. 1997. Μελέτη της ορυκτολογικής σύστασης και φυσικών ιδιοτήτων μπεντονιτών της Μήλου. Ορυκτός Πλούτος, 104, 35-42.
- Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, 2004. Έκθεση δραστηριοτήτων 2004. Αθήνα, 32σ.

- Alther G. 1986. The effect of the exchangeable cations on the physico-chemical properties of Wyoming bentonites. *Appl. Clay Sci.*, 1, 273-284.
- Anthony W.J., Bideaux A.R., Bladh W.K. & Nichols C.M. 1995. Handbook of mineralogy, Volume II, Silica, Silicates, Part 2. Mineral Data Publishing, Arizona, 904p.
- Bain C. & Smith L. 1987. Chemical analysis. In: Wilson M. (ed.), A handbook of determinative methods in clay mineralogy, Glasgow, Blackie, pp. 248-274.
- Brady P.V. 1996. Physics and Chemistry of Mineral Surfaces. CRC Press, New York, 352p.
- Chapman D.H. 1965. Cation exchange capacity. In: A. Black (Ed.), Methods of soil analysis. No 9 in the series Agronomy, Am. Inst. Agronomy, Madison, Wisconsin, pp. 891-901.
- Charistos D., Goelitsas A., Tsipis C., Sofoniou M., Dwyer J., Manos G., Filippidis A. & Triantafyllidis C. 1997. Interaction of nontronite and thompsonite intergrowths with aqueous solutions of different initial pH values at 25° C in the presence of KCl: Reaction mechanisms. *Applied Geochemistry*, 12, 693-703.
- Decher A., Bechtel A., Echle W., Friedrich G. & Hoernes S. 1996. Stable isotope geochemistry of bentonites from the island of Milos (Greece). *Chemical Geology*, 129, 101-113.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1992. An Introduction to the Rock-Forming Minerals, 2nd edn. London, Longman, 696p.
- Dietrich V., Nuesch R. & Ballanti D. 1993. The origin of the Milos bentonite deposits. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 28/2, 329-340.
- Elzea J. & Murray H.H. 1994. Bentonite. In: Car D. (senior ed.), Industrial Minerals and Rocks, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, pp. 233-246.
- Fytikas M., Innocenti F., Kolios N., Manetti P., Mazzuoli R., Poli G., Rita F. & Villari L. 1986. Volcanology and petrology of volcanic products from the island of Milos and the neighbouring islands. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 28, 297-317.
- Godelitsas A., Charistos D., Dwyer J., Tsipis C., Filippidis A., Hatzidimitriou A. & Pavlidou E. 1999. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 77-87.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis A., Tsipis C., Filippidis A., Triantafyllidis C., Manos G. & Siapakas D. 2001. Characterization of zeolitic materials with a HEU-type structure modified by transition metal elements: Definition of acid sites in Nickel-loaded crystals in the light of experimental and quantum-chemical results. *Chemistry European Journal*, 7(17), 3705-3721.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipis C., Misaelides P., Filippidis A. & Schindler M. 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69-77.
- Güven N. 1988. Smectites. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 19, 497-559.
- Heivilin G.F. & Murray H.H. 1994. Hormites: Palygorskite (attapulgitite) and sepiolite. In: Car D. (senior ed.), Industrial Minerals and Rocks, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, pp. 249-254.
- Hochella Jr. M.F. & White A.F. 1990. Mineral-Water Interface Geochemistry. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 23, Washington D.C., 603p.
- Jones B.F. & Galan E. 1988. Sepiolite and palygorskite. In: Bailey S.W. (ed.) Hydrous phyllosilicates. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 11, pp. 631-674.
- Kantiranis N., Filippidis A. & Georgakopoulos A. 2005. Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion. *Journal of Environmental Management*, 76, 119-123.
- Kastritis D.I., Kacandes H.G. & Mposkos E. 2003. The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Ventzia basin, western Macedonia, Greece. In: Eliopoulos et al. (eds), Mineral Exploration and Sustainable Development, Millpress, Rotterdam, pp. 891-894.
- Kitsopoulos K. 1999. Cation-exchange Capacity (CEC) of zeolitic volcanoclastic materials: Applicability of the Ammonium Acetate Saturation (AMAS) method. *Clays & Clay Minerals*, 47/6, 688-696.
- Lagaly G. 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.*, 4, 105-123.
- Liakopoulos A. 1991. La genese de bentonite de Soulias (Ile de Milos, Greece): une approche geochimique. *Mineral Wealth*, 75, 41-49.
- Moore D.M. & Reynolds R.C., Jr. 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edn. Oxford University Press, New York, 378p.
- Stamatakis M., Lutat U., Regueiro M. & Calvo J. 1996. Milos-The minerals island. *Ind. Minerals*, 2, 57-61.
- Stumm W. 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. J. Wiley, New York, 428p.
- Van Olphen H. 1977. An introduction to clay colloid chemistry, 2nd ed. J. Wiley & Sons, New York, 318p.
- Vaughan D.J. & Patrick R. 1995. Mineral Surfaces. *Mineralogical Society Monograph*, Chapman & Hall, London, 370p.
- Wolfbauer C.A. 1977. Exchangeable cations in Cretaceous bentonites from Wyoming and Montana. *US Geological Survey, Open-File Report 77-158*, 38p.

ABSTRACT

STUDY OF UPTAKE ABILITY OF MILOS BENTONITE AND GREVENA ATTAPULGITE

Kantiranis N., Filippidis A., Drakoulis A. and Tsirambides A.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr, alexdr@geo.auth.gr, ananias@geo.auth.gr

In two clay rock ores, bentonite from Milos and hormite from Grevena, the mineralogical and chemical composition as well as their uptake ability were determined. Bentonite is completely consisted of Ca-montmorillonite while the Grevena sample is consisted of attapulgite (91% wt.), smectite (6% wt) and quartz (3% wt.). The total percentage of the oxides of the exchangeable cations (Mg, Ca, Na and K) of both rocks is similar. However, the uptake ability of Milos bentonite is 97-112 meq/100g (average value 104 meq/100g), while the Grevena attapulgite has 51-64 meq/100g (average value 57 meq/100g). The almost double uptake ability the Milos samples present, is due to the ratio value of the bivalent oxides Ca/Mg, the sites and bond strength of the cations in the cell of both minerals. In the Milos bentonite this ratio value is 2.35, while in the Grevena attapulgite is 0.08. Calcium, as main cation in montmorillonite, is placed in the interlayer sites from where easily is exchanged with other ions from a water solution. On the contrary, the Mg in attapulgite is mainly structural constituent of its cell and its exchange with other ions from a water solution, is improbable.

ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΠΟΖΟΛΑΝΗΣ ΤΗΣ ΝΙΣΥΡΟΥ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΣΕ ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

Καντηράνης Ν.¹, Φιλιππίδης Α.¹, Βογιατζής Δ.², Δρακούλης Α.¹ και Καρατάσιος Γ.³

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr, alexdr@geo.auth.gr

² Τομέας Γεωλογίας, Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας και Υδρογεωλογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, dvoqias@geo.auth.gr

³ Μαθηματικός, Δρ. Πολυτεχνικής Σχολής Α.Π.Θ., Ολυμπιάδος 14, Ν.751, 552 36 Πανόραμα, kar1@enman.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εμπορική ποιότητα της ποζολάνης (πούδρα <1 mm) από την περιοχή Γυαλί της Νισύρου μελετήθηκε όσον αφορά την καταλληλότητά της για χρήση στην παρασκευή ιστορικών κονιαμάτων. Προσδιορίστηκε η ορυκτολογική της σύσταση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, έγιναν κοκκομετρικές αναλύσεις και μελετήθηκαν η μοναξονική αντοχή στη θλίψη και το φαινόμενο ειδικό βάρος σε κονιάματα της ποζολάνης και σε πρότυπα δείγματα. Επίσης, προσδιορίστηκε η ποζολανικότητα του υλικού με την εύρεση του δείκτη δραστηριότητας αντοχής 7 και 28 ημερών. Ορυκτολογικά η εξεταζόμενη ποζολάνη αποτελείται κυρίως από άμορφο υλικό (93% κ.β.) και σε μικρότερες ποσότητες από ασβεστίτη (3% κ.β.), χαλαζία (2% κ.β.) και αστρίους (2% κ.β.). Από την κοκκομετρική ανάλυση προέκυψε ότι η εξεταζόμενη ποζολάνη είναι πολύ ανομοιομορφη, ενώ σύμφωνα με το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών έχει καλή διαβάθμιση και χαρακτηρίζεται ως ιλυώδης άμμος. Μεταξύ της μοναξονικής αντοχής στη θλίψη και της διάρκειας συμπαγοποίησης υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση με την υπερβολική κατανομή. Οι δοκιμές ποζολανικότητας έδωσαν δείκτη δραστηριότητας αντοχής 7 ημερών 93,43% και 28 ημερών 99,16% και είναι πολύ μεγαλύτερες από το 75% που απαιτείται. Η μοναξονική αντοχή στη θλίψη των 90 ημερών βρέθηκε $11,46 \pm 1,33 \text{ N/mm}^2$ και είναι σχεδόν διπλάσια από την απαίτηση των 6 N/mm^2 . Σύμφωνα με αυτά τα χαρακτηριστικά η εξεταζόμενη ποζολάνη είναι κατάλληλη για χρήση ως προσθετικό υλικό σε παραδοσιακά κονιάματα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με το ΠΔ 244/1980 οι ποζολάνες είναι φυσικά ή τεχνητά πυριτικά ή αργιλοπυριτικά υλικά, η χαρακτηριστική ιδιότητα των οποίων είναι ότι σε λεπτότατο καταμερισμό και με παρουσία υγρασίας, ενώνονται χημικά με την υδράσβεστο, στη συνήθη θερμοκρασία και σχηματίζουν ενώσεις υδραυλικές. Στις φυσικές ποζολάνες περιλαμβάνονται διάφορες ηφαιστειακές γαίες, ενώ στις τεχνητές υπάγονται και οι ιπτάμενες τέφρες εφόσον έχουν ποζολανικές ή/και υδραυλικές ιδιότητες. Υδραυλική ιδιότητα είναι η ικανότητα που έχει ένα υλικό όταν σε λεπτόκοκκο διαμερισμό μετά από ανάμιξη με νερό πήζει και σκληρύνεται στον αέρα ή εντός νερού.

Η φυσική ποζολάνη είναι ένα από τα βασικά συστατικά των ιστορικών κονιαμάτων μαζί με την άσβεστο και το κεραμάλευρο. Χρησιμοποιήθηκε σε μνημεία της αρχαίας Ελλάδας, στο Πάνθεον της Ρώμης, σε Βυζαντινά μνημεία, αλλά και σε νεοκλασικά κτίρια του 19^{ου} αιώνα τα οποία έδειξαν αξιοσημείωτη αντοχή στη φθορά από το χρόνο και τους σεισμούς και διατηρήθηκαν από το πέρασμα των αιώνων μέχρι σήμερα (π.χ. Μογορούλου et al. 1995, Penelis 1997, Karaveziroglou et al. 1998, Μογορούλου et al. 1998a,b, Παπαγιάννη 1998, Μογορούλου et al. 2004).

Σήμερα, η φυσική ποζολάνη χρησιμοποιείται στον ελληνικό χώρο για την αναπαλαίωση σημαντικών κατασκευών του παρελθόντος όπως είναι ο Αρχαιολογικός χώρος της Νικόπολης, η Εθνική Βιβλιοθήκη Αθηνών, πολλές Μονές του Αγίου Όρους, το Μουσείο Μπενάκη, η Παλαιά Πόλη της Ρόδου, η Παλαιά Πόλη του Ρεθύμνου, οι Παλαιές φυλακές της Αίγινας, το αρχαίο θέατρο της Δω-

δώνης, το Παναθηναϊκό Στάδιο κ.α. (π.χ. Karaveziroglou et al. 1997a,b, Penelis 1997, Moγorouλου et al. 1998b, Moγorouλου 2000, Moγorouλου et al. 2000, Toumbakari et al. 2000, Maravelaki-Kalaitzaki et al. 2004). Επίσης, χρησιμοποιείται στον εξωτερικό και εσωτερικό διάκοσμο σύγχρονων κατασκευών, αλλά και ως υλικό τοιχοποιίας παρέχοντας στις κατασκευές ανθεκτικότητα στο χρόνο κι' ένα αισθητικό αποτέλεσμα ιδιαίτερα αρμονικό με το φυσικό περιβάλλον.

Η καταλληλότητα μιας φυσικής ποζολάνης για χρήση της στην παρασκευή παραδοσιακών κονιαμάτων αξιολογείται από τα αποτελέσματα μιας σειράς δοκιμών (Penelis 1997, Παπαγιαννί 1998, Moγorouλου 2000) που πρέπει κάθε φορά να εκτελούνται. Οι δοκιμές αυτές περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης της ποζολάνης με έμφαση στην περιεκτικότητα του άμορφου υλικού, κοκκομετρικές αναλύσεις, μετρήσεις ειδικού βάρους και ειδικής επιφάνειας, την περιεκτικότητα σε υδατοδιαλυτά αλκάλια, καθώς και δοκιμές ποζολανικότητας. Αυτή αποτελεί θεμελιώδη παράμετρο για την αξιολόγηση ενός υλικού για χρήση στην παρασκευή κονιαμάτων.

Στην παρούσα εργασία αξιολογείται η ποζολάνη της Νισύρου όσον αφορά την καταλληλότητά της στην παραγωγή συμβατών υλικών για την παρασκευή παραδοσιακών κονιαμάτων. Μελετήθηκε η ορυκτολογική σύσταση και προσδιορίστηκε το άμορφο υλικό, έγιναν κοκκομετρικές αναλύσεις και μετρήθηκε το φαινόμενο ειδικό βάρος, ενώ πραγματοποιήθηκαν πλήρεις δοκιμές ποζολανικότητας σύμφωνα με τα ελληνικά και διεθνή πρότυπα.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Αντιπροσωπευτικό υλικό της εμπορικής ποιότητας της εξεταζόμενης ποζολάνης (σκόνη <1 mm) συλλέχθηκε από την περιοχή Γυαλί της Νισύρου, όπου βρίσκεται και το ομώνυμο ορυχείο της εταιρείας ΛΑΒΑ Μεταλλευτική και Λατομική Α.Ε. θυγατρικής του ομίλου εταιρειών ΗΡΑΚΛΗΣ που είναι μέλος του ομίλου LAFARGE. Από τη μακροσκοπική παρατήρηση προκύπτει ότι το εξεταζόμενο υλικό έχει τεφρόλευκο χρώμα και χαρακτηρίζεται από την παρουσία εκτεταμένου συστήματος πόρων διάφορων μεγεθών που καλύπτουν ολόκληρη την επιφάνειά του. Ένα μέρος του υλικού κονιοποιήθηκε επιπλέον σε αχάτινο γουδί για τη μελέτη της ορυκτολογικής του σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ κόνεως (PXRD), ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιήθηκε ως έχει για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής του σύστασης και τις δοκιμές ποζολανικότητας.

Για την ορυκτολογική μελέτη με τη μέθοδο PXRD χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία Cu με φίλτρο Ni για την παραγωγή ακτινοβολίας CuK_{α} σε περιθλασίμετρο τύπου Philips PW1710 του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Α.Π.Θ., με συνθήκες λειτουργίας 35 kV και 25 mA, ταχύτητα γωνιομέτρου $1,2^{\circ}/\text{min}$ και περιοχή σάρωσης $3-63^{\circ} 2\theta$. Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις (counts) συγκεκριμένων ανακλάσεων που δεν επηρεάζονται από καμιά άλλη ανάκλαση και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας για ακτινοβολία CuK_{α} των ορυκτών που προσδιορίστηκαν. Το άμορφο υλικό υπολογίστηκε με δύο μεθόδους. Κατά την πρώτη μέθοδο με τη βοήθεια του λογισμικού PC-APD (1994), προσδιορίζονται τα όρια της γωνίας 2θ στα οποία εμφανίζονται οι πλατύκυρτες ανακλάσεις του άμορφου υλικού (Guinier 1963), υπολογίζεται το εμβαδόν της οριοθετημένης περιοχής και αφαιρείται από αυτό το εμβαδόν των εμπεριεχομένων ανακλάσεων των κρυσταλλικών φάσεων. Το καθαρό εμβαδόν που απομένει συγκρίνεται με το εμβαδόν πρότυπου δείγματος με 100% άμορφο υλικό (Καντηράνης 1998,2001, Kantiranis et al. 1998,1999, Drakoulis et al. 2004, Καντηράνης κ.ά. 2004). Κατά τη δεύτερη μέθοδο έγινε προσδιορισμός της κρυσταλλικότητας του εξεταζόμενου υλικού με τη χρήση λογισμικού (CRYST, Stergiou 1995) που αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας ενός δείγματος. Με τη βοήθεια αυτού αναλύεται το περιθλασιόγραμμα σε επί μέρους ανακλάσεις, που περιγράφονται με γνωστές εκθετικές συναρτήσεις μορφής. Η συνισταμένη όλων των ανακλάσεων (και του άμορφου) ταυτοποιείται με το περιθλασιόγραμμα με τη μέθοδο των διαδοχικών προσαρμογών. Τελικά, αφού επιτευχθεί ικανοποιητική ταύτιση, δίνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας του δείγματος (σε κλίμακα από 0 έως 1) και από αυτόν το ποσοστό της άμορφης φάσης που περιέχεται στο δείγμα. Οι δύο μέθοδοι έχουν επαληθευτεί με πρότυπα μίγματα άμορφων και κρυσταλλικών φάσεων και βρέθηκε ότι η τυπική τους απόκλιση είναι 2% κ.β. (Καντηράνης κ.ά. 2004, Δρακούλης 2005).

Η κοκκομετρική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα AASHTO T-27 (1993) και ASTM C123 (1994) με τη χρήση κόσκινων τετραγωνικών οπών. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C123 (1994) 200 g από το εξεταζόμενο υλικό τοποθετήθηκε σε διάταξη κόσκινων με σειρά

μεγέθους βροχίδας (σε mm) αυξανόμενη από κάτω προς τα πάνω ως εξής: 0,075-0,15-0,30-0,425-2,0. Το κάτω από 0,075 mm κλάσμα αναλύθηκε περαιτέρω με αραιόμετρο (ASTM D422-63, 1994).

Συγκεκριμένες ποσότητες ποζολάνης, τσιμέντου (τύπου πόρτλαντ) και νερού χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία του κονιάματος. Οι αναλογίες των παραπάνω συστατικών, αλλά και η διαδικασία της ανάμιξής τους πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα ASTM C109/109M (1995) και ASTM C618 (1996). Το παραγόμενο κονίαμα μορφοποιήθηκε συνολικά σε 16 κυβικά δοκίμια ακμής 50 mm (ASTM C109/109M 1995) τα οποία αφέθηκαν να συμπαγοποιηθούν για χρονικό διάστημα έως 90 ημέρες. Επιπλέον προετοιμάστηκαν 8 πρότυπα δοκίμια αναφοράς με τσιμέντο (τύπου πόρτλαντ) και άμμο, όπως περιγράφεται στο πρότυπο ASTM C311 (1996a). Οι συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας στις οποίες διατηρήθηκαν όλα τα δοκίμια ήταν 22,2-23,4° C και 55% αντίστοιχα και βρίσκονται εντός των ορίων που περιγράφονται στο πρότυπο ASTM C109/109M (1995) για τη θερμοκρασία: 20-27,5° C και για την υγρασία: >50%.

Στα δοκίμια της ποζολάνης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της μοναξονικής αντοχής σε θλίψη μετά από 3, 7, 28 και 90 ημέρες (ΠΔ244 1980 και ASTM C109/109M 1995). Για κάθε ημέρα μέτρησης χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά δοκίμια και η τιμή της μοναξονικής αντοχής στη θλίψη προέκυψε ως το αποτέλεσμα της μέσης τιμής των τεσσάρων διαφορετικών μετρήσεων. Επίσης προσδιορίστηκε ο δείκτης δραστηριότητας αντοχής (strength activity index) 7 και 28 ημερών. Ο δείκτης αυτός προκύπτει από τη σύγκριση της μέσης μοναξονικής αντοχής στη θλίψη των δοκιμίων της εξεταζόμενης ποζολάνης στις 7 και 28 ημέρες με τις αντίστοιχες τιμές των πρότυπων δοκιμίων. Εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό και δείχνει πόσο πλησιάζουν οι τιμές της μοναξονικής αντοχής στη θλίψη των εξεταζόμενων δοκιμίων με τις αντίστοιχες τιμές των πρότυπων δοκιμίων. Αποτελεί σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C618 (1996) βασικό παράγοντα εκτίμησης της ποζολανικότητας ενός υλικού.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ημιποσοτικού προσδιορισμού της ορυκτολογικής σύστασης της εξεταζόμενης ποζολάνης.

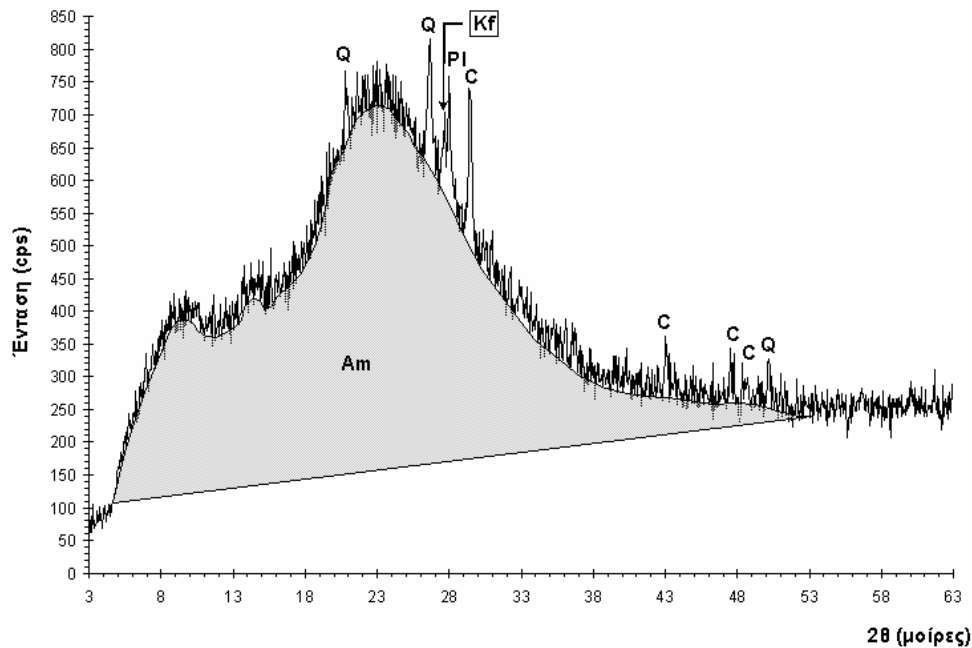
Πίνακας 1. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (% κ.β.) της εξεταζόμενης ποζολάνης.

Δείγμα	Χαλαζίας	Άστριοι	Ασβεστίτης	Άμορφο	Σύνολο
PUZ	2	2	3	93	100

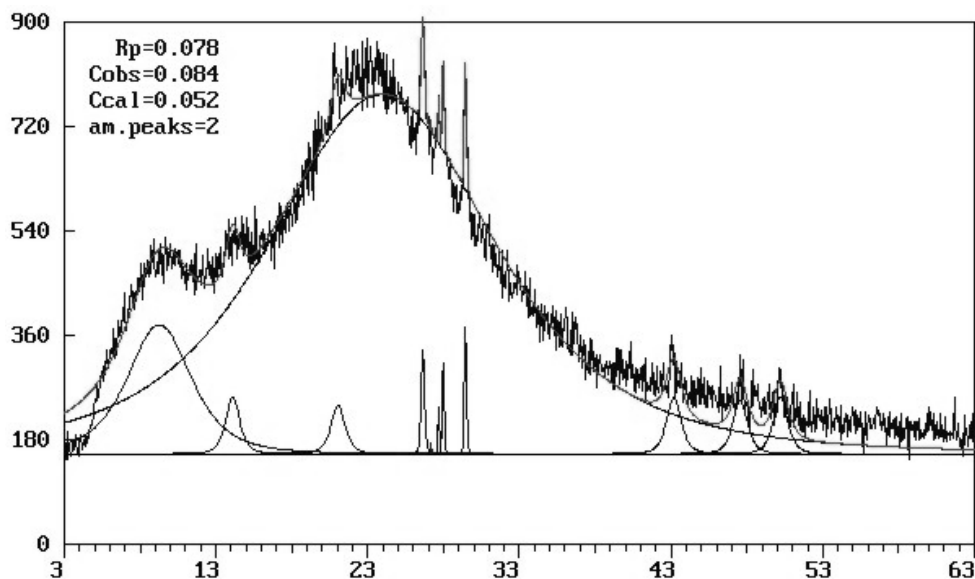
Στο σχήμα 1 δίνεται το περιθλασιόγραμμα του εξεταζόμενου δείγματος και οριοθετείται η καμπύλη του άμορφου υλικού, ενώ στο σχήμα 2 παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της κρυσταλλικότητας της εξεταζόμενης ποζολάνης για την επαλήθευση του ποσοστού του άμορφου υλικού.

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 1 και το σχήμα 1 η εξεταζόμενη ποζολάνη αποτελείται κυρίως από άμορφο υλικό (93% κ.β.) και σε μικρές ποσότητες από ασβεστίτη (3% κ.β.), χαλαζία (2% κ.β.) και αστρίους (2% κ.β.). Ο υπολογισμός της κρυσταλλικότητας (Σχ. 2) της εξεταζόμενης ποζολάνης έδωσε τιμές μεταξύ 5,2 (Ccal) και 8,4% (Cobs) με μέση τιμή 6,8%. Επομένως, το άμορφο υλικό κυμαίνεται μεταξύ 94,8 και 91,6% με μέση τιμή 93,2%. Το αποτέλεσμα αυτό βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής σύστασης (Πίν. 1). Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C618 (1996) η εξεταζόμενη ποζολάνη κατατάσσεται ως τύπου-N (class-N). Κονιάματα που παράγονται από την ανάμιξη τσιμέντου τύπου πόρτλαντ με φυσικές ποζολάνες εμφανίζουν ιδιαίτερα βελτιωμένα μηχανικά χαρακτηριστικά που οφείλονται στην ποζολανική δράση του τσιμέντου με το άμορφο υλικό της ποζολάνης (Toumbakari et al. 1998, Moropoulou et al. 2005).

Η καμπύλη συχνότητας και η αθροιστική καμπύλη συχνότητας των κόκκων της εξεταζόμενης ποζολάνης παρουσιάζονται στο σχήμα 3. Από την μορφολογική εξέταση της καμπύλης συχνότητας προκύπτει ότι η κατανομή των κόκκων της ποζολάνης παρουσιάζει ένα μέγιστο, είναι επομένως μονοπληθυσμιακή, η τιμή mode είναι ίση με 0,150 mm και βρίσκεται στα όρια μεταξύ λεπτόκοκκης και μεσόκοκκης άμμου.



Σχήμα 1. Περιθλασιογράμμα ακτίνων-Χ της εξεταζόμενης ποζολάνης.
Q: χαλαζίας, Kf: καλιούχος άστριος, Pl: πλαγιόκλαστο, C: ασβεστίτης, Am: άμορφο.



Σχήμα 2. Προσδιορισμός της κρυσταλλικότητας της εξεταζόμενης ποζολάνης.

Από την κλίση της αθροιστικής καμπύλης συχνότητας μεταξύ των διαμέτρων d_{60} και d_{10} διαπιστώνεται η ομοιομορφία ενός υλικού. Αριθμητικά εκφράζεται με τον συντελεστή ομοιομορφίας U ο οποίος προκύπτει από την αναλογία d_{60}/d_{10} , όπου d_{60} και d_{10} είναι οι διάμετροι των κόκκων σε ποσοστά διερχομένων αντίστοιχα 60% και 10% του βάρους πάνω στην αθροιστική καμπύλη συχνότητας. Όπως προκύπτει από την εξέταση του σχήματος 3 η εξεταζόμενη ποζολάνη εμφανίζει τιμές $d_{60} = 0,17$ mm και $d_{10} = 0,0088$ mm. Επομένως, ο συντελεστής ομοιομορφίας U λαμβάνει τιμή ίση με 19,32 βάση της οποίας η εξεταζόμενη ποζολάνη χαρακτηρίζεται ως πολύ ανομοιόρφη. Σύμφωνα με τους Μογορούλιου et al. (1998a) η κοκκομετρική ανομοιομορφία μιας ποζολάνης επηρεάζει σημα-

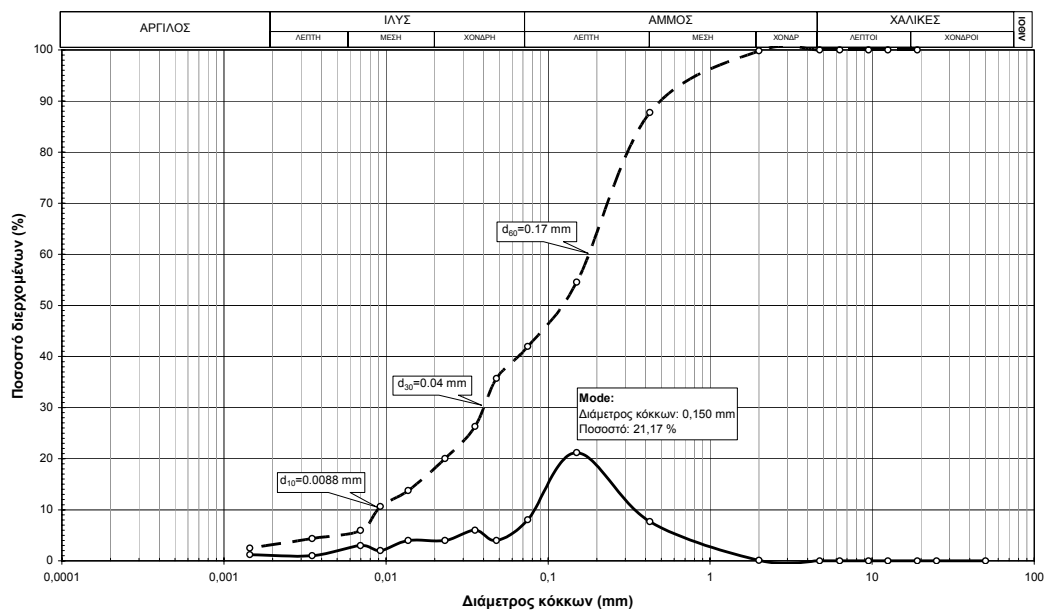
ντικά τα μηχανικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων της. Ανομοιόμορφα υλικά οδηγούν σε πιο συμπαγείς δομές.

Επίσης, από την αθροιστική καμπύλη συχνότητας μπορούμε να υπολογίσουμε το βαθμό διαβάθμισης του εξεταζόμενου υλικού σύμφωνα με τον τύπο:

$$C_c = \frac{d_{30}^2}{d_{60} \times d_{10}}$$

όπου d_{60} και d_{10} όπως παραπάνω και d_{30} είναι η διάμετρος των κόκκων σε ποσοστό διερχομένων 30%. Η τιμή d_{30} βρέθηκε ίση με 0,04 mm.

Από τον παραπάνω τύπο προκύπτει ότι $C_c = 1,07$. Σύμφωνα με το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης εδαφών ASTM D2487 (2000) το εξεταζόμενο υλικό χαρακτηρίζεται ως ιλυώδης άμμος. Η καλή διαβάθμιση ενός υλικού οδηγεί σε κατασκευές υψηλής αντοχής στη φθορά και τη διάβρωση, υψηλής πυκνότητας και μεγάλης διατμητικής αντοχής (Χρηστάρας 2002).



Σχήμα 3. Καμπύλη συχνότητας και αθροιστική καμπύλη συχνότητας των κόκκων της εξεταζόμενης ποζολάνης.

Στον πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μοναξονικής αντοχής στη θλίψη και του φαινόμενου ειδικού βάρους. Στα σχήματα 4 και 5 παρουσιάζεται η μεταβολή της μέσης τιμής των μετρήσεων της μοναξονικής αντοχής στη θλίψη και του φαινόμενου ειδικού βάρους με τη διάρκεια συμπαγοποίησης. Η συσχέτιση των μέσων τιμών της μοναξονικής αντοχής στη θλίψη με τη διάρκεια συμπαγοποίησης έγινε με τη χρήση μαθηματικών μοντέλων και συγκεκριμένα της υπερβολικής κατανομής κατά την ακόλουθη συνάρτηση:

$$y = \frac{x}{T_1x + T_2}$$

όπου y η μοναξονική αντοχή στη θλίψη (N/mm^2), x η διάρκεια συμπαγοποίησης (ημέρες) και T_1, T_2 σταθερές συσχέτισης οι οποίες λαμβάνουν τιμές 0,08631 και 0,34239, αντίστοιχα. Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 λαμβάνει τιμή 0,94836.

Για τη δοκιμή των τριών ημερών η μοναξονική αντοχή στη θλίψη κυμαίνεται μεταξύ 4,02 N/mm^2 και 4,98 N/mm^2 με μέση τιμή 4,58±0,45 N/mm^2 . Με την πάροδο 7 ημερών από την ημέρα προετοιμασίας των δοκιμίων η μοναξονική αντοχή στη θλίψη σχεδόν διπλασιάστηκε με τις τιμές της να κυμαίνονται μεταξύ 8,01 N/mm^2 και 8,21 N/mm^2 . Η μέση τιμή υπολογίστηκε σε 8,10±0,10 N/mm^2 και είναι αυξημένη σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή των 3 ημερών κατά 76,86%. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4, μετά τις 7 ημέρες η μοναξονική αντοχή στη θλίψη εξακολουθεί να αυξάνεται, όμως με

λιγότερο έντονο ρυθμό, κάτι που υποδηλώνει σταδιακή ολοκλήρωση της διαδικασίας συμπαγοποίησης του κονιάματος. Στις 28 ημέρες μετρήθηκε μοναξονική αντοχή στη θλίψη από 8,82 N/mm² έως 10,17 N/mm² με μέση τιμή 9,44±0,46 N/mm² αυξημένη σε σύγκριση με την τιμή των 7 ημερών κατά 16,59%, ενώ για τις 90 ημέρες οι μετρήσεις κυμάνθηκαν μεταξύ 9,93 N/mm² και 13,15 N/mm² με μέση τιμή 11,46±1,33 N/mm², αυξημένη σε σύγκριση με την τιμή των 28 ημερών κατά 21,40%. Σύμφωνα με τους Μογορούλιου et al. (1998a) για να είναι κατάλληλη μια ποζολάνη για χρήση ως προσθετικό σε κονιάματα πρέπει τα αποτελέσματα της ποζολανικότητας 90 ημερών να δίνουν τιμές μοναξονικής αντοχής στη θλίψη μεγαλύτερες από 5 N/mm², ενώ σύμφωνα με τους Τουμβακαρί & Van Gemert (1997) πρέπει να είναι το ελάχιστο 6 N/mm².

Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C311 (1996a) ο δείκτης αντοχής δραστηριότητας (strength activity index) στις 7 και 28 ημέρες αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αξιολόγηση της καταλληλότητας μιας ποζολάνης για χρήση μαζί με τσιμέντο τύπου Πόρτλαντ στην παραγωγή ειδικών κονιαμάτων. Όπως φαίνεται στον πίνακα 2 η εξεταζόμενη ποζολάνη έδωσε δείκτη 7 ημερών 93,43% και δείκτη 28 ημερών 99,16%. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM C618 (1996) ο δείκτης αντοχής δραστηριότητας για τις 7 και 28 ημέρες, για να είναι κατάλληλη μια ποζολάνη για χρήση ως προσθετικό στο σκυρόδεμα, πρέπει να είναι το ελάχιστο 75%.

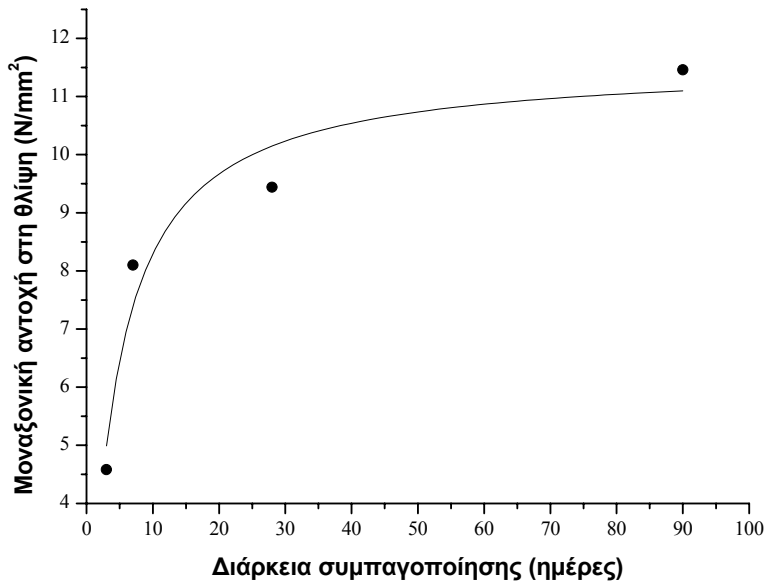
Πίνακας 2. Μοναξονική αντοχή στη θλίψη (N/mm²) και φαινόμενο ειδικό βάρος (g/cm³) των πρότυπων δοκιμίων και της εξεταζόμενης ποζολάνης.

Δοκίμιο	Διάρκεια συμπαγοποίησης (ημέρες)							
	3		7		28		90	
	UCs	ΦΕΒ	UCs	ΦΕΒ	UCs	ΦΕΒ	UCs	ΦΕΒ
Δ1	4,98	1,419	-	-	-	-	-	-
Δ2	4,89	1,415	-	-	-	-	-	-
Δ3	4,42	1,401	-	-	-	-	-	-
Δ4	4,02	1,438	-	-	-	-	-	-
Δ5	-	-	8,01	1,174	-	-	-	-
Δ6	-	-	8,17	1,167	-	-	-	-
Δ7	-	-	8,21	1,165	-	-	-	-
Δ8	-	-	8,02	1,216	-	-	-	-
Δ9	-	-	-	-	9,81	1,227	-	-
Δ10	-	-	-	-	8,95	1,232	-	-
Δ11	-	-	-	-	10,17	1,256	-	-
Δ12	-	-	-	-	8,82	1,179	-	-
Δ13	-	-	-	-	-	-	9,93	1,243
Δ14	-	-	-	-	-	-	13,15	1,238
Δ15	-	-	-	-	-	-	11,58	1,209
Δ16	-	-	-	-	-	-	11,16	1,219
<i>Μέση τιμή</i>	<i>4,58</i>	<i>1,418</i>	<i>8,10</i>	<i>1,181</i>	<i>9,44</i>	<i>1,224</i>	<i>11,46</i>	<i>1,227</i>
<i>Τυπική απόκλιση</i>	<i>0,45</i>	<i>0,015</i>	<i>0,10</i>	<i>0,024</i>	<i>0,46</i>	<i>0,032</i>	<i>1,33</i>	<i>0,016</i>
<i>Πρότυπο*</i>			<i>8,67</i>		<i>9,52</i>			
<i>Δείκτης δραστηριότητας αντοχής</i>			<i>93,43 %</i>		<i>99,16 %</i>			

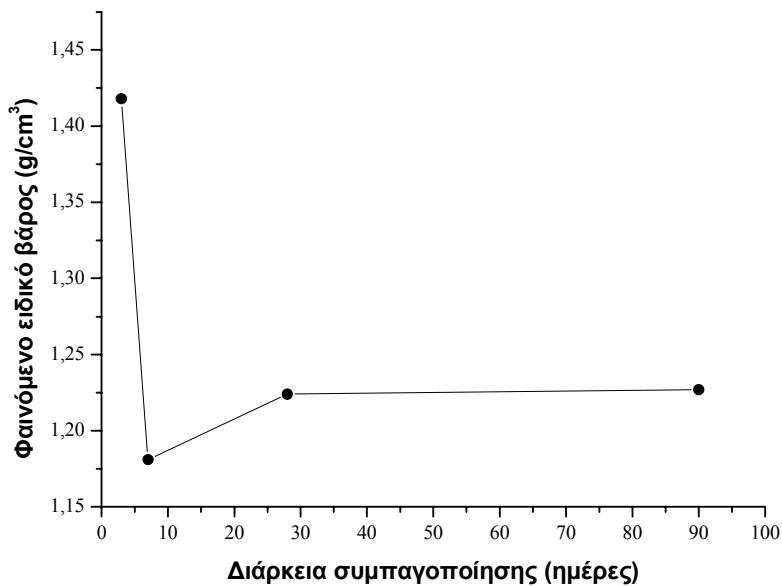
*Μέση τιμή τεσσάρων δοκιμίων ανά ημέρα μέτρησης, UCs: Μοναξονική αντοχή στη θλίψη, ΦΕΒ: Φαινόμενο ειδικό βάρος.

Το φαινόμενο ειδικό βάρος των δοκιμίων της εξεταζόμενης ποζολάνης μετρήθηκε στις 3 ημέρες μεταξύ 1,401 g/cm³ και 1,438 g/cm³ με μέση τιμή 1,418±0,015 g/cm³. Στις 7 ημέρες το φαινόμενο ειδικό βάρος μειώνεται έντονα και λαμβάνει τιμές από 1,165 g/cm³ έως 1,216 g/cm³ με μέση τιμή 1,181±0,024 g/cm³. Στις 28 και 90 ημέρες το φαινόμενο ειδικό βάρος παρουσιάζει περίπου την ίδια μέση τιμή (~1,22 g/cm³) γεγονός που φανερώνει την ολοκλήρωση της συμπαγοποίησης. Συγκεκριμένα στις 28 ημέρες το φαινόμενο ειδικό βάρος κυμαίνεται μεταξύ 1,179 g/cm³ και 1,256 g/cm³ με μέση τιμή 1,224±0,032 g/cm³, ενώ στις 90 ημέρες κυμαίνεται μεταξύ 1,209 g/cm³ και 1,243 g/cm³ με

μέση τιμή $1,227 \pm 0,016 \text{ g/cm}^3$. Το ιδιαίτερα υψηλό φαινόμενο ειδικό βάρος που μετρήθηκε στις 3 ημέρες αποδίδεται πιθανόν στην παρουσία του νερού που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία του κονιάματος και καθιστά τα δοκίμια βαρύτερα. Με την πάροδο του χρόνου τα δοκίμια στεγνώνουν, σχηματίζονται οι ασβεστοπυριτικές νέες φάσεις με τη δράση του τσιμέντου και συμπαγοποιούνται.



Σχήμα 4. Μεταβολή της μοναξονικής αντοχής στη θλίψη με τη διάρκεια συμπαγοποίησης.



Σχήμα 5. Μεταβολή του φαινόμενου ειδικού βάρους με τη διάρκεια συμπαγοποίησης.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ποζολάνη από το ορυχείο Γυαλί της Νισύρου αποτελείται από άμορφο υλικό σε ποσοστό 93% κ.β. Σε μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν ασβεστίτης (3% κ.β.), χαλαζίας (2% κ.β.) και άστριοι (2% κ.β.).

Από τον υπολογισμό του συντελεστή ομοιομορφίας προέκυψε ότι η εξεταζόμενη ποζολάνη είναι πολύ ανομοιομορφη, ενώ σύμφωνα με το ενιαίο σύστημα ταξινόμησης των εδαφών έχει καλή διαβάθμιση και χαρακτηρίζεται ως ιλυώδης άμμος. Τα χαρακτηριστικά αυτά θα επηρεάσουν σημαντικά τα μηχανικά χαρακτηριστικά των κονιαμάτων της και θα οδηγήσουν σε πιο συμπαγείς δομές.

Μεταξύ των τιμών της μοναξονικής αντοχής σε θλίψη (y) και της διάρκειας συμπαγοποίησης (x), υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση ($R^2 = 0,94836$) κατά τον τύπο: $y = x / (0,08631x + 0,34239)$, όπου y σε N/mm^2 και x σε ημέρες.

Οι δοκιμές ποζολανικότητας έδωσαν δείκτη δραστηκότητας αντοχής 7 και 28 ημερών πολύ μεγαλύτερο του 75% και συγκεκριμένα 93,43% και 99,16%, αντίστοιχα. Η μοναξονική αντοχή στη θλίψη των 90 ημερών βρέθηκε $11,46 \pm 1,33 N/mm^2$ και είναι σχεδόν διπλάσια από την απαίτηση των $6 N/mm^2$.

Σύμφωνα με τα παραπάνω χαρακτηριστικά η εξεταζόμενη ποζολάνη είναι κατάλληλη για χρήση ως προσθετικό υλικό σε παραδοσιακά κονιάματα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Δρακούλης Α. 2005. Ο ρόλος του ηφαιστειακού γυαλιού στη δεσμευτική ικανότητα βιομηχανικών πετρωμάτων της Μήλου. Διατριβή Ειδικεύσεως. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 45σ.
- Καντηράνης Ν. 1998. Πετρολογική, γεωχημική και τεχνολογική μελέτη των Ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διατριβή Ειδικεύσεως. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 69σ.
- Καντηράνης Ν. 2001. Μελέτη ασβεστοποίησης των κρυσταλλικών ασβεστόλιθων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας. Διδακτορική διατριβή. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο, Θεσσαλονίκη, 196σ.
- Καντηράνης Ν., Στεργίου Α., Φιλίππιδης Α. & Δρακούλης Α. 2004. Υπολογισμός του ποσοστού του άμορφου υλικού με τη χρήση περιθλασιογραμμάτων ακτίνων-Χ. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36(1), 446-453.
- ΠΔ 244 1980. Περί κανονισμού τιμέντων για έργα από σκυρόδεμα. ΦΕΚ Α/69, 809-835.
- Χρηστάρας Β. 2002. Εργαστηριακές και επί τόπου δοκιμές εδαφομηχανικής. Τεχνικός Επιμελητήριο Ελλάδας, Press Line, Αθήνα, 144σ.
- AASHTO DESIGNATION: T-27 1993. Standard Method of Test for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates. Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing, Seventeenth Edition, 1995, Part II Tests, 4p.
- ASTM C109/109M 1995. Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (Using 2-in or [50-mm] cube specimens). Cement, Lime, Gypsum, vol. 04.01, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 5p.
- ASTM C123 1994. Standard test method for lightweight pieces in aggregate. Concrete and Aggregates, vol. 04.02, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 3p.
- ASTM C311 1996a. Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use as a mineral admixture in Portland-Cement concrete. Concrete and Aggregates, vol. 04.02, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 7p.
- ASTM C618 1996. Standard specification for coal fly ash and row or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in concrete. Concrete and Aggregates, vol. 04.02, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 3p.
- ASTM D2487 2000. Standard classification of soils for engineering purposes (Unified Soil Classification System). Soil and Rock (I), vol. 04.08, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 12p.
- ASTM D422-63 1994. Standard test method for particle size analysis of soils. Soil and Rock (I), vol. 04.08, Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 7p.
- Drakoulis A., Kantiranis N., Filippidis A., Stergiou A., Zorba T., Paraskevopoulos K.M. & Squires C. 2004. The estimation of volcanic glass content in natural materials using PXRD and FTIR techniques. 5th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy, Wien, September 4-8, 2004, Mitteilungen der Osterreichischen Mineralogischen Gesellschaft, Book of Ext. Abstracts, p. 26.
- Guinier A. 1963. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies. Freeman H.W. and Company, San Francisco, 378p.
- Kantiranis N., Tsirambides A., Filippidis A. & Christaras B. 1999. Technological characteristics of the calcined limestone from Agios Panteleimonas, Macedonia, Greece. Materials & Structures, 32, 546-551.
- Kantiranis N., Filippidis A., Tsirambides A., Christaras V. & Kassoli-Fournaraki A. 1998. Volatilization of arsenic during calcination of crystalline limestone from Agios Panteleimonas, Florina, Macedonia, Greece. Proc. 4th Int. Conf. Environ. Pollution, Thessaloniki, 73-78.
- Karaveziroglou M., Papayianni J. & Penelis G. 1998. Mortars and grouts in restoration of Roman Byzantine monuments. PACT, 56, 219-245.

- Karaveziroglou M., Zombou A. & Magoulas Th. 1997a. In situ investigations of mortars for repairing masonry in historical buildings. Proc. 4th Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes, Vol. 3, 149-156.
- Karaveziroglou M., Koulikas P., Makarios T., Koniordos V. & Rebythiadou F. 1997b. Mortars for repairing masonry in Eptapyrgion fortress. Proc. 4th Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes, Vol. 3, 157-166.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I. & Kilikoglou V. 2004. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. Cement and concrete research (in press).
- Moropoulou A. 2000. Reverse engineering to discover traditional technologies: A proper approach for compatible restoration mortars. PACT, 58, 81-107.
- Moropoulou A., Bakolas A. & Bisbikou K. 1995. Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochimica Acta*, 269/270, 779-795.
- Moropoulou A., Bakolas A. & Bisbikou K. 2000. Investigation of the technology of historic mortars. *Journal of Cultural Heritage*, 1, 45-58.
- Moropoulou A., Bakolas A., Moundoulas P. & Cakmak A.S. 1998b. Compatible restoration mortars, preparation, and evaluation for Hagia Sophia earthquake protection. PACT, 56, 79-118.
- Moropoulou A., Cakmak A., Labropoulos K.C., Van Grieken R. & Torfs K. 2004. Accelerated microstructural evolution of a calcium-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: Comparison with historic pozzolanic mortars. *Cement and Concrete Research*, 34, 1-6.
- Moropoulou A., Bakolas A., Moundoulas P., Aggelakopoulou E. & Anagnostopoulou S. 2005. Strength development and lime reactions in mortars for repairing historic masonries. *Cement and Concrete Composites*, 27, 289-294.
- Moropoulou A., Maravelaki-Kalaitzaki P., Borboudakis M., Bakolas A., Michailidis P. & Chronopoulos M. 1998a. Historic mortars technologies in Crete and guidelines for compatible restoration mortars. PACT, 55, 55-72.
- Papayianni J. 1998. Criteria and methodology for manufacturing compatible repair mortars and bricks. PACT, 56, 179-190.
- Penelis G. 1997. Techniques, materials & design in structural restoration. Proc. 4th Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes, Vol. 3, 281-294.
- Stergiou A. 1995. "CRYST". Program for crystallinity determination by XRD profile fitting. Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki.
- Toumbakari E-E. & Van Gemert D. 1997. Lime-Pozzolana-Cement injection grouts for the repair and strengthening of three-leaf masonry structures. Proc. 4th Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes, Vol. 3, 385-394.
- Toumbakari E-E., Van Gemert D. & Tenontasse N. 1998. Injection grouts for ancient masonry: Strength properties and microstructural evidence. PACT, 56, 191-200.
- Toumbakari E-E., Georgoli B., Papadopoulos Ch. & Vachliotis Ch. 2000. Characterization of the in-situ materials as condition for the design of repair materials-Application on the mortars of the fortification walls of Kos. PACT, 59, 191-200.

ABSTRACT

SUITABILITY OF NISSIROS POZZOLAN FOR USE IN TRADITIONAL MORTARS

Kantiranis N.¹, Filippidis A.¹, Vogiatzis D.², Drakoulis A.¹ and Karatasios G.³

¹ *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, kantira@geo.auth.gr, anestis@geo.auth.gr, alexdr@geo.auth.gr*

² *Department of Geology, Lab. of Eng. Geology and Hydrogeology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, dvogias@geo.auth.gr*

³ *Dr. of Mathematics, Aristotle University of Thessaloniki, Olympiados 14, N.751, 55236 Panorama, kar1@enman.auth.gr*

The commercial quality (powder <1 mm) of Nissiros pozzolan was studied in order to find its suitability for use in traditional mortars. The mineralogical composition was determined using the Powder X-Ray Diffraction method, while sieve analysis was also performed. The uniaxial compressive

strength and the apparent specific weight were studied in pozzolan mortar specimens and compared with standard specimens. The pozzolanic activity of the studied material was determined using the strength activity index of 7 and 28 days. Amorphous material was the main component (93 wt %) of the studied sample, while calcite (3 wt %), quartz (2 wt %) and feldspars (2 wt %) were contained in minor quantities. The examined pozzolan has low degree of sorting, while according to the Unified Soil Classification System it has good gradation and it is characterized as silty sand. Between the uniaxial compressive strength and the duration of compaction a very good correlation was observed with the hyperbolic distribution. The pozzolanicity tests showed strength activity index of 7 days 93.43% and of 28 days 99.16%. These values are higher than the ASTM specification of 75%. The uniaxial compressive strength measured at 90 days was found $11.46 \pm 1.33 \text{ N/mm}^2$ and it is almost double than the requirement of 6 N/mm^2 . According to these characteristics the examined pozzolan is suitable for use as additive material in traditional mortars.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ, ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ ΚΑΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Καραβασίλη Ε.¹, Χριστοφίδης Γ.¹, Παπαστεφάνου Κ.², Κορωνάιος Α.¹ και Στούλος Σ.²

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, ekaravas@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr.

² Εργαστήριο Ατομικής και Πυρηνικής Φυσικής, Τομέας Πυρηνικής Φυσικής και Φυσικής Στοιχειωδών Σωματιδίων, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, cpapaste@auth.gr, stoulos@auth.gr.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εξετάστηκαν 29 δείγματα γρανιτικών πετρωμάτων (με την έννοια του εμπορικού όρου) από διάφορες περιοχές της Βορείου Ελλάδος ως προς την ορυκτολογία, την πετρογραφία και τις στάθμες της ραδιενέργειας που εκπέμπουν. Μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των ραδιενεργών στοιχείων ⁴⁰K, ²²⁶Ra και ²³²Th στα πετρώματα αυτά με τη φασματοσκοπία ακτίνων – γ και στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι τιμές της απορροφούμενης δόσης (D_a) (4,69 - 250,98 nGy h⁻¹), της ετήσιας ισοδύναμης δόσης (H_E) (0,02 – 1,23 mSv y⁻¹) και του δείκτη ενεργότητας (AI) (0,03 – 1,47 Bq kg⁻¹) με βάση το πρότυπο μοντέλο δωματίου, σύμφωνα με το οποίο ένας άνθρωπος διαμένει σε κατοικία χτισμένη από ένα υλικό που έχει συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ⁴⁰K, ²²⁶Ra και ²³²Th (ειδικές ενεργότητες). Το σχήμα της κατοικίας είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με διαστάσεις 3 × 3 × 3 m³ με απείρως λεπτούς τοίχους, χωρίς πόρτες και παράθυρα. Μερικές τιμές οι οποίες είναι απαγορευτικές με το παραπάνω μοντέλο δωματίου, με ένα νεώτερο πιο ρεαλιστικό μοντέλο δωματίου το οποίο λαμβάνει υπόψη του όλα τα υλικά κατασκευής και στο οποίο ο γρανίτης χρησιμοποιείται μόνο για επίστρωση δαπέδου, είναι κάτω των ανώτατων επιτρεπόμενων ορίων και συνεπώς οι γρανίτες αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά. Έγινε προσπάθεια για ερμηνεία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την έρευνα αυτή και στη συνέχεια έγινε σύγκριση των τιμών ραδιενέργειας (της απορροφούμενης δόσης, της ετήσιας ισοδύναμης δόσης και του δείκτη ενεργότητας) με εκείνες των εισαγόμενων γρανιτών του ελληνικού εμπορίου. Από τη σύγκριση αυτή προέκυψε ότι οι ελληνικοί γρανίτες έχουν γενικά μικρότερες στάθμες ραδιενέργειας από τους εισαγόμενους και θα μπορούσαν συνεπώς να χρησιμοποιηθούν παράλληλα με αυτούς.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη χώρα μας όπως και σε όλο τον κόσμο αυξάνεται συνεχώς η χρήση των γρανιτικών πετρωμάτων ως δομικών υλικών. Ο εμπορικός όρος γρανίτης περιλαμβάνει μια σειρά από όξινα έως ενδιάμεσα και βασικά πλουτωνικά πετρώματα, όπως είναι οι γρανίτες, οι γρανοδιორίτες, οι μονζονίτες, οι διορίτες, οι γάββροι, οι συηνίτες κ.ά. Η ποικιλία των χρωμάτων που έχουν, καθώς επίσης και η ανθεκτικότητά τους στη θέρμανση και στη θραύση τα κάνει ιδανικά για χρήση σε επιφάνειες, δάπεδα και σε επενδύσεις εσωτερικών και εξωτερικών χώρων.

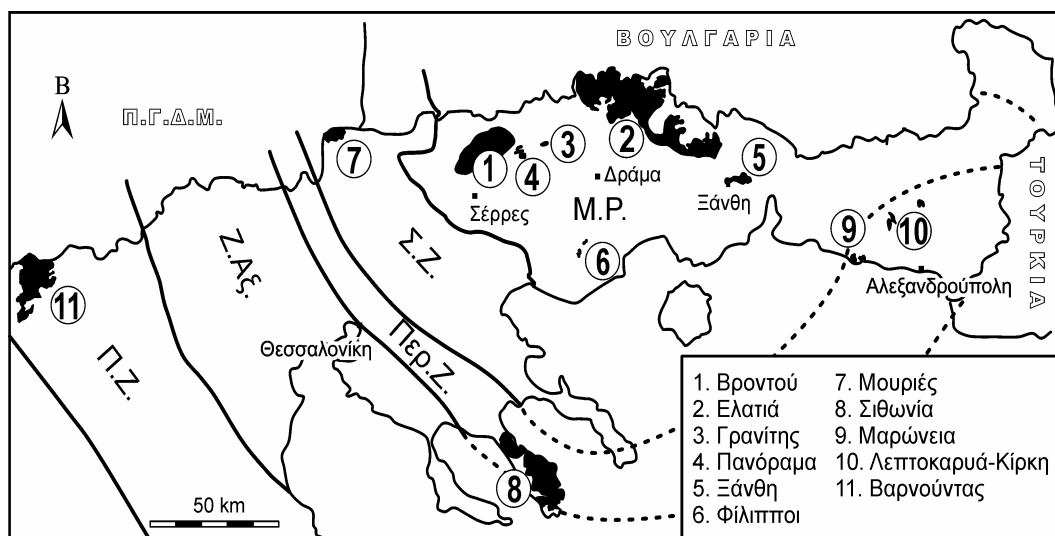
Παρά τη συχνή εμφάνιση και την ποικιλία τους όμως, στη χώρα μας η εξόρυξη γρανιτών για εμπορική χρήση είναι περιορισμένη έως ανύπαρκτη και οι ανάγκες στα συγκεκριμένα πετρώματα καλύπτονται με εισαγωγές από χώρες του εξωτερικού (Παυλίδου 2002).

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ορυκτολογία, η πετρογραφία και η ραδιενέργεια των ελληνικών γρανιτικών πετρωμάτων και συγκρίνονται τα αποτελέσματα με εκείνα των εισαγόμενων γρανιτών. Η σύγκριση έχει στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης των πρώτων με ασφαλή επίπεδα ραδιενέργειας για το περιβάλλον και τον άνθρωπο-τουλάχιστον όσον αφορά την έκθεση στην

ακτινοβολία από φυσικές πηγές. Μια τέτοια σύγκριση μπορεί να δείξει αν οι ελληνικοί γρανίτες που μελετώνται μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά.

2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ - ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Οι γρανίτες (με την εμπορική έννοια) που μελετήθηκαν σ' αυτή την εργασία προέρχονται από πλουτωνικά σώματα των γεωτεκτονικών ζωνών Ροδόπης, Σερβομακεδονικής, Περιροδοπικής και Πελαγονικής στη Β. Ελλάδα. Οι πλουτωνίτες από τους οποίους προέρχονται τα δείγματα είναι: Βαρνούτσας Φλώρινας, Σιθωνία Χαλκιδικής, Μουριές Κιλκίς, Βροντού Σερρών, Πανόραμα, Γρανίτης και Ελατιά Δράμας, Φίλιπποι Καβάλας, Ξάνθη, Μαρώνεια και Λεπτοκαρυά Έβρου (Σχ. 1).



Σχήμα 1. Πλουτωνικά σώματα από τα οποία προέρχονται τα εξεταζόμενα δείγματα. (Π.Ζ. = Πελαγονική Ζώνη, Ζ.Α.Σ. = Ζώνη Αξιού, Περ.Ζ. = Περιροδοπική Ζώνη, Σ.Ζ. = Σερβομακεδονική Ζώνη, Μ.Ρ. = Μάζα Ροδόπης).

Οι πετρογραφικοί τύποι των δειγμάτων κυμαίνονται από αλκαλιγρανίτες, γρανίτες και γρανοδιοριίτες έως μονζονίτες και γάββρους. Η πετρογραφική ταξινόμηση έγινε με βάση το τρίγωνο QAP (I.U.G.S. 1973). Η γεωτεκτονική ζώνη στην οποία ανήκουν τα εξετασθέντα δείγματα, η περιοχή προέλευσής τους, ο πετρογραφικός τους τύπος, καθώς και η ορυκτολογία τους δίνονται στους πίνακες 1 και 2.

3 ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με τον Heinrich (1958), τα ορυκτά που κυρίως ευθύνονται για τη ραδιενέργεια των όξινων και βασικών πετρωμάτων είναι το ζιρκόνιο, ο αλλανίτης που εξαιτίας της ραδιενέργειας εμφανίζεται με διαφορετικές μορφές, το ξενότιμο, ο μοναζίτης, ο τιτανίτης και ο απατίτης. Επίσης, εξαιρετικά ραδιενεργά αλλά σπάνια είναι τα ορυκτά ουραanioθορίτης, θοριανίτης, ευξενίτης, φθορίτης, θορίτης, πυρόχλωρο, σεβκινίτης, μπαστναεζίτης και νταβιδίτης. Εκτός από τα παραπάνω ορυκτά, στη ραδιενέργεια των πετρωμάτων είναι δυνατό να συνεισφέρουν και ορισμένα μεταλλικά ορυκτά όπως ο ιλμενίτης, ο σιδηροπυρίτης, ο αιματίτης, το ρουτίλιο και ο κολουμπίτης.

Τα στοιχεία ^{238}U (με τη μορφή U^{4+}), ^{40}K (με τη μορφή K^+) και ^{232}Th (με τη μορφή Th^{4+}), που είναι κυρίως υπεύθυνα για τη ραδιενεργό φύση των παραπάνω ορυκτών, είτε αποτελούν κύρια συστατικά τους, είτε αντικαθιστούν κάποια άλλα ιόντα μπαίνοντας έτσι στη δομή τους. Συγκεκριμένα, το U^{4+}

μπορεί να αντικαταστήσει το Zr^{4+} , το Th^{4+} , το Ca^{2+} , το Fe^{2+} και τις σπάνιες γαίες και μπαίνει στη δομή των οξειδίων και των ανυδρών φωσφορικών και πυριτικών ενώσεων. Το K^+ αποτελεί κύριο στοιχείο των καλιούχων αστρίων, των μαρμαρυγιών και βρίσκεται συχνά στις αμφιβόλους, γι' αυτό και συναντάται σε σημαντικές ποσότητες στα πυριγενή πετρώματα. Τέλος το Th^{4+} εκτός από το ότι αποτελεί κύριο στοιχείο κάποιων ορυκτών (μοναζίτης, θορίτης, θοριανίτης, ουρανοθορίτης), μπορεί να αντικαταστήσει το Zr^{4+} , το Ce^{4+} και άλλες σπάνιες γαίες και να συμμετάσχει έτσι στη δομή και άλλων ορυκτών. Συχνά, αντί του ^{238}U χρησιμοποιείται το ^{226}Ra το οποίο είναι προϊόν διάσπασης του πρώτου.

Πίνακας 1. Γεωτεκτονική ζώνη, περιοχή προέλευσης και πετρογραφικός τύπος των εξετασθέντων δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΖΩΝΗ	ΠΕΡΙΟΧΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ	ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
B 7	ΡΟΔΟΠΗ	¹ ΒΡΟΝΤΟΥ	Γρανίτης
L 4			Κεροσιλβικός γρανίτης
TS 10			Κεροσιλβικός γρανίτης
SB 50			Κεροσιλβικός γρανίτης
SB 36			Κεροσιλβικός συνηίτης
SB 41			Κεροσιλβικός χαλαζιακός μονζονίτης
SB 55			Γάββρος
H 9			² ΕΛΑΤΙΑ
A 13		Γρανίτης	
D 15		Γρανίτης	
D 5		Βιοιτικός γρανοδιορίτης	
D 8b		Βιοιτικός τοναλίτης	
DSK 17		Βιοιτικός τοναλίτης	
G 2		³ ΓΡΑΝΙΤΗΣ	Γρανίτης
G 6			Κεροσιλβικός – βιοιτικός γρανίτης
PR 27		⁴ ΠΑΝΟΡΑΜΑ	Γρανίτης
P 6			Χαλαζιακός μονζονίτης
MZ 500		⁵ ΞΑΝΘΗ	Βιοιτικός – πυροξενικός χαλαζιακός μονζοδιορίτης
NG 5			Γάββρος
YD 12		⁶ ΦΙΛΙΠΠΟΙ	Βιοιτικός – κεροσιλβικός χαλαζιακός μονζοδιορίτης
MP 501	ΣΕΡΒΟΜΑΚΕΔΟΝΙΚΗ	⁷ ΜΟΥΡΙΕΣ	Βιοιτικός γρανίτης
STH 13	ΠΕΡΙΟΔΟΠΙΚΗ	⁸ ΣΙΘΩΝΙΑ	Λευκογρανίτης
STH 6			Γρανίτης
STH 5			Γρανοδιορίτης
STH 118			Βιοιτικός γρανοδιορίτης
STH 450			Κεροσιλβικός – βιοιτικός γρανοδιορίτης
MR 11		⁹ ΜΑΡΩΝΕΙΑ	Κεροσιλβικός – βιοιτικός – πυροξενικός μονζονίτης
L 23a		¹⁰ ΛΕΠΤΟΚΑΡΥΑ - ΚΙΡΚΗ	Βιοιτικός – πυροξενικός – κεροσιλβικός χαλαζιακός μονζονίτης
KR 9	ΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗ	¹¹ ΒΑΡΝΟΥΝΤΑΣ	Κεροσιλβικός – βιοιτικός χαλαζιακός μονζονίτης

Τα δεδομένα του πίνακα είναι από τους: ^{1,3}Σολδάτος (προσωπική επικοινωνία), ²Σολδάτος (1985), ⁴Νταγκουνάκη (2000), ^{5,7,8}Χριστοφίδης (προσωπική επικοινωνία), ⁶Μαλέα (1993), ⁹Παπαδοπούλου (2003), ¹⁰Ελευθεριάδης (προσωπική επικοινωνία), ¹¹Κορωναίος (1991).

Οι συγκεντρώσεις του ^{40}K , του ^{226}Ra και του ^{232}Th των εξετασθέντων δειγμάτων μετρήθηκαν με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ακτίνων – γ. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται στον πίνακα 3.

3.2 Βασικές έννοιες ραδιενέργειας

Η ραδιενέργεια των ραδιενεργών ισοτόπων δια της εκπομπής της α - , β - και γ - ακτινοβολίας μετρείται σε Becquerel (Bq) και αντιστοιχεί στη διάσπαση ενός ραδιενεργού πυρήνα ανά δευτερόλεπτο.

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση των εξετασθέντων δειγμάτων. (Qtz: Χαλαζίας, Kfs: Καλιούχοι άστριοι, Pl: πλαγιόκλαστα, Hbl: Κερροσίλβη, Bt: Βιοτίτης, Ms: Μοσχοβίτης, Px: Πυρόξενοι, Ol: Ολιβίνης)

ΔΕΙΓΜΑ	Qtz	Kfs	Pl	Hbl	Bt	Ms	Px	Ol	ΛΟΙΠΑ	ΣΥΝΟΛΟ
B 7	23,7	29,9	35,4	3,8	4,8	-	-	-	2,4	100,0
L 4	21,1	25,5	36,5	9,7	4,9	-	-	-	2,3	100,0
TS 10	16,4	47,0	16,2	16,4	0,1	-	-	-	3,9	100,0
SB 50	23,7	23,1	41,9	7,1	2,1	-	-	-	2,1	100,0
SB 36	1,1	59,9	23,5	14,0	-	-	-	-	1,5	100,0
SB 41	14,8	39,9	34,8	6,1	1,6	-	-	-	2,8	100,0
SB 55	-	-	36,3	-	-	-	62,0	1,6	0,1	100,0
H 9	24,0	66,0	6,7	-	3,3	-	-	-	-	100,0
A 13	28,7	24,7	37,0	-	-	3,0	-	-	6,7	100,0
D 15	26,2	35,6	32,2	-	2,0	1,2	-	-	1,4	100,0
D 5	18,4	12,0	49,6	3,8	14,4	-	-	-	1,8	100,0
D 8b	16,4	0,8	60,4	-	15,6	-	-	-	5,8	100,0
DSK 17	18,8	-	56,5	0,2	22,0	-	-	-	2,6	100,0
G 2	34,8	44,7	18,1	-	2,0	-	-	-	0,4	100,0
G 6	20,3	22,8	36,8	8,1	9,1	-	-	-	2,9	100,0
PR 27	23,0	26,8	42,9	3,3	1,8	-	-	-	2,2	100,0
P 6	11,4	36,3	45,4	4,5	-	-	-	-	2,4	100,0
MZ 500	6,6	12,8	47,3	2,1	11,0	-	15,8	-	4,4	100,0
NG 5	-	0,8	65,9	-	3,5	-	17,3	6,5	6,0	100,0
YD 12	11,2	22,3	45,5	8,8	7,8	-	-	-	4,3	100,0
MP 501	37,5	45,9	8,5	-	5,5	1,7	-	-	0,9	100,0
STH 13	30,4	23,8	41,4	-	2,3	1,3	-	-	0,8	100,0
STH 6	34,5	31,0	30,6	-	2,8	0,6	-	-	0,5	100,0
STH 5	44,0	14,7	34,1	-	3,9	3,1	-	-	0,2	100,0
STH 118	38,0	7,1	45,6	-	9,0	-	-	-	0,3	100,0
STH 450	30,0	12,2	35,5	6,7	11,3	-	-	-	4,3	100,0
MR 11	0,6	16,2	24,2	10,5	18,1	-	30,0	-	0,4	100,0
L 23a	10,3	27,3	38,0	9,6	5,5	-	6,1	-	3,2	100,0
KR 9	10,6	29,0	33,9	11,0	12,4	-	-	-	3,1	100,0

Απορροφούμενη δόση D_a (absorbed dose) είναι η ενέργεια της ακτινοβολίας που απορροφάται από κάθε μονάδα μάζας ιστού, η δε μονάδα μέτρησής της είναι το Gray (Gy) και ισχύει ότι $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$ ιστού.

Η επίδραση που έχει η απορροφούμενη δόση στον ιστό από τον οποίο απορροφάται εξαρτάται από το είδος της ακτινοβολίας και εκφράζεται με την ετήσια ισοδύναμη δόση, H_E (effective dose).

Αυτή προκύπτει από την απορροφούμενη δόση πολλαπλασιαζόμενη με έναν παράγοντα (RBE = Relative Biological Effectiveness = Σχετική Βιολογική Δραστητικότητα) που είναι διαφορετικός για το κάθε είδος ακτινοβολίας. Συγκεκριμένα για την α - ακτινοβολία ο παράγοντας αυτός είναι ίσος με 20, ενώ για την γ - ακτινοβολία είναι ίσος με τη μονάδα. Ως εκ τούτου, η ισοδύναμη δόση εκφράζει τις βιολογικές συνέπειες των ακτινοβολιών στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η ισοδύναμη δόση μετριέται σε Sievert (Sv) και η μετατροπή της απορροφούμενης δόσης σε ισοδύναμη δόση γίνεται σύμφωνα με τη σχέση $1 \text{ Gy} = 0,7 \text{ Sv}$. Ο συντελεστής μετατροπής F είναι ίσος με $0,7 \text{ Sv Gy}^{-1}$ (UNSCEAR 1993).

3.3 Υπολογισμός απορροφούμενης δόσης (D_a), ετήσιας ισοδύναμης δόσης (H_E) και δείκτη ενεργότητας (AI)

Για τον υπολογισμό της απορροφούμενης δόσης από γρανιτικά πετρώματα χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο μοντέλο δωματίου (standard room model) που έχει ορίσει η Διεθνής Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας (UNSCEAR 1993). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο ένας άνθρωπος διαμένει σε κατοικία χτισμένη από ένα υλικό που έχει συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ^{40}K , ^{226}Ra και ^{232}Th (ειδικές ενεργότητες). Η κατοικία έχει σχήμα ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου με διαστάσεις $3 \times 3 \times 3 \text{ m}^3$ με απείρως λεπτούς τοίχους, χωρίς πόρτες και παράθυρα.

Ο ρυθμός απορροφούμενης δόσης D_a (nGy h^{-1}) της γ - ακτινοβολίας δίνεται από τη σχέση (1) (UNSCEAR 1993):

$$D_a = \alpha_1 C_{K}^{40} + \alpha_2 C_{Ra}^{226} + \alpha_3 C_{Th}^{232}, \quad (1)$$

όπου:

- C_{K}^{40} = η ειδική ενεργότητα του ^{40}K (Bq kg^{-1})
- C_{Ra}^{226} = η ειδική ενεργότητα του ^{226}Ra (Bq kg^{-1})
- C_{Th}^{232} = η ειδική ενεργότητα του ^{232}Th (Bq kg^{-1})
- $\alpha_1 = 0,0417 \text{ nGy h}^{-1} / \text{Bq kg}^{-1}$
- $\alpha_2 = 0,462 \text{ nGy h}^{-1} / \text{Bq kg}^{-1}$
- $\alpha_3 = 0,604 \text{ nGy h}^{-1} / \text{Bq kg}^{-1}$

Ο ρυθμός απορροφούμενης δόσης D_a της ακτινοβολίας – γ που υπολογίζεται από τη σχέση (1) πρέπει σε κάθε περίπτωση να είναι μικρότερος ή ίσος των 80 nGy h^{-1} για να είναι επιτρεπτή η χρήση ενός οικοδομικού υλικού σε κατοικίες. Μέχρι και τη διπλάσια τιμή πάντως, δηλαδή 160 nGy h^{-1} ο ρυθμός απορροφούμενης δόσης D_a θεωρείται ανεκτός (UNSCEAR 2000).

Η ετήσια ισοδύναμη δόση H_E υπολογίζεται από τη σχέση (2) (UNSCEAR 1993).

$$H_E (\text{mSv y}^{-1}) = 10^6 D_a \text{TF} \quad (2)$$

όπου:

- D_a = ο ρυθμός απορροφούμενης δόσης ακτινοβολίας – γ (nGy h^{-1})
- T = ο χρόνος διαβίωσης ενός ατόμου σε εσωτερικούς χώρους ($T = 0,8 \times 24 \text{ h d}^{-1} \times 365 \text{ d y}^{-1} \approx 7000 \text{ h y}^{-1}$), όπου T είναι ο παράγοντας που δείχνει ότι ο άνθρωπος δαπανά 80 % του χρόνου της ζωής του σε εσωτερικούς χώρους (occupancy factor)
- F = ο συντελεστής μετατροπής ($F = 0,7 \text{ Sv Gy}^{-1}$)

Σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία αρ. 112 (EC 1999) για ρυθμό απορροφούμενης δόσης ακτινοβολίας – γ, $D_a \leq 80 \text{ nGy h}^{-1}$, η σχέση (2) δίνει ετήσια ισοδύναμη δόση $H_E \approx 0,3 \text{ mSv y}^{-1}$, που είναι και η επιτρεπτή ετήσια ισοδύναμη δόση για κάθε ενήλικα άνθρωπο όταν διαβίει σε εσωτερικούς χώρους. Και εδώ μέχρι και για τη διπλάσια τιμή ($H_E = 0,6 \text{ mSv y}^{-1}$), η ετήσια ισοδύναμη δόση θεωρείται ανεκτή.

Η επίδραση της ραδιενέργειας στον ανθρώπινο οργανισμό εκφράζεται και με τον δείκτη ενεργότητας (Active Index, AI) που μετράται σε Bq kg^{-1} . Πολλές χώρες χρησιμοποιούν διαφορετικούς τύπους για τον υπολογισμό του δείκτη ενεργότητας ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των υλικών που διαθέτουν στην αγορά. Στην παρούσα εργασία ο δείκτης ενεργότητας των δειγμάτων δίνεται με βάση τον τύπο που καθιερώθηκε στην πρώην Σοβιετική Ένωση και στην πρώην Δυτική Γερμανία ($AI = C_{Ra} / 370 + C_{Th} / 260 + C_K / 4810$). Και εδώ χρησιμοποιείται το πρότυπο μοντέλο δωματίου. Για να είναι ασφαλές στη χρήση του ένα οικοδομικό υλικό από το οποίο κατασκευάζεται εξ ολοκλήρου ένα δωμάτιο, που έχει χαρακτηριστικά του πρότυπου μοντέλου, πρέπει ο δείκτης ενεργότητάς του να είναι μικρότερος ή το πολύ ίσος με τη μονάδα.

Οι τιμές της απορροφούμενης δόσης, της ετήσιας ισοδύναμης δόσης και του δείκτη ενεργότητας των εξετασθέντων δειγμάτων δίνονται στον πίνακα 3. Όπως φαίνεται από τον πίνακα 3, τα δείγματα SB 36, SB 41, TS 10, D 15, A 13, G 2, P 6 και MZ 500 έχουν απαγορευτικές τιμές απορροφούμενης δόσης ($D_a > 160 \text{ nGy h}^{-1}$) και ετήσιας ισοδύναμης δόσης ($H_E > 0,6 \text{ mSv y}^{-1}$). Τα δείγματα B 7, H 9, G 6 και MP 501 έχουν λίγο μικρότερες τιμές απορροφούμενης δόσης από το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο, ενώ η ετήσια ισοδύναμη δόση τους ξεπερνάει τα $0,6 \text{ mSv y}^{-1}$. Από τα υπόλοιπα δείγματα, οι γάββροι SB 55 και NG 5 έχουν πολύ μικρές τιμές D_a και H_E , ενώ επιτρεπτές είναι και οι τιμές των δειγμάτων YD 12, και STH 13. Σε όλα τα υπόλοιπα εξετασθέντα γρανιτικά πετρώματα οι τιμές απορροφούμενης και ετήσιας ισοδύναμης δόσης που μετρήθηκαν θεωρούνται ανεκτές.

Από τον ίδιο πίνακα είναι φανερό ότι έξι δείγματα, τα TS 10, G 2, A 13, SB 36, MZ 500 και P 6 έχουν δείκτη ενεργότητας πάνω από το επιτρεπόμενο όριο της μονάδας. Επίσης, άλλα επτά δείγματα (B 7, G 6, MP 501, D 15, H 9, MR 11, SB 41) παρουσιάζουν δείκτη ενεργότητας πάνω από $0,80 \text{ Bq kg}^{-1}$. Οι δύο γάββροι έχουν σχεδόν μηδενικούς δείκτες ενεργότητας, ενώ σχετικά μικρές τιμές υπολογίστηκαν για τους γρανοδιόριτες και τους τοναλίτες.

Πίνακας 3. Μονάδες ^{40}K , ^{226}Ra και ^{232}Th , απορροφούμενη δόση (D_a), ετήσια ισοδύναμη δόση (H_E) και δείκτης ενεργότητας (A_I) των εξετασθέντων δειγμάτων

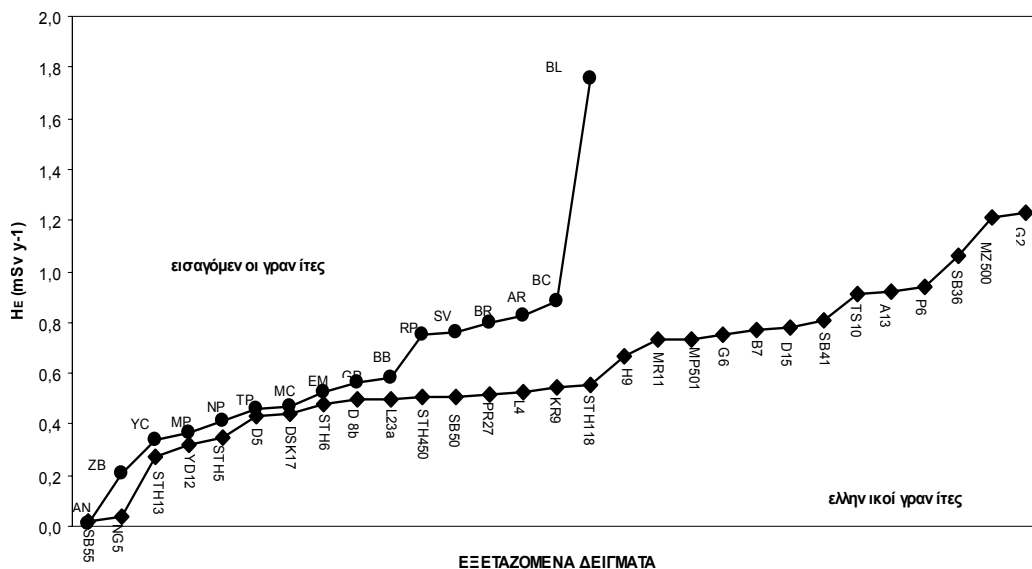
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th	D_a	H_E	A_I
B 7	Γρανίτης	993 ± 13	88 ± 1	123 ± 2	156,36	0,77	0,92
L 4	Κεροσιλιβικός γρανίτης	919 ± 12	54 ± 1	75 ± 1	108,57	0,53	0,63
TS 10	Κεροσιλιβικός γρανίτης	1460 ± 16	90 ± 1	138 ± 2	185,81	0,91	1,08
SB 50	Κεροσιλιβικός γρανίτης	717 ± 12	69 ± 1	70 ± 1	104,06	0,51	0,60
SB 36	Κεροσιλιβικός συηνίτης	1466 ± 17	136 ± 1	152 ± 2	215,77	1,06	1,26
SB 41	Κεροσιλιβικός χαλαζιακός μονζονίτης	1110 ± 14	109 ± 1	113 ± 2	164,90	0,81	0,96
SB 55	Γάββρος	68 ± 4	1,4 ± 0,3	2 ± 0,3	4,69	0,02	0,03
H 9	Αλκαλιγρανίτης	1111 ± 14	33 ± 1	124 ± 2	136,47	0,67	0,80
A 13	Γρανίτης	1232 ± 16	231 ± 1	49 ± 1	187,69	0,92	1,07
D 15	Γρανίτης	1448 ± 19	46 ± 1	130 ± 2	160,15	0,78	0,93
D 5	Βιοιτικός γρανοδιорίτης	546 ± 11	41 ± 1	77 ± 1	88,22	0,43	0,52
D 8b	Βιοιτικός τοναλίτης	748 ± 10	44 ± 1	82 ± 1	101,05	0,50	0,59
DSK 17	Βιοιτικός τοναλίτης	524 ± 10	41 ± 1	80 ± 1	89,11	0,44	0,53
G 2	Γρανίτης	1632 ± 21	141 ± 1	195 ± 3	250,98	1,23	1,47
G 6	Κεροσιλιβικός – βιοιτικός γρανίτης	1060 ± 13	106 ± 1	100 ± 1	153,57	0,75	0,89
PR 27	Γρανίτης	987 ± 14	56 ± 1	66 ± 1	106,89	0,52	0,61
P 6	Χαλαζιακός μονζονίτης	1177 ± 16	122 ± 1	143 ± 2	191,82	0,94	1,12
MZ 500	Βιοιτικός – πυροξενικός χαλαζιακός μονζοδιорίτης	1304 ± 22	170 ± 2	189 ± 3	247,07	1,21	1,46
NG 5	Γάββρος	64 ± 3	2,5 ± 0,3	6,5 ± 0,3	7,75	0,04	0,05
YD 12	Βιοιτικός – κεροσιλιβικός χαλαζιακός μονζοδιорίτης	709 ± 10	28 ± 1	39 ± 1	66,06	0,32	0,37
MP 501	Βιοιτικός γρανίτης	1386 ± 15	73 ± 1	95 ± 1	148,90	0,73	0,85
STH 13	Λευκογρανίτης	892 ± 11	16,4 ± 0,4	18 ± 1	55,65	0,27	0,29
STH 6	Γρανίτης	689 ± 11	68 ± 1	64 ± 1	98,80	0,48	0,57
STH 5	Γρανοδιорίτης	693 ± 9	38 ± 0,5	43 ± 1	72,43	0,35	0,41
STH 118	Βιοιτικός γρανοδιорίτης	777 ± 10	69 ± 1	80 ± 1	112,60	0,55	0,65
STH 450	Κεροσιλιβικός – βιοιτικός γρανοδιорίτης	754 ± 14	56 ± 1	77 ± 1	103,82	0,51	0,60
MR 11	Κεροσιλιβικός – βιοιτικός – πυροξενικός μονζονίτης	1051 ± 14	97 ± 1	99 ± 1	148,44	0,73	0,86
L 23a	Βιοιτικός – πυροξενικός – κεροσιλιβικός χαλαζιακός μονζονίτης	882 ± 13	64 ± 1	59 ± 1	101,98	0,50	0,58
KR 9	Κεροσιλιβικός – βιοιτικός χαλαζιακός μονζονίτης	956 ± 14	50 ± 1	78 ± 1	110,08	0,54	0,63

*Με βάση τον τύπο που καθιερώθηκε στην Πρώην ΕΣΣΔ και στην πρώην Δ. Γερμανία

Στο σχήμα 2 δίνεται η ετήσια ισοδύναμη δόση για τα εξετασθέντα δείγματα των ελληνικών γρανιτών και των γρανιτών ελληνικού εμπορίου (Pavlidou et al. 2004). Συγκρίνοντας τους ελληνικούς με τους εισαγόμενους γρανίτες παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις οι γάββροι παρουσιάζουν πολύ μικρές τιμές απορροφούμενης δόσης, ετήσιας ισοδύναμης δόσης και δείκτη ενεργότητας. Αντίθετα, τα δύο ελληνικά δείγματα G 2 και MZ 500 που έχουν αρκετά αυξημένες τιμές ραδιενέργειας σε σχέση με τις επιτρεπτές στάθμες, δε φτάνουν τα πολύ αυξημένα επίπεδα του δείγματος BL (Balmoral).

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως διαπιστώθηκε, 13 από τα εξεταζόμενα δείγματα παρουσιάζουν τιμές ετήσιας ισοδύναμης δόσης μεγαλύτερες από $0,6 \text{ mSv } \gamma^{-1}$, που είναι το ανεκτό όριο, ενώ 6 από αυτά έχουν δείκτη ενεργότητας μεγαλύτερο της μονάδας. Ένα γρήγορο συμπέρασμα λοιπόν θα ήταν ότι αυτά τα δείγματα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οικοδομικά υλικά επειδή κρίνονται επιβλαβή για το περιβάλλον και τον άνθρωπο.



Σχήμα 2. Ετήσια ισοδύναμη δόση (H_e) ελληνικών γρανιτών και εισαγόμενων γρανιτών του ελληνικού εμπορίου. (Δεδομένα για τους εισαγόμενους γρανίτες από Pavlidou et al. 2004).

Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι αληθές, γιατί τα παραπάνω αποτελέσματα προέκυψαν με χρήση του πρότυπου μοντέλου δωματίου (UNSCEAR 1993), σύμφωνα με το οποίο μια κατοικία είναι εξολοκλήρου χτισμένη από γρανίτη. Στην πραγματικότητα όμως, το υλικό αυτό χρησιμοποιείται σε πολύ μικρό ποσοστό στις διάφορες οικοδομικές κατασκευές και κυρίως ως διακοσμητικό. Ίσως θα ήταν πιο ρεαλιστική η εκτίμηση ότι σε ένα δωμάτιο σαν αυτό του πρότυπου μοντέλου, με γρανίτη καλύπτεται το πολύ το πάτωμά του (δηλαδή το 1 / 6 αυτού).

Οι Chen & Lin (1995) αντί του πρότυπου δωματίου θεώρησαν ένα δωμάτιο με διαστάσεις 6 m × 4 m × 3 m κατασκευασμένο εξολοκλήρου από σκυρόδεμα, με τοίχους πάχους 0,2 m και πάτωμα από γρανίτη πάχους 0,02 m. Η όλη κατασκευή ζυγίζει περίπου 52.000 kg και το ποσοστό του γρανίτη σε αυτήν είναι μόνο 2,2 %. Ο γρανίτης που χρησιμοποιήθηκε περιέχει ^{40}K , ^{226}Ra και ^{232}Th σε ποσότητες 1468, 123 και 242 Bq kg^{-1} αντίστοιχα και ο δείκτης ενεργότητάς του σύμφωνα με το πρότυπο της πρώην ΕΣΣΔ και της πρώην Δ. Γερμανίας είναι 1,57 Bq kg^{-1} , δηλαδή αρκετά πάνω από το επιτρεπόμενο όριο. Για τον υπολογισμό του δείκτη ενεργότητας του γρανίτη στην κατασκευή αυτή χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση (AEC 1992):

$$AI = (f_s C_K + \sum_{i=1} f_i C_{Ki})/3800 + (f_s C_{Ra} + \sum_{i=1} f_i C_{Rai})/330 + (f_s C_{Th} + \sum_{i=1} f_i C_{Thi})/260 \leq 1 \quad (3)$$

όπου:

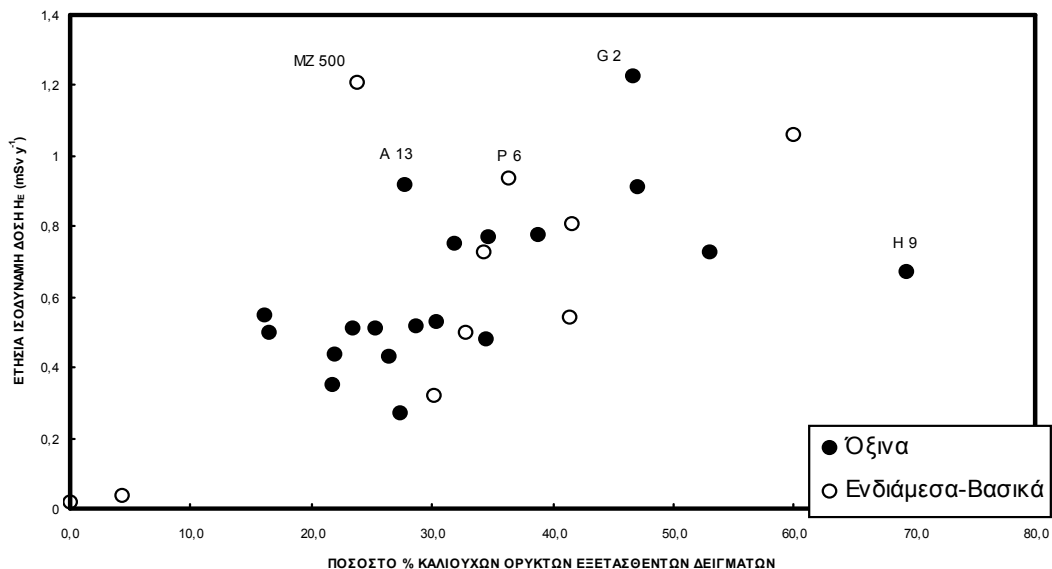
- f_s = το ποσοστό βάρους του γρανίτη
- C_K, C_{Ra}, C_{Th} = η ειδική ενεργότητα του ^{40}K , του ^{226}Ra και του ^{232}Th στο γρανίτη (Bq kg^{-1})
- n = ο αριθμός των δομικών υλικών
- f_i = το ποσοστό βάρους κάθε οικοδομικού υλικού
- C_{Ki}, C_{Rai}, C_{Thi} = η ειδική ενεργότητα του ^{40}K , του ^{226}Ra και του ^{232}Th σε κάθε οικοδομικό υλικό (Bq kg^{-1})

Σύμφωνα με τη σχέση 3 ο δείκτης ενεργότητας του συγκεκριμένου γρανίτη είναι 0,38, αρκετά μικρότερος επομένως από το ανώτατο όριο της μονάδας.

Όσον αφορά τα ελληνικά γρανιτικά δείγματα που μελετήθηκαν, το μεγαλύτερο δείκτη ενεργότητας με βάση το πρότυπο της πρώην ΕΣΣΔ και της πρώην Δυτικής Γερμανίας τον έχει το δείγμα G 2 ($1,47 \text{ Bq kg}^{-1}$). Η τιμή αυτή είναι μικρότερη από εκείνη του γρανίτη του παραπάνω παραδείγματος, που όπως προαναφέρθηκε, σύμφωνα με το ίδιο πρότυπο είναι $1,57 \text{ Bq kg}^{-1}$. Είναι φανερό επομένως, ότι αν το G 2 χρησιμοποιούνταν στην κατασκευή των Chen & Lin (1995) στην οποία θα κατείχε μόνο το 2,2 % αυτής, ο δείκτης ενεργότητάς του θα ήταν πολύ μικρότερος της μονάδας. Η πολύ

μικρή συμμετοχή των γρανιτών επομένως στις διάφορες κατασκευές είναι αυτή που τους επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν ακίνδυνα ως προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Σε μια προσπάθεια να συνδέσουμε τα αποτελέσματα της εξέτασης των ελληνικών γρανιτών με την ορυκτολογική τους σύσταση προβάλλεται η ετήσια ισοδύναμη δόση των εξετασθέντων δειγμάτων σε συνάρτηση με το ποσοστό των καλιούχων ορυκτών που περιέχουν (καλιούχοι άστριοι, βιοτίτης, μοσχοβίτης) (Σχ. 3). Σε αυτό παρατηρούμε πως υπάρχει μια γενική τάση αύξησης της ετήσιας ισοδύναμης δόσης καθώς αυξάνεται το ποσοστό των καλιούχων ορυκτών, με κάποιες όμως εξαιρέσεις.



Σχήμα 3. Ετήσια ισοδύναμη δόση σε σχέση με το ποσοστό % των καλιούχων ορυκτών των εξετασθέντων δειγμάτων

Το δείγμα MZ 500 για παράδειγμα έχει πολύ υψηλή ισοδύναμη δόση ενώ τα καλιούχα ορυκτά σε αυτό απαντώνται σε μικρό ποσοστό. Στην περίπτωση αυτή η υψηλή ισοδύναμη δόση πιθανόν να οφείλεται στις μεγάλες τιμές θορίου και ραδίου (πίνακας 3). Επίσης το δείγμα A 13 έχει αρκετά υψηλή ισοδύναμη δόση χωρίς όμως να περιέχει μεγάλο ποσοστό καλιούχων ορυκτών. Το συγκεκριμένο δείγμα έχει τη μεγαλύτερη τιμή ραδίου από όλα τα υπόλοιπα και σε αυτό μάλλον οφείλεται η υψηλή ραδιενέργεια. Αξιοσημείωτο είναι ότι στο A 13 εντοπίστηκε κρύσταλλος μοναζίτη, ξενότιμου και οξειδίου ουρανίου και θορίου. Το δείγμα P 6 έχει σχετικά υψηλή ισοδύναμη δόση σε σχέση με άλλα δείγματα με τα οποία έχει παρόμοια ποσοστά καλιούχων ορυκτών. Η διαφορά αυτή προφανώς οφείλεται στα μεγάλα ποσά ραδίου και θορίου μια και το P 6 είναι μέσα στα πέντε δείγματα με το υψηλότερο ράδιο και θόριο. Το δείγμα G 2 έχει τη μεγαλύτερη τιμή ετήσιας ισοδύναμης δόσης χωρίς όμως να έχει και τα περισσότερα καλιούχα ορυκτά. Το γεγονός ότι το G 2 έχει το περισσότερο θόριο από όλα τα εξετασθέντα δείγματα και το ότι η περιεκτικότητά του σε ράδιο είναι επίσης πολύ υψηλή, πιθανώς συμβάλλει στην απαγορευμένη τιμή ισοδύναμης δόσης. Τέλος, το δείγμα H 9 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό καλιούχων ορυκτών ενώ η ισοδύναμη δόση του δεν είναι πολύ υψηλή, κάτι το οποίο οφείλεται μάλλον στο πολύ χαμηλό ράδιο και θόριο. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα H 9 και A 13 έχουν παρόμοια ποσά καλίου (πίνακας 3) ενώ παρουσιάζουν σημαντική διαφορά στις ποσότητες των καλιούχων ορυκτών τους. Αυτό συμβαίνει επειδή τα πλαγιόκλαστα του A 13 είναι σερικιτιωμένα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ποσοστό του καλίου που περιέχει.

Οι δύο γάββροι που μελετήθηκαν παρουσιάζουν πολύ μικρές τιμές απορροφούμενης δόσης και δείκτη ενεργότητας. Κάτι τέτοιο εξηγείται από το ότι στη σύστασή τους δε συμμετέχουν ή συμμετέχουν σε πολύ μικρό ποσοστό τα ορυκτά απατίτης, ζirkόνιο, τιτανίτης, αλλανίτης, μοναζίτης και ξενότιμο τα οποία περιλαμβάνουν πρωτογενή ραδιενεργά ισότοπα (Heinrich 1958). Επίσης, δεν περιέχουν κύρια ορυκτά που είναι πλούσια σε κάλιο (καλιούχοι άστριοι), το οποίο συνεισφέρει σημα-

ντικά στη ραδιενεργό ακτινοβολία που εκπέμπουν τα διάφορα πετρώματα όπως διαπιστώθηκε στα δείγματα G 2, MZ 500, B 7, TS 10, G 6, MP 501, D 15, H 9, SB 36, MR 11, SB 41 και P 6. Πιθανώς για τον ίδιο λόγο στους τοναλίτες και στους γρανοδιορίτες που μελετήθηκαν, οι τιμές της ισοδύναμης δόσης και του δείκτη ενεργότητας είναι μέσα στα ανεκτά όρια, δείχνοντας έτσι ότι τα πρωτογενή ραδιενεργά ορυκτά που συμμετέχουν στη σύστασή τους δε συμβάλλουν σημαντικά στην ακτινοβολία που εκπέμπεται.

Από όλα τα παραπάνω λοιπόν προκύπτει ότι τα εξετασθέντα δείγματα ελληνικών γρανιτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά μέσα στα πλαίσια του μοντέλου δωματίου που χρησιμοποίησαν οι Chen & Lin (1995), στο οποίο οι γρανίτες καλύπτουν μόνο το 2,2 % της ολικής κατασκευής.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Korwnaios A. 1991. Ορυκτολογία, πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη του Ανατ. Βαρνούντα (ΒΔ Μακεδονία). Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 451 σ.
- Μαλέα Α. 1993. Ορυκτολογία και πετρολογία των πλουτωνικών εμφανίσεων της περιοχής των Φιλιππών. Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 66 σ.
- Νταγκουνάκη Κ. 2000. Ο πλουτωνίτης του Πανοράματος Δράμας, ορυκτολογία – πετρολογία – γεωχημεία. Διπλωματική εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 104 σ.
- Παπαδοπούλου Λ. 2003. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 4 – 94.
- Παυλίδου Σ. 2002. Εισαγόμενα πλουτωνικά πετρώματα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα ως δομικά υλικά: Ορυκτολογία, πετρολογία, γεωχημεία, ραδιενέργεια και φυσικοχημικές ιδιότητες. Διατριβή ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 100 σ.
- Σολδάτος Τ. 1985. Πετρολογία και γεωχημεία του πλουτωνίτη της Ελατιάς (Κεντρική Ροδόπη). Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 262 σ.
- Atomic Energy Council (AEC) 1992. Standard for natural radioactivity of fly ash as building materials. Taiwan, ROC: AEC.
- Chen C.-J. & Lin Y.-M. 1995. Assessment of building materials for compliance with regulations of roc. *Environment International*, Vol. 22 (1), 221 – 226.
- European Commission (EC) 1999. European Commission Report on Radiological Protection Principles concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. Radiation Protection, No. 112, Luxembourg.
- Heinrich W.M.E. 1958. Mineralogy and geology of radioactive raw materials. McGraw – Hill Book Company, New York, 643 p.
- International Union of Geological Sciences (I.U.G.S.), Subcommission on the systematic of igneous rocks 1973. Classification and nomenclature of plutonic rocks. *N. Jb. Min. Mh.*, 1973, 149 – 164.
- Pavidou S., Koroneos A., Papastefanou C., Christofides G., Stoulos S. & Vavelides M. 2004. Natural radioactivity of granites used as building materials in Greece, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, τομ. XXXVI, Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, 113 - 120.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 1993. Sources and Biological Effects of Ionising Radiation. United Nations, New York.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 2000. Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations, New York.

ABSTRACT

MINERALOGY, PETROGRAPHY AND RADIOACTIVITY OF GREEK GRANITES

Karavasili E.¹, Christofides G.¹, Papastefanou C.², Koroneos A.¹ and Stoulos A.²

¹ Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, ekaravas@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr.

² Laboratory of Atomic and Nuclear Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, cpapaste@auth.gr, stoulos@auth.gr.

The mineralogy, petrography and natural radioactivity of 29 samples of Greek granites (according to the trade term "granite", which include mafic to felsic plutonic rocks) are examined. The ^{40}K , ^{226}Ra and ^{232}Th contents of granites have been measured by gamma spectrometry and then, the absorbed dose (D_a), the effective dose (H_E) and the active index (AI) were determined by the standard room model. Although the absorbed dose and the annual effective dose of 8 samples are higher than the upper limit of 160 nGy h^{-1} and $0,6 \text{ mSv y}^{-1}$, respectively, and the active index of 6 samples is higher than the upper limit of 1 Bq kg^{-1} , these samples could be used safely as building materials since the contribution of granite according to Chen & Lin's room model in buildings does not exceed 2,2 % of the total mass of the building. Finally, the natural radioactivity of the Greek granites that are examined is compared with the granites that are imported in Greece and are used as building materials. From this comparison the conclusion arises that the Greek granites have lower levels of natural radioactivity than the imported ones. Consequently, the investigated granites could be safely used as building materials as well as the imported granites.

ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΡΕΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΚΩΝΟΥ-ΣΑΠΩΝ, ΘΡΑΚΗ

Καρατάσου Ε., Βαβελίδης Μ., Μέλφος Β., Κορωναίος Α. και Σκλαβούνος Σ.
*Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24
Θεσσαλονίκη, ekaratas@geo.auth.gr, vavelidi@geo.auth.gr, melfosv@geo.auth.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το Θερμόρεμα βρίσκεται στη Θράκη, στο Νομό Ροδόπης, 5 km ανατολικά της πόλης των Σαπών. Στην περιοχή έγινε έρευνα βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την επιβάρυνσή της σε αυτά και την πιθανή προέλευσή τους. Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων στα ιζήματα έγινε με τη μέθοδο της Φασματοφωτομετρίας Ατομικής Απορρόφησης. Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων είναι σχεδόν όμοια με τη σύσταση των πετρωμάτων της περιοχής έρευνας. Η χημική σύσταση των ιζημάτων έδειξε ότι τα κύρια στοιχεία τους βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων, ενώ τα βαρέα μέταλλα σε ορισμένες περιπτώσεις τα ξεπερνούν, όπως στην περίπτωση του As και του Pb.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

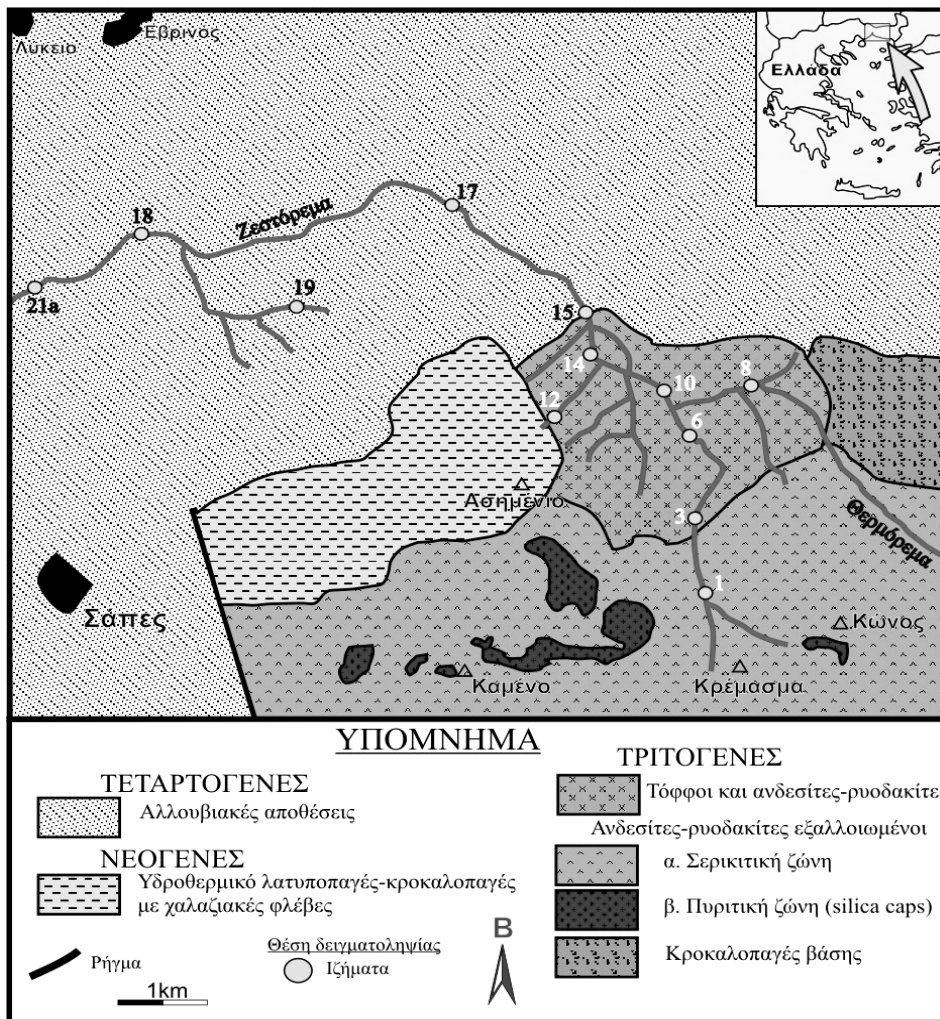
Η περιοχή Θερμορέματος βρίσκεται στη Θράκη, στο Νομό Ροδόπης, 5 km ανατολικά της πόλης των Σαπών (Σχ. 1). Τα ρέματα που ερευνήθηκαν ξεκινούν από το ύψωμα Κώνος, κατευθύνονται προς τα βορειοδυτικά και καταλήγουν βόρεια των Σαπών, στο Ζεστόρεμα, το οποίο συνεχίζει τη ροή του προς τα δυτικά (Καρατάσου κ.ά. 2004, Καρατάσου 2005).

Τα ηφαιστειακά πετρώματα της ευρύτερης περιοχής έρευνας είναι πλούσια σε μεταλλικά ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Επιπλέον, στην περιοχή Κώνου έχουν εντοπιστεί τρία κοιτάσματα επιθερμικού χρυσού: ο Άγιος Δημήτριος, η Οχιά και το Scarp. Τα κοιτάσματα αυτά φαίνεται ότι ήταν γνωστά και κατά την αρχαιότητα, αφού σε ορισμένες θέσεις έχει γίνει εξόρυξη μικρής έκτασης (Βαβελίδης 1999). Σύγχρονη εκμετάλλευση δεν υπάρχει μέχρι τώρα, όμως τα κοιτάσματα έχουν επιλεγεί για μελλοντική εξόρυξη. Η κύρια γεωλογική έρευνα για λογαριασμό της εταιρίας ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΘΡΑΚΗΣ ΑΒΕΕ που έχει αναλάβει την εκμετάλλευση έχει ήδη ολοκληρωθεί, ενώ σε εξέλιξη βρίσκεται η περιβαλλοντική μελέτη (Shawh & Constantinides 2001).

Όπως είναι γνωστό, τα βαρέα μέταλλα αποτελούν επικίνδυνους ρύπους για το περιβάλλον επειδή ανακυκλώνονται με βραδείς ρυθμούς και παραμένουν σε αυτό για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα βαρέα μέταλλα διοχετεύονται στο περιβάλλον τόσο από ανθρωπογενείς, όσο και από φυσικές πηγές. Τις φυσικές πηγές αποτελούν η αποσάθρωση των πετρωμάτων, η ηφαιστειακή δραστηριότητα, ο καπνός από καιγόμενα δάση κ.ά.. Παράλληλα ο άνθρωπος, με τις διάφορες δραστηριότητές του, διοχετεύει στο περιβάλλον μια σειρά βαρέων μετάλλων, τα οποία πέρα από ορισμένα όρια είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για την υγεία του ανθρώπου.

Σκοπός αυτής της έρευνας είναι η μελέτη των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα της περιοχής Θερμορέματος, προκειμένου να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα για την επιβάρυνσή της σε αυτά και την πιθανή προέλευσή τους είτε είναι φυσική, είτε ανθρωπογενής. Έτσι κρίθηκε σκόπιμο να γίνει γεωχημική έρευνα στην περιοχή αυτή ώστε να εκτιμηθεί η ισχύουσα κατάσταση. Επιπλέον, σε ενδεχόμενη μελλοντική εκμετάλλευση των επιθερμικών κοιτασμάτων η πιθανή επιβάρυνση των ιζημάτων της περιοχής σε τοξικά και βαρέα μέταλλα θα εκτιμηθεί ευκολότερα και θα οδηγήσει στην πρόληψη της ρύπανσης και τη λήψη περιβαλλοντικών μέτρων.

Παρόμοιες έρευνες έχουν γίνει ήδη στην ευρύτερη περιοχή κατά μήκος του ρέματος Ειρήνη το οποίο ρέει από την περιοχή της Κίρκης προς την Αλεξανδρούπολη (Watzl 1998), στην περιοχή των μεταλλείων Κίρκης (Αρίκας κ.ά. 2004) και κατά μήκος του Σαπορέματος και του Φιλιούρη ποταμού (Νταρλαγιάννης 2001, Νταρλαγιάννης κ.ά. 2002).



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής έρευνας (από Voudouris 1993, Bridges et al. 1997, Μιχαήλ κ.ά. 1988 και Shaw & Constantinides 2001 με τροποποιήσεις και συμπληρώσεις) με τις θέσεις δειγματοληψίας των ιζημάτων.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Γεωτεκτονικά, η περιοχή έρευνας ανήκει στην Ενότητα Μάκρης της Περιοδοτικής Ζώνης, η οποία περιλαμβάνει μεταμορφωμένα πετρώματα (δολομίτες, μάρμαρα, ασβεστιτικούς σχιστόλιθους, πρασινοσχιστόλιθους, φυλλίτες) Μεσοζωικής ηλικίας (Παπαδόπουλος 1982, Μαγκανάς 1988). Μέσα στα πετρώματα αυτά διεισδύουν Τριτογενή πλουτωνικά-υποηφαιστειακά και ηφαιστειακά πετρώματα. Το Θερμόρεμα πηγάζει από το ύψωμα Κώνος και με διεύθυνση βορειοδυτική-δυτική ενώνεται με τον ποταμό Λίσσο (Φιλιούρη). Όπως φαίνεται και στο γεωλογικό χάρτη (Σχ. 1), στην περιοχή κυριαρχούν ηφαιστειακά και πυροκλαστικά πετρώματα ανδεσιτικής και ρυοδακιτικής σύστασης ηλικίας Ολιγοκαίνου που έχουν υποστεί έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση (Voudouris 1997, Voudouris et al. 2003. Οι κύριες ζώνες εξαλλοίωσης είναι η πυριτική, η αργιλική και η σερικιτική (Voudouris 1993, Michael et al. 1995). Η πυριτική εξαλλοίωση εμφανίζεται με τη μορφή πυριτικών καλυμμάτων (silica caps) που δεσπόζουν στις κορυφές των υψωμάτων της περιοχής. Οι συστηματικές έρευνες των τελευταίων ετών έχουν αναδείξει την περιοχή ως ένα μεταλλευτικό κέντρο, αφού εκεί έχουν εντοπιστεί τρία αξιόλογα κοιτάσματα επιθερμικής μεταλλοφορίας χρυσού: ο Άγιος Δημήτριος, η Οχιά και το Scarp (Michael et al. 1995, Bridges et al. 1997, Arikas & Voudouris 1998,

Shawh & Constantinides 2001). Τα συνολικά αποθέματα σύμφωνα με τους Shawh & Constantinides (2001) είναι 1.2 εκατομμύρια τόνοι (18.4 g/t Au και 9.4 g/t Ag) στην Οχιά και 264.000 τόνοι (3.5 g/t Au και 5.1 g/t Ag) στον Άγιο Δημήτριο και στο Scarp.

3 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η υπαίθρια έρευνα και η συλλογή δειγμάτων έγινε κατά το μήνα Οκτώβριο 2003 κατά μήκος του Θερμορέματος και των μικρών παράπλευρων ρεμάτων. Συνολικά συλλέχθηκαν 25 δείγματα ιζημάτων (Σχήμα 1). Η δειγματοληψία των ιζημάτων έγινε μέσα από την κοίτη, καθώς και από τα πρηνή των ρεμάτων με δείγματα βάρους περίπου 500 g. Οι ρίζες που υπήρχαν σε ορισμένα από αυτά τα δείγματα δεν απομακρύνθηκαν, γιατί αποτελούν παγίδες βαρέων μετάλλων.

Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων προσδιορίστηκε με τις μεθόδους της μικροσκοπίας και της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Για τη μικροσκοπική παρατήρηση χρησιμοποιήθηκαν μικροσκόπια ανακλώμενου και διερχόμενου φωτός, καθώς και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), τύπου JEOL 840A με αναλυτικό σύστημα Oxford ISIS 300, ενώ η ακτινογράφιση έγινε στο εργαστήριο του τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας σε περιθλασίμετρο PHILIPS τύπου PW1011.

Ο προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και των ιχνοστοιχείων για τα ιζήματα έγινε με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης στο εργαστήριο του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης σύμφωνα με τη μέθοδο της Κόταλη (1999 & 2001). Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer 5000.

Ειδικότερα, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης As στα ιζήματα, τα δείγματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο απορρόφησης νετρονίων (INAA) στα εργαστήρια Activation Laboratories Ltd στο Οντάριο του Καναδά.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΤΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

4.1 Ορυκτολογική σύσταση

Η ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων αναφέρεται στον πίνακα 1, όπου τα ορυκτά παραθέτονται κατά σειρά αφθονίας.

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων ιζήματος της περιοχής έρευνας.

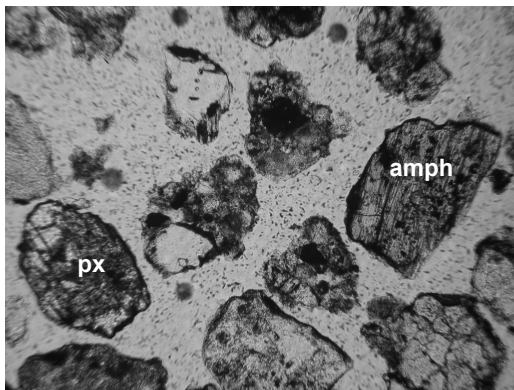
	q	m	chl*	pl	py	ka	ep	bi	mt	hem	lim	amph	kf	cord	gld	ds	gy	rph	al	px
KN1	■	■				■									■					
KN3	■	■	■		■	■														
KN4	■	■	■			■										■				
KN6	■	■															■			
KN8	■	■	■	■	■		■	■				■								
KN10	■	■	■	■		■	■	■	■				■							
KN11α	■	■												■						
KN12α	■	■						■					■	■					■	
KN12	■	■	■	■	■	■			■	■										
KN14	■	■	■	■	■	■	■	■		■		■								
KN15	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■								
KN17	■	■	■	■	■			■	■	■										■
KN18	■	■	■	■	■	■	■	■				■								■
KN19	■	■		■	■		■	■	■	■	■									
KN21α	■	■	■	■	■		■	■	■											

q=χαλαζιάς, m=μοσχοβίτης ή σερικήτης, chl*=χλωρίτης/μοντμοριλονίτης, pl=πλαγιόκλαστο, py=σιδηροπυρίτης, ka=καολινίτης, ep=επίδοτο, bi=βιοτίτης, mt=μαγνητίτης, hem=αιματίτης, lim=λειμωνίτης, amph=αμφίβολος, kf=καλιούχος άστριος, cord=κορδιερίτης, gld=χρυσός, ds=διάσπορο, gy=γύψος, rph=πυροφυλλίτης, al=αλουνίτης, px=πυρόξενος.

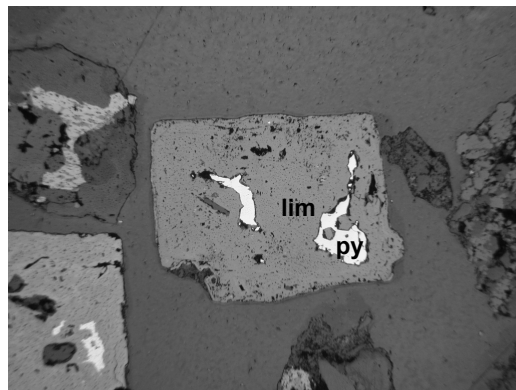
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής μελέτης, στη σύσταση των δειγμάτων προσδιορίστηκαν τα ορυκτά: χαλαζιάς, μοσχοβίτης ή σερικήτης, χλωρίτης/μοντμοριλονίτης, πλαγιόκλα-

στο, καολινίτης, επίδοτο, βιοτίτης, κορδιερίτης, διάσπορο, αμφίβολος (Σχ. 2), καλιούχος άστριος, πυροφυλλίτης, γύψος, πυρόξενος (Σχ. 2) και αλουνίτης. Επίσης, τα μεταλλικά ορυκτά που εντοπίστηκαν σε όλα σχεδόν τα δείγματα είναι σιδηροπυρίτης (Σχ. 3), μαγνητίτης, αιματίτης και λειμωνίτης και σε μία περίπτωση χρυσός.

Στην ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων τα δευτερογενή ορυκτά συμμετέχουν με αρκετά υψηλό ποσοστό ως αποτέλεσμα της υδροθερμικής εξαλλοίωσης πρωτογενών ορυκτών. Έτσι, ο καολινίτης και ο σερικήτης είναι αποτέλεσμα της αλλοίωσης των καλιούχων αστρίων και των πλαγιόκλαστων, ενώ ο χλωρίτης του βιοτίτη. Άλλα δευτερογενή ορυκτά είναι το επίδοτο και ο πυροφυλλίτης που αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης κυρίως των αστρίων αλλά και του βιοτίτη και της κερυστίλης.



Σχήμα 2. Πυρόξενος (px) και αμφίβολος (amph). Πολωτικό μικροσκόπιο, //N. (μήκος φωτογραφίας: 1 mm).



Σχήμα 3. Σιδηροπυρίτης (py). Έχει αντικατασταθεί σχεδόν ολικώς από λειμωνίτη (lim), όμως διατηρεί το σχήμα του αρχικού κρυστάλλου. Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο, //N. (μήκος φωτογραφίας: 1 mm).

4.2 Γεωχημεία ιζημάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των ιζημάτων της περιοχής έρευνας (Πίν. 2) από τα κύρια στοιχεία, το SiO_2 παρουσιάζει την υψηλότερη περιεκτικότητα στην περιοχή και κυμαίνεται από 59.3% έως 71.4% κ.β., και μέση τιμή 66.5%. Ακολουθεί το Al_2O_3 με μέση περιεκτικότητα 13.8%, μέγιστη τιμή 17.2 και ελάχιστη τιμή 12.0%. Ο Fe_2O_3 έχει περιεκτικότητες που κυμαίνονται μεταξύ 4.0 και 7.0%. Όλα τα υπόλοιπα οξείδια συμμετέχουν σε πολύ χαμηλότερα ποσοστά. Το K_2O από 1.8 έως 2.8% και μέση περιεκτικότητα 2.4% και το MgO από 0.4 έως 2.5% με μέση περιεκτικότητα 1.2%. Το CaO βρίσκεται σε ακόμα χαμηλότερες ποσοότητες. Η ελάχιστη τιμή του είναι 0.2%, η μέγιστη 1.9% και η μέση τιμή 0.9%. Κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα σε Na_2O στα δείγματα είναι 1.0%. Η ελάχιστη περιεκτικότητα είναι 0.3% και η μέγιστη 1.6%. Χαμηλές εμφανίζονται και οι περιεκτικότητες σε P_2O_5 και TiO_2 . Κατά μέσο όρο οι περιεκτικότητές τους είναι 0.2% και 0.3% αντίστοιχα. Τέλος, πολύ χαμηλές είναι και οι περιεκτικότητες σε MnO , με μέγιστη τιμή το 0.1%. Η απώλεια πύρωσης κυμαίνεται από 15.9% έως 4.1% με μέση τιμή 7.6%.

Όσον αφορά τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων (Πίν. 2), το Ba παρουσιάζει διακυμάνσεις με κατώτατη τιμή τα 78 και ανώτατη τα 1120 ppm. Το Rb βρίσκεται σε περιεκτικότητες από 72 έως 166 ppm και η μέση τιμή είναι τα 99 ppm. Το Sr, κυμαίνεται από 29 έως 183 ppm εκτός του δείγματος ΣΑΠ3 που έχει πολύ χαμηλότερη τιμή (23 ppm). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στις περιεκτικότητες των ιζημάτων σε βαρέα μέταλλα αφού από αυτά εξαρτάται κατά μεγάλο μέρος ο βαθμός ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής Θερμορέματος. Έτσι, το Co στα ιζήματα έχει μέσο όρο 37 ppm, ενώ το Cr κυμαίνεται από 10 έως 49 ppm. Ο Cu παρουσιάζει μεγαλύτερες μεταβολές στην περιεκτικότητα, από 15 έως 165 ppm, με μέσο όρο 63 ppm. Κατά μέσο όρο η περιεκτικότητα του Ni είναι 30 ppm, ενώ η μέγιστη τιμή του δεν ξεπερνάει τα 43 ppm. Οι περιεκτικότητες του Pb παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση από 37 έως 254 ppm, κατά μέσο όρο 108 ppm. Ο Zn έχει μέγιστη περιεκτικότητα τα 263 ppm και ελάχιστη τα 19 ppm. Τέλος, η περιεκτικότητά του As είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται από 12 έως 66 ppm με μέση τιμή τα 30 ppm.

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των δειγμάτων ιζήματος στην περιοχή Κώνου (LOI=απώλεια πύρωσης επί ξηρού δείγματος).

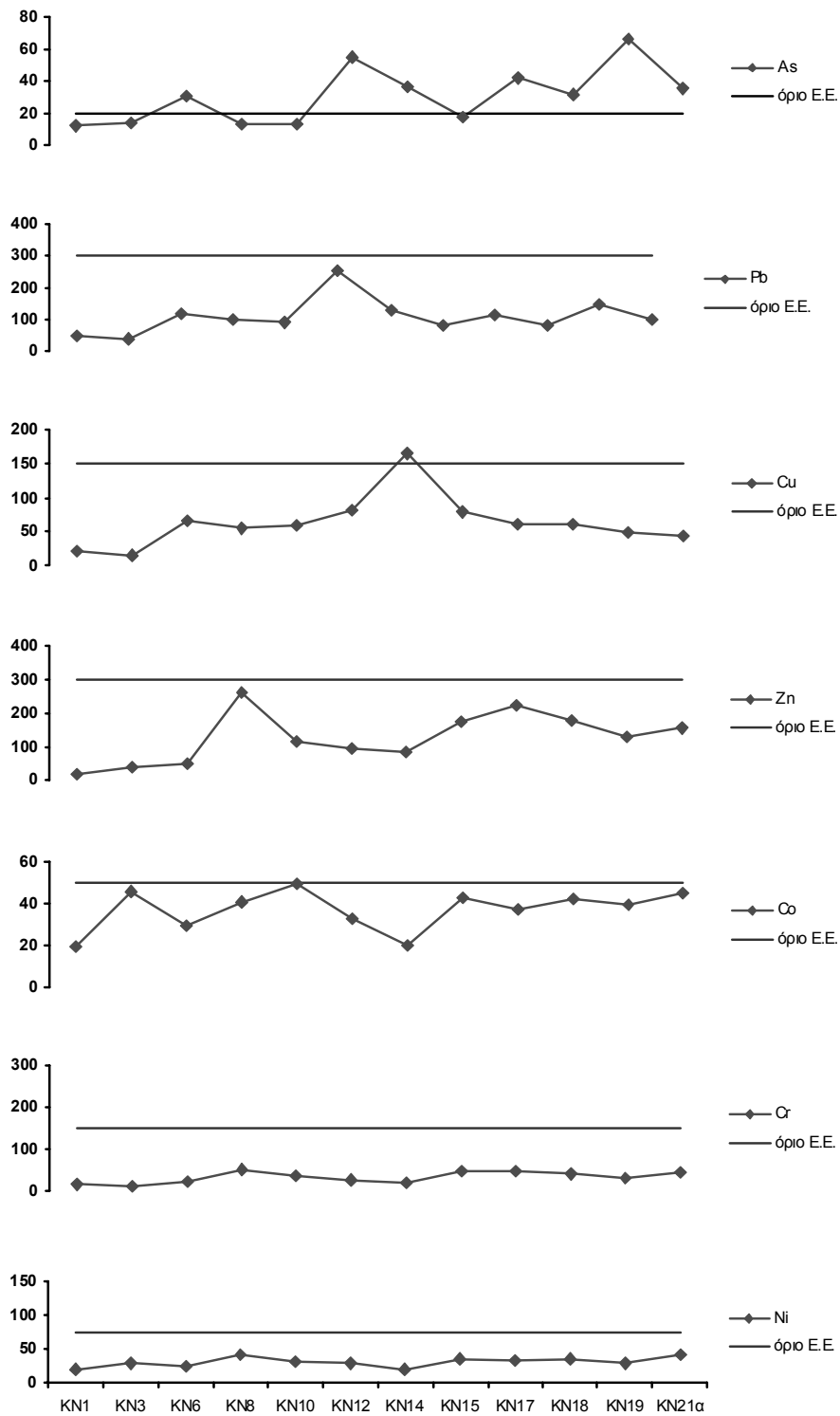
	KN1	KN3	KN6	KN8	KN10	KN12	KN14	KN15	KN17	KN18	KN19	KN21α
wt%												
SiO ₂	68.80	62.76	68.68	64.14	63.69	59.30	64.30	68.22	69.00	71.39	67.00	70.85
Al ₂ O ₃	14.79	17.20	12.37	14.56	14.35	15.62	14.73	12.86	12.14	12.70	12.20	12.00
Fe ₂ O ₃	5.42	3.90	7.00	6.43	6.06	6.73	6.10	6.65	6.17	6.08	6.13	5.46
MnO	0.00	0.01	0.02	0.10	0.20	0.05	0.06	0.10	0.13	0.10	0.14	0.15
MgO	0.42	0.66	0.66	2.48	1.72	1.23	1.20	1.78	1.11	0.49	1.54	0.72
CaO	0.25	0.21	0.81	1.24	1.36	0.79	0.86	1.94	0.92	0.63	1.23	0.83
Na ₂ O	0.43	0.33	0.77	1.53	1.25	1.04	0.97	1.43	1.17	0.75	1.59	1.07
K ₂ O	2.57	2.85	1.88	1.97	1.77	1.99	2.73	2.57	2.27	2.49	2.31	1.85
TiO ₂	0.27	0.09	0.09	0.27	0.34	0.29	0.35	0.32	0.36	0.29	0.33	0.38
P ₂ O ₅	0.21	0.15	0.18	0.23	0.22	0.24	0.19	0.22	0.23	0.22	0.21	0.25
total	99.80	99.56	99.91	99.67	99.82	99.80	99.60	99.93	99.91	99.92	99.88	99.78
LOI*	6.64	11.49	7.45	6.95	8.96	12.52	8.11	3.83	6.41	4.78	7.20	6.23
ppm												
Ba	323	78	85	505	545	705	1120	860	630	710	907	674
Co	19	46	29	41	49	33	20	43	37	42	39	45
Cr	15	10	22	49	35	25	18	47	48	39	29	42
Cu	21	15	65	55	59	81	165	80	61	62	48	45
Ni	19	29	25	41	30	28	19	36	32	36	29	43
Pb	47	37	118	100	90	254	126	82	114	82	148	98
Rb	100	102	72	88	76	92	100	96	102	92	106	166
Sr	118	29	135	148	183	158	153	163	153	163	85	155
Zn	19	42	49	263	114	94	85	174	222	180	128	157
As**	12	14	31	13	13	55	36	18	42	32	66	35

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

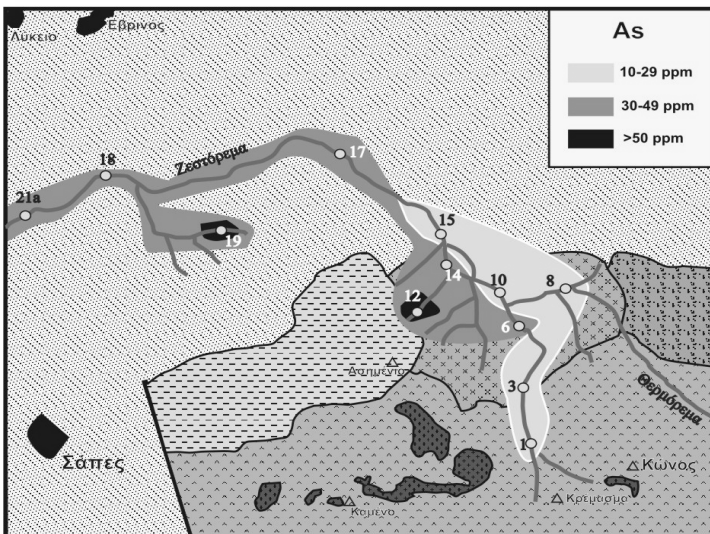
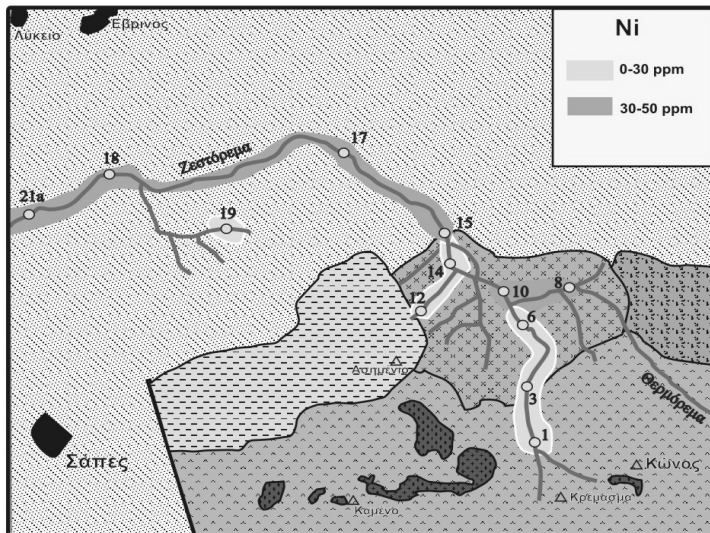
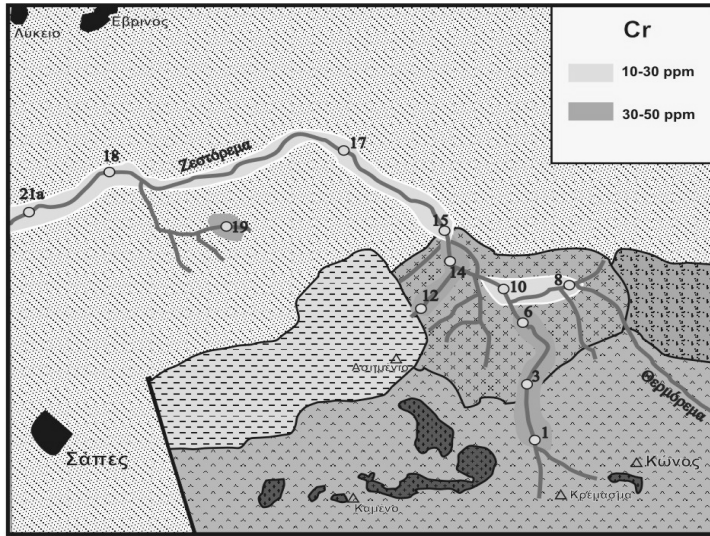
Από αυτή τη μελέτη προκύπτει ότι τα ιζήματα του Θερμορέματος στην περιοχή σαπών έχουν στη σύστασή τους πλαγιόκλαστο, βιοτίτη, αμφίβολο, μαγνητίτη και απατίτη, ορυκτά που δομούν τους ανδεσίτες και δακίτες που εμφανίζονται στους τόφφους και στα ηφαιστειακά λατυποπαγή στο νότιο τμήμα της περιοχής έρευνας. Το βόρειο τμήμα προς τον κάτω ρου των ρεμάτων, καλύπτεται από μια σειρά ιζημάτων, καθώς και ηφαιστειακών και πυροκλαστικών πετρωμάτων που έχουν υποστεί έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ιζήματα των ρεμάτων να έχουν στη σύστασή τους πολλά από τα ορυκτά των ζωνών εξαλλοίωσης και κυρίως τα πιο χαρακτηριστικά όπως είναι ο σερικήτης, ο καολινίτης, οι χλωρίτες, ο αλβίτης και ο σιδηροπυρίτης.

Συνεπώς, από την ορυκτολογική μελέτη των ιζημάτων της περιοχής έρευνας προκύπτει ότι η ορυκτολογική τους σύσταση είναι σχεδόν όμοια με τη σύσταση των πετρωμάτων της ευρύτερης περιοχής και των εξαλλοιώσεων τους και αποτέλεσμα της διάβρωσης που αυτά τα πετρώματα έχουν υποστεί, με μόνο ορισμένες τοπικές διαφοροποιήσεις στην ποσοστιαία συμμετοχή κάποιων ορυκτών.

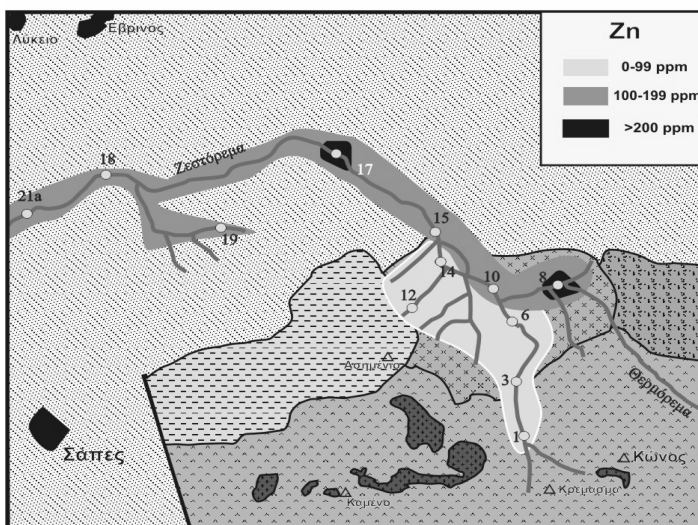
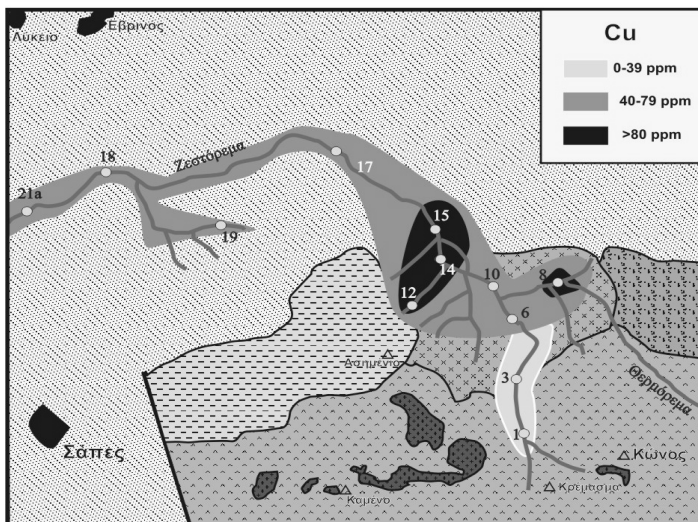
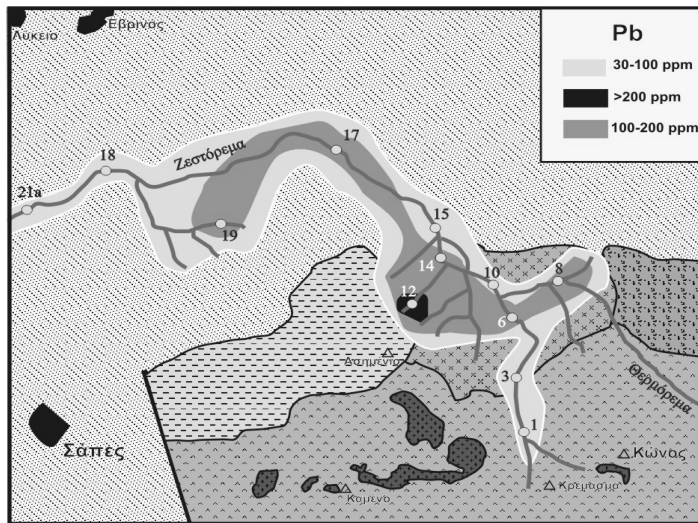
Από τη γεωχημική μελέτη που έγινε στα ιζήματα του Θερμορέματος προκύπτει ότι οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, MnO, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O και P₂O₅ βρίσκονται σε φυσιολογικά όρια και εξαρτώνται από τη χημική σύσταση των ηφαιστειακών και πυροκλαστικών πετρωμάτων της λεκάνης απορροής. Οι περιεκτικότητες των βαρέων μετάλλων που αναλύθηκαν στα ιζήματα βρίσκονται γενικά εντός των επιτρεπτών ορίων, όπως αυτά προσδιορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τις Διεθνείς Συνθήκες (Kloke 1980, Merian 1991, Kabata-Pendias & Pendias 2001) και μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις τα ξεπερνούν, όπως στην περίπτωση του Cu (σε ένα δείγμα) και του As (Σχ. 4). Στα σχήματα 5 και 6 φαίνεται η κατανομή των βαρέων μετάλλων Cr, Ni, As, Pb, Cu και Zn στην περιοχή έρευνας. Σε 7 από τα 12 δείγματα που αναλύθηκαν, οι τιμές του As είναι ιδιαίτερα υψηλές και ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο, που σύμφωνα με την οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι 20 ppm (Kloke 1980).



Σχήμα 4. Περιεκτικότητες των δειγμάτων ιζήματος σε As, Pb, Cu, Zn, Co, Cr, Ni και σύγκριση τους με το όριο της Ε.Ε.



Σχήμα 5. Κατανομή του Cr, Ni και As στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.



Σχήμα 6. Κατανομή του Pb, Cu και Zn στα ιζήματα της περιοχής έρευνας.

Οι περιεκτικότητες του Pb που κυμαίνονται από 37 έως 254 ppm, αν και είναι αρκετά υψηλότερες από τη μέση περιεκτικότητά του στο φλοιό της Γης (15 ppm), θεωρούνται ότι δεν ξεπερνούν τα όρια που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για τον Pb που είναι τα 300 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Εδώ θα πρέπει να τονιστεί όμως, ότι σε κάποιες χώρες της Ε.Ε., όπως η Αυστρία και η Γερμανία, το όριο αυτό είναι πολύ χαμηλότερο και φτάνει τα 100 ppm. Επίσης, σύμφωνα με την Ολλανδική νομοθεσία για τα εδάφη όπου ο Pb ξεπερνάει τα 150 ppm προτείνεται περαιτέρω έρευνα για να διαπιστωθεί αν απαιτούνται μέτρα προστασίας (Ewers 1991). Ο Cu, το Co και ο Zn, βρίσκονται στα ιζήματα σε περιεκτικότητες πολύ κοντά στα επιτρεπτά όρια. Συγκεκριμένα ο Cu παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση από 15 έως 165 ppm, και μόλις ξεπερνάει τα επιτρεπτά όρια που είναι 50-140 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 2001). Το ίδιο ισχύει και για το Co (19 έως 49 ppm) όπου το όριο για τα εδάφη είναι 50 ppm, ενώ ο Zn κυμαίνεται από 19 έως 263 ppm, με ανώτατο επιτρεπτό όριο για την Ε.Ε. τα 300 ppm. Οι περιεκτικότητες των ιζημάτων της περιοχής έρευνας σε Cr (έως 49 ppm) και σε Ni (έως 43 ppm), είναι αρκετά χαμηλότερες από τα επιτρεπτά όρια που ισχύουν για την Ε.Ε. (150 και 75 ppm αντίστοιχα).

Από την παρούσα μελέτη προκύπτει ότι τα ιζήματα του Θερμορέματος περιέχουν βαρέα μέταλλα, αφού το ρέμα διασχίζει την επιθερμική μεταλλοφορία της περιοχής Κώνου. Βρίσκονται όμως σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες και γι' αυτό δεν εμπνέουν ιδιαίτερη ανησυχία. Εξαιρέση αποτελούν το As και ο Pb, των οποίων οι περιεκτικότητες στα ιζήματα είναι εξαιρετικά υψηλές και βρίσκονται πάνω από τα όρια ασφαλείας της Ε.Ε. ή ορισμένων ευρωπαϊκών χωρών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η πρώτη συγγραφέας θα ήθελε να ευχαριστήσει το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική υποστήριξη μέσω της υποτροφίας που δόθηκε για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής διατριβής της. Θερμές ευχαριστίες οφείλονται επίσης στη Δρ. Ε. Κόταλη, χημικό, για τη συμβολή της στην πραγματοποίηση των χημικών αναλύσεων, στον Σ. Οικονομίδα για τη βοήθεια στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, καθώς και στον Γ. Μιχαηλίδη, παρασκευαστή, για την κατασκευή των λεπτών/στιλπνών τομών.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Αρίκας Κ., Watzl V., Goetz D. 2004. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τα μεταλλεία Κίρκης, περιοχή Αλεξανδρούπολης. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 36/1, 140-149.
- Βαβελίδης Μ. 1999. Έκθεση ΠΕΝΕΔ 96-Α/Α 1163 της ΓΓΕΤ, Θεσσαλονίκη, 100σ.
- Καρατάσου Ε., Βαβελίδης Μ., Μέλφος Β., Κόταλη Ε. 2004. Γεωχημική έρευνα των επιφανειακών υδάτων και των ιζημάτων του Θερμορέματος στη μεταλλευτική περιοχή Κώνου Σαπών Ν. Ροδόπης. πρακτικά 7ου Συνεδρίου Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, Θεσσαλονίκη (υπό εκτύπωση).
- Καρατάσου Ε. 2005. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε ρέματα της περιοχής Κώνου Σαπών Ν. Ροδόπης από μεταλλευτικές δραστηριότητες. Διατριβή ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 105σ.
- Κόταλη Ε. 1999. Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων σε πρότυπα πυριτικά πετρώματα. Πρακτικά 6ου Συνεδρίου Χημείας Ελλάδας-Κύπρου, Ρόδος, 1999, 547-551.
- Κόταλη Ε. 2001. Προσδιορισμός κύριων στοιχείων σε πυριτικά πετρώματα με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Πρακτικά 18^{ου} Πανελληνίου Συνεδρίου Χημείας, Πειραιάς, 487-490.
- Μαγκανάς Α. 1988. Μελέτη της ορυκτολογίας, πετρολογίας, γεωχημείας και των φαινομένων μεταμορφώσεως βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Περιοδοτικής ζώνης στην περιοχή της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 332σ.
- Μιχαήλ Κ., Παπαδόπουλος Π., Μαράντος Ι., Ευαγγέλου Ε. 1988. Επιθερμικές μεταλλοφορίες Au στην περιοχή Κώνου, Αν. Ροδόπης. Έκθεση Ι.Γ.Μ.Ε., Ξάνθη, 28σ.
- Νταρλαγιάννης Δ. 2001. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε περιοχές Σαπορέματος και Φιλιούρη Θράκης ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών σε μεταλλοφόρες θέσεις. Διατριβή ειδίκευσης, Τμήμα Γεωλογίας, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 96 σ.
- Νταρλαγιάννης Δ., Βαβελίδης Μ., Αρίκας Κ., Μέλφος Β. & Goetz D. 2002. Περιβαλλοντική γεωχημική μελέτη των ιζημάτων των ποταμών Σαπόρεμα και Φιλιούρη στην περιοχή Σαπών-Ξυλαγανής του Νομού Ροδόπης στη Θράκη. Πρακτικά 6^{ου} Πανελληνίου Γεωγραφικού Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη, 445-452.
- Παπαδόπουλος Π. 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδος. , Ι.Γ.Μ.Ε., Φ.Χ. Μαρώνεια, 1:50.000, Αθήνα.
- Arikas K. & Voudouris P. 1998. Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the south-eastern Rhodope massif. Acta Vulcanologica 10: 353-365.

- Bridges P., Gordon M., Michael C. & Abatzioglou M. 1997. Gold mineralization at Sappes, Northern Greece. "Europes Major Gold Deposits", Irish Association for Economic Geology, 95-107.
- Ewers U. 1991. VCH, Weinheim, 687-711.
- Kabata-Pendias A. & Pendias H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Poland, 411p.
- Kloke A. 1980. Reichwerte '80, Orientierungsdaten für tolerierbare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kulturböden. Mitt.VDLUFA, H.2, 9-11.
- Merian E. 1991. Metals and their compounds in the Environment. Verlag chemie, Weinheim.
- Michael C., Perdikatsis V., Dimou E. & Marantos I. 1995. Hydrothermal alteration and ore deposition in epithermal precious metal deposit of Agios Demetrios, Konos area, Northern Greece. Proc. of the XV Carpatho-Balkan Congress, Geol. Ass., Athens, 778-782.
- Shawh A.J. & Constantinides D.C. 2001. The Sapes gold project. Bull. Geol. Soc. Greece, 34: 1073-1080.
- Voudouris P. 1993. Mineralogische, mikrothermometrische und geochemische Untersuchungen an epithermalen Au-Ag-Gangmineralisationen bei Kassiteres/Sape (Nordostgriechenland). Universität Hamburg, 218p.
- Voudouris P. 1997. Epithermal and porphyry type mineralizations in Kassiteres area, Thrace (Greece). Mineral Deposits, Papunen, 683-686.
- Voudouris P., Melfos V., Vavelidis M. & Arikas K. 2003. Genetic relation between the Tertiary Porphyry Cu (\pm Mo) and the epithermal Au (\pm Ag) deposits in the Rhodope metallogenic province, Thrace region, Northern Greece. Mineral Exploration and Sustainable Development, Eliopoulos et al., 541-544.
- Watzl V. 1998. Untersuchung der von Bergbau und Erzaufbereitung verursachten Schwermetallbelastungen entlang des Flusses Erini (Thrakien, Griechenland). Diplomarbeit im Studienfach Mineralogie, Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Hamburg.

ABSTRACT

HEAVY METAL CONTAMINATION OF THE THERMOREMA STREAM SEDIMENTS AT THE KONOS-SAPES DISTRICT, THRACE, GREECE

Karatasou E., Vavelidis M., Melfos V., Koroneos A. and Sklavounos S.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, ekaratas@geo.auth.gr, vavelidi@geo.auth.gr, melfosv@geo.auth.gr

The Thermorema stream is located in Thrace, Rhodope County, 5 km east of the town of Sapes. In this area, three significant Au-epithermal ore deposits have been traced. The present research examines the possible origin and the prospective contamination by heavy metals in the sediments of Thermorema stream. Additionally, a gold mining company, Thrace Minerals S.A., has planned a future gold exploitation in Konos-Sapes area. Therefore, it is necessary to confirm the environmental conditions before the gold metallurgy is created, in order to evaluate the possible future contamination of the sediments. According to our study, mineralogically the sediments consist of quartz, white micas, chlorites, montmorillonite, plagioclase, kaolinite, epidote, biotite, diaspore, hornblende, K-feldspar, cordierite, pyrophyllite, gypsum, pyroxene and alunite. The main ore minerals are pyrite, magnetite, limonite, hematite and in one case gold has been found. The mineral composition of the sediments is comparable to the mineralogy of the parent rocks. The geochemical investigation of the sediments revealed that the concentration of the major elements is closely related to the geochemical features of the neighboring rocks and is below the allowable limits. Concerning the heavy metals, the present study showed that their concentrations are in general below the acceptable limits. However, As and Pb (in one sample) are exceptions, their content being higher than the acceptable limits.

ΈΝΑΣ ΤΥΠΙΚΟΣ ΔΙΟΨΙΔΙΟΣ ΑΠΟ ΤΟ SKARN ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ: ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΒΑΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΔΕΣΜΩΝ

Κατερινόπουλος Α.

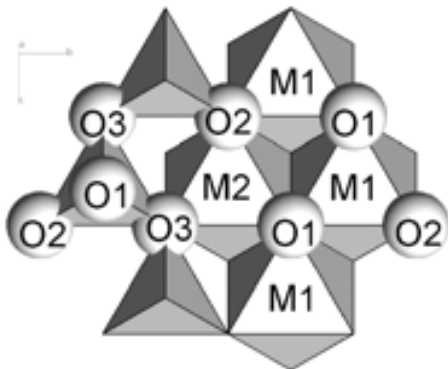
Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Ε.Κ.Π.Α.. 157 84
Αθήνα, akaterin@geol.uoa.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή μελετάται η σύσταση και η δομή ενός κρυστάλλου πυροξένου 2 εκατοστών, από το skarn του πλουτωνίου της Μαρώνειας. Από άποψη σύστασης ο πυροξένος χαρακτηρίζεται ως διοψίδιος (Wo=55%, En=35%, Fs=10%), με ελαφρά ζώνωση, κύρια χαρακτηριστικά της οποίας είναι αύξηση αργιλίου και σιδήρου και αντίστοιχη μείωση πυριτίου και μαγνησίου από την περιφέρεια προς το κέντρο. Η ανάλυση της δομής του με τη μέθοδο XRD-μονοκρυστάλλου έδειξε ότι ο κρύσταλλος παρουσιάζει συμμετρία C2/c και σταθερές κυψελίδας τυπικές για διοψίδιο με μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε Fe. Οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται, εκτός από το Si και από Al^{IV} με παράλληλη διάταξη του τετραέδρου. Οι θέσεις M1 καταλαμβάνονται από Mg, Al^{VI} και Fe, ενώ έχει αποκλειστεί η τοποθέτηση Ca. Οι θέσεις M2 καταλαμβάνονται αποκλειστικά από Ca. Ο χημικός τύπος που προκύπτει από την κρυσταλλογραφική μελέτη είναι ταυτόσημος με αυτόν που υπολογίστηκε από τη χημική ανάλυση: Ca₁(Al_{0,20}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38}). Η απουσία θέσεων M2' και το μήκος των δεσμών M2 – O2 αποκλείει την τοποθέτηση Mg, Fe και Al^{VI} σε αυτές τις θέσεις. Τέλος, η σύνταξη του Ca και η μονοκλινή γωνία β συνηγορούν στο ότι ο πυροξένος από το skarn της Μαρώνειας είναι ένας τυπικός διοψίδιος.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πρώτη δομή πυροξένου που προσδιορίστηκε ήταν η C2/c του διοψιδίου CaMgSi₂O₆, και δύο χρόνια αργότερα αυτή του ενστατίτη CaFeSi₂O₆ (Warren & Bragg 1928, Warren & Modell 1930). Αυτές οι κλασικές μελέτες καθόρισαν ότι παράλληλες αλυσίδες τετραέδρων με κοινές κορυφές και οκτάεδρων με κοινές ακμές αποτελούν το σκελετό της δομής όλων των πυροξένων. Από τότε έχει προσδιοριστεί η δομή πληθώρας ορυκτών αυτής της ομάδας και έχει αποδειχθεί ότι οι μεταβολές στη δομή τους ελέγχονται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία η πίεση και η σύστασή τους. Για παράδειγμα η συμμετρία πυροξένων συστάσεως (Ca,Mg)MgSi₂O₆ μεταβάλλεται από C2/c σε P2₁/c στη σειρά διοψιδίου – ενστατίτη με αύξηση του Mg (Tribaudino 2000).



Σχήμα 1. Δομή ιδανικού πυροξένου C2/c κατά μήκος του a*. Τα οκτάεδρα είναι οι ομάδες M1O₆ και M2O₆ ενώ τα τετραέδρα είναι οι ομάδες TO₄ (Tomson & Downs 2003).

Υπάρχουν αρκετά πολύμορφα φυσικών πυροξένων. Αυτά παρουσιάζουν συνήθως συμμετρίες $P2_1/c$, $C2/c$, $Pbcn$ ή Pbc . Σπανιότερα η τάξη (ordering) των κατιόντων, έχει ως αποτέλεσμα συμμετρία $P2_1/n$. Αυτά τα πολύμορφα έχουν περιγραφεί από τους Cameron & Parfite (1981), ενώ τα αντίστοιχα υψηλών θερμοκρασιών από τους Yang & Prewitt (2000).

Ιδανικοί πυροξένοι είναι υποθετικές δομές που βασίζονται στην ιδεατή εγγύτερη-δυνατή τοποθέτηση των ανιόντων οξυγόνου στο πλέγμα του ορυκτού (Εικ. 1). Οι δομές αυτές έχουν σχεδιαστεί με βάση τη δομή που είχε προσδιοριστεί σε φυσικούς και τεχνητούς πυροξένους και έχουν το γενικό τύπο $M2M1T_2O_6$, όπου M2 και M1 είναι κατιόντα με οκταεδρική σύνταξη και T κατιόντα με τετραεδρική. Η μοναδική δομική παράμετρος που μεταβάλλεται μεταξύ των δομών των ιδανικών πυροξένων είναι οι αποστάσεις M1-T και M2-T (Thompson & Downs 2003). Οι τυπικοί πυροξένοι πλησιάζουν τη δομή των ιδανικών πυροξένων.

Στην εργασία αυτή μελετάται η σύσταση και η δομή ενός κρυστάλλου πυροξένου από το skarn της Μαρώνιας και προσδιορίζεται η σύσταση και η δομή του.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή μελέτης ανήκει στην ενότητα Μάκρης της Περιοδοπικής ζώνης, η οποία εντάσσεται στην ευρύτερη μάζα της Ροδόπης. Η μάζα αυτή καταλαμβάνει τη μεταξύ των ποταμών Στρυμόνα και Έβρου περιοχή, τη Θάσο και ένα μεγάλο τμήμα της Νότιας Βουλγαρίας.

Η ζώνη Μοράβα-Ροδόπης περιλαμβάνει επτά τεκτονικές ενότητες (Morava, Ograzhden, Strouma, Pirin-Παγγαίον, Rila-Ροδόπη, Ανατολική Ροδόπη και Μανδρίτσα-Μάκρη). Αυτές αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο στη βάση κοινών χαρακτηριστικών: εκτεταμένη εμφάνιση υποβάθρου υψηλού βαθμού μεταμόρφωσης, ύπαρξη διεισδύσεων Παλαιοζωικής, Άνω Κρητιδικής και Παλαιογενούς ηλικίας, ανάπτυξη κατά το Παλαιογενές λεκανών με ιζήματα χερσαία και αβαθών θαλασσών, συνδεδεμένα με ηφαιστειακά πετρώματα κυρίως όξινα ή και μέσης βασικότητας, συμπίεση κατά το μέσο Κρητιδικό που ακολουθείται από εκτατική τεκτονική κατά το Άνω Κρητιδικό - Τριτογενές, ηπειρωτικό φλοιό μεγάλου πάχους (50-52 km) στο κέντρο της ζώνης με λέπτυνση σε 34-37 km στα ΝΑ και τα ΒΔ. (Παπανικολάου et al. 2004)

Η ενότητα Μανδρίτσα-Μάκρη περιλαμβάνει διαβασικά-φυλλιοειδή πετρώματα πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωσης αβέβαιης ηλικίας (Νεοπρωτεροζωική, Κάμβρια ή Τριαδική), στα οποία επωθούνται μαύροι αργιλικοί σχιστόλιθοι Ιουρασικής ηλικίας, καθώς και ιζήματα και ηφαιστίτες του κάτω Άνω Κρητιδικού (Boyanov et al. 1990). Η ενότητα αυτή θεωρείται ένα πολύπλοκο επωθημένο τέμαχος, το οποίο τοποθετήθηκε πάνω στα υψηλού βαθμού μεταμορφωμένα πετρώματα κατά τη συμπίεση τεκτονική του Μέσου και Ανώτερου Κρητιδικού. Τα πελαγικά ιζήματα της ενότητας αντικατοπτρίζουν την τεκτονική διάνοη της Τιθύος κατά το Άνω Πέρμιο – Τριαδικό. (Παπανικολάου et al. 2004)

3 Ο ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗΣ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΙΑΣ

3.1 Τα πλουτώνια πετρώματα

Η πλουτώνια εμφάνιση της περιοχής Μαρώνιας καλύπτει σε όλη του την έκταση το Βουνό Ίλσματος και εκτείνεται προς νότο μέχρι τη θάλασσα. Ο πλουτωνίτης διεισδύει στο μεταμορφωμένο υπόβαθρο της ενότητας Μάκρης, οι κυριότεροι πετρογραφικοί τύποι του οποίου είναι: μάρμαρα, μεταγρσουβάκες, μετακροκαλοπαγή, ασβεστιτικοί φυλλίτες, πρασινοσχιστόλιθοι και γνεύσοι. (Σιδέρης 1975, Δορυφόρου 1990, Mroskos & Doryforos 1993).

Ανατολικά και βορειοανατολικά έρχεται σε επαφή με τα πετρώματα της μεταηφαιστιοιζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης με τα οποία σχηματίζει έντονα φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης. Το βόρειο και βορειοδυτικό του τμήμα διεισδύει εντός των μαρμάρων της υποκείμενης μεταίζηματογενούς σειράς της ίδιας ενότητας και σχηματίζει μια ζώνη skarn.

Στον πλουτωνίτη της Μαρώνιας αναγνωρίστηκαν τρεις κύριες πετρογραφικές ομάδες: η βασική, που αποτελείται από γάββρο, η ενδιάμεση, που αποτελείται από μονζονίτη - χαλαζιακό μονζονίτη και μονζογάββρο - χαλαζιακό μονζογάββρο και η όξινη ομάδα, που αποτελείται από γρανίτη, απλιτικές φλέβες και πορφυριτικό μικρο-γρανίτη. Οι γεωλογικές σχέσεις μεταξύ των πετρογραφικών τύπων δεν είναι πάντα σαφείς (Παπαδοπούλου 2002).

3.2 Οι κερατίτες

Στο ανατολικό τμήμα ο πλουτωνίτης έρχεται σε επαφή με τα μεταμορφωμένα πετρώματα της κατώτερης μετα-ηφαιστίο-ιζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης. Τα πετρώματα αυτά είναι κυρίως γνεύσιοι και πρασινοσχιστόλιθοι με ελάχιστες εμφανίσεις ασβεστιτικών φυλλίτων. Αποτέλεσμα της διείσδυσης του πλουτωνίτη είναι η δημιουργία μιας ζώνης κερατιτών που κυμαίνεται από 500-1000 μέτρα.

Οι κερατίτες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες με βάση τον αρχικό πρωτόλιθο (ασβεστιτικοί φυλλίτες, γνευσιακά πετρώματα, πρασινοσχιστόλιθοι) (Δορυφόρου 1990).

3.3 Το skarn

Η διείσδυση του πλουτωνίτη έχει προκαλέσει μετασώματωση επαφής στο δυτικό του όριο, όπου έρχεται σε επαφή με μάρμαρα και ασβεστιτικούς φυλλίτες. Λόγω της θερμομεταμόρφωσης τα μάρμαρα έχουν υποστεί ανακρυστάλλωση. Η ζώνη skarn που σχηματίζεται έχει ανοιχτό χρώμα λόγω της έλλειψης σιδηρούχων ορυκτών και διακρίνεται σε endoskarn και exoskarn.

Το endoskarn αναπτύσσεται εις βάρος των πλουτωνικών πετρωμάτων. Η ζώνη αυτή έχει πάχος λίγων εκατοστών και χαρακτηρίζεται από την αντικατάσταση καλιούχων αστρίων και πλαγιοκλάστων από γροσσουλάριο, καθώς και από την αντικατάσταση πυροξένων από αμφίβολο και κατά περιπτώσεις από επίδοτο.

Η ζώνη του exoskarn αναπτύσσεται σε ανθρακικά πετρώματα και έχει πάχος που κυμαίνεται από 3 έως 5 μέτρα. Κοντά στον πλουτωνίτη το exoskarn αποτελείται κυρίως από γροσσουλάριο με εγκλείσματα ασβεστίτη, φλογοπίτη και επίδοτο, ενώ στην επόμενη ζώνη κύριο ορυκτό είναι ο βεζουβιανός που εγκλείει βολλαστονίτη, ασβεστίτη και χαλαζία. Καθώς απομακρυνόμαστε από τον πλουτωνίτη έχουμε βαθμιαία αύξηση του ποσοστού του ασβεστίτη.

Χαρακτηριστικό της ζώνης skarn είναι η ύπαρξη τεφρών σωμάτων μελίλιθου με τη μορφή φλεβών. Το πάχος τους κυμαίνεται από λίγα εκατοστά μέχρι 2 μέτρα. Εκτός από την παρουσία του μελίλιθου, έχουν προσδιοριστεί λαρνίτης, ασβεστίτης και κατά θέσεις γρανάτης και μοντισελλίτης.

Στα μελιλίθικα σώματα η παραγένεση μελίλιθος –μοντισελλίτης δείχνει ότι η μετασώματωση συνέβη σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Η εμφάνιση του λαρνίτη ως εγκλείσμα στο μελίλιθο απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες σχηματισμού. Οι θερμοκρασίες που δίδονται για επιφανειακές συνθήκες πίεσης είναι πάνω από 725 °C. Η αντικατάσταση του μελίλιθου από βεζουβιανίτη που παρατηρείται στα περιθώρια των μελιλιθικών σωμάτων, έχει βρεθεί εργαστηριακά ότι συμβαίνει σε πιέσεις 0,5-2,5 kbars και σε θερμοκρασίες 600-700 °C. Εκτός από το δυτικό τμήμα του πλουτωνίτη, σώματα skarn έχουν βρεθεί και στο κεντρικό τμήμα του, που αποτελούνται από φακούς μελίλιθου σαφείς (Δορυφόρου 1990, Mroskos & Doryforos 1993, Παπαδοπούλου 2002).

4 Ο ΔΙΟΨΙΔΙΟΣ

Οι κρύσταλλοι διοψιδίου που μελετήθηκαν έχουν συλλεχθεί από skarn στην επαφή του μονζονίτη με μάρμαρα, στο δυτικό τμήμα του πλουτωνίτη. Η παραγένεση περιλαμβάνει διοψίδιο, αυγίτη, γρανάτες με ποικιλία συστάσεων, βεζουβιανό και ασβεστίτη. Οι κρύσταλλοι έχουν μήκος που φτάνει τα 2 εκατοστά, βαθύ πράσινο χρώμα και είναι αδιαφανείς έως διαφώτιστοι.

5 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Τα ακτινογραφήματα σκόνης ελήφθησαν σε συσκευή X-Ray Diffraction D-500 της Siemens με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη, σε 40 kV, 40 mA, 1°/min.. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα EVA ver. 2.2, στον Τομέα Ορυκτολογίας και Πετρολογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Οι μικροαναλύσεις έγιναν με τη χρήση μικραναλυτή σάρωσης JEOL JSM 5600 συνδεδεμένο με σύστημα Oxford ISIS 300 Microanal, σε 20 kV, 0,5 nA. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με το πρόγραμμα Oxford SEM-Quant στον Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

Τέλος η ακτινοσκοπική μελέτη μονοκρυστάλλου έγινε στο Τμήμα Ορυκτολογίας και Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου του Salzburg με συσκευή SMART APEX CCD Detector με το μεγαλύτε-

ρο διαθέσιμο chip 4K, συνδεδεμένη με υψηλής ακρίβειας γωνιόμετρο D8, στο οποίο επιτυγχάνεται πλήρης ευθυγράμμιση της λυχνίας ακτινών-X και των εναλλακτικών οπτικών συστημάτων.

Ο μονοκρύσταλλος που χρησιμοποιήθηκε είχε χρώμα σκούρο πράσινο, σχήμα πλακιδίου με ακανόνιστες ακμές και διαστάσεις 0,385×0,400×0,090 mm (συντελεστής απορρόφησης $\mu=3,9 \text{ mm}^{-1}$ για MoK α). Τα δεδομένα αφορούν γωνίες έως 56,55° 2 θ και διάφορες θέσεις ϕ . Κατά την έκθεση σε ακτινοβολία η ω -περιστροφή ήταν 0.3° ανά βήμα, η απόσταση δείγματος-ανιχνευτή 60 mm και ο χρόνος έκθεσης 4 sec. Οι διορθώσεις απορρόφησης έγιναν με το πρόγραμμα SADABS (διαδικασία πολλαπλής σάρωσης με πρόσθετες διορθώσεις σφαιρικής απορρόφησης). Η μελέτη της δομής και ο σχετικός επανυπολογισμός (refinement) έγιναν με τα προγράμματα SHELXS και SHELXTL version 6.12 της εταιρίας Brucker AXS (Brucker 2001). Οι συντελεστές διασποράς των ακτίνων-X στην ιοντική τους μορφή έχουν ληφθεί από τους Διεθνείς Πίνακες Κρυσταλλογραφίας.

Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία μολυβδαινίου και τα τριχοειδή οπτικά συστήματα δίνουν τριπλάσιες εντάσεις από ότι τα συνήθη. Το δείγμα ακτινοβολήθηκε επί 8 περίπου ώρες και οι σχετικές συνθήκες δίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1. Ανάκλαση ακτίνων X σε μονοκρύσταλο, σε θερμοκρασία δωματίου. Παράμετροι συσκευής και συντελεστές αξιοπιστίας του επανυπολογισμού της δομής.

Ολικές ανακλάσεις	Μοναδιαίες ανακλάσεις	2 θ_{\max}	R(Fo)	wR(Fo ²)	GoF	Συντελεστής απόσβεσης
7458	1282	56.55	0.0186	0.0921	0.857	0.009839

Έγινε επανυπολογισμός της κατάληψης των θέσεων αρχικά ως ιστροπικών και μετά ως ανισοτροπικών. Οι θέσεις των οξυγόνων κρατήθηκαν σταθερές. Οι καταλήψεις των θέσεων και το ποσοστό αντικατάστασης των ιόντων (Ca στην M2 και Mg στην M1 θέση) προέκυψαν από τις τιμές που έδωσαν κατά τον επανυπολογισμό οι διαφορές τιμών Fourier.

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στον πίνακα 2 δίνονται χημικές αναλύσεις του πυροξένου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη μονοκρυστάλλου. Αναλύσεις και άλλων κρυστάλλων από την περιοχή, έδωσαν αντίστοιχα αποτελέσματα. Ο πυρόξενος παρουσιάζει ελαφρά ζώνωση με αύξηση αργιλίου και σιδήρου και αντίστοιχη μείωση πυριτίου και μαγνησίου από την περιφέρεια προς το κέντρο. Το θραύσμα που μελετήθηκε με XRD-μονοκρυστάλλου προέρχεται από το κέντρο του δείγματος.

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις πυροξένου.

	4a	4b	4c
SiO ₂	43,43	42,03	41,8
TiO ₂	0,55	1,09	1,29
Al ₂ O ₃	13,44	14,79	15,04
FeO	5,08	5,77	6,33
Cr ₂ O ₃	-	-	0,34
MnO	0,08	0,16	-
MgO	11,45	10,42	9,99
CaO	24,63	25,4	24,55
Na ₂ O	-	-	-
Σύνολο	98,66	99,66	99,34
Wo	55,237	57,042	56,579
En	35,729	32,56	32,034
Fs	9,034	10,398	11,387

a. περιφέρεια c. κέντρο του κρυστάλλου

Στους πίνακες 3 και 4 δίνονται τα αποτελέσματα της ακτινοσκοπικής μελέτης καθώς και οι σχετικές παράμετροι υπολογισμών.

Πίνακας 3. Θέσεις ιόντων στο πλέγμα του κρυστάλλου και θερμικές παράμετροι

ΑΤΟΜΟ	Wyckoff symbol	x	y	Z	Occupation factor	Ueq
Mg1	4e	0	0.907375	1/4	0,32	0.00728
Fe1	4e	0	0.907375	1/4	0,08	0.00728
Al1	4e	0	0.907375	1/4	0,10	0.00728
Ca1	4e	0	0.304517	1/4	0,5	0.00979
Si1	8f	0.287022	0.093618	0.225553	0,81	0,00632
Al2	8f	0.287022	0.093618	0.225553	0,19	0.00589
O1	8f	0.112692	0.086320	0.136662	1	0,00988
O2	8f	0.362022	0.254702	0.318223	1	0,0116
O3	8f	0.352262	0.01873	0.991161	1	0,01031

Οι θερμικές παράμετροι ανισότροπου κρυστάλλου είναι διαθέσιμες από τον συγγραφέα.

Πίνακας 4. Αποστάσεις και γωνίες μεταξύ ιόντων

Απόσταση (Å)	Γωνία (°)
T – O1	1,6322(7)
T – O2	1,6153(7)
T – O3 ⁽¹⁸⁾	1,6772(6)
T – O3 ⁽²¹⁾	1,6958(7)
M1 – O1 ⁽³⁾	2,0386(7)
M1 – O1 ⁽¹⁵⁾	2,0386 (7)
M1 – O1 ⁽¹⁷⁾	2,1054(7)
M1 – O1 ⁽⁷⁾	2,1054(7)
M1 – O2 ⁽¹³⁾	2,0065(7)
M1 – O2 ⁽¹¹⁾	2,0065(7)
M2 – O1	2,3779 (7)
M2 – O1 ⁽¹²⁾	2,3779 (7)
M2 – O2 ⁽¹⁶⁾	2,3681 (7)
M2 – O2 ⁽⁹⁾	2,3681 (7)
M2 – O3 ⁽²⁰⁾	2,5406 (7)
M2 – O3 ⁽¹⁹⁾	2,5406 (7)
M2 – O3 ⁽⁹⁾	2,6742 (7)
M2 – O3 ⁽¹⁶⁾	2,6742 (7)

Στον πίνακα 5 δίνονται οι συναρτήσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται από το σχετικό πρόγραμμα για τον υπολογισμό των θέσεων των ιόντων στο πλέγμα με βάση τα 21 στοιχεία συμμετρίας. Το αποτέλεσμα αυτών των υπολογισμών σε συνδυασμό με τις αποστάσεις και τις γωνίες μεταξύ των ιόντων είναι η δομή του ορυκτού που φαίνεται στο σχ. 2.

Πίνακας 5. Συναρτήσεις υπολογισμού των θέσεων στο πλέγμα.

(1)	x, y-1, z
(2)	x+1/2, y-1/2, z
(3)	-x, -y+1, -z
(4)	-x, -y+2, -z
(5)	-x, -y+1, -z+1
(6)	-x, -y+2, -z+1
(7)	x, y+1, z
(8)	x+1/2, y-1/2, z+1
(9)	-x+1/2, -y+1/2, -z+1
(10)	x, y, z+1
(11)	x-1/2, y+1/2, z
(12)	-x, y, -z+1/2
(13)	-x+1/2, y+1/2, -z+1/2
(14)	x, -y, z+1/2
(15)	x, -y+1, z+1/2
(16)	x-1/2, -y+1/2, z-1/2
(17)	-x, y+1, -z+1/2
(18)	x, y, z-1
(19)	x-1/2, y+1/2, z-1
(20)	-x+1/2, y+1/2, -z+3/2
(21)	x, -y, z-1/2

7 ΤΟΠΟΛΟΓΙΑ ΤΟΥ ΠΥΡΟΞΕΝΟΥ

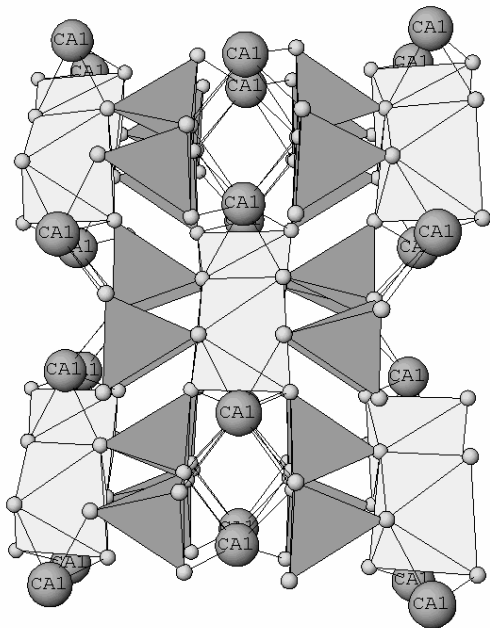
Τα κύρια τοπολογικά χαρακτηριστικά των πυροξένων περιγράφονται ως δέσμες επαναλαμβανόμενων τετραεδρικών και οκταεδρικών αλυσίδων. Η ποικιλία των δομών οφείλεται σε διαφορές στην στρέβλωση (skew), κλίση (tilt) ή τη διεύθυνση της εναλλαγής (stagger) των οκταεδρικών αλυσίδων (Rannhorst 1981, Cameron & Parke 1981).

Σύμφωνα με τους Sueno et al 1984 στη μελέτη της δομής των πυροξένων, ο προσδιορισμός της κατανομής των δεσμών γύρω από τη θέση M2 μπορεί να αποδειχθεί σημαντικός σε συνδυασμό με το μήκος των δεσμών του πολυέδρου M2. Φυσικά πριν 20 χρόνια δεν υπήρχε η δυνατότητα προσδιορισμού της τοπολογίας των δεσμών γύρω από αυτές τις θέσεις.

Από τα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής μελέτης προκύπτει ότι ο πυροξένος από το skarn της Μαρώνας παρουσιάζει συμμετρία C2/c, με σταθερές πλέγματος: $a = 9.7305 \text{ \AA}$, $b = 8.8519 \text{ \AA}$, $c = 5.2904 \text{ \AA}$ και $\beta = 105.966^\circ$. Οι σταθερές πλέγματος εξαρτώνται άμεσα από τυχόν αλλαγές στη σύσταση. Η σχετικά μεγάλη τιμή της σταθεράς c οφείλεται στο σίδηρο που υπάρχει στη δομή (Redhammer 1998).

Οι τετραεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κατά 81% από Si, ενώ οι υπόλοιπες καλύπτονται από $\text{Al}^{\text{IV}} = 0.35 - 0.41$ άτομα ανά χημικό τύπο (a.f.u.). Η αντικατάσταση αυτή δημιουργεί διάταξη του τετραέδρου με μέσες αποστάσεις $\langle \text{T-O} \rangle = 1,655 \text{ \AA}$ (Πιν. 4). Η γωνία Si - O - Si είναι $135,47^\circ$, τιμή τυπική για διοψίδιο. Η τιμή της γωνίας O3-O3-O3 = $165,71^\circ$ της τετραεδρικής αλυσίδας είναι μικρότερη από αυτή του διοψιδίου (Cameron et al. 1973) αλλά πολύ κοντά σε αυτή της σιδηρούχου ποικιλίας σιδηροσαλίτης (Deer et al 1986).

Στη θέση M1 παρατηρείται αντικατάσταση του Mg, (το οποίο καλύπτει την M1 θέση κατά 64%), από $\text{Al}^{\text{VI}} (0,19 - 0,23 \text{ a.f.u.})$ και $\text{Fe} (0,15 - 0,18 \text{ a.f.u.})$. Οι ποσότητες των Ti και Mn είναι αρκετά μικρές, ώστε να θεωρηθούν αμελητέες όσον αφορά σε μεταβολές της δομής. Από το μήκος των δεσμών M1-O, προκύπτει ότι το κατά πολύ μεγαλύτερο ιόν Ca δεν θα μπορούσε να αντικαταστήσει το Mg στη θέση M1.



Σχήμα 2. Δομή του πυροξένου της Μαρώνας όπως προκύπτει από τα δεδομένα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης. Διακρίνονται τα τετράεδρα (SiAl)-O, τα οκτάεδρα (MgAlFe)-O και οι δεσμοί Ca με τα 8 O που τα περιβάλλουν (άξονας α στο επίπεδο x-y)

Τα R^{3+} ιόντα, επειδή έχουν αρκετά μικρότερη ακτίνα σχετικά με τα ιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+} , προκαλούν μείωση στο μήκος του μικρότερου M1 – O2 δεσμού, ο οποίος συνήθως φτάνει τα 2,03 Å. Στον κρύσταλλο που μελετήθηκε το μήκος αυτού του δεσμού είναι 2,0065 Å (Πιν. 4), και συνεπώς επιβεβαιώνεται η ύπαρξη τρισθενών ιόντων και ειδικότερα Al^{VI} σε θέσεις M1.

Η δομή C2/c παρουσιάζει την ανώτερη δυνατή συμμετρία των πυροξένων, με τα άτομα M2 να τοποθετούνται σε άξονα συμμετρίας 2^{15} τάξης. Αυτή η συμμετρία περιορίζει τον αριθμό σύνταξης των καπόντων σε 4, 6 ή 8, ενώ σε άλλους πυροξένους τα M2 άτομα μπορεί να βρίσκονται σε θέσεις που δεν εισάγουν περιορισμούς στον αριθμό σύνταξης.

Στον κρύσταλλο που μελετήθηκε η θέση M2 είναι πλήρως κατειλημμένη με Ca (Ca = 0,98 – 1,008 a.f.u.). Όταν η M2 θέση περιέχει Mg ή Fe, τα O3 οξυγόνα ανακατανέμονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ξεχωριστής M2' θέσης (που απέχει περίπου 0.7 Å από τη M2) και στην οποία τοποθετούνται τα ιόντα Mg^{2+} και Fe^{2+} (Rossi et al. 1987). Από την ακτινοσκοπική μελέτη του μονοκρυστάλλου δεν παρατηρήθηκε κάποιο διαφοροποιημένο peak κοντά στη θέση M2, συνεπώς θα πρέπει να αποκλεισθεί η κατάληψη της θέσης M2 από Mg ή Fe.

Με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων ο τύπος του πυροξένου που μελετήθηκε είναι: $Ca_{0,98}(Al_{0,21}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38})$. Ο αντίστοιχος τύπος που προκύπτει από την κρυσταλλογραφική μελέτη είναι ταυτόσημος: $Ca_1(Al_{0,20}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38})$.

Θεωρητικά, ο αριθμός σύνταξης ενός ιόντος θα πρέπει να είναι ανάλογος του μεγέθους της ακτίνας του (Arlt et al. 1998), αλλά αυτό δεν συμβαίνει πάντα. Για παράδειγμα: συνήθως ο αριθμός σύνταξης του Ca σε θέσεις M2 είναι 8, ενώ όλο το Na έχει αριθμό σύνταξης 6 αν και έχουν παρόμοιες ακτίνες (Downs 2003). Στον κρύσταλλο που μελετήθηκε η σύνταξη του Ca σε θέσεις M2 είναι 4+4, όπως προκύπτει από τα μήκη των δεσμών, όπως συμβαίνει σε τυπικούς πυροξένους σε κανονικές θερμοκρασίες (Clark et al. 1969).

Αντίθετα, έχει παρατηρηθεί συσχετισμός μεταξύ της μονοκλινούς γωνίας β και του αριθμού σύνταξης της M2 θέσης, με τα δύο μεγέθη να είναι αντιστρόφως ανάλογα (Downs 2003). Ειδικότερα σε δομές με γωνία β μεγαλύτερη των $\sim 110^\circ$ τα άτομα M2 δεν συνδέονται με άτομα O3. Σε αυτές με $\sim 106^\circ < \beta < \sim 110^\circ$ τα άτομα M2 συνδέονται με άτομα O3₂ και O3₃. Σε δομές με γωνία $\beta \sim 104^\circ < \beta <$

~106° τα M2 άτομα συνδέονται και με τα τέσσερα άτομα O3, ενώ όταν η β είναι μικρότερη από ~104°, συνδέονται με άτομα O3₁ και O3₄. Αυτό επιβεβαιώθηκε και στην περίπτωση του πυρόξενου της Μαρώνας, όπου η μονοκλινής γωνία β είναι μέσα στα όρια 104° < β < 106°, η M2 θέση έχει οκταεδρική σύνταξη και το Ca είναι συνδεδεμένο και με τα τέσσερα O3.

Συνοψίζοντας: ο κρύσταλλος που μελετήθηκε παρουσιάζει συμμετρία C2/c και σταθερές κυψελίδας τυπικές για διοψίδιο, με μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε Fe. Οι τετραεδρικές θέσεις καλύπτονται, εκτός από το Si και από Al^{IV} με παράλληλη διάταξη του τετραέδρου. Οι θέσεις M1 καλύπτονται από Mg, Al^{VI} και Fe, ενώ έχει αποκλειστεί η τοποθέτηση Ca. Οι θέσεις M2 καλύπτονται αποκλειστικά από Ca. Η απουσία θέσεων M2' και το μήκος των δεσμών M2 – O2 αποκλείει την τοποθέτηση Mg, Fe και Al^{VI} σε αυτές τις θέσεις. Τέλος η σύνταξη του Ca και η μονοκλινής γωνία β συνηγορούν στο ότι ο πυρόξενος από το skarn της Μαρώνας είναι ένας τυπικός διοψίδιος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο συγγραφέας θα ήθελε να ευχαριστήσει την Anna Bieniok και την Άννα Κατερινοπούλου, Τμήμα Ορυκτολογίας, Πανεπιστήμιο Salzburg, για την βοήθειά τους στην ακτινοσκοπική μελέτη μονοκρυστάλλου και τον λέκτορα Π. Βουδούρη για τη βοήθειά του στην εργασία υπαίθρου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Δορυφόρου Κ. 1990. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνας και η μεταμορφική του επίδραση στα περιβάλλοντα πετρώματα της φυλλιτικής σειράς. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 167 σ.
- Παπαδοπούλου Α. 2002. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνας, Θράκη. Διδακτορική Διατριβή, ΑΠΘ, 336 σ.
- Σιδέρης Κ. 1975. Αναζήτησης ιδιαίτερων χαρακτήρων εις πλουτωνίτας και ηφαιστίτας Ανατολικής ζώνης Ροδόπης. Διατριβή επί Υψηγείας, ΕΚΠΑ, 108 σ.
- Arlt T., Angel R.J., Miletich R., Armbruster T. & Peters T. 1998. High-pressure P2₁/c-C2/c phase transitions in clinopyroxenes: Influences of cation size and electronic structure. *Am. Min.*, 83, 1176–1181
- Boyanov I., Rouseva M., Toprakchieva V. & Dimitrova E. 1990. Lithostratigraphy of the Mesozoic rocks in the Eastern Rhodopes. *Geol. Balc.*, 20, 3-28.
- Brucker-AXS INC. 2001. Brucker Advanced X-Ray solutions, Software: Sadabs ver.2.03, Shelxtl, Shelxs ver. 6.12.
- Cameron M. & Papike J.J., 1981. Structural and chemical variations in pyroxenes. *Am. Min.*, 66, 1–50.
- Cameron M., Sueno S., Prewitt CT, Papike J.J. 1973. High-Temperature Crystal Chemistry of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumene, and Ureyite. *Am. Min.* 58(7-8), 594-618
- Clark JR., Appleman DE. & Papike J.J., 1969. Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements. *Min. Soc. of Am. Sp. Pap.*, 2, 31–50.
- Deer WA., Howie RA. & Zussman J., 1986. Rock forming minerals, 1B. Longman S and T, New York, 629 p.
- Downs, RT. 2003. Topology of the pyroxenes as a function of temperature, pressure, and composition as determined from the procrystal electron density. *Am. Min.* 88(4), 556-566.
- Mposkos E. & Doryforos K. 1993. High temperature skarns in the Maronia area, (NE Greece). *Bul. Geol. Soc. Greece*, 28, 23-35
- Pannhorst W. 1981. Comparison between topological classifications of pyroxenes. *Neues Jahr. Für Miner. Abh.*, 143, 1–14.
- Papanikolaou D., Barghathi H., Dabovski C., Dimitriu R., El-Hawat A., Ioane D., Kranis H., Obeidi A., Oaie C., Seghedi A. & Zagorchev I. 2004. In W. Lavazza, F. Roure, W. Spakman, G. Stampfli, & P. Ziegler (eds), *Transect VII: The TRANSECT Atlas*, Springer (CD).
- Redhammer G. 1998. Moessbauer spectroscopy and Rietveld refinement on synthetic ferri-Tschermak's molecule CaFe (super 3(Fe (super 3+) Si)O (sub 6) substituted diopside. *European Journal of Mineralogy* 10(3) 439-452
- Rossi G., Oberti R., Dal Negro A., Molin G.M., Mellini M. (1987). Residual electron density at the M2 site in C2/c clinopyroxenes: Relationships with bulk chemistry and sub-solidus volutions. *Physics and Chemistry of Minerals* 14, 514 - 520
- Sueno S., Kimata M., & Prewitt CT. 1984. The crystal structure of high clinoferrosilite. *Am. Min.*, 69, 264–269
- Thompson RM. & Downs RT. 2003. Model Pyroxenes I: Ideal Pyroxene Topologies. *Am. Min.* 88(4), 653-666.
- Tribaudino, M., Nestola, F., Camara, F., & Domenghetti, MC. 2002. The high-temperature P2₁/c → C2/c phase transition in Fe-free pyroxene (Ca_{0.15}Mg_{1.85}Si₂O₆): structural and thermodynamic behavior. *Am. Min.*, 87, 648–657
- Warren B. & Bragg WL. 1928. The structure of diopside, CaMg(SiO₃)₂. *Zeitschrift für Kristallographie*, 69, 168–193.
- Warren BE. & Modell DI. 1930. The structure of enstatite MgSiO₃. *Zeitschrift für Kristallographie*, 75, 1–14.

Yang H. & Prewitt CT. 2000. Chain and layer silicates at high temperatures and pressures. In RM. Hazen & RT. Downs (eds), *High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, 41, 211–255.

ABSTRACT

A TYPICAL DIOPSIDE FROM THE SKARN OF MARONIA: TOPOLOGY ON THE BASIS OF BONDS' DISTRIBUTION

Katerinopoulos A.

Department of Mineralogy-Petrology, School of Geology and Geoenvironment, National and Kapodistrian University of Athens, 157 84, Athens, akaterin@geol.uoa.gr

The composition and structure of a pyroxene crystal 2 cm in length, from the skarn of Maronia, Thrace, Greece, is studied. The pyroxene is diopside (Wo=55%, En=35%, Fs=10%), with a slight zoning, characterized by increase of Al, and Fe and decrease of Si and Mg from the center to the margin of the crystal. The study of its structure by single crystal XRD method showed that the crystal has a C2/c symmetry and cell parameters typical for diopside with a relatively low Fe content. The tetrahedral sites are occupied, apart from Si, by Al^{IV}, resulting in a tetrahedron extension. Mg, Al^{VI} and Fe cover M1 sites, while the presence of Ca has been excluded. M2 sites are totally occupied by Ca. The chemical formula resulting from the crystallographic study coincides to the one calculated from the chemical analysis: Ca₁(Al_{0,20}Mg_{0,64}Fe_{0,16})(Si_{1,62}Al_{0,38}). The absence of M2' peaks and the M2 – O2 bonds length indicate the absence of Mg, Fe and Al^{VI} at these sites. Finally, the Ca coordination and the monoclinic angle β support the view that the pyroxene from the Maronia skarn is a typical diopside.

ΜΑΓΜΑΤΙΚΟ ΕΠΙΔΟΤΟ ΑΠΟ ΤΟΝ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΤΗΣ ΣΙΘΩΝΙΑΣ (ΧΑΛΚΙΔΙΚΗ): ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ

Κεραμιδάς Κ.,¹ Βουτσάς Γ.,¹ Χριστοφίδης Γ.² και Ελευθεριάδης Γ.²

¹ Εργαστήριο Εφηρμοσμένης Φυσικής, Τμήμα Φυσικής, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη,
kerdas@auth.gr, voutsas@auth.gr

² Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24
Θεσσαλονίκη, christof@geo.auth.gr, gelefthe@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο πλουτωνίτης της Σιθωνίας χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη επιδότου ως ορυκτού συστατικού του. Ιστολογικές σχέσεις και ιδιομορφία των κρυστάλλων υποστηρίζει πρωτογενή (μαγματική) προέλευση για το επίδοτο αυτό. Το μαγματικό επίδοτο του πλουτωνίτη της Σιθωνίας είναι χημικά ομογενές και γενικά δεν παρουσιάζει χημική ζώνωση. Σύγκρισή του, από χημικής απόψεως, με επίδοτα προερχόμενα από σχηματισμό skarn και από μεταμορφωμένο πέτρωμα δείχνει μικρότερες τιμές σε πιεστασιότητα (26,8 έναντι 28,4 και 30,0, αντίστοιχα). Η γεωχημεία των ιχνοστοιχείων του όμως το διαχωρίζει σαφώς από τα άλλα δύο, αφού εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε όλα τα ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν, όπως Sc, Ba, Rb, Cr κ.ά. καθώς επίσης σπάνιες γαίες όπως το La, Ce, Pr κ.ά. Το μαγματικό επίδοτο που εξετάστηκε ανήκει δομικά στη μονοκλινή ομάδα χώρου P2₁/m και οι σταθερές κυψελίδας που προσδιορίστηκαν είναι: a = 8,877(5) Å, b = 5,632(5) Å, c = 10,154(4) Å και γωνία β = 115,454(12)^ο. Σε γενικές γραμμές οι πιο πάνω σταθερές είναι παρόμοιες με εκείνες που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για μη μαγματικά επίδοτα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η άποψη ότι το επίδοτο γρανιτικών πετρωμάτων μπορεί να είναι και μαγματικής προέλευσης είναι γνωστή από πολύ παλιά (Niggli 1926, Deer et al. 1963). Η δυνατότητα κρυστάλλωσης του επιδότου από γρανιτικά μάγματα κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας αποδείχθηκε και πειραματικά (Naney 1983).

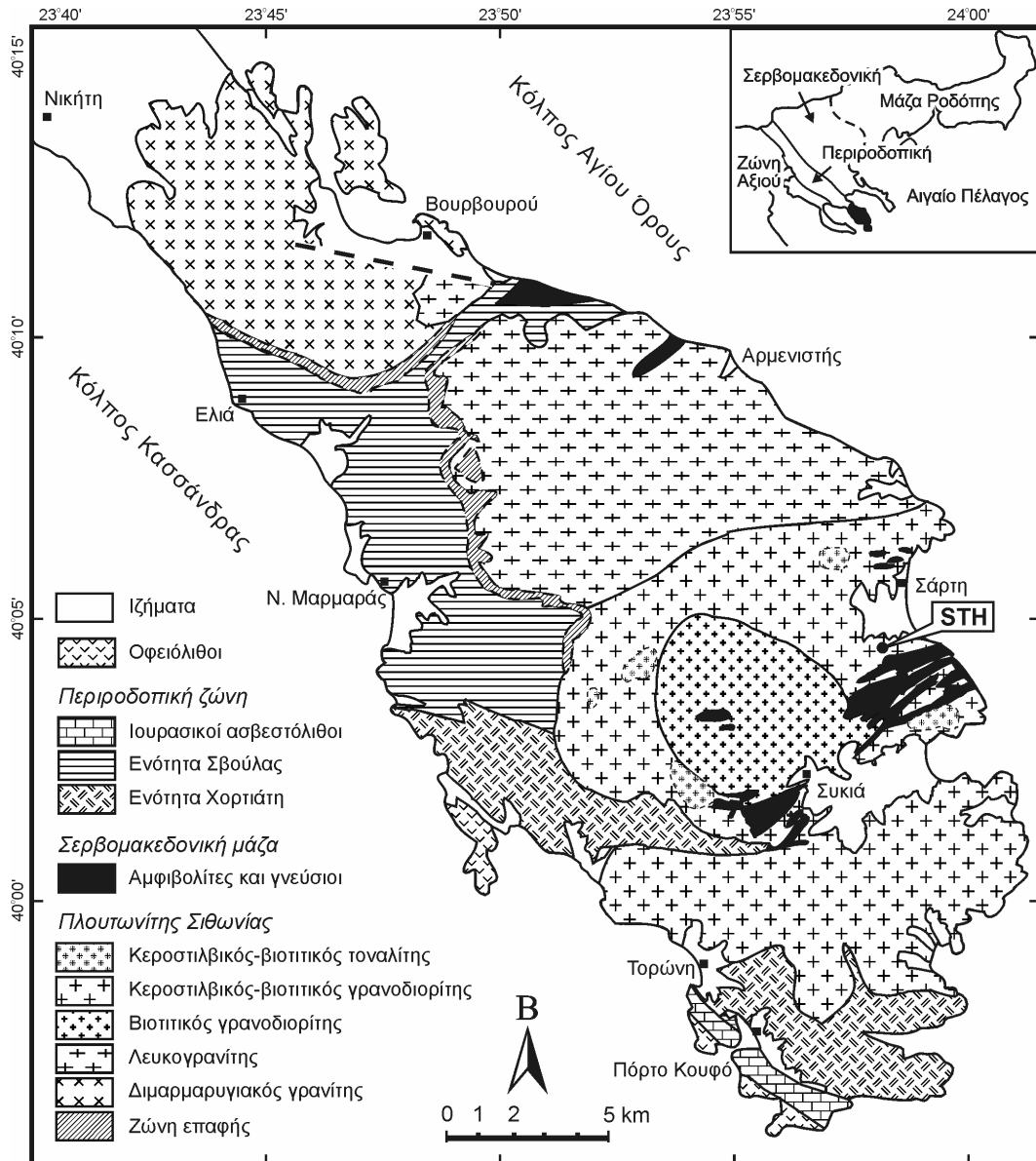
Η πετρολογική σημασία του μαγματικού επιδότου για το βάθος σχηματισμού των όξινων πλουτωνικών πετρωμάτων συζητήθηκε εκτενώς από τους Zen & Hammarstrom (1984, 1986) και Zen (1985), οι οποίοι με βάση τα πειραματικά δεδομένα του Naney (1983) και τις δικές τους παρατηρήσεις σε πλουτωνικά πετρώματα υποστήριξαν την άποψη ότι το μαγματικό επίδοτο κρυσταλλώνεται σε πιέσεις μεταξύ 6 και 8 kbar. Αργότερα αναφέρθηκε (Tulloch 1986, Moench 1986) ότι το μαγματικό επίδοτο μπορεί να κρυσταλλωθεί και σε χαμηλότερες πιέσεις πράγμα το οποίο επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τους Schmidt & Thompson (1996).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το μαγματικό επίδοτο είναι ορυκτό το οποίο κρυσταλλώνεται κάτω από συνθήκες σχετικά υψηλής πίεσης. Στο πλαίσιο αυτό και με δεδομένο ότι η δομή ενός ορυκτού εξαρτάται μεταξύ των άλλων από τις συνθήκες κρυστάλλωσής του και τη χημική σύστασή του επιχειρείται η σύγκριση του μαγματικού επιδότου από τα πλουτωνικά πετρώματα της Σιθωνίας (Χριστοφίδης & Ελευθεριάδης 1992) με επίδοτα προερχόμενα από μεταμόρφωση και από skarn. Παράλληλα, γίνεται η διερεύνηση της δομής του μαγματικού επιδότου και η σύγκρισή της με τις δομές άλλων επιδότων από τη βιβλιογραφία.

2 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο πλουτωνίτης της Σιθωνίας, ο οποίος καταλαμβάνει το μεγαλύτερο τμήμα της ομωνύμου χερσονήσου της Χαλκιδικής (Σχ. 1), διεισδύει κυρίως σε μεταβασίτες, αμφιβολίτες, γνευσίους και φυλλί-

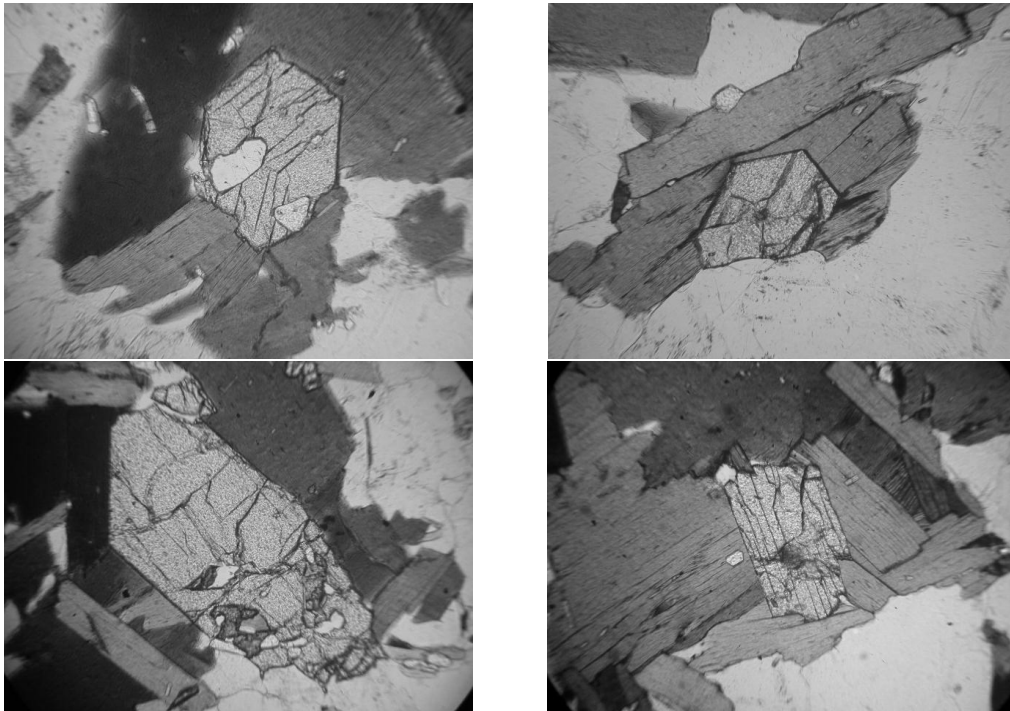
τες και σχηματίζει φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης με σχηματισμό διαφόρων ορυκτών. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα πλουτωνικά πετρώματα είναι τεκτονισμένα κατά ζώνες και εμφανίζονται σχιστοποιημένα. Τα πλουτωνικά πετρώματα της Σιθωνίας, τα οποία στη σύστασή τους κυμαίνονται από τοναλίτες μέχρι λευκογρανίτες, παρουσιάζουν χαρακτηριστές ασβεσταλκαλικών πετρωμάτων και έχουν ηωκαινική ηλικία (Christofides et al. 1990). Αποτελούνται από χαλαζία, πλαγιόκλαστα, Κ-αστρίους, βιοτίτη και κεροσίλη. Σε επουσιώδη ποσά υπάρχουν επίδοτο, αλλανίτης, απατίτης τιτανίτης και μαγνήτιτης. Το επίδοτο κυμαίνεται συνήθως από 1% μέχρι 5% κατ' όγκον, σε ορισμένες όμως περιπτώσεις ξεπερνάει το 10%.



Σχήμα 1. Πετρογραφικός χάρτης του πλουτωνίτη της Σιθωνίας.

Το επίδοτο του πλουτωνίτη της Σιθωνίας έχει μέγεθος κρυστάλλων μικρότερο του 1 mm και εμφανίζει πλεοχρυσισμό στις αποχρώσεις του κιτρίνου. Παρουσιάζει διάφορα ιστολογικά γνωρίσματα τα οποία σύμφωνα με τους Zen & Hammarstrom (1984) είναι χαρακτηριστικά της μαγματικής του

προέλευσης, όπως είναι (βλ. Χριστοφίδης & Ελευθεριάδης 1992): α) οι ιδιόμορφες τομές σε επαφή με βιοτίτη ή όταν εγκλείεται από αυτόν (Σχ. 2), β) οι δίδυμοι κρύσταλλοι, γ) η ανάπτυξη γύρω από κρυστάλλους αλλανίτη, δ) οι στρογγυλεμένες γωνίες και εγκοιλώσεις σε επαφή με πλαγιόκλαστο και χαλαζία. Επιπλέον, η περιεκτικότητά του σε πιστασίτη, η οποία είναι 27% (Πιν. 1), επιβεβαιώνει τον πρωτογενή χαρακτήρα του (βλ. Tuloch 1979). Τέλος, Ο χαρακτηρισμός του ως μαγματικού επιδότου συμφωνεί με την πίεση κρυστάλλωσης του φιλοξενούντος πετρώματος, η οποία, με βάση το γεωβαρόμετρο της κροστίλβης, βρέθηκε ότι κυμαίνεται από 3,6 έως 6,1 kbar (Christofides et al. 1998).



Σχήμα 2. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μαγματικού επιδότου από τον πλουτωνίτη της Σιθωνίας.

3 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

Με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή έγιναν πολλές αναλύσεις κύριων στοιχείων σε διάφορα σημεία του μαγματικού επιδότου και κυρίως στην περιφέρεια και τον πυρήνα, τόσο ιδιόμορφων όσο και αλλοτριόμορφων κρυστάλλων, καθώς επίσης σε επίδοτα τα οποία αναπτύσσονται γύρω από αλλανίτη.

Από τις αναλύσεις προέκυψε ότι δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες διαφορές στη χημική σύσταση τόσο στον ίδιο κρύσταλλο μεταξύ κέντρου και περιφέρειας όσο και μεταξύ των διαφόρων κρυστάλλων. Στον πίνακα 1 παρέχονται οι μέσοι όροι των αναλύσεων του μαγματικού επιδότου (STH) μαζί με τους μέσους όρους ενός επιδότου από σχηματισμό skarn (KIM1) και ενός μεταμορφικού επιδότου (KX6), τα οποία αναλύθηκαν κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Όπως φαίνεται από τον πίνακα οι διαφορές μεταξύ των τριών επιδότων, όσον αφορά τα κύρια στοιχεία, είναι ασήμαντες αν και το μαγματικό επίδοτο εμφανίζεται κάπως πλουσιότερο σε Al_2O_3 και φτωχότερο σε Fe_2O_3 σε σύγκριση με τα άλλα δύο επίδοτα. Η διαφορά αυτή αντανακλάται στην περιεκτικότητα των τριών επιδότων σε πιστασίτη (Ps), ο οποίος βρέθηκε ότι είναι 26,8, 28,4 και 30,0%, αντίστοιχα (Πιν. 1).

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις κυρίων στοιχείων* (κ.β.%) (μέσος όρος) επιδότων από διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα.

Δείγμα	STH	KIM1	KX6
SiO ₂	37,89	37,18	36,69
TiO ₂	<O.A.	0,10	0,01
Al ₂ O ₃	23,10	22,83	21,89
Fe ₂ O _{3t}	13,25	14,16	14,62
MnO	<O.A.	0,27	0,11
MgO	<O.A.	0,14	0,07
CaO	23,49	23,27	23,04
Σύνολο	97,73	97,95	96,43
Κατανομή ιόντων με βάση 25 (O)			
Si	0,631	0,619	0,611
Ti	0,000	0,001	0,000
Al	0,227	0,224	0,215
Fe ³⁺	0,083	0,089	0,092
Mn	0,000	0,004	0,002
Mg	0,000	0,003	0,002
Ca	0,419	0,415	0,411
Ps	26,8	28,4	30,0

STH μαγματικό επίδοτο, KIM1 επίδοτο από skarn, KX6 επίδοτο από σχιστόλιθο.

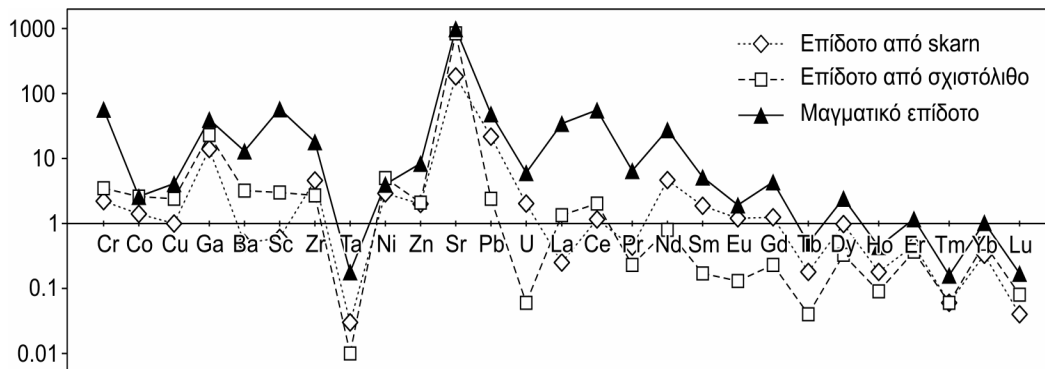
* Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή. <O.A., κάτω από τα όρια ανιχνευσιμότητας.

Τα παραπάνω επίδοτα αναλύθηκαν και για ένα μεγάλο αριθμό ιχνοστοιχείων, συμπεριλαμβανομένων και των σπανίων γαιών (Πιν. 2), με τη μέθοδο ICP-MS-LA. Η γεωχημεία των ιχνοστοιχείων δείχνει σαφώς τη διαφορά του μαγματικού επιδότου από τα άλλα δύο επίδοτα καθώς το πρώτο εμφανίζεται με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε όλα τα ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν όπως π.χ. το Sc, Ba, Rb, Cr κ.ά. καθώς επίσης και σε σπάνιες γαίες π.χ. La, Ce, Pr κ.ά. (Πίν. 2). Η διαφορά αυτή φαίνεται καλύτερα στο διάγραμμα του σχήματος 3.

Πίνακας 2. Χημικές αναλύσεις ιχνοστοιχείων* (ppm) επιδότων από διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα.

	Cr	Co	Cu	Ga	Ba	Sc	Zr	Ta	Ni	Zn	Sr	Rb	U	
STH	57,0	2,6	4,1	40,0	13,0	58,0	18,0	0,2	4,0	8,4	995	49,0	6,0	
KIM1	2,2	1,4	1,0	14,0	0,5	0,6	4,6	0,0	2,9	2,0	183	22,0	2,0	
KX6	3,5	2,6	2,4	23,0	3,2	3,0	2,7	0,0	5,0	2,1	842	2,4	0,1	
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
STH	35,0	56,0	6,5	28,0	5,2	1,9	4,4	0,5	2,4	0,4	1,2	0,2	1,0	0,2
KIM1	0,3	1,2	0,4	4,6	1,9	1,2	1,3	0,2	1,0	0,2	0,5	0,1	0,3	0,0
KX6	1,3	2,0	0,2	0,8	0,2	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1

* Αναλύσεις με ICP-MS-LA. Δείγματα όπως στον πίνακα 1.



Σχήμα 3. Σύγκριση χημικής σύστασης επιδότου (ιχνοστοιχεία σε ppm) από διάφορα γεωλογικά περιβάλλοντα.

4 ΔΟΜΗ

Για τον προσδιορισμό της δομής του μαγματικού επιδότου επιλέχθηκε ένας μικρός κρύσταλλος, διαστάσεων 0,8x0,5x0,02mm, ο οποίος τοποθετήθηκε στο περιθλασίμετρο μονοκρυστάλλου Philips PW-1100 τεσσάρων κύκλων, του Εργαστηρίου Εφηρμοσμένης Φυσικής του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Ελήφθησαν 1719 ανακλάσεις από τις οποίες οι 1481 ήταν μοναδιαίες. Οι σταθερές της κυψελίδας, οι οποίες υπολογίστηκαν με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, έχουν ως εξής: $a = 8,877(5) \text{ \AA}$, $b = 5,632(5) \text{ \AA}$, $c = 10,154(4) \text{ \AA}$ και $\beta = 115,454(12)^\circ$ (Πιν. 3).

Πίνακας 3. Κρυσταλλοδομικά δεδομένα του εξετασθέντος επιδότου.

Εμπειρικός τύπος	$\text{Ca}_2\text{Al}_{2,18}\text{Fe}_{0,82}\text{Si}_3\text{O}_{13}\text{H}$
Κρυσταλλογραφικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$P 2_1/m$
Διαστάσεις κυψελίδας	$a=8,887 \text{ \AA}$, $b=5,632 \text{ \AA}$, $c=10,154 \text{ \AA}$, $\beta=115,454^\circ$
Όγκος κυψελίδας V	$458,89 \text{ \AA}^3$
Αριθμός μορίων ανά μονάδα κυψελίδας Z	2
F(000)	445,0
Δείκτες ανακλάσεων	$-12 < h < 11$, $0 < k < 7$, $0 < l < 14$
Ανακλάσεις που μετρήθηκαν	1719
Δείκτης Αξιοπιστίας R	0,032

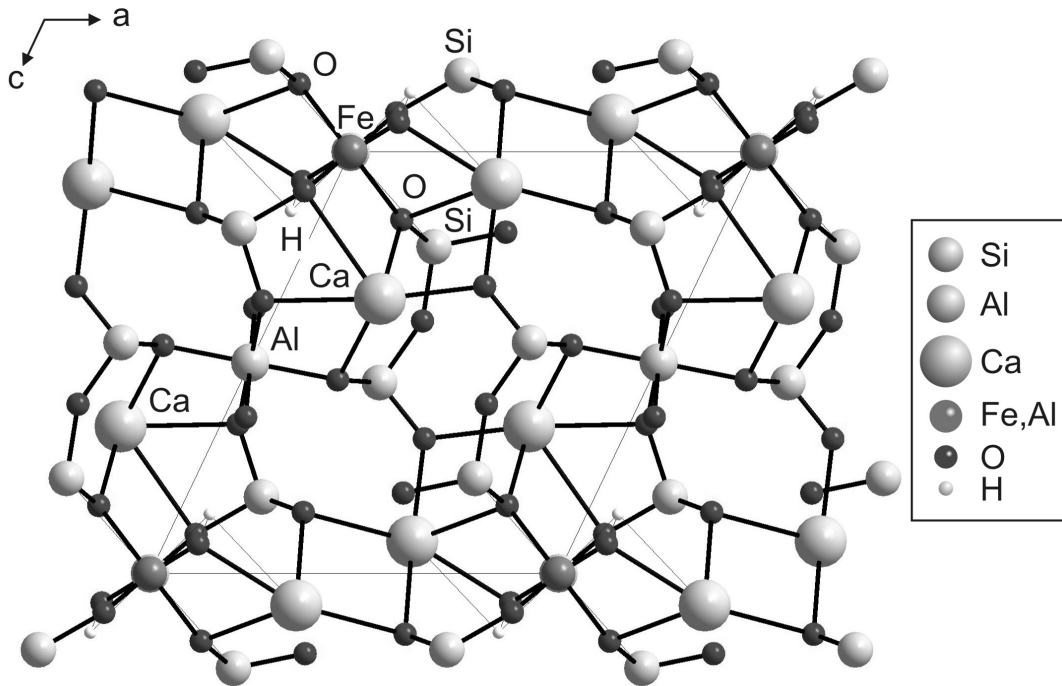
Τα τρισδιάστατα δεδομένα έντασης μετρήθηκαν με ακτινοβολία MoK α και με τη χρήση μονοχρωμάτορα γραφίτη. Ο ακριβής υπολογισμός της απορρόφησης κρίθηκε ως απαραίτητος λόγω του πολύ μεγάλου συντελεστή απορρόφησης ($\mu=2,44 \text{ mm}^{-1}$) και της μορφής του κρυστάλλου (λεπτοπλακώδης). Οι συστηματικές κατασβέσεις και οι στατιστικές έντασης έδειξαν ότι ο κρύσταλλος ανήκει στην κεντροσυμμετρική ομάδα χώρου $P2_1/m$.

Η δομή προσδιορίστηκε κυρίως από τον άμεσο προσδιορισμό φάσης με τη χρήση των προγραμμάτων SHELX76 (Sheldrick 1976) και SHELX86 (Sheldrick 1993).

Οι τελικές παράμετροι θέσης και οι θερμοκοί παράγοντες δόνησης για όλα τα άτομα της ένωσης δίνονται στον πίνακα 4. Ο βαθμός κατάληψης θέσης για όλα τα άτομα είναι 1 (100%) εκτός του (Al, Fe)₃, όπου έχουμε μερική κατάληψη από Al (0.18) και Fe (0.82), με ποσοστά 18% και 82% αντίστοιχα. Στο σχήμα 4 δίνεται η κλινογραφική προβολή του εξεταζομένου επιδότου ενώ στο σχήμα 5 παρουσιάζονται τα πολυέδρα σύνταξης για τα άτομα Ca, (Al,Fe) και (Al,Si).

Πίνακας 4. Θέσεις ατόμων, και παράγοντες ανισότροπης θερμικής κίνησης.

Ατομο	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ca1	0,75686	0,75	0,65127	0,01371	0,00703	0,00583	0,00000	0,00562	0,00000
Ca2	0,60460	0,75	0,92400	0,01227	0,01587	0,00364	0,00000	0,00142	0,00000
Si1	0,33958	0,75	0,54743	0,00627	0,00315	0,00207	0,00000	0,00076	0,00000
Si2	0,18396	0,75	0,81864	0,00546	0,00380	0,00167	0,00000	0,00052	0,00000
Si3	0,68481	0,25	0,77467	0,00627	0,00383	0,00254	0,00000	0,00082	0,00000
Al1	1,00000	0,5	1,00000	0,00608	0,00274	0,00331	-0,00007	0,00018	-0,00005
Al2	0,00000	0,5	0,5	0,00540	0,00149	0,00148	0,00025	0,00015	0,00032
Al3	0,29419	0,25	0,72428	0,01311	0,01250	0,01769	0,00000	-0,02889	0,00000
Fe(3)	0,29419	0,25	0,72428	0,00556	0,00347	0,00160	0,00000	0,00188	0,00000
O1	0,23403	0,50588	0,54093	0,00804	0,00406	0,00724	-0,00031	0,00233	-0,00037
O2	0,30439	0,51853	0,85552	0,00948	0,00615	0,00446	0,00067	0,00229	0,00258
O3	0,79554	0,01384	0,83904	0,00913	0,00420	0,00671	-0,00070	-0,00156	0,00082
O4	0,05240	0,25	0,62941	0,00760	0,00448	0,00271	0,00000	0,00099	0,00000
O5	0,04191	0,75	0,64599	0,00870	0,00385	0,00180	0,00000	0,00031	0,00000
O6	0,06752	0,75	0,90765	0,00923	0,00431	0,00508	0,00000	0,00420	0,00000
O7	0,51500	0,75	0,68092	0,00818	0,00886	0,00433	0,00000	-0,00067	0,00000
O8	0,52657	0,25	0,80940	0,01206	0,01266	0,01003	0,00000	0,00683	0,00000
O9	0,37316	0,75	0,40122	0,19140	0,01828	0,00433	0,00000	0,00618	0,00000
O10	0,91694	0,75	1,07019	0,00872	0,00588	0,00310	0,00000	0,00200	0,00000
H1	0,92226	0,75	1,14034	0,05675					

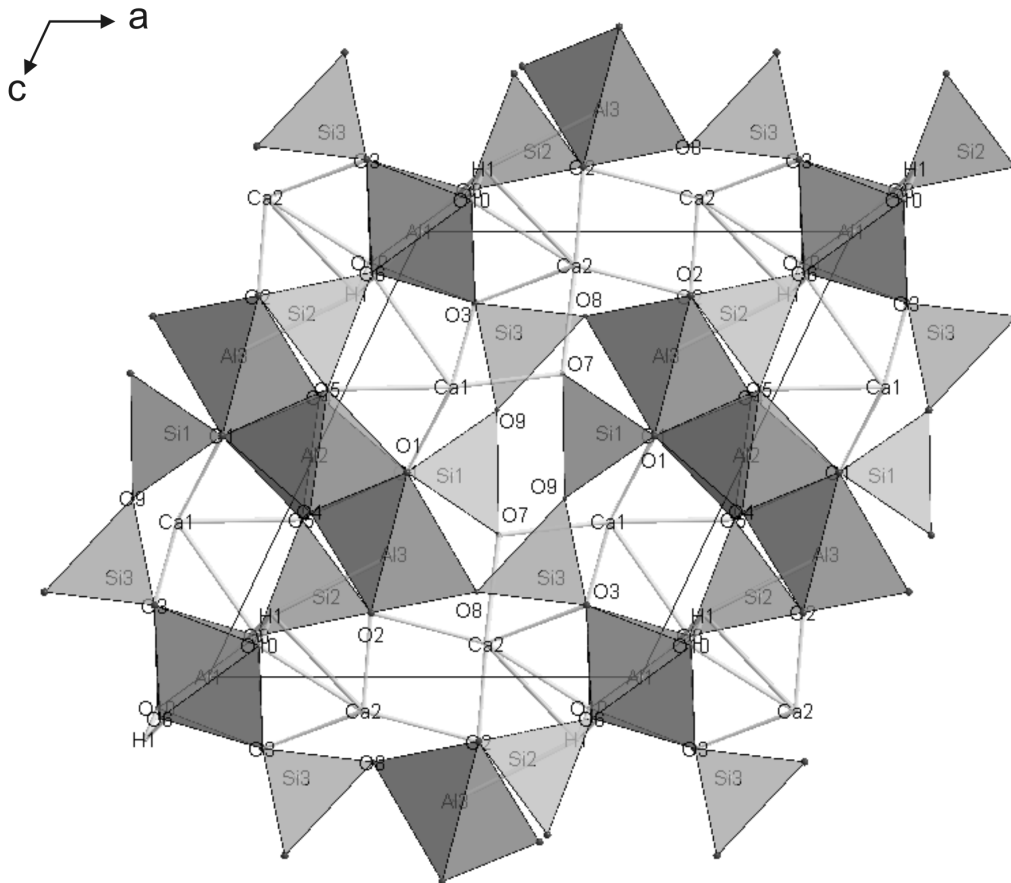


Σχήμα 4. Κλινογραφική προβολή της δομής του μαγματικού επιδότου παράλληλα στον άξονα b.

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η γεωχημεία των επιδότων που εξετάζονται έδειξε ότι το δείγμα STH (μαγματικό) διαφέρει από το μεταμορφικό (ΚΧ6) και από το επίδοτο του σχηματισμού skarn (ΚΙΜ1), όσον αφορά τα κύρια στοιχεία έχοντας μικρότερες τιμές πιστασίτη. Διακρίνεται όμως σαφέστατα όσον αφορά τα ιχνο-

στοιχεία, έχοντας για όλα τα αναλυθέντα ιχνοστοιχεία υψηλότερες τιμές (Σχ. 3). Τα στοιχεία αυτά σε συνδυασμό με κάποια ιστολογικά και παραγενετικά χαρακτηριστικά καθώς και με το ιδιόμορφο των κρυστάλλων του συνηγορούν για τη μαγματική του προέλευση και ταυτόχρονα συμφωνούν με τα συμπεράσματα άλλων συγγραφέων που ασχολήθηκαν με το μαγματικό επίδοτο (βλ. Stephen & Morrison 1997, Dahlquist 2001).



Σχήμα 5. Πολύεδρα σύνταξης γύρω από τα άτομα Si και Al.

Αν και η δομή του μαγματικού επιδότου της Σιθωνίας βρέθηκε ότι είναι παρόμοια με τις δομές επιδότων που προσδιορίστηκαν με τις προηγούμενες αναφερθείσες έρευνες σε μη μαγματικά επίδοτα (Dollase 1968, 1971, Gabe et al. 1973, Stergiou et al. 1987), οι διαφορετικές συνθήκες σχηματισμού του κρυστάλλου (υψηλή πίεση), οι σχέσεις αναλογίας μεταξύ του Fe και του Al στη δομή και οι διαφορές των ατόμων σύνδεσης για το εξεταζόμενο επίδοτο μας οδήγησαν στο να συνεχίσουμε τον προσδιορισμό αυτής της δομής.

Έτσι, η δομή του μαγματικού επιδότου της Σιθωνίας βρέθηκε ότι αποτελείται από τετράεδρα Si, οκτάεδρα Al ή Al-Fe και σύνθετα πολύεδρα Ca. Το κάθε ένα από τα τρία άτομα Si (Si1, Si2, Si3) είναι συνδεδεμένα με 4 άτομα O σχηματίζοντας τετράεδρα πυριτίου. Δύο από τα τρία τετράεδρα (Si(1) και Si(3)) συνδέονται μεταξύ τους διαμορφώνοντας μια ομάδα Si_2O_7 . Στην ομάδα αυτή τα τετράεδρα Si(1) και Si(3) έχουν ένα κοινό άτομο οξυγόνου το O9. Τα δύο άτομα Al είναι συνδεδεμένα με 6 άτομα O. Το άτομο Fe που μοιράζεται τη θέση του με το άτομο Al διαμορφώνει ένα πολύ διαστρεβλωμένο οκτάεδρο.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5, η δομή περιέχει δύο τύπους αλυσίδων οι οποίες αποτελούνται από οκτάεδρα που μοιράζονται κοινές ακμές. Τα ενωμένα οκτάεδρα Al(1)O₆ διαμορφώνουν μια ενιαία

αλυσίδα. Τα πολυέδρα $Al(1)O_6$ και $(Fe,Al)O_6$ σχηματίζουν μια οδοντωτή αλυσίδα οκτάεδρων, η οποία εκτείνεται παράλληλα στον άξονα b. Τα άτομα $Al(1)$ και (Fe,Al) βρίσκονται στον άξονα b σε ειδικές θέσεις συμμετρίας.

Μια πιο πολύπλοκη αλυσίδα πολυέδρων, τα οποία μοιράζονται κοινές κορυφές, εκτείνεται παράλληλα στον άξονα c και αποτελείται από εναλλασσόμενα οκτάεδρα $Al(1)O_6$ – τετράεδρα $Si(2)O_4$ – οκτάεδρα $Al(2)O_6$ – τετράεδρα $Si(2)O_4$. Δύο οκτάεδρα $Al(1)$ και ένα τετράεδρο $Si(2)$ μοιράζονται το άτομο $O(6)$ ενώ το τετράεδρο $Si(2)$ και το επόμενο οκτάεδρο $Al(2)$ έχουν κοινό το άτομο $O(5)$. Οι γωνίες $Al(1)-Si(2)-Al(2)$ είναι $126,11^\circ$ και $102,47^\circ$ αντίστοιχα.

Τα δύο άτομα Ca έχουν αριθμό σύνταξης 9 και 10 σχηματίζοντας πολύπλοκα πολυέδρα που ενώνονται με ακμές τους και σχηματίζουν αλυσίδα παράλληλη στον άξονα b. Μεταξύ των δύο ατόμων $O2$ σχηματίζεται ακμή η οποία αποτελεί κοινή ακμή για τα δύο πολυέδρα Ca. Μεταξύ των ατόμων $Ca2-Si2-Al2-Si1$ υπάρχουν σήραγγες που προσανατολίζονται κατά μήκος του άξονα b (Σχ. 4). Τα πολυέδρα $Ca(2)$ και τα οκτάεδρα $Al(1)$ μοιράζονται μια κοινή ακμή $O3-O10$.

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των Gabe et al. (1973) για την ύπαρξη συρρίκνωσης του μήκους δεσμών στα οκτάεδρα της δομής, που οφείλεται στο ποσοστό του σιδήρου (Πίν. 2), στο επίδοτο που εξετάζεται φαίνεται ότι το ποσοστό αυτό δε διαδραματίζει τον κύριο ρόλο. Η ύπαρξη της υψηλής πίεσης και πιθανόν των σπάνιων γαιών κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του ορυκτού μας έδωσε μάλλον αντίθετα αποτέλεσμα από εκείνα που αναφέρθηκαν ήδη στη βιβλιογραφία.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι αναλύσεις ιχνοστοιχείων έγιναν στο Τμήμα Γεωεπιστημών του Πανεπιστημίου του Bristol (H.B.) στα πλαίσια του κοινοτικού προγράμματος "Training and mobility of researchers" του οποίου ο Γ.Χ. έκανε χρήση. Οι αναλύσεις κύριων στοιχείων έγιναν στο Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου του Manchester (H.B.) το οποίο οι Γ.Χ και Γ.Ε. ευχαριστούν.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Χριστοφίδης Γ. & Ελευθεριάδης Γ. 1992. Μαγματικό επίδοτο από τους πλουτωνίτες της Σιθωνίας και Ουρανούπολης (Χαλκιδική). *Ann. Geol. Pays Hellen.*, 35, 389-400.
- Christofides G., D'Amico C., Del Moro A., Eleftheriadis G. & Kyriakopoulos C. 1990. Rb/Sr geochronology and geochemical characters of the Sithonia plutonic complex (Greece). *Eur. J. Mineral.*, 2, 79-87.
- Christofides G. Eleftheriadis G., Neiva A.M., Vlahou M. & Papadopoulou L. 1998. Major and trace element geochemistry of micas and amphiboles of the Sithonia pluton (Chalkidiki, N.Greece): Constraints on its evolution. *Proc. 8th Congress of GSG, Patras, 1998. Bull. Geol. Soc. Greece*, 32/3, 231-240.
- Dahlquist J.A. 2001. REE fractionation by accessory minerals in epidote-bearing metaluminous granitoids from the Sierras Pampeanas, Argentina. *Min. Mag.*, 65, 463-475.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1963. *Rock-forming minerals*, 3, Longman Press, London, 270 pp.
- Dollase W.A. 1968. Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *Am. Mineral.*, 53, 1882-1898.
- Dollase W.A. 1971. Refinement and comparison of the structures of epidote, allanite and hancockite. *Am. Mineral.*, 56, 447-464.
- Gabe E.J., Portheine J.C. & Whitlow S.H. 1973. A reinvestigation of the epidote structure confirmation of the iron location. *Am. Mineral.*, 5, 218-223.
- Moench R.H. 1986. Comments and reply on "Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crustal evolution in the accreted terranes of northwestern North America" and "magmatic epidote and its petrologic significance". *Geology*, 14, 187-188.
- Naney M.T. 1983. Phase equilibria of rock-forming ferromagnesian silicates in granitic systems. *Am. J. Sci.*, 283, 993-1033.
- Niggli P. 1926. *Lehrbuch der Mineralogie, II. Spezielle Mineralogie. Zweite Aufgabe.* Verlag von Gebrüder Bornträger, Berlin, 698 pp.
- Schmidt M.W. & Thompson A.B. 1996. Epidote in calc-alkaline magmas: An experimental study of stability, phase relationships, and the role of epidote in magmatic evolution. *Am. Mineral.*, 81, 462-474.
- Sheldrick G.M. 1976. SHELX-76, Program for crystal structure determinations. Univ. of Cambridge, England.
- Sheldrick G.M. 1993. SHELX-86, Program for crystal structure refinement. Göttingen University, Germany.
- Stephen D.K. & Morrison J. 1997. Distinguishing magmatic from subsolidus epidote: laser probe oxygen isotope compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 126, 265-274.

- Stergiou A.C. Rentzeperis P.J. & Sklavounos S. 1987. Refinement of the crystal structure of a medium iron epidote. *Z. Kristallogr.*, 178, 297-305.
- Tulloch A.J. 1979. Secondary Ca-Al silicates as low-grade alteration products of granitoid biotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 105-117.
- Tulloch A.J. 1986. Comments and reply on "Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crustal evolution in the accreted terranes of northwestern North America" and "magmatic epidote and its petrologic significance". *Geology*, 14, 186-187.
- Zen E-an 1985. Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crustal evolution in the accreted terranes of northwestern North America. *Geology*, 13, 266-269.
- Zen E-an & Hammarstrom J.M. 1984. Magmatic epidote and its petrologic significance. *Geology*, 12, 515-518.
- Zen E-an & Hammarstrom J.M. 1986. Comments and reply on "Implications of magmatic epidote-bearing plutons on crustal evolution in the accreted terranes of northwestern North America" and "Magmatic epidote and its petrologic significance". *Geology*, 14, 188-189.

ABSTRACT

MAGMATIC EPIDOTE FROM THE SITHONIA PLUTON (CHALKIDIKI): COMPARATIVE GEOCHEMISTRY AND CRYSTAL STRUCTURE

Keramidas K.¹, Voutsas G.¹, Christofides G.² and Eleftheriadis G.²

¹ *Applied Physics Laboratory, School of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24 Thessaloniki, Greece. kerdas@auth.gr, voutsas@auth.gr*

² *Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 546 21, Thessaloniki, christof@geo.auth.gr, gelefthe@geo.auth.gr*

The Sithonia pluton (Chalkidiki, N. Greece) is characterized by the presence of epidote as a mineral constituent. Textural relations and idiomorphism of epidote crystals support a primary (magmatic) origin for it. Investigation of the Sithonia magmatic epidote shows that it is in general chemically homogenous without any chemical zoning. Its major element geochemistry is similar to normal epidote. Compared with an epidote from a skarn formation and a metamorphic epidote the Sithonia magmatic epidote has lower values (26.8%) of pistacite than the skarn epidote (28.4%) and the metamorphic epidote (30.0%). Trace elements geochemistry, however, shows higher values than the skarn epidote and much higher values than the metamorphic epidote. Trace elements compared are Sc, Ba, Rb, Cr and others as well as rare earth elements e.g. La, Ce, Pr and others. The magmatic epidote investigated belongs to the monoclinic space group $P2_1/m$. Its unit cell dimensions determined are: $a = 8.877(5) \text{ \AA}$, $b = 5.632(5) \text{ \AA}$, $c = 10.154(4) \text{ \AA}$ and $\beta = 115.454(12)^\circ$, and in general are similar to those referred for non magmatic epidote.

Η ΒΙΩΣΙΜΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ Cu-Au ΣΚΟΥΡΙΩΝ ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ. ΜΙΑ ΝΕΑ ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΗ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΟΙΚΟΝΟΜΟΤΕΧΝΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΚΑΙ Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΥΣΟ ΚΑΙ ΠΛΑΤΙΝΟΕΙΔΗ

Κιούσης Γ. και Παπαβασιλείου Κ.

Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας – Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας, Ε. Κ. Π. Α. 115 27 Άνω Ιλίσια Αθήνα, geokioy@geol.uoa.gr, paravas@geol.uoa.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζουμε μια νέα προκαταρκτική οικονομοτεχνική προσέγγιση για το κοιτάσμα στις Σκουριές Χαλκιδικής με βάση τα πολύ πρόσφατα ευρήματα, σε εργαστηριακό επίπεδο, ότι εκτός του Au η παρουσία σημαντικών περιεκτικότητας πλατινοειδών μπορεί να έχει ένα αποφασιστικό ρόλο με την οικονομική βιωσιμότητα του κοιτάσματος εφόσον τα εργαστηριακά δεδομένα επαληθευθούν και σε βιομηχανική βάση. Βασισμένη σ' αυτή την υπόθεση εργασίας προχωρήσαμε σε μια προκαταρκτική οικονομοτεχνική προσέγγιση υπολογίζοντας τον καθαρό συντελεστή απόδοσης μεταλλουργικής επεξεργασίας (NET SMELTER RETURN) του συμπυκνώματος για 6 διαφορετικές περιπτώσεις. Βασιζόμενοι στις αξίες των συμπυκνωμάτων και σε δεδομένα για το κόστος ανάπτυξης και λειτουργίας του μεταλλείου, από την σχετικά πρόσφατη μελέτη βιωσιμότητας της εταιρίας "Behre Dolbear", υπολογίσαμε την Καθαρά Παρούσα Αξία (ΚΠΑ) και τον Εσωτερικό Συντελεστή Απόδοσης επενδύομένου κεφαλαίου (ΕΣΑ) που θα προκύψουν από την αξιοποίηση του κοιτάσματος. Η ανάκτηση των πλατινοειδών, εφόσον επαληθευθεί και σε βιομηχανική κλίμακα και με θετικά οικονομικά δεδομένα, συνεισφέρει σημαντικότητα στην αύξηση της ΚΠΑ και του Ε.Σ.Α του κοιτάσματος κάνοντας την επένδυση οικονομικά αποδεκτή. Το συμπέρασμα αυτό διερευνήθηκε συστηματικά και επιβεβαιώθηκε με τη χρησιμοποίηση της μεθόδου ανάλυσης ρίσκου/αβεβαιότητας με τη μέθοδο της προσομοίωσης(simulation) και ευαισθησίας(sensitivity analysis).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον των ερευνητών έχει εστιαστεί στην περιεκτικότητα των κοιτασμάτων πορφυρικού Cu σε πολύτιμα μέταλλα συμπεριλαμβανομένου αυτών της ομάδας των πλατινοειδών (Platinum Group Elements). Διαπιστώθηκε δε, παγκοσμίως, ότι κοιτάσματα πορφυρικού Cu φιλοξενούμενα σε αλκαλικής σύστασης μαγματικά πετρώματα (βλέπε μονζονίτες, συηνίτες κλπ – όπως είναι και οι Σκουριές), παρουσιάζονται εμπλουτισμένα σε πολύτιμα μέταλλα (Au & P. G. E.) (Finch et al. 1983, Werle et al. 1984).

Παρόλο που, γενικά, δεν υπάρχει μια σημαντική συσχέτιση μεταξύ του περιεχόμενου Pd και Cu, υπάρχει μια τάση αύξησης του Pd με αύξηση της περιεκτικότητας σε Cu και μια σύνδεση του κύριου ορυκτού του Pd, που είναι ο μερενσκίτης (τελλουρίδιο του Pd), με χαλκοπυρίτη ή βορνίτη (Mutschler et al. 1984, Werle et al. 1984, Tarkian et al. 1991, Tarkian & Koopmann 1995). Έτσι υποθέτοντας ότι στα κοιτάσματα πορφυρικού Cu, το Pd συνδέεται κυρίως με το χαλκοπυρίτη, και υπολογίζοντας τις μετρηθέντες συγκεντρώσεις του Pd στο χαλκοπυρίτη (οι μετρηθέντες συγκεντρώσεις ανάγονται στο 100% του χαλκοπυρίτη ή 33% κατά βάρος Cu), τότε οι τιμές του Pd σε μεταλλοφόρα δείγματα από τις Σκουριές είναι σχετικά υψηλές (3300 ppb Pd) και συγκρίσιμες μ' αυτήν σε συμπυκνώματα χαλκοπυρίτη (2400 ppb Pd σε 21% κατά βάρος Cu ή 3770 ppb Pd σε 33% κατά βάρος Cu) (Economidou & Eliopoulos 2000). Οι αντίστοιχες περιεκτικότητες σε Pt είναι μικρότερες σ' όλες τις σχετικές περιπτώσεις (Economidou & Eliopoulos 2000).

Η παραπάνω συγκέντρωση του Pd (2400 ppb Pd σε 21% κατά βάρος Cu ή 3770 ppb Pd σε 33% κατά βάρος Cu) (Economidou & Eliopoulos 2000) στο συμπύκνωμα χαλκοπυρίτη θεωρείται ένας

ενθαρρυντικός οικονομικός παράγοντας, για ανάκτηση του Pd, ως παραπροϊόν (by – product) μαζί με Au και Cu, που παραμένουν τα κύρια προϊόντα.

Στην περίπτωση του κοιτάσματος των Σκουριών η μελέτη της ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων, θεωρείται ότι συμβάλλει στην οικονομική του ελκυστικότητα (economic attractiveness). Κατ' αυτή την έννοια, εφαρμόστηκε από τους Kiousis et al. (2005) μια μέθοδος ανάκτησης για χαλκό, χρυσό, παλλάδιο και λευκόχρυσο σε δυο συμπυκνώματα επίπλευσης, προερχόμενα από τον πορφύρη των Σκουριών.

Πίνακας 1. Χημική σύσταση συμπυκνωμάτων επίπλευσης χαλκοπυρίτη – σιδηροπυρίτη προερχόμενων από τον πορφύρη των Σκουριών (Kiousis et al., 2005).

Συμπύκνωμα INT				Συμπύκνωμα F			
Pt	0 ppb	Cu	17,26%	Pt	40 ppb	Cu	21%
Pd	1.660 ppb	Fe	29,75%	Pd	2.400 ppb	Fe	35,25%
Au	7.760 ppb	S	25,97%	Au	22.000 ppb	S	31,80%

Πίνακας 2. Ποσοστά ανάκτησης πολύτιμων μετάλλων από συμπυκνώματα θειούχων προερχόμενα από τον πορφύρη των Σκουριών (Kiousis et al., 2005).

Βέλτιστα ποσοστά ανάκτησης	Cu	Au	Pd	Pt
	90%	96,58%	97,66%	100%

2 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ

Η καθαρή είσπραξη ενός μεταλλείου (Net Smelter Return ή N. S. R. Of the mine) δίνεται από την πιο κάτω σχέση (Wellmer 1998): $NSR=C \cdot E \cdot P - (FC + TC + RC)$, όπου: NSR= Net Smelter Return of the Mine for the Concentrate = Καθαρή είσπραξη μεταλλείου για την πώληση συμπυκνώματος, C = περιεκτικότητα μετάλλου % στο συμπύκνωμα, P = τιμή καθαρού μετάλλου ανά μονάδα, E = Extraction = ανάκτηση % μετάλλου από το συμπύκνωμα, FC = Freight Cost = συνολικό κόστος μεταφοράς μεταλλεύματος ή συμπυκνώματος, TC + RC= Treatment + Refining Charge = κόστος ανάκτησης καθαρού μετάλλου από το μέταλλευμα ή από το συμπύκνωμα.

Οι περιεκτικότητες του "INT" σε Cu και Au, για παράδειγμα, είναι ίσες με: Cu= 17,26% ή 0,1726 και Au= 7.760 ppb ή 7,76 ppm ή 0,000776% ή 0,00000776. Αντίστοιχοι υπολογισμοί γίνονται και για τις περιεκτικότητες των υπολοίπων μετάλλων στο "INT", αλλά και στο "F" (βλέπε πίνακα 1).

Για τα ποσοστά ανάκτησης των μετάλλων (Cu, Au, Pd & Pt) βλέπε τον πίνακα 2.

Σχετικά με τις τιμές των μετάλλων, με βάση τα δεδομένα του πίνακα 3, έχουμε: (Μέση τιμή Cu σε τιμές 2003)= 1,07 US \$/lb και 1 lb= 0,454 Kgr. Άρα: (Μέση τιμή Cu σε τιμές 2003)= (1,07 US \$)/(0,454 Kgr)= 2,36 US \$/Kgr. Αντίστοιχα: (Μέση τιμή Au σε τιμές 2003)= 13.211,29 US \$/Kgr, γιατί 1oz= 0,02835Kgr. Ομοίως, υπολογίζεται ότι: (Μέση τιμή Pd σε τιμές 2003) = 12.176,37 US \$/Kgr και (μέση τιμή Pt σε τιμές 2003) = 18.572,84 US \$/Kgr.

Πίνακας 3. Παρουσιάζονται οι μέσες ετήσιες τιμές των μετάλλων Cu, Au, Pd και Pt από το 1994 έως το 2003 καθώς και οι μέσες ετήσιες τιμές των ίδιων μετάλλων σε σταθερές τιμές 2003. Στον ίδιο πίνακα παρατίθενται οι Δείκτες Τιμών Καταναλωτή (ΔTK) για τα αντίστοιχα έτη, με έτος βάσης το 1994. Μέσω αυτών μετατρέπονται οι μέσες ετήσιες τιμές των μετάλλων κάθε χρονιάς σε μέσες ετήσιες τιμές, σε τιμές 2003 (αποπληθωρισμός των τιμών των μετάλλων).

ΕΤΟΣ	Cu	Au	Pd	Pt	ΔTK	Cu	Au	Pd	Pt
	US\$/lb	US\$/oz	US\$/oz	US\$/oz		US\$/lb 2003	US\$/oz 2003	US\$/oz 2003	US\$/oz 2003
1994	1,11	384	154	412	100	1,41	487,76	195,61	523,32
1995	1,38	383,79	152,25	424,67	102,82	1,70	474,12	188,08	524,62
1996	1,09	387,81	129	397,33	105,82	1,31	465,50	154,84	476,93
1997	1,06	331,02	182,42	396,25	108,37	1,24	387,99	213,81	464,44
1998	0,79	294,24	288,75	373,5	109,96	0,91	339,89	333,55	431,45
1999	0,75	278,98	362,08	378,25	112,43	0,85	315,18	409,07	427,34
2000	0,84	279,11	690,83	549,08	116,14	0,92	305,26	755,54	600,51
2001	0,76	271,04	612,33	532,75	119,77	0,81	287,45	649,39	565
2002	0,72	309,73	339,25	541,83	123,39	0,74	318,84	349,23	557,77
2003	0,80	363,38	202,92	694	127,02	0,80	363,38	202,92	694
M.T.	0,93	328,31	311,38	499,97	-----	1,07	374,54	345,2	526,54

Επομένως, σύμφωνα με τα πιο πάνω δεδομένα και τη σχέση που δίνει το NSR ισχύουν τα εξής: Η ακαθάριστη αξία του "ενδιάμεσου" συμπυκνώματος (INT), χωρίς τον υπολογισμό των P. G. E., ισούται με:

ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{INT} = (Μέση τιμή Cu σε τιμές 2003)*(% σύσταση Cu στο INT)*(% ανάκτηση)+ (Μέση τιμή Au σε τιμές 2003)*(% σύσταση Au στο INT)*(% ανάκτηση Au-70 °C) (A). Και με αντικατάσταση των σχετικών τιμών στη σχέση (A):

ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{INT} = 0,435 US \$/Kgr ή 435 US \$/t συμπυκνώματος (1 Kgr=10⁻³ t).

Ομοίως: ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_F = 0,687 US \$/Kgr ή 687 US \$/t συμπυκνώματος

Η ακαθάριστη αξία για το συμπύκνωμα INT, συμπεριλαμβανομένου των Pd και Pt (υπολογίζονται και τα μέγιστα ποσοστά ανάκτησης κάθε μετάλλου – βλέπε πίνακα 2), δίνεται από τη σχέση (B): ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{INT} = (Μέση τιμή Cu σε τιμές 2003)* (% σύσταση Cu στο INT)* (% ανάκτηση Cu)+ (Μέση τιμή Au σε τιμές 2003)* (% σύσταση Au στο INT)* (% ανάκτηση Au-70 °C)+ (Μέση τιμή Pd σε τιμές 2003)* (% σύσταση Pd στο INT)* (% ανάκτηση Pd-70 °C)+ (Μέση τιμή Pt σε τιμές 2003)* (% σύσταση Pt στο INT)* (% ανάκτηση Pt-70 °C) (B). Οπότε: ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{INT+Pd+Pt} = 451 US \$/tn συμπυκνώματος.

Αντίστοιχα για το "τελικό" συμπύκνωμα (F) με εφαρμογή του τύπου (B) και εισαγωγή σ' αυτόν των αντίστοιχων τιμών προκύπτει ότι: ΑΚΑΘΑΡΙΣΤΗ ΑΞΙΑ_{F+Pd+Pt} = 0,716 US \$/Kgr ή 716 US \$/tn συμπυκνώματος.

Πίνακας 4. Ακαθάριστη αξία συμπυκνωμάτων.

INT (Cu+Au)	435 US \$/t	INT (Cu+Au+P.G.E.)	451 US \$/t
F (Cu+Au)	687 US \$/t	F (Cu+Au+P.G.E.)	716 US \$/t

Φυσικά, η πραγματική, καθαρή αξία των συμπυκνωμάτων, για το μεταλλείο (Net Smelter Return of The Mine), προκύπτει αν αφαιρεθούν τα έξοδα μεταφοράς (Freight Cost ή F/C), χρήσης του τηκτηρίου (Treatment Charge of the Smelter ή T/C) και ανάκτησης των καθαρών μετάλλων (Refining Charge ή R/C) (Wellmer 1998). Επειδή δεν έχουμε διαθέσιμες, τις πραγματικές τιμές των F/C, T/C και R/C θα κάνουμε μια ημιποσοτική προσέγγιση βασισμένη στο γεγονός ότι, τα εν λόγω κόστη ακολουθούν την πορεία των τιμών των καθαρών μετάλλων και του Δείκτη Τιμών Καταναλωτή (F. W. Wellmer, 1998). Αυτό μας δίνει μια βάση ενός προσεγγιστικού υπολογισμού.

Το 1989 (Wellmer 1998) για την ανάκτηση του Cu, ως καθαρό μέταλλο (99,9% Cu), από συμπύκνωμα επίπλευσης περιεκτικότητας σε Cu = 24%, ήταν: T/C = 85 US \$/t συμπυκνώματος και R/C = 42,33 US \$/t συμπυκνώματος. Επομένως για τα συμπυκνώματα "INT" και "F" της εν λόγω εργασίας, το 1989, θα ισχύει: T/C_F = 0,21*85/0,24=74,38 US \$/t & R/C_F = 0,21*42,33/0,24=37,04 US \$/t. Ομοίως: T/C_{INT} = 0,1726*85/0,24=69,86 US \$/t & R/C_{INT} = 0,1726*42,33/0,24=30,44 US \$/t. Το F/C δεν λαμβάνεται υπόψη, γιατί θεωρείται ότι η ανάκτηση των μετάλλων γίνεται στον τόπο παραγωγής των συμπυκνωμάτων. Η μεταβολή της τιμής του Pt δε λαμβάνεται υπόψη, γιατί η συμμετοχή του στη σύσταση των συμπυκνωμάτων είναι πολύ μικρή έως μηδαμινή (βλέπε πίνακα 1). Αντίθετα, λαμβάνονται υπόψη οι μεταβολές των τιμών του Cu, του Au και του Pd από το 1989 ως το 2003. Για το Cu ισχύει: M_{Cu}% = [(P_{Cu03}-P_{Cu89})/P_{Cu89}]*100% = [(0,8-1,31)/1,31]*100% = - 38,93% (όπου: M_{Cu}% = μεταβολή τιμής Cu%, P_{Cu03} = μέση ετήσια τιμή Cu το 2003 και P_{Cu89} = μέση ετήσια τιμή Cu το 1989, το "-" δηλώνει ελάττωση της τιμής του Cu για το χρονικό διάστημα 1989 – 2003). Αντίστοιχα, για το Au: M_{Au}% = - 4,7% (ελάττωση). Ενώ για το Pd: M_{Pd}% = +40,92% (αύξηση) (πηγή τιμών Cu: www.metalprices.com, πηγή τιμών Au & Pd: www.kitko.com). Για το ίδιο χρονικό διάστημα η μεταβολή του Δείκτη Τιμών Καταναλωτή (Δ. Τ. Κ.) (πηγή: Bulletin of statistics, τεύχη 1994, 1998 & 2003), είναι +42% (αύξηση).

Έτσι, για το συμπύκνωμα "F" θα θεωρήσουμε τις τιμές T/C και R/C αυξημένες κατά:

$42 - [(38,93 \cdot 0,21) + (4,7 \cdot 0,000022) - (40,92 \cdot 0,000024)]\% = 33,82\%$ σε σχέση με το 1989 (οι μεταβολές των τιμών των μετάλλων πολλαπλασιάζονται με τα ποσοστά συμμετοχής αυτών στο τελικό ή στο ενδιάμεσο συμπύκνωμα δια 100). Τότε θα ισχύουν: T/C = 74,38 + 0,3382*74,38 = 99,54 US \$/t και R/C = 37,04 + 0,3382*37,04 = 49,57 US \$/t τελικού συμπυκνώματος. Άρα (T/C+R/C)₂ = 149,11 US \$/t τελικού συμπυκνώματος. Αν δε ληφθεί υπόψη το Pd η τιμή του (T/C+R/C)₂ είναι πάλι ίδια λόγω της μικρής περιεκτικότητας του Pd στο τελικό συμπύκνωμα.

Αντίστοιχα, για το συμπύκνωμα "INT" υπολογίζεται ότι: (T/C+R/C)₁ = 135,69 US \$/t ενδιάμεσου συμπυκνώματος.

Για ένα υποθετικό συμπύκνωμα των προδιαγραφών της TVX Hellas (2000) , με μέσες περιεκτικότητες 28% Cu & 45 g/t Au, λαμβάνοντας υπόψη τις ίδιες τιμές ανάκτησης των μετάλλων, τις ίδιες τιμές πώλησης των μετάλλων και το ίδιο κόστος επεξεργασίας του συμπυκνώματος στο τηκτήριο με το “τελικό” συμπύκνωμα καταλήγουμε ότι: Η ακαθάριστη αξία του είναι 1.168,88 US \$/t (αν ληφθεί υπόψη μόνο ο Cu & ο Au) και 1.207,86 US \$/t (αν ληφθεί υπόψη ότι περιέχει αναλογικά Pd & Pt αντίστοιχα με το “τελικό συμπύκνωμα” που βρίσκεται πιο κοντά στις προδιαγραφές του υποθετικού συμπυκνώματος της TVX: Σε 21% Cu έχουμε 2,4 g/t Pd & 0,04 g/t Pt. Άρα σε 28% Cu έχουμε 3,2 g/t Pd & 0,05 g/t Pt. Άλλωστε τα τελλουρίδια Pd & Pt βρίσκονται σε στενή σύμφυση με χαλκοκυρίτη και βορνίτη). Οι αντίστοιχες καθαρές αξίες (NSR) είναι: 1022,82 US \$/t & 1061,8 US \$/t (+Pd, Pt).

Πίνακας 5. Καθαρή αξία συμπυκνωμάτων & προστιθέμενη αξία λόγω P. G. E..

Επενδ. Σχέδιο 1: INT (Cu+Au)-(T/C+R/C) ₁	299,31 US \$/t
Επενδ. Σχέδιο 2: (Cu+Au+P.G.E.)-(T/C+R/C) ₁	315,31 US \$/t
Επενδ. Σχέδιο 3: F (Cu+Au)-(T/C+R/C) ₂	537,89 US \$/t
Επενδ. Σχέδιο 4: F (Cu+Au+P.G.E.)-(T/C+R/C) ₂	566,89 US \$/t
Επενδ. Σχέδιο 5: TVX (Cu+Au)-(T/C+R/C) ₂	1022,82 US \$/t
Επενδ. Σχέδιο 6:TVX (Cu+Au+P.G.E.)-(T/C+R/C) ₂	1061,8 US \$/t

3 ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ ΚΑΙ ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΟΠΟΙΕΣ ΒΑΣΙΖΟΝΤΑΙ ΟΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΟΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΒΙΩΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

3.1 Τρέχουσες οικονομικές παράμετροι

1. Τα αποθέματα αποδεδειγμένα και πιθανά ,ανέρχονται σε 129,6 εκατ. Τόνους (με μέσες περιεκτικότητες 0,88 g/t Au και 0,55% Cu) και το μέγιστο χρονικό διάστημα λειτουργίας σε 22 έτη (TVX, 2000).
2. Η ανάκτηση του Au και κύρια των P.G.E (Pd, Pt) είναι στα επίπεδα που αναφέρονται στην μελέτη των Kiousis et.al. (2005) και το κυριότερο με την υπόθεση εργασίας, ότι οι ανακτήσεις αυτές είναι οικονομικά αποδεκτές και σε βιομηχανική κλίμακα.
3. Σύμφωνα με τη μελέτη βιωσιμότητας των εταιριών SRK και Kvaerner Metals (9 / 1998), το συνολικό κόστος για την κατασκευή και ανάπτυξη του μεταλλείου, την κατασκευή του εργοστασίου επεξεργασίας και εμπλουτισμού του μεταλλεύματος, του φράγματος για τη λίμνη τελμάτων, του σχετικού μηχανολογικού εξοπλισμού και της αποκατάστασης, ανέρχεται σε $420 \cdot 10^6$ US \$ (Capital Cost), σε τιμές 1998. Πρόσφατα (10 / 2004), η εταιρία “Behre Dolbear” αναθεώρησε αυτό το κόστος σε $471 \cdot 10^6$ US \$, σε τιμές 2004, με βάση τον ετήσιο δείκτη τιμών καταναλωτή στην Ευρωπαϊκή Ένωση, που τα τελευταία χρόνια κυμαίνεται γύρω στο 2%. Επιπλέον, σύμφωνα με την ίδια μελέτη βιωσιμότητας, για το κοίτασμα των Σκουριών, το συνολικό ετήσιο λειτουργικό κόστος (Annual Operating Cost) του μεταλλείου αναμένεται ν’ ανέρχεται σε 21.882.000 US \$/y, σε τιμές 1998. Και σ’ αυτή την περίπτωση η εταιρία αναθεώρησε το ετήσιο λειτουργικό κόστος σε 25.562.013 US \$/y, σε τιμές 2004, με βάση τον ευρωπαϊκό δείκτη τιμών καταναλωτή και την υπόθεση ότι το 25% του λειτουργικού κόστους οφείλεται στην εργασία και το 75% στα υλικά και στις προμήθειες (<http://www.egoldfields.com/goldfields/uploads/reports/KassandraMinesFINAL-10-28-04.pdf>). Το ετήσιο λειτουργικό κόστος λόγω εργατικών αναμένεται ν’ αυξάνεται κατά 5% το χρόνο (σ’ αυτό το ποσοστό κυμαίνεται κατά μέσο όρο, στην Ελλάδα, το διάστημα 1998 – 2004, η ακαθάριστη ετήσια αύξηση των μισθών) και αυτό που οφείλεται σε υπόλοιπα έξοδα κατά 2%. Η τιμή πώλησης του συμπυκνώματος αναθεωρείται κάθε χρόνο προς τα πάνω (δηλαδή αυξάνεται), γιατί αυξάνονται τα εργατικά και το κόστος των αντιδραστηρίων, των αναλώσιμων και των ανταλλακτικών. Το ετήσιο λειτουργικό κόστος όπως αναφέρθηκε παραπάνω ανέρχεται σε 25.562.000 US \$. και το 25% αυτού, δηλαδή τα $0,25 \cdot 25.562.000 = 6.390.503$ US \$ οφείλεται στα εργατικά, ενώ το 75% οφείλεται στην αγορά αναλώσιμων, αντιδραστηρίων, ανταλλακτικών κλπ και ανέρχεται σε $0,75 \cdot 25.562.000 = 19.171.510$ US \$ (Μελέτη της Dehre Dolbear: 04-039). Επομένως, με βάση τις παραπάνω αναφερθείσες ετήσιες μεταβολές του Ευρωπαϊκού δείκτη τιμών καταναλωτή και του πληθωρισμού στην Ελλάδα σε ότι αφορά λειτουργικά κόστη και λοιπά έξοδα, η ετήσια αύξηση τιμής πώλησης συμπυκνώματος ανά τόνο είναι: $0,25 \cdot 5 + 0,75 \cdot 2 = 2,75\%$. Τα διάφορα αναλώσιμα αναμένεται ν’ αγοράζονται από χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης της οποίας

ο Δείκτης Τιμών Καταναλωτή τα τελευταία χρόνια (1998 – 2004) κυμαίνεται γύρω στο 1,97%. Η τιμή πώλησης του προϊόντος (συμπύκνωμα) αναμένεται ν' αυξάνεται κατ' έτος όσο ο Δ. Τ. Κ. της Ε. Ε., δηλαδή 1,97% (<http://www.egoldfields.com/goldfields/uploads/reports/KassandraMinesFINAL10-28-04.pdf>). Οι αποσβέσεις δε λαμβάνονται υπόψη λόγω έλλειψης δεδομένων.

4. Τα επιτόκια προεξόφλησης λαμβάνονται πάλι από την παραπάνω μελέτη (<http://www.egoldfields.com/goldfields/uploads/reports/KassandraMinesFINAL10-28-04.pdf>) και περιλαμβάνουν δυο βασικές κατηγορίες: Το επιτόκιο προεξόφλησης χωρίς την υπερτίμηση (premium) του ρίσκου και το επιτόκιο προεξόφλησης που περιλαμβάνει όλες τις υπερτιμήσεις του ρίσκου / της αβεβαιότητας και οι οποίες συνδέονται με την κατάσταση της αγοράς στη συγκεκριμένη χώρα, τη μεταλλευτική βιομηχανία αυτή καθ' αυτή, τη γενικότερη κατάσταση της συγκεκριμένης χώρας και την περιοχή όπου υλοποιείται η επένδυση. Σ' ό,τι αφορά την Ελλάδα, και συγκεκριμένα για τις Σκουριές το σύνολο των δυο αυτών επιτοκίων προεξόφλησης ανέρχεται στο 18,1% η μετά την αφαίρεση των φόρων (35%) ανέρχεται τελικά στο 12,7%.
5. Τα υπόλοιπα οικονομικά μεγέθη που αφορούν την τιμή πώλησης σε \$US/t προέρχονται από την εργασία του Κιούση (2004) ενώ για τα υπόλοιπα μεγέθη χρησιμοποιήθηκαν τα στοιχεία που υπάρχουν στη μελέτη (<http://www.egoldfields.com/goldfields/uploads/reports/KassandraMinesFINAL10-28-04.pdf>). Οι μέσες τιμές των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν για τις χρηματοροές και τον τελικό υπολογισμό της Καθαρής Παρούσας Αξίας και του Εσωτερικού Συντελεστής Απόδοσης Επενδυομένου Κεφαλαίου ελήφθησαν από τον Πίνακα 3. Ο υπολογισμός της Κ.Π.Α και του Ε.Σ.Α έγινε σε ειδικό υπολογιστικό φύλλο του EXCEL και τα συνοπτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.
6. Σε ό,τι αφορά την Ελλάδα για τις μεταλλευτικές επενδύσεις ο φόρος είναι 25% για τα πρώτα 10 χρόνια λειτουργίας του έργου και 35% για τα υπόλοιπα χρόνια. Επομένως θεωρούμε ένα μέσο ποσοστό φορολογίας για όλη την διάρκεια του έργου το 30%.

Πίνακας 6. Συνοπτική παρουσίαση των βασικών δεικτών (Κ.Π.Α & Ε.Σ.Α) της πρόδρομης οικονομοτεχνικής προμελέτης για τα 6 επενδυτικά σχέδια παραγωγής και πώλησης συμπυκνωμάτων από το μεταλλείο των Σκουριών με βάση τις παραδοχές και υποθέσεις εργασίας που αναφέρθηκαν στις σελίδες 8-9.

Τύπος συμπυκνώματος – επενδυτικό σχέδιο	Ετήσια αύξηση τιμής πώλησης συμπυκνώματος ανά τόνο (βασισμένη στον πληθωρισμό)	Τελικό επιτόκιο προεξόφλησης που περιλαμβάνει όλες τις προβλεπόμενες υπερτιμήσεις ρίσκου/αβεβαιότητας (βλπ. Σελ.9)	ΚΠΑ (σε εκατ. U.S\$)	ΕΣΑ
INT	2,75%	12,70%	-313.526.864,34	0,980%
INT(PGE)	2,75%	12,70%	-296.862.810,25	1,834%
F	2,75%	12,70%	-163.400.200,31	7,391%
F(PGE)	2,75%	12,70%	-138.163.459,71	8,282%
TVX	2,75%	12,70%	34.792.679,98	13,728%
TVX(PGE)	2,75%	12,70%	60.084.026,34	14,460%

Από τον Πίνακα 6 είναι φανερό ότι μόνο τα 2 τελευταία επενδυτικά σχέδια μπορούν να συζητηθούν και μάλιστα υπό προϋποθέσεις όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

3.2 Ανάλυση επενδυτικού ρίσκου

Προκειμένου να διερευνηθούν όλα τα δυνατά σενάρια, για τα δύο τελευταία επενδυτικά σχέδια, προχωρήσαμε σε ανάλυση ρίσκου/αβεβαιότητας με τη μέθοδο της προσομοίωσης (simulation) του αναμενόμενου οφέλους (expected value), σε ό,τι αφορά την Κ.Π.Α και τον Ε.Σ.Α, χρησιμοποιώντας ειδικό λογισμικό πρόγραμμα (@ RISK ANALYSIS).

Σε ό,τι αφορά το τελικό επιτόκιο προεξόφλησης (το οποίο περιλαμβάνει όλες τις υπερτιμήσεις που συνδέονται με τις αβεβαιότητες και το ρίσκο της επένδυσης) ελήφθησαν δύο ακραίες τιμές μια ελάχιστη, μια μέγιστη, και μια μέση οι οποίες είναι 10% η ελάχιστη, 12,7% η μέση, και 13,5% η μέγιστη. Επομένως όλα τα δυνατά σενάρια που εφαρμόστηκαν με τη μέθοδο της προσομοίωσης θα κυμαίνονται σε ένα φάσμα από δέκα έως 13,5%.

Σε ό,τι αφορά την ετήσια αύξηση της τιμής πώλησης του συμπυκνώματος, ελήφθησαν δύο ακραίες τιμές μια ελάχιστη 2%, μια μέση η οποία είναι 3,3%, και μια μέγιστη 4%. Επομένως όλα τα δυνατά σενάρια που εφαρμόστηκαν με τη μέθοδο της προσομοίωσης θα κυμαίνονται σε ό,τι αφορά αυτή τη μεταβλητή από 2 έως 4%. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά στα επίπεδα μεταβολών του τιμαριθμού στις χώρες της Ε.Ε. καλύπτοντας παράλληλα και τις μεταβολές του τιμαριθμού στην Ελλάδα που είναι σαφώς πάνω από το 2% συχνά πάνω από 3%, υψηλότερες δηλαδή από τις νέες μεταβολές του τιμαριθμού στις χώρες της Ε.Ε. οι οποίες κυμαίνονται στο 2% ετησίως.

Με βάση τις μεταβολές των δύο παραπάνω παραμέτρων η μέθοδος της προσομοίωσης που εφαρμόστηκε διερεύνησε όλες τις δυνατές μεταβολές της καθαρής παρούσας αξίας, και του εσωτερικού συντελεστή απόδοσης γεγονός το οποίο μας επιτρέπει να δούμε ποιο είναι το πιο αποδεκτό σενάριο επένδυσης σε ό,τι αφορά τα συμπυκνώματα προδιαγραφών TVX.

Πίνακας 7. Βασικά στατιστικά δεδομένα και οι πιθανότητες διαμορφωσης συγκεκριμένων τιμών κ.πα & ε.ς.α σε συναρτηση με τις ορισθείσες ευαίσθητες μεταβλητές για το επενδυτικό σχέδιο 5 συμπυκνωμα TVX (βλπ.κείμενο σελ.7-8)

@RISK Output Details Report ΕΠΕΝΔΥΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ 5: ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ TVX		
Outputs Simulation	NET PRESENT VALUE RISK PREMIUM D3 Base (ΚΠΑ σε \$ Η.Π.Α)	RATE OF RETURN (IRR) % RISK PREMIUM D3 Base-10,00% (ΕΣΑ)
Minimum	-58.329.132,00	10,638%
Maximum	227.352.544,00	17,710%
Mean	78.328.728,34	14,192%
Standard Deviation	63.602.669,19	1,433%
Variance	4,0453E+15	0,000205358
Skewness	-0,07333255	0,058854384
Kurtosis	2,528782408	3,043738355
Number of Errors	0	0
Mode	138.382.874,67	14,980%
95,0% (10%)	-35.890.012,00	11,587%
90,0% (5%)	-5.045.327,50	12,381%
85,0%	5.121.039,00	12,648%
80,0%	23.774.490,00	13,092%
75,0%	32.514.486,00	13,213%
70,0%	42.203.072,00	13,402%
65,0%	58.126.208,00	13,560%
60,0%	62.929.056,00	13,749%
55,0%	70.720.104,00	13,936%
50,0%	80.694.928,00	14,121%
45,0%	88.220.464,00	14,474%
40,0%	96.255.808,00	14,528%
35,0%	106.070.112,00	14,675%
30,0%	114.478.608,00	14,974%
25,0%	122.407.088,00	15,142%
20,0%	134.267.984,00	15,419%
15,0%	143.041.040,00	15,508%
10,0%	168.161.424,00	15,991%
5,0%	176.686.960,00	16,367%
Scenario #1	< 25%	< 25%
Scenario #2	> 75%	> 75%
Scenario #3	< 10%	< 10%
ΣΤΟΧΟΣ #1 (Value)	10.000.000	0,16
ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ #1 (Perc%)	37,74%	9,8%
ΣΤΟΧΟΣ #2 (Value)	150.000.000	0,15
ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ #2 (Perc%)	11,92%	27,5%
ΣΤΟΧΟΣ #3 (Value)	80.000.000	0,145
ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ #3 (Perc%)	50,09%	43,1%
ΣΤΟΧΟΣ #4 (Value)	60.000.000	0,14
ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ #4 (Perc%)	61,93%	53,5%
ΣΤΟΧΟΣ #5 (Value)		0,13
ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ #5 (Perc%)		80,5%

Πίνακας 8. Ανάλυση ευαισθησίας για την ΚΠΑ και τον ΕΣΑ για το επενδυτικό σχέδιο: προϊόν πώλησης συμπυκνώμα TVX (@risk sensitivity report)

ΟΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ Κ.Π.Α	
Ετήσια τιμή πώλησης (US \$tn)	0,635 +0,555
Τελικό επιτόκιο προεξόφλησης (συμπεριλαμβάνονται οι προσαυξήσεις λόγω ρίσκου Και αβεβαιότητας)(βλπ. κείμενο παραπάνω)	-0,475 -0,413
Συντελεστής Προεξόφλησης (Συναρτάται άμεσα από το τελικό επιτόκιο προεξόφλησης)	-0,437 -0,375
Ετήσιες Χρηματικές Ροές (Annual Cash Flows)	0,411 +0,439
Ετήσια αύξηση τιμής πώλησης συμπυκνώματος ανά τόνο (βασισμένη στον πληθωρισμό και στις μεταβολές των τιμών των μετάλλων)	0,316 +0,204
ΟΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟΝ Ε.Σ.Α	
Ετήσια τιμή πώλησης (US \$tn)	0,635 +0,555
Ετήσιες Χρηματικές Ροές (Annual Cash Flows)	0,411 +0,439
Ετήσια αύξηση τιμής πώλησης συμπυκνώματος ανά τόνο(βασισμένη στον πληθωρισμό και στις μεταβολές των τιμών των μετάλλων)	0,316 +0,204

Πίνακας 9. Βασικά στατιστικά δεδομένα και οι πιθανότητες διαμορφωσης συγκεκριμένων τιμών κ.π.α& ε.ς.α σε συναρτηση με τις ορισθείσες ευαίσθητες μεταβλητές για το επενδυτικό σχέδιο 6: συμπυκνώμα tvx(pge)

@RISK Output Details Report:ΕΠΕΝΔΥΤΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ 6 ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑ TVX(P.G.E)		
Outputs Simulation	NET PRESENT VALUE(NPV) RISK PREMIUM Base -10,00%	RATE OF RETURN (IRR) RISK PREMIUM Base -10,00%
Minimum	25.815.558,00	13,611%
Maximum	196.640.944,00	15,937%
Mean	104.617.231,42	14,893%
Standard Deviation	37.693.651,93	0,519%
Variance	1,42081E+15	2,69721E-05
Skewness	0,455592103	-0,303082139
Kurtosis	2,726235148	2,462519681
Number of Errors	0	0
Mode	93.194.450,67	15,098%
95,0%(5%)	47.754.272,00	13,932%
90,0% (10%)	61.082.520,00	14,133%
85,0%	66.103.820,00	14,283%
80,0%	67.957.656,00	14,404%
75,0%	76.326.944,00	14,529%
70,0%	80.827.160,00	14,612%
65,0%	85.360.432,00	14,703%
60,0%	89.598.736,00	14,784%
55,0%	93.440.712,00	14,863%
50,0%	98.586.176,00	14,939%
45,0%	104.054.128,00	15,009%
40,0%	107.636.616,00	15,071%
35,0%	118.995.912,00	15,139%
30,0%	122.872.560,00	15,196%
25,0%	130.088.760,00	15,275%
20,0%	132.439.416,00	15,351%
15,0%	145.533.072,00	15,428%
10,0%	155.917.344,00	15,522%
5,0%	170.778.768,00	15,677%
Scenario #1	< 25%	< 25%
Scenario #2	> 75%	> 75%
Scenario #3	< 10%	< 10%
Target #1 (Value)	100.000.000	0,150000006
Target #1 (Perc%)	49,1%	45,6%
Target #2 (Value)	150.000.000	0,180000007
Target #2 (Perc%)	12,7%	0,0%
Target #3 (Value)	80.000.000	0,119999997
Target #3 (Perc%)	71,4%	100,0%
Target #4 (Value)	60.000.000	0,129999995
Target #4 (Perc%)	91,3%	100,0%
Target #5 (Value)		0,144999996
Target #5 (Perc%)		75,7%
Target #6 (Value)		0,140000001
Target #6 (Perc%)		93,8%

Πίνακας 10. ανάλυση ευαισθησίας για την ΚΠΑ και τον ΕΣΑ για το επενδυτικό σχέδιο: συμπύκνωμα TVX(PGE) (@risk sensitivity report)

ΟΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΗΣ Κ.Π.Α (NET PRESENT VALUE) (Significant Inputs Using Regression & Correlation) Base -10,00%			
1	Τελικό επιτόκιο προεξόφλησης (συμπεριλαμβάνονται οι προσαυξήσεις λόγω ρίσκου Και αβεβαιότητας)(βλπ.κείμενο παραπάνω)RISK PREMIUM	-0,872688812	-0,79829583
2	Ετήσια αύξηση τιμής πώλησης συμπυκνώματος ανά τόνο(βασισμένη στον πληθωρισμό και στις μεταβολές των τιμών των μετάλλων)	0,584062297	0,514455446
ΟΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΙΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΟΥ Ε.Σ.Α (Significant Inputs Using Regression & Correlation) (IRR) Base -10,00%			
1	Ετήσια αύξηση τιμής πώλησης συμπυκνώματος ανά τόνο(βασισμένη στον πληθωρισμό και στις μεταβολές των τιμών των μετάλλων)	0,999975376	1

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα επενδυτικά σχέδια 1, 2, 3 & 4 (πίνακας 5) απορρίπτονται αφού όχι μόνον η ΚΠΑ είναι από αρνητική έως ελαφρά θετική αλλά και ο ΕΣΑ είναι πολύ χαμηλότερος από το τελικό επιτόκιο προεξόφλησης που κυμαίνεται γύρω στο 12,7%.

Η ανάλυση ρίσκου / αβεβαιότητας με τη μέθοδο της προσομοίωσης(simulation) σε ό,τι αφορά την Κ.Π.Α και τον Ε.Σ.Α και σε ό,τι αφορά το επενδυτικό σχέδιο 5 κατέληξε στα παρακάτω αποτελέσματα:

➤ Με βάση τα στοιχεία του πίνακα 8 και του πίνακα 7 είναι φανερό ότι υπάρχουν πιθανότητες μεγαλύτερες του 50% να έχουμε:

$$5.121.039(85\% \text{ πιθανότητα}) \geq \text{Κ.Π.Α} \leq 80.694.928 (50\% \text{ πιθανότητα}) \text{ (εκατ. \$ ΗΠΑ)}$$

ενώ η πιθανότητα να έχουμε ΚΠΑ > 90.000.000 μειώνεται σταδιακά στο 45% και για μεγαλύτερα μεγέθη ακόμη περισσότερο. Τέλος η πιθανότητα να έχουμε Κ.Π.Α με αρνητικά μεγέθη είναι μόλις 5% ενώ παρόμοια είναι η πιθανότητα να έχουμε μεγέθη Κ.Π.Α > 180.000.000.

➤ Παρομοίως σε ό,τι αφορά τον Ε.Σ.Α έχουμε:

$$12,65\% (85\% \text{ πιθανότητα}) \geq \text{Ε.Σ.Α} \leq 14,12\% (50\% \text{ πιθανότητα})$$

Αντίθετα η πιθανότητα να έχουμε Ε.Σ.Α μικρότερο του τελικού επιτοκίου προεξόφλησης (12,7%) είναι λιγότερο του 5%. Αυτό σημαίνει ότι στην πλέον δυσμενή περίπτωση ο Ε.Σ.Α θα προσεγγίζει το τελικό επιτόκιο προεξόφλησης γεγονός που σε συνδυασμό με τις θετικές τιμές της Κ.Π.Α κάνει κατ'αρχάς την επένδυση οικονομικά αποδεκτή.

Σ' ό,τι αφορά το επενδυτικό σχέδιο 6 το οποίο περιλαμβάνει και την ανάκτηση Pd και Pt, πέρα από το Cu και το Au ισχύουν τα εξής.

➤ Με βάση τα στοιχεία του πίνακα 9 (ανάλυση ευαισθησίας για την Κ.Π.Α και τον Ε.Σ.Α) καθώς και τα στοιχεία του πίνακα 10 (παρουσίαση των σημαντικότερων των μεταβλητών που επηρεάζουν τις μεταβολές της Κ.Π.Α και του Ε.Σ.Α) έχουμε τις εξής πιθανότητες :

$$66.103.820(85\% \text{ πιθανότητα}) \geq \text{Κ.Π.Α} \leq 98.586.176 (50\% \text{ πιθανότητα}) \text{ (εκ. \$ ΗΠΑ)}$$

➤ παρομοίως σε ό,τι αφορά τον Ε.Σ.Α έχουμε :

$$14,28\% (85\% \text{ πιθανότητα}) \geq \text{Ε.Σ.Α} \leq 14,94\% (50\% \text{ πιθανότητα})$$

Αντίθετα η πιθανότητα να έχουμε Ε.Σ.Α < του 13% είναι μηδαμινή.

Επομένως υπάρχει σημαντικός βαθμός βεβαιότητας ότι και κάτω από τις πιο δυσμενείς συνθήκες, σ' ό,τι αφορά τις μεταβλητές που εξετάστηκαν, το επενδυτικό σχέδιο 6 παρουσιάζει απόλυτα θετικές οικονομικές προοπτικές.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Προς το ΙΚΥ για την οικονομική υποστήριξη του Κιούση Γ.

ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Baglin E.G. 1988. A summary of U. S. Bureau of Mines research on Stillwater complex platinum – palladium ore. Reno Research Center. Department of the Interior Reno, Nevada 89512-2295, pp.17
Bulletin Of Statistics (1994, 1998, 2003)
- Economou - Eliopoulos M. & Eliopoulos G.D. 2000. Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper systems of Greece and their genetic significance. Ore Geology Reviews 16: 59 – 70.
- Finch R.J. et al. 1983. Precious metals in alkaline suite porphyry copper systems, western North America. Geological Society America Abstract with Programs, vol. 15, p. 572.
- Kiouis G. 2004. Sustainable development of the porphyry-Cu-Au-Pd-Pt deposit of Skouries, northern Greece. Thesis, University of Athens (in Greek with English Abstract), p. 202.
- Kiouis G., Economou-Eliopoulos M., Paspaliaris I. & Mitsis I. 2005. Gold, palladium and platinum recovery, as by – products, from the Skouries porphyry Cu-Au deposit at Chalkidiki area, N. Greece – preliminary results. 8th SGA Meeting. In press.
- Mutschler E.F. et al. 1985. Precious metal deposits related to alkaline rocks in the North American Cordillera – An interpretive review. Transactions of the Geological Society of South Africa 88: 355 – 377.
- Tarkian M. et al. 1991. Mineralogy of precious metals in the Skouries porphyry copper deposit, N. Greece. Neues Jahrb. Mineral. Abh. 12, 529 – 537.
- Tarkian M. & Koopmann G. 1995. Platinum-group minerals in the Santo Tomas II (Philex) porphyry copper-gold deposit, Luzon island, Philippines. Mineralium Deposita 30: 39 – 47.
- Wellmer F. W. 1998. Economic Evaluations in Exploration. 2nd edition, Springer. 163p
- Werle J.L. et al. 1984. Allard stock, La Plata Mountains, Colorado – an alkaline rock – hosted porphyry copper – precious metal deposit. Canadian Journal. Earth Science, vol. 21, p. 630 – 641.
<http://www.egoldfields.com/goldfields/uploads/reports/KassandraMinesFINAL10-28-04.pdf>

ABSTRACT

THE SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF THE SKOURIES PORPHYRY Cu-Au DEPOSIT AT CHALKIDIKI. A NEW PRELIMINARY INTEGRATED TECHNO-ECONOMICAL APPROACH AND THE CASE OF PLATINOIDS

Kiouis G. and Papavasiliou K.

Sector of Economic Geology – Geochemistry, Department of Geology, University of Athens 115 27 Ano Ilissia, Athens, geokioy@geol.uoa.gr, papavas@geol.uoa.gr

In this work we present a new economotecnical approach for the Skouries deposit after the recent research which elaborates that at least in a laboratory stage the platinoids, except Au can have a decisive role in the economic viability of the deposit if the laboratory results are similar on an industrial basis. Based on this assumption we made a preliminary economotecnical approach and the Net Smelter Return (NSR) of the concentrate is calculated for six different cases. For each case the Net Present Value (NPV) and the Internal rate of return (IRR) of the mine is estimated, using cost data and other economic assumptions from the recent feasibility study of “Behre Dolbear Company” and revenue data from the concentrate prices, already calculated. The recovery of Pd and Pt, provided that it is also verified in industrial scale and with positive economic data, contributes, decisively in the increase of the NPV and IRR of a mine at Skouries (Chalkidiki peninsula, Northern Greece), making the investment, economically, acceptable. This conclusion was investigated systematically and confirmed with the utilisation of risk / uncertainty and sensitivity analysis by using the method of simulation.

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΙΚΑ ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ

Κολοβός Ν.

Βατερό 501 00 Κοζάνη, info@kozani.net

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο προσδιορισμός των ποσοτικών και ποιοτικών παραμέτρων κάθε κοιτάσματος αποτελεί το κύριο μέλημα των γεωλογικών και κοιτασματολογικών μελετών. Ανεξάρτητα από τη δομή του κοιτάσματος, τόσο τα γεωλογικά όσο και τα εκμεταλλεύσιμα αποθέματα θα πρέπει να προσδιορισθούν με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απόληψη του κοιτάσματος. Οι παραπάνω γενικές αρχές αποκτούν ιδιαίτερη σημασία σε κοιτάσματα, τα οποία εμφανίζουν έντονη ανομοιογένεια, όπως τα πολυστρωματικά λιγνιτικά κοιτάσματα τύπου Πτολεμαΐδας. Στην παρούσα μελέτη γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στην αξιολόγηση των γεωτρήσεων, στις ποσοτικές και ποιοτικές παραμέτρους, μέσω των οποίων διερευνάται ο βαθμός αξιοπιστίας των γεωλογικών και κοιτασματολογικών μελετών ενός λιγνιτωρυχείου, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στην σχέση Λ/Σ (λιγνίτης/στείρα), η οποία προσδιορίζει και τον τελικό βαθμό καθαρότητας του τελικού προϊόντος.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το λιγνιτικό κοιτάσμα της λεκάνης Πτολεμαΐδας χαρακτηρίζεται από πολυστρωματικότητα λιγνιτικών ενστρώσεων, ανάμεσα στις οποίες παρεμβάλλονται πολλές λεπτές ενδιάμεσες στείρες ενστρώσεις κυρίως αργιλικών, μαργαϊκών και αμμούχων σχηματισμών. Η μορφή αυτή του κοιτάσματος επιβάλλει την εκλεκτική εξόρυξη με καδοφόρο εκσκαφέα, κατά την οποία, αναπόφευκτα, λεπτές ενδιάμεσες στείρες ενστρώσεις συνεξορύσσονται με τις λιγνιτικές, υποβαθμίζοντας έτσι την ποιότητα του τελικού προϊόντος (Κολοβός κ.α. 2000, Κολονος 2001).

Για λόγους που έχουν άμεση σχέση με την τεκτονική και τη λιγνιτογένεση στην περιοχή, τα λιγνιτικά στρώματα εμφανίζουν έντονη ανομοιογένεια. Κύριος παράγοντας διαφοροποίησης της ποιότητας του λιγνίτη είναι το ανόργανο μέρος, το οποίο, σε πολύ μεγάλο βαθμό εξαρτάται από τη συνεξόρυξη των στείρων ενστρώσεων (Κολονος 2002, Κολονος et al. 2002). Οι σημαντικές αυτές ποιοτικές διαφοροποιήσεις θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τον προσδιορισμό των εκμεταλλεύσιμων στρωμάτων ή πακέτων (μπλοκ) εξόρυξης, που γίνεται μέσω της αξιολόγησης των γεωτρήσεων.

Όπως σε όλα τα κοιτάσματα, έτσι και στα λιγνιτικά, υπάρχει διάκριση γεωλογικών και εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων. Προκύπτουν έτσι οι έννοιες του «γεωλογικού» λιγνίτη και του «αποληψίμου» λιγνίτη, για τον οποίο ενδιαφέρεται άμεσα ο Τομέας Εκμετάλλευσης του Ορυχείου.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για την εκπόνηση της μελέτης εκμετάλλευσης ενός λιγνιτωρυχείου λαμβάνονται ως βάση οι ερευνητικές γεωτρήσεις. Μετά την ολοκλήρωση του γεωτρητικού προγράμματος ακολουθεί η αξιολόγηση των γεωτρήσεων, με σκοπό την αναλυτική εξέταση των πρωτογενών στοιχείων και την ενοποίηση των διαφόρων λιγνιτικών ή στείρων στρωμάτων σε πακέτα (μπλοκ) εξόρυξης, σύμφωνα με συγκεκριμένες ποσοτικές και ποιοτικές προδιαγραφές. Η αξιολόγηση σήμερα πραγματοποιείται μέσω προγράμματος Η/Υ (Καραμαλίκης 1993), σύμφωνα με κριτήρια τα οποία προσεγγίζουν καλύτερα τις απαιτούμενες ποιοτικές προδιαγραφές της εκμετάλλευσης και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του εξοπλισμού.

Με βάση τα στοιχεία αξιολόγησης κατασκευάζονται οι κοιτασματολογικοί χάρτες, υπολογίζονται τα αποθέματα, σχεδιάζεται η εκμετάλλευση του κοιτάσματος και η διάνοιξη και ανάπτυξη του ορυ-

χειού (Kolonos 2003). Συντάσσονται αναλυτικά σχέδια ανά τομή, όπου προσδιορίζονται τόσο τα λιγνιτικά όσο και τα πακέτα των στειρών και δίνονται στον Τομέα της Εκμετάλλευσης για εφαρμογή. Σαν «γεωλογικός» λιγνίτης χαρακτηρίζεται κάθε λιγνιτικό στρώμα με πάχος >10 cm και “τέφρα επί ξηρού + CO₂” < 50%, όπως λαμβάνεται από τον πυρήνα της γεώτρησης και περιγράφεται από τον γεωλόγο κατά την αρχική φάση της έρευνας. Το CO₂ συνυπολογίζεται στο ποσοστό της τέφρας επειδή μέσα στο λιγνιτικό στρώμα ή μπλόκ εμπεριέχεται υψηλό ποσοστό CaCO₃, το οποίο κατά την καύση διασπάται σε CaO και CO₂.

Για την αξιολόγηση των γεωτρήσεων, σαν «απολήψιμος» λιγνίτης χαρακτηρίζεται κάθε λιγνιτικό στρώμα ή πακέτο (μπλοκ) στρωμάτων (πριν την εξόρυξη), που έχει πάχος >50 cm και τέφρα επί ξηρού < 40%. Αντιθέτως, σαν στείρο στρώμα ή πακέτο (μπλοκ) στρωμάτων χαρακτηρίζεται το στείρο στρώμα ή πακέτο στρωμάτων με τέφρα επί ξηρού > 40 % και πάχος > 50 cm. Σαν τελικό προϊόν θεωρείται ο εξορυσσόμενος απολήψιμος λιγνίτης, στον οποίο περιλαμβάνεται και η ρύπανση από τα στείρα που βρίσκονται σε επαφή με την οροφή και το δάπεδο του λιγνιτικού στρώματος ή πακέτου στρωμάτων λόγω της λειτουργίας του καδοφόρου εκσκαφέα.

Επισημαίνεται ότι για την αξιολόγηση των γεωτρήσεων λαμβάνεται υπόψη το ποσοστό τέφρας επί ξηρού. Κύριος στόχος της αξιολόγησης των γεωτρήσεων είναι η μέση τέφρα του συνολικώς απολήψιμου λιγνίτη να είναι ≤ 30%.

Στην πορεία λειτουργίας του ορυχείου, η ποιότητα του κοιτάσματος και ο προσδιορισμός των στρωμάτων ή πακέτων (μπλόκ) εξόρυξης ελέγχονται με τακτικές δειγματοληψίες και χαρτογραφίες των μετώπων εξόρυξης.

Ο συνδυασμός της αξιολόγησης των γεωτρήσεων, της δειγματοληψίας και της χαρτογράφησης των μετώπων εξόρυξης, αποτελούν σήμερα την εφαρμοζόμενη πρακτική στα λιγνιτωρυχεία για τον προσδιορισμό της ποιότητας των στρωμάτων (μπλοκ) εξόρυξης και την εξόρυξη των μετώπων του κοιτάσματος.

Η όλη διαδικασία σκοπό έχει την όσο το δυνατόν καλύτερη αξιοποίηση του κοιτάσματος, επιτυγχάνοντας την καλύτερη δυνατή προσέγγιση, χωρίς υπερεκτίμηση ή υποεκτίμηση των ποσοτικών και ποιοτικών παραμέτρων του τελικού προϊόντος. Ως κύριοι συγκριτικοί δείκτες για την αξιολόγηση των μελετών θεωρούνται η σχέση Λ/Σ (λιγνίτης / ενδιάμεσα στείρα), η υγρασία, η κατώτερη θερμογόνος δύναμη, η ανώτερη θερμογόνος δύναμη, η τέφρα και η ειδική κατανάλωση.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η μέση τέφρα επί ξηρού του γεωλογικού λιγνίτη ανέρχεται σε 26,5%, με διακυμάνσεις από 8,3% έως 48,2%, ενώ η ποιότητα του ίδιου στρώματος μπορεί να διαφοροποιείται εντός ευρέων ορίων.

Από έρευνες που έχουν διεξαχθεί στο παρελθόν (Κολοβός 2001, Κολοβός κ.α. 2001) η προσθήκη στειρών ενστρώσεων ανθρακούχας μάργας ή μαργαϊκού ασβεστόλιθου, όπως συμβαίνει στα κοιτάσματα της Πτολεμαΐδας, σε ποσοστό 10%, μειώνει την ανώτερη θερμογόνο δύναμη του λιγνίτη κατά 8,4% έως 12,9% αντίστοιχα, ενώ η προσθήκη κατά 20% επιφέρει μείωση κατά 14,8% έως 20,5% (Πίνακες 1 και 2).

Πίνακας 1. Επιπτώσεις προσθήκης ανθρακούχας μάργας σε λιγνίτη

Ανθρακούχα Μάργα %	Τέφρα %	Α.Θ.Ι kcal kg ⁻¹	Τέφρα Μεταβολή %	Α.Θ.Ι Μεταβολή %
0	11,97	5349	0	0
10	14,50	4901	21,1	-8,4
20	16,50	4560	37,8	-14,8

Πίνακας 2. Επιπτώσεις προσθήκης μαργαϊκού ασβεστόλιθου σε λιγνίτη

Μαργαϊκός Ασβεστόλιθος %	Τέφρα %	Α.Θ.Ι kcal kg ⁻¹	Τέφρα Μεταβολή %	Α.Θ.Ι Μεταβολή %
0	11,97	5349	0	0
10	16,00	4658	33,7	-12,9
20	19,70	4254	64,6	-20,5

Δυσμενείς επιπτώσεις παρατηρούνται επίσης στη θερμογόνο δύναμη, την τέφρα και την υγρασία. Η υποβάθμιση αυτών των χαρακτηριστικών οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Ως εκ τούτου, η οποιαδήποτε συνεξόρυξη στείρου υλικού αν και αυξάνει την ποσότητα, υποβαθμίζει την ποιότητα του τελικού προϊόντος (Κολονος 2002, Κολονος et al. 2002).

Η σχέση Λ/Σ (λιγνίτης / ενδιάμεσα στείρα), προσδιορίζει ποσοστιαία τόσο την παραγωγή λιγνίτη όσο και την παραγωγή των στείρων. Αν υποθέσουμε ότι οι προβλεπόμενες από τις μελέτες συνολικές εκσκαφές ανέρχονται σε 40.000.000 m³, και η σχέση Λ/Σ είναι 0,50, (20.000.000 m³ λιγνίτης/20.000.000 m³ στείρα), μια πιθανή απόκλιση κατά ±0,05 έχει σαν αποτέλεσμα είτε την συνεξόρυξη 2.000.000 m³ στείρων είτε την απώλεια 2.000.000 m³ λιγνίτη. Στην πρώτη περίπτωση αυξάνεται η ποσότητα του παραγόμενου λιγνίτη κατά 10%, από την συνεξόρυξη κατά 10% των στείρων, αλλά υποβαθμίζεται η ποιότητα του τελικού προϊόντος. Στη δεύτερη περίπτωση υπάρχει σημαντική απώλεια λιγνίτη κατά 10%.

Ως εκ τούτου, η κατά το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση της προβλεπόμενης και της επιτευχθείσας σχέσης εκμετάλλευσης αποτελεί δείκτη αξιοπιστίας των μελετών, καθώς δείχνει τον βαθμό σύγκλισης ή απόκλισης από την αρχικώς υπολογισθείσα παράμετρο. Γνωρίζοντας την τελικώς επιτευχθείσα σχέση Λ/Σ, μπορούμε να προβλέψουμε με σχετική προσέγγιση την ποιότητα του τελικού προϊόντος ή να εξηγήσουμε τις οποιοσδήποτε αποκλίσεις στις ποιοτικές παραμέτρους.

Οι ποιοτικές παράμετροι δείχνουν το βαθμό καθαρότητας του τελικού προϊόντος. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται κάποιες ενδεικτικές τιμές αποτελεσμάτων, η ερμηνεία των οποίων οδηγεί σε χρήσιμα συμπεράσματα για την αναμενόμενη ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Πίνακας 3. Ενδεικτικές τιμές πρόβλεψης επίτευξης της σχέσης εκμετάλλευσης

Σχέση Λ/Σ Λιγνίτης/Στείρα m ³ / m ³		ΥΓΡΑΣΙΑ (%)	Κ.Θ.Δ kcal kg ⁻¹	Α.Θ.Δ (ΞΗΡΟΥ) kcal kg ⁻¹
Πρόβλεψη	Επίτευξη			
0,52	0,48	51,19	1369	3620
0,48	0,476	51,13	1353	3570
0,50	0,518	50,23	1317	3419
0,41	0,46	49,66	1266	3236

Στην πρώτη περίπτωση, παρατηρείται μια σημαντική απόκλιση, η οποία φανερώνει απώλεια παραγωγής λιγνίτη από υπερβολικό καθαρισμό των λιγνιτικών πακέτων. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε πολύ καλή προσέγγιση των προβλεπόμενων τιμών ποιοτικών παραμέτρων.

Στη δεύτερη περίπτωση παρατηρείται σύμπτωση σχεδόν των τιμών της προβλεφθείσας και επιτευχθείσας σχέσης Λ/Σ, με τις ποιοτικές παραμέτρους να ικανοποιούν τις απαιτήσεις.

Στην τρίτη περίπτωση παρατηρείται μια μικρή αύξηση της συνεξόρυξης στείρων και μικρή απόκλιση από τις προβλεπόμενες ποιοτικές παραμέτρους.

Στην τέταρτη περίπτωση παρατηρείται σημαντική απόκλιση στη σχέση Λ/Σ, με αυξημένη συνεξόρυξη στείρων, της τάξεως του 12,2 %, η οποία οδηγεί σε σημαντική υποβάθμιση του τελικού προϊόντος.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι η οποιαδήποτε υποβάθμιση της ποιότητας του κοιτάσματος καμία επίπτωση δεν πρέπει να έχει στην ποιότητα του τελικού προϊόντος, καθώς τα κριτήρια αξιολόγησης αποκλείουν κάθε υποβαθμισμένο στρώμα ή πακέτο και ικανοποιούν τις αρχικά τεθείσες προδιαγραφές ποιότητας. Η υποβάθμιση της ποιότητας έχει επιπτώσεις μόνον στην ποσότητα, γεγονός που φαίνεται και από την εξέλιξη της σχέσης L/S , η οποία βαίνει μειούμενη και λαμβάνεται υπόψη κατά την εκπόνηση της μεταλλευτικής μελέτης.

Από τα παραπάνω στοιχεία προκύπτουν εύλογα ερωτήματα για τους λόγους που οδηγούν στις σημαντικές αυτές αποκλίσεις και την υποβάθμιση της ποιότητας του εξορυχθέντος λιγνίτη.

Η συνεξόρυξη στείων οδηγεί:

1. στη μείωση της υγρασίας με αποτέλεσμα τη μειωμένη λειτουργία των μύλων άλεσης του λιγνίτη και τη μειωμένη τροφοδοσία του Ατμοηλεκτρικού Σταθμού.
2. στην αυξημένη παραγωγή τέφρας με όλες τις δυσμενείς επιπτώσεις στη λειτουργία του ΑΗΣ και στο περιβάλλον.
3. στη μείωση της θερμογόνου δύναμης του τελικού προϊόντος
4. στην αύξηση της ειδικής κατανάλωσης λιγνίτη για την παραγωγή ρεύματος.

Η μείωση της σχέσης L/S είναι αποτέλεσμα υπερβολικού καθαρισμού κοιτάσματος και έχει σαν αποτέλεσμα την απόρριψη λιγνίτη και τη μειωμένη παραγωγή προϊόντος.

Από τα παραπάνω καταδεικνύεται η μεγάλη σημασία της αξιοπιστίας των πρωτογενών στοιχείων και των παραμέτρων που θα χρησιμοποιηθούν για την αξιολόγηση των γεωτρήσεων, ειδικά σε πολυστρωματικά κοιτάσματα λιγνίτη, όπου αναγκαστικά οι λεπτές ενδιάμεσες ενστρώσεις στείων συμμετέχουν στη διαμόρφωση του τελικού στρώματος ή μπλοκ εξόρυξης.

Επισημαίνεται ότι η υπερεκτίμηση των ποιοτικών και ποσοτικών παραμέτρων θα οδηγήσει σε μειωμένα αποτελέσματα, ενώ η υποεκτίμηση θα οδηγήσει αυξημένα αποτελέσματα. Στην πρώτη περίπτωση θα πρέπει να γίνουν πρόσθετες δαπάνες για την κάλυψη των ελλειμμάτων, στη δεύτερη περίπτωση γίνονται πρόσθετες δαπάνες, οι οποίες δεσμεύουν χωρίς λόγο επί πλέον κεφάλαια.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αξιοπιστία των πρωτογενών στοιχείων της έρευνας αποτελεί βασική προϋπόθεση για την αποτελεσματική εκμετάλλευση του κοιτάσματος.

Εξίσου σημαντική είναι η επιλογή των σωστών ποσοτικών και ποιοτικών παραμέτρων για την αξιολόγηση των πρωτογενών στοιχείων.

Σε οποιαδήποτε φάση της εκμετάλλευσης του κοιτάσματος επιβάλλεται η παρακολούθηση επίτευξης των ποιοτικών και ποσοτικών παραμέτρων, ώστε να γίνουν τυχόν διορθώσεις είτε στα κριτήρια αξιολόγησης είτε στον τρόπο εξόρυξης.

Η σχέση L/S (Λιγνίτης / Στείρα) αποτελεί σημαντική παράμετρο ελέγχου αξιοπιστίας τόσο της μελέτης όσο και του τρόπου εξόρυξης.

Ο βαθμός απόκλισης της επιτευχθείσας από την προβλεπόμενη σχέση L/S οδηγεί σε μια πρώτη εκτίμηση για το βαθμό υποβάθμισης της ποιότητας του τελικού προϊόντος.

Αρνητικές αποκλίσεις φανερώνουν απώλεια κοιτάσματος, ενώ θετικές αποκλίσεις φανερώνουν συνεξόρυξη στείων, η οποία υποβαθμίζει την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

Η υποβάθμιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού τέφρας, μείωση της θερμογόνου δύναμης και της υγρασίας, καθώς και σε αύξηση της ειδικής κατανάλωσης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Κολοβός Ν., Γεωργακόπουλος Α., Φιλλιππίδης Α., Καβουρίδης Κ., Κασώλη-Φουρναράκη Α., Καντηράνης Ν., Σταμούλης Κ., Σωτηρόπουλος Δ. & Λάσκος Κ. 2000. Οικονομική και Περιβαλλοντική σημασία της συνεξόρυξης των ενδιάμεσων στείων υλικών του λιγνιτωρυχείου Νοτίου Πεδίου του ΛΚΠ-Α. Πρακτικά 1^{ου} Συνεδρίου της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας και Γεωχημείας. Κοζάνη, Φεβρουάριος, σελ. 212-222.

Karamalikis N. 1993. Software package for evaluating lignite deposits. Scientific Bulletin 42, PPC, Crece, pp 67-77.

- Kolovos N. 2001. The lignite deposit of South Field of Ptolemais Basin. Ph.D thesis, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 142 p.
- Kolovos N. 2002. The effects on the lignite ash quality characteristics by the coexcavated thin intercalations in Ptolemais mines, Northern Greece. *Energy Sources* vol. 24 : 1065-1080.
- Kolovos N., Georgakopoulos A., Filippidis A. & Kavouridis K. 2002. The effects on the mined lignite quality characteristics by the intercalated thin layers of carbonates in Ptolemais mines, Northern Greece. *Energy Sources* 24 : 761-772.
- Kolovos N. 2003. The contribution of carbonaceous layers to the lignite exploitation in Southern Field Mine, Ptolemais Greece. *Energy Sources* 25 : 279-291.

ABSTRACT

EVALUATION OF GEOLOGICAL STUDIES IN MULTILAYER LIGNITE DEPOSITS

Κολοβός Ν.

Vatero, 501 00 Kozani, info@kozani.net

The determination of quantity and quality parameters of any ore deposit is the main target of any exploitation study. Besides the ore deposit structure, both geological and technical deposits should be determined precisely in order the maximum recovery to be achieved. Special attention has to be paid in multilayer deposits as the lignite ones in Ptolemais Basin since thin sterile intercalations are co-excavated with lignite layers thus reducing the quality of the final product. This project investigates the reliability of geological and lignite deposit studies in lignite mines, taking into account the lignite/steriles ratio, as well as the ash content, the moisture content and the gross calorific value in dry basis. When the lignite/steriles ratio increases, the lignite quantity increases with a remarkable quality deterioration. On the other hand, when the lignite/steriles ratio decreases, the lignite quantity decreases thus resulting in a loss of lignite deposit.

ΟΙ ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΔΙΑΚΟΣΜΗΤΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΣΗΜΑΝΣΗΣ CE

Λασκαριδής Κ. και Πατρώνης Μ.

Εργαστ. ΛΙΘΟΣ, Δ/νση Κοιτασματολογίας, Ι.Γ.Μ.Ε., 1^ο χλμ. Λεωφ. Μαρκοπούλου, 19002 Παιανία Αττικής, lithosgr@otenet.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα, δηλ. τα μάρμαρα, οι γρανίτες κ.λπ., είναι υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα στο παρελθόν και "κερδίζουν" πάλι τον σύγχρονο κατασκευαστικό κλάδο, ο οποίος χρησιμοποιεί τα 7/10 της παγκόσμιας κατανάλωσης πετρωμάτων, κατέχοντας πρωταγωνιστική θέση μεταξύ των άλλων δομικών υλικών, αφού τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα είναι περισσότερο ευέλικτα από άλλα υποκατάστατα υλικά. Οι εφαρμογές των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων στα σύγχρονα κτίρια, δεν γίνονται μόνο για το αισθητικό αποτέλεσμα που αυτά προσφέρουν, αλλά κυρίως γιατί πληρούν τις οικονομικές, τεχνικές και οικολογικές απαιτήσεις με μία καλύτερη σχέση ποιότητας / τιμής. Επομένως απαιτείται η πιστοποίηση της ποιότητας του πετρώματος, μετά από εξέταση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του, από τις οποίες εξαρτάται η ικανότητά του να αντισταθεί στις περιβαλλοντικές επιδράσεις και στις μηχανικές καταπονήσεις, λαμβάνοντας υπόψη και το κλίμα στην περιοχή του έργου. Η σήμανση CE που αποδίδεται σε τελικά προϊόντα αποδεικνύει ότι ο παραγωγός έχει λάβει υπόψη του όλο το σχετικό νομοθετικό πλαίσιο και σημαίνει συμμόρφωση με τα ενσωματωμένα ευρωπαϊκά πρότυπα ή τις ευρωπαϊκές τεχνικές εγκρίσεις, υποδηλώνοντας ότι, το προϊόν μπορεί να κυκλοφορήσει νόμιμα στην αγορά.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ελληνικά διακοσμητικά πετρώματα και κυρίως τα μάρμαρα είναι γνωστά σε όλον τον κόσμο, γιατί έχουν ταυτιστεί με τα αριστουργήματα της γλυπτικής και της αρχιτεκτονικής της Αρχαίας Ελλάδας, τα οποία συνεχίζουν μέσα στους αιώνες να προκαλούν τον παγκόσμιο θαυμασμό. Από τα βάθη των αιώνων, οι Έλληνες γλύπτες και αρχιτέκτονες ανακάλυψαν ότι ο λίθος και το μάρμαρο είναι τα δομικά εκείνα υλικά, που με την ξεχωριστή γοητεία και τη φυσική ομορφιά τους μπορούσαν να μετατρέψουν τις άψυχες κατασκευές σε έργα τέχνης. Τα μάρμαρα είναι υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα από τους αρχαίους χρόνους για την κατασκευή προτομών και αγαλμάτων, καθώς και για την κατασκευή ναών, μνημείων και ανδριάντων κολοσσιαίων διαστάσεων.

Η Αφροδίτη της Μήλου, ο Ερμής του Πραξιτέλη, η Νίκη της Σαμοθράκης, αλλά και ο Παρθενώνας, το Ερεχθείο, τα Προπύλαια της Ακρόπολης των Αθηνών, ο Ναός του Ηφαίστου στο χώρο της Αρχαίας Αγοράς, είναι μερικά μόνο αντιπροσωπευτικά δείγματα έκφρασης του αρχαίου πνεύματος πάνω στο απαράμιλλο ελληνικό μάρμαρο.

Τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα, δηλ. τα μάρμαρα, οι γρανίτες κ.λπ. είναι υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα στο παρελθόν και "κερδίζουν" πάλι το σύγχρονο κατασκευαστικό κλάδο, ο οποίος χρησιμοποιεί τα 7/10 της παγκόσμιας κατανάλωσης πετρωμάτων, κατέχοντας πρωταγωνιστική θέση μεταξύ των άλλων δομικών υλικών, αφού τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα είναι περισσότερο ευέλικτα από άλλα υποκατάστατα υλικά.

Σήμερα, οι εφαρμογές των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων στις κατασκευές είναι πρακτικώς απεριόριστες και, για τον λόγο αυτό, καταφεύγουν στη χρήση τους πολύ περισσότεροι από όσοι στο παρελθόν, σε όλον τον κόσμο. Η παγκόσμια αγορά διακοσμητικών πετρωμάτων και μάρμαρων ανέρχεται σήμερα στα $710 \times 10^6 \text{ m}^3$. Η Ελλάδα, ειδικότερα για το 2004, είχε εξαγωγές διακοσμητικών πετρωμάτων (όγκοι, πλάκες, κατεργασμένα προϊόντα), τόσο σε παραδοσιακές αγορές (Η.Π.Α., Γερμανία, Ιταλία, Ιαπωνία, Άπω ή Μέση Ανατολή), όσο και σε νέες, όπως η Ανατολική Ευρώπη, η περιοχή της Μεσογείου κ.λπ., που έφτασαν τα $107,17 \times 10^6 \text{ €}$, σημειώνοντας μια περιορι-

σμένη αύξηση 2,3% σε αξία και μείωση 7.9% σε ποσότητα σε σύγκριση με το 2003, σύμφωνα με στοιχεία της Εθνικής Στατιστικής Υπηρεσίας. Έτσι, διατήρησε τις εξαγωγικές της επιδόσεις της τελευταίας τριετίας σε ικανοποιητικά επίπεδα, παρά την ένταση του ανταγωνισμού στη διεθνή αγορά των διακοσμητικών πετρωμάτων εξαιτίας της επιθετικής πολιτικής των ανταγωνιστριών χωρών, με χαμηλά κοστολόγια παραγωγής (Κίνα, Τουρκία, κ.ά.). Το ποσό αυτό αντιπροσωπεύει περίπου το 1,1% του συνόλου των ελληνικών εξαγωγών.

Οι εφαρμογές των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων στα σύγχρονα κτίρια, δεν γίνονται μόνο για το αισθητικό αποτέλεσμα που αυτά προσφέρουν, αλλά κυρίως γιατί πληρούν τις οικονομικές, τεχνικές, αισθητικές και οικολογικές απαιτήσεις. Επίσης, επιλέγοντας κανείς τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα πετυχαίνει την καλύτερη σχέση ποιότητας / τιμής.

Σύμφωνα με μελέτη του Ινστιτούτου Battelle της Γερμανίας(1991), το οποίο συνέκρινε 10 διαφορετικά υλικά, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε πέντε σημαντικούς τύπους κτιρίων για δαπεδοστρώσεις, κατέληξε στο συμπέρασμα, ότι αν και τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα ανήκουν στα ακριβά υλικά, ο λιγότερος κόπος που απαιτείται για την προστασία τους και την καθαριότητά τους, καθώς επίσης και η αντοχή που επιδεικνύουν, τα καθιστά ανταγωνιστικά και μέσα σε μερικά έτη μπορούν να αποδειχθούν οικονομικότερα.

Αφού λοιπόν ληφθούν υπόψη ο αρχιτεκτονικός σχεδιασμός και η αισθητική παρουσίαση του κτιρίου, μετά από την αξιολόγηση των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών (αισθητική εμφάνιση, παρουσία ή όχι φλεβιδίων, διάταξη αυτών, παρουσία ή όχι εγκλεισμάτων - «λεκέδων») μιας μεγάλης ποικιλίας φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων με διαφορετικά χρώματα, καθώς επίσης και την παρουσίαση των σχεδίων του κτιρίου, φθάνει κανείς στο πρώτο επίπεδο, της προεπιλογής του υλικού.

Οι παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την τελική επιλογή του φυσικού διακοσμητικού πετρώματος, είναι κυρίως οι ακόλουθοι:

- Η δυνατότητα εφαρμογής της κατάλληλης τεχνολογίας επεξεργασίας, για να επιτύχουμε την επιθυμητή επεξεργασμένη επιφάνεια στο επιλεγθέν υλικό, καθώς και η ποιοτική και ποσοτική εξασφάλιση του υλικού που θα χρειαστεί για το συνολικό έργο.
- Οι χημικές - φυσικομηχανικές ιδιότητες του πετρώματος, οι οποίες πρέπει να πληρούν τις προδιαγραφές ώστε να μην επηρεαστεί μελλοντικά το υλικό από τις κλιματικές και περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής, όπου θα τοποθετηθεί.
- Το συνολικό κόστος της επένδυσης.

Από τα προαναφερόμενα, βλέπουμε ότι απαιτείται η πιστοποίηση της ποιότητας του πετρώματος, μετά από εξέταση των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του, από τις οποίες εξαρτάται η ικανότητά του να αντισταθεί στις περιβαλλοντικές συνθήκες και τις μηχανικές καταπονήσεις, λαμβάνοντας υπόψη και το κλίμα στην περιοχή του έργου.

Ο έλεγχος και η πιστοποίηση καταλληλότητας του υλικού γίνεται μόνο μετά από πλήρη εργαστηριακή έρευνα, μέσα από μία σειρά εξετάσεων, τις οποίες μπορούμε να εκτελέσουμε στο Διαπιστευμένο Εργαστήριο «ΛΙΘΟΣ» (ΕΣΥΔ / 70, κατά ΕΛΟΤ EN ISO / IEC 17025). Η ροή της ερευνητικής διαδικασίας καθορίζεται ανάλογα με το σχετικό αίτημα του κάθε ενδιαφερόμενου.

Η γνώση λοιπόν των φυσικομηχανικών και τεχνικών ιδιοτήτων των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων, μας δίνει τη δυνατότητα να προβλέψουμε τη συμπεριφορά του πετρώματος στην οικοδομή, με την πάροδο του χρόνου.

Στο εργαστήριο λοιπόν, όλα τα προς χρήση πετρώματα υπόκεινται σε δοκιμές και εξετάσεις, με σκοπό τον προσδιορισμό των φυσικών, μηχανικών, τεχνικών και περιβαλλοντικών ιδιοτήτων τους.

2 ΕΥΡΩΠΑΪΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ EN – ΣΗΜΑΝΣΗ CE

Μέχρι πρόσφατα, όλες οι εξετάσεις γίνονταν με βάση τα διεθνή πρότυπα ASTM, DIN και UNI που αφορούν τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών όμως, έχουν εκπονηθεί και τεθεί σε ισχύ αρκετά ευρωπαϊκά πρότυπα EN για τους φυσικούς λίθους, από τις Τεχνικές Επιτροπές CEN/TC 246, 128 και 178 της Ε.Ε., ενώ παράλληλα προχωρεί η προετοιμασία και ολοκλήρωση των υπολοίπων.

Τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα είναι κατάλληλα για συγκεκριμένη χρήση, εάν έχουν χαρακτηριστικά τέτοια ώστε το έργο στο οποίο θα ενσωματωθούν, να ικανοποιεί (εφόσον έχει ορθώς σχεδιαστεί και κατασκευαστεί) τις εξής 6 βασικές απαιτήσεις:

- Μηχανική αντοχή και ευστάθεια.
- Πυρασφάλεια.
- Υγιεινή, υγεία και περιβάλλον.
- Ασφάλεια χρήσης.
- Προστασία κατά του θορύβου.
- Εξοικονόμηση ενέργειας και συγκράτηση θερμότητας.

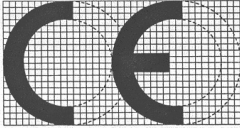
Οι βασικές αυτές απαιτήσεις ικανοποιούνται εάν τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα πληρούν συγκεκριμένες Ευρωπαϊκές τεχνικές προδιαγραφές, όπως:

- εναρμονισμένα ευρωπαϊκά πρότυπα (CEN),
- ευρωπαϊκές τεχνικές εγκρίσεις (EOTA),
- αναγνωρισμένες εθνικές προδιαγραφές.

Τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα που συμφωνούν με μια από τις ανωτέρω προδιαγραφές, φέρουν τη σήμανση CE. Η σήμανση CE αποδεικνύει ότι, το τελικό προϊόν συμμορφώνεται με τα σχετικά εναρμονισμένα εθνικά πρότυπα ή με τις ευρωπαϊκές τεχνικές εγκρίσεις και ότι το σύστημα βεβαίωσης της συμμόρφωσης, που ορίζεται με απόφαση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, έχει ορθώς εφαρμοστεί από τον παραγωγό. Η σήμανση CE (Σχ. 1) δεν είναι σήμανση ποιότητας, αλλά αποδεικνύει ότι ο παραγωγός έχει λάβει υπόψη του όλο το σχετικό νομοθετικό πλαίσιο και σημαίνει συμμόρφωση με τα ενσωματωμένα ευρωπαϊκά πρότυπα ή τις ευρωπαϊκές τεχνικές εγκρίσεις, υποδηλώνοντας ότι, το προϊόν μπορεί να κυκλοφορήσει νόμιμα στην αγορά.

Επισημαίνεται ότι, η σήμανση CE για εξωτερικές πλακοστρώσεις (EN 1341:2001, EN 1342:2001, EN 1343:2001) έχει τεθεί σε εφαρμογή από τον Οκτώβριο του 2003. Για τα υπόλοιπα προϊόντα φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων, τα σχετικά πρότυπα έχουν πρόσφατα υιοθετηθεί και μπορούμε να προβλέψουμε τις ακόλουθες ημερομηνίες για την υλοποίηση της σήμανσης CE:

1. Σχιστόλιθοι για οροφές - Μάιος 2006.
2. Προϊόντα για ορθομαρμάρωση και δαπεδόστρωση - Σεπτέμβριος 2006.
3. Στοιχεία τοιχοποιίας - Τέλη του 2007.

	
AnyCo Ltd, P.O. Box 21, B - 1050	
01	
EN 1341:2001	
Natural stone slabs for pedestrian and vehicular use	
Breaking strength:	3,6 MPa
Breaking strength:	3,2 MPa
(after freeze/thaw testing)	
Slipperiness:	45
Skid resistance	45
Abrasion	NPD

Σχήμα 1. Παράδειγμα σήμανσης CE.

3 ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι προαναφερθείσες κατηγορίες ιδιοτήτων των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων που πρέπει να εξετάζονται, για την πιστοποίηση της ταυτότητας του υλικού και την ενδεχόμενη απόδοση της σήμανσης CE, είναι οι ακόλουθες:

3.1 Φυσικές ιδιότητες

3.1.1 Φαινόμενη πυκνότητα

Είναι ο λόγος της ξηρής μάζας του πετρώματος προς τον όγκο του. Επειδή όμως τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα έχουν πόρους, κοιλότητες και κενά, υπάρχουν δύο μετρούμενοι όγκοι: ο φαινόμενος, που είναι ο όγκος του πετρώματος μαζί με τα κενά, και ο πραγματικός, που είναι ο όγκος του πετρώματος χωρίς τα κενά. Επομένως, υπάρχουν δύο πυκνότητες για κάθε πέτρωμα, η φαινόμενη και η πραγματική. Χαρακτηριστική των πετρωμάτων είναι η φαινόμενη πυκνότητα, που εκφράζεται σε kg/m^3 .

Με την ίδια διαδικασία που προσδιορίζουμε τη φαινόμενη πυκνότητα, μπορούμε να προσδιορίσουμε και άλλους δείκτες του πετρώματος, όπως ο βαθμός πυκνότητας ή συμπαγές (λόγος της ξηρής φαινόμενης πυκνότητας προς την πραγματική πυκνότητα) ή το ανοικτό και ολικό πορώδες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση.

3.1.2 Υδαταπορρόφηση

Με τον όρο υδαταπορρόφηση, εννοούμε την ιδιότητα των πετρωμάτων να απορροφούν (κορένουνται με) νερό. Η υδαταπορρόφηση των φυσικών πετρωμάτων αποτελεί μέτρο της μάζας νερού που απορροφά ένα κορεσμένο δοκίμιο. Στον πίνακα 1 βλέπουμε μερικές ενδεικτικές τιμές των φυσικών ιδιοτήτων διάφορων διακοσμητικών πετρωμάτων.

Πίνακας 1. Μέσες τιμές φυσικών ιδιοτήτων διάφορων φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων.

I. ΦΑΙΝΟΜΕΝΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (kg/m^3)		
Μάρμαρα δολομικά		~ 2.820
Σερπεντινίτες και Οφιτασβεστίτες		~ 2.780
Μάρμαρα		~ 2.710
Γρανίτες		~ 2.600
Τραβερίνες - Πωρόλιθοι		~ 2.400
II. ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΟΡΩΔΕΣ (% κ.ο.)		
Άργιλοι	44 – 50	εξαιρετικά πορώδη
Ψαμμίτες	7 – 34	αρκετά πορώδη
Ηφαιστειακοί τόφφοι	20 – 30	αρκετά πορώδη
Τραβερίνες	5 – 10	πορώδη
Ασβεστόλιθοι συμπαγείς	0,4 – 2	λίγο πορώδη
Γρανίτες	0,4 – 1,5	λίγο πορώδη
Βασάλτες συμπαγείς	0,2 – 0,9	συμπαγή
Σερπεντινίτες	0,1 – 0,6	συμπαγή
III. ΥΔΑΤΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ (% κ.β.)		
Ασβεστόλιθοι συμπαγείς και γνήσια Μάρμαρα		0,06 - 0,34
Γρανίτες και συγγενή πετρώματα		~ 0,35
Ασβεστόλιθοι κοινοί και Οφιτασβεστίτες		0,4 - 0,45
Ασβεστόλιθοι πορώδεις και Τραβερίνες		~ 1,15

3.2 Μηχανικές ιδιότητες

3.2.1 Αντοχή σε θλίψη

Ως αντοχή σε θλίψη ενός πετρώματος ορίζεται ο λόγος του μέγιστου φορτίου που ασκείται σ' ένα δοκίμιο προς το εμβαδόν της εγκάρσιας διατομής του (κάθετη στη διεύθυνση φόρτισης). Κατά την καταπόνησή του και μέχρι την θραύση του, το πέτρωμα περνάει από διάφορες καταστάσεις (ε-

λαστική – πλαστική - εύθραυστη). Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την αντοχή σε θλίψη ενός πετρώματος είναι:

- Η ορυκτολογική σύσταση.
- Το μέγεθος και το σχήμα των κόκκων.
- Η ανισοτροπία.
- Το πορώδες και ο βαθμός πυκνότητας.

Στον πίνακα 2 αναφέρονται ενδεικτικές τιμές αντοχής σε θλίψη διάφορων διακοσμητικών πετρωμάτων.

Πίνακας 2. Ενδεικτικές τιμές αντοχής σε θλίψη.

ΕΙΔΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΘΛΙΨΗ (Μpa)
Γρανίτες και συγγενή πετρώματα	~ 196
Οφίτασβεσίτες	~ 147
Γνήσια μάρμαρα και συμπαγείς ασβεστόλιθοι	88 - 147
Καταπονημένοι ασβεστόλιθοι, διάφορα λατυποπαγή και τραβερίνες	64 - 88
Γρανίτες & γνεύσιοι	140 - 160

3.2.2 Αντοχή σε κάμψη

Η αντοχή σε κάμψη των φυσικών πετρωμάτων είναι ο λόγος της ροπής κάμψης, κατά τη θραύση του δοκιμίου, προς την ροπή αντίστασης. Εξαρτάται επίσης από τα χαρακτηριστικά της σύστασης και της δομής του πετρώματος.

Στον πίνακα 3, αναφέρονται ενδεικτικές τιμές αντοχής σε κάμψη πετρωμάτων που χρησιμοποιούνται ως διακοσμητικά.

Πίνακας 3: Ενδεικτικές τιμές αντοχής σε κάμψη.

ΕΙΔΗ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ (Μpa)
Ψαμμίτες	3 - 10
Τραβερίνες	4 - 10
Ασβεστόλιθοι	5 - 20
Μάρμαρα	6 - 20
Γρανίτες	7 - 20
Βασάλτες	10- 25

3.2.3 Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας

Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E ή μέτρο του Young, είναι μία σταθερά του πετρώματος που ισούται με το λόγο της μεταβολής της τάσης που επιβάλλεται σε ένα δοκίμιο προς την αντίστοιχη μεταβολή της ανοιγμένης αξονικής παραμόρφωσης, $E = \Delta\epsilon / (\Delta l \times l^{-1})$. Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας χρησιμοποιείται κυρίως για τον υπολογισμό της ελαστικότητας (λυγίσματος) πλακών, που θα τοποθετηθούν οριζοντίως ή επικλινώς.

3.3 Τεχνικές ιδιότητες

3.3.1 Αντίσταση σε τριβή

Η ιδιότητα αυτή εκφράζει την αντίσταση των πετρωμάτων στην τριβή (από κυκλοφορία ανθρώπων, οχημάτων κ.λπ.). Ως φθορά ορίζεται η προοδευτική απώλεια υλικού από την επιφάνεια ενός σταθερού δοκιμίου, που προκαλείται μέσω μηχανικών αιτίων (μηχανή τριβής).

3.3.2 Ενέργεια θραύσης (κρούση)

Η δοκιμή αυτή εκφράζει την αντοχή των πετρωμάτων σε θραύση από κρούση και, ειδικότερα, σε καταπονήσεις που υφίστανται αυτά από την ελεύθερη πτώση αντικειμένων. Η ενέργεια θραύσης εκφράζεται ως η ελάχιστη δυναμική ενέργεια σφαίρας ορισμένου βάρους που πέφτει επί δοκιμίου και προκαλεί τη θραύση του.

3.3.3 Μικροσκληρότητα Κποορ

Η ιδιότητα αυτή εκφράζει τη σχέση του συγκεκριμένου φορτίου που εξασκεί η ακίδα του διαμαντιού του μικροσκληρόμετρου τύπου Κποορ και της διαγωνίου του αποτυπώματος που αφήνει σε μία γυαλισμένη επιφάνεια διακοσμητικού πετρώματος. Μαζί με την ορυκτολογική και την πετρογραφική εξέταση, μάς παρέχει στοιχεία για την συμπεριφορά του πετρώματος στη φθορά, επεξεργασία κ.λπ.

3.3.4 Συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής

Ο συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής εκφράζει την επιμήκυνση σε mm/m δοκιμίου φυσικού διακοσμητικού πετρώματος, από την αύξηση της θερμοκρασίας του κατά 1°C. Η γνώση της ιδιότητας αυτής είναι ιδιαίτερα σημαντική, όταν το μάρμαρο χρησιμοποιείται σε χώρες με έντονες θερμοκρασιακές μεταβολές. Στον πίνακα 4, παρουσιάζονται μερικές ενδεικτικές τιμές των φυσικών ιδιοτήτων διάφορων διακοσμητικών πετρωμάτων.

Πίνακας 4. Μέσες τιμές τεχνικών ιδιοτήτων διάφορων φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων.

I. ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ ΣΕ ΤΡΙΒΗ (mm)	
Τραβερίνες - Πωρόλιθοι	3,0 – 3,5
Μάρμαρα δολομικά	2,7 – 3,5
Μάρμαρα	2,3 – 3,2
Ασβεστόλιθοι	2,0 – 2,3
Γρανίτες	1,0 – 1,5
II. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΘΡΑΥΣΗΣ (ΚΡΟΥΣΗ) – (J)	
Ασβεστόλιθοι & Τραβερίνες	2 – 4
Μάρμαρα	4 – 5
Γρανίτες, Συηνίτες, Διορίτες	5 – 6
Γνεύσιοι	8 – 9
Σχιστόλιθοι	9 - 10
III. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΤΟΛΗΣ ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	
Γρανίτες	8
Ασβεστόλιθοι	8
Μάρμαρα	7
Ψαμμίτες	10
Σχιστόλιθοι	9

3.4 Περιβαλλοντικές δοκιμές

Σχεδόν όλα τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα, μετά την εξόρυξη, επεξεργασία και τοποθέτησή τους σε ανοικτούς χώρους, δέχονται την επίδραση των περιβαλλοντικών παραγόντων, με αποτέλεσμα την μερική διάβρωσή τους και, συνεπώς, την ελάττωση της αντοχής τους. Είναι γνωστό ότι δεν υπάρχουν πετρώματα απολύτως ανθεκτικά στο χρόνο, ισχύει δηλαδή και για αυτά ο νόμος της φθοράς. Σωστό λοιπόν είναι, τα φυσικά διακοσμητικά πετρώματα που θα χρησιμοποιηθούν για τοποθέτηση σε εξωτερικούς χώρους, όπου συνεχώς θα είναι σε επαφή με φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς παράγοντες, καθώς και με τις κλιματικές συνθήκες, να εξετάζονται ως προς την ανθεκτικότητά τους απέναντι σ'αυτούς.

Οι περιβαλλοντικές δοκιμές περιλαμβάνουν:

- *Αντίσταση σε παγετό (κύκλοι ψύξης - απόψυξης)*. Αυτή η εξέταση, μάς δίνει πληροφορίες για την ανθεκτικότητα των φυσικών πετρωμάτων στην ανθεκτικότητα και είναι καθοριστική για τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τους, γιατί πρόκειται να τοποθετηθούν σε κλίματα υγρά και ψυχρά. Η αντίσταση ενός πετρώματος στον παγετό εξαρτάται άμεσα από το πορώδες και την υδαταπορρόφηση του.
- *Αντίσταση σε γήρανση*. Η γνώση της αντίστασης σε γήρανση των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων από ατμοσφαιρικές επιδράσεις είναι καθοριστική για την συμπεριφορά τους, όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε εξωτερικούς χώρους. Η επίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, το οποίο προκαλεί οξειδώσεις σε αρκετά ορυκτά, καθώς και η διαλυτική δράση του νερού της βροχής μαζί με το CO₂ και τους άλλους ατμοσφαιρικούς ρυπαντές που περιέχει (όπως SO₂, SO₃, NO₂, Cl₂) και δημιουργεί την επικίνδυνη φωτοχημική αιθαλομίχλη και τα διαβρωτικά

για τα πετρώματα οξέα (ανθρακικό, θειικό, νιτρικό, υδροχλωρικό), είναι οι κύριες χημικές επιδράσεις της ατμόσφαιρας πάνω στα πετρώματα. Η αντίσταση σε γήρανση των πετρωμάτων συνδέεται επίσης με την υπεριώδη ακτινοβολία και τις βίαιες εναλλαγές των καιρικών φαινομένων.

Στους πίνακες 5 και 6, μπορούμε να δούμε τη σημασία των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των διακοσμητικών πετρωμάτων, ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία αυτά προορίζονται, καθώς και τα σχετικά πρότυπα με βάση τα οποία οι περισσότερες από αυτές εκτελούνται στο Εργαστήριο «ΛΙΘΟΣ».

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ανακεφαλαιώνοντας, πρέπει να τονιστεί ότι η επιλογή των φυσικών διακοσμητικών πετρωμάτων για οποιαδήποτε εφαρμογή είναι συνάρτηση διάφορων προϋποθέσεων, οι οποίες πρέπει να ληφθούν υπόψη και να συνδυαστούν, έτσι ώστε να υπάρξει ένα σωστό, ασφαλές και καλαίσθητο αποτέλεσμα.

Σε γενικές γραμμές, οι βασικές προϋποθέσεις για την κατασκευή ενός τεχνικά και αισθητικά τέλειου έργου με φυσικά πετρώματα, το οποίο θα αντέξει στο χρόνο, είναι δύο:

1. Η αυστηρή επιλογή των υλικών με βάση τα φυσικομηχανικά τους χαρακτηριστικά, ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται, πράγμα που πετυχαίνεται με τον ακριβή εργαστηριακό έλεγχο τους.
2. Ο σωστός σχεδιασμός και μελέτη του έργου, πριν την έναρξη των εργασιών.

Κλείνοντας, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι, η γνώση των φυσικομηχανικών χαρακτηριστικών κάθε φυσικού διακοσμητικού πετρώματος προσδιορίζει την ταυτότητά του και μέσω αυτής η αποδιδόμενη σήμανση CE, αυξάνει την ανταγωνιστικότητα των προϊόντων παραγωγών και εισαγωγέων.

Ο κάθε ενδιαφερόμενος, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω στοιχεία, μπορεί να χρησιμοποιήσει ανάλογα το κάθε προϊόν, ελαχιστοποιώντας έτσι τις πιθανότητες κακοτεχνίας που μπορεί να προκληθεί από τη μη σωστή επιλογή του.

Πίνακας 5. Βαθμός σπουδαιότητας των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των διακοσμητικών πετρωμάτων, ανάλογα με τη χρήση για την οποία αυτά προορίζονται.

	Ακατέργαστα προϊόντα	Ημικατεργασμένα προϊόντα	Τελικά προϊόντα για τις ακόλουθες χρήσεις:					
			1		2		3	4
			α	β	α	β		
Πετρογραφική εξέταση	***	***	***	***	***	***	***	***
Μέγεθος και σχήμα	***	***	***	***	***	***	***	***
Φαινόμενη πυκνότητα	***	***	***	***	***	***	***	***
Αντοχή σε θλίψη	***	**	**	*	**	**	***	*
Αντοχή σε κάμψη	***	***	***	*	**	**	***	***
Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας	***	**	***	*	**	*	***	*
Ενέργεια θραύσης (κρούση)	***	***	**	**	***	***	***	***
Μικροσκληρότητα Knoop	***	**	*	*	***	***	**	*
Υδαταπορρόφηση	***	***	***	**	***	**	**	***
Συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής	**	**	***	*	**	**	**	**
Αντίσταση σε παγετό	***	**	***	*	***	*	**	***
Αντίσταση σε τριβή	***	***	**	**	***	***	***	*
Αντίσταση σε γήρανση	***	***	***	*	***	*	***	***

* μικρός βαθμός σπουδαιότητας, ** μέτριος βαθμός σπουδαιότητας, *** μεγάλος βαθμός σπουδαιότητας

1. α. Επενδύσεις εξωτερικές, β. Επενδύσεις εσωτερικές 2. α. Δαπεδοστρώσεις εξωτερικές, β. Δαπεδοστρώσεις εσωτερικές, 3. Σκάλες, 4. Στέγες.

Πίνακας 6. Κατάλογος δοκιμών και αντίστοιχων προτύπων.

α/α	ΔΟΚΙΜΗ	ΣΧΕΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ
1	Πραγματικό και φαινόμενο ειδικό βάρος Πραγματική και φαινόμενη πυκνότητα	<ul style="list-style-type: none"> ● ASTM C-97- 96 ● DIN 52102 ● EN 1936
2	Ανοικτό και ολικό πορώδες	<ul style="list-style-type: none"> ● ASTM C-97-96 ● DIN 52102 ● EN 1936
3	Συντελεστής εμποτισμού Υδαταπορρόφηση σε ατμοσφαιρική πίεση	<ul style="list-style-type: none"> ● ASTM C-97-96 ● DIN 52103 ● EN 13755
4	Ορυκτολογική και πετρολογική - πετρογραφική εξέταση	<ul style="list-style-type: none"> ● DIN EN 12407 ● DIN 52100-2
5	Μικροσκληρότητα Κnoop	<ul style="list-style-type: none"> ● EN 14205
6	Αντίσταση σε κύκλους θερμοκρασιακών μεταβολών	<ul style="list-style-type: none"> ● EN ISO 10545-9 ● DIN 52204 ● EN 12326-2
7	Αντοχή σε θλίψη	<ul style="list-style-type: none"> ● ASTM C-170-90 ● DIN 52105 ● EN 1926 ● EN 13364
8	Φορτίο θραύσης στην οπή αγκύρωσης	<ul style="list-style-type: none"> ● EN 13364
9	Αντοχή σε κάμψη υπό συγκεντρωμένο φορτίο (3 σημείων) ή υπό σταθερή ροπή (4 σημείων) Συντελεστής θραύσης (από κάμψη)	<ul style="list-style-type: none"> ● ASTM C-99-87 ● ASTM C-880-96 ● DIN 52112 ● EN 12372 ● EN 13161 ● EN 14158
10	Ενέργεια θραύσης (κρούση)	<ul style="list-style-type: none"> ● EN 14158
11	Συντελεστής ευθύγραμμης θερμικής διαστολής	<ul style="list-style-type: none"> ● DIN 18155 ● DIN EN ISO 10545-8 ● prEN 14581
12	Αντίσταση σε τριβή	<ul style="list-style-type: none"> ● DIN 52108 ● EN 14157
13	Αντίσταση στον παγετό (κύκλοι ψύξης - απόψυξης)	<ul style="list-style-type: none"> ● ASTM C-666-97 ● DIN 52104 Μέρος 1 ● EN 12371
14	Αντίσταση σε γήρανση από αλατονέφωση	<ul style="list-style-type: none"> ● ASTM B 117-97 ● EN 14147
15	Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας	<ul style="list-style-type: none"> ● EN 14146 ● DIN 1048 Μέρος 5
16	Αντίσταση σε γήρανση από θερμικό αιφνιδιασμό	<ul style="list-style-type: none"> ● EN 14066
17	Ολισθηρότητα	<ul style="list-style-type: none"> ● EN 14231

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Ελληνικό Μάρμαρο 1999. Οδηγός Αγοράς, Αθήνα, 473σ.
- Κολοτούρος Κ. 2005. Εισαγωγές – Εξαγωγές μαρμάρων στην Ελλάδα το 2004. Μάρμαρο, 250σ.
- Λασκαρίδης Κ., Παπαϊωάννου Ν. & Κουσερής Ι. 2000. Επιλογή των Διακοσμητικών Πετρωμάτων με κριτήριο τις φυσικομηχανικές τους ιδιότητες. Πρακτικά 2ου Πανελ. Συν. «Το Ελληνικό Μάρμαρο», Θεσ/νίκη, 87-96σ.
- Λασκαρίδης Κ. & Πατρώνης Μ. 2003. «Καρυστία Λίθος»: Ένα διαχρονικό δομικό υλικό, 4ο Συμπόσιο Αρχαιομετρίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, 29 Μαΐου 2003, Αθήνα (υπό έκδοση).
- Λασκαρίδης Κ. 2005. Ευρωπαϊκά πρότυπα “EN” - Σήμανση “CE” για τα δομικά υλικά από διακοσμητικά πετρώματα. Ημερίδα Τ.Ε.Ε. & HELEXPO Α.Ε. με θέμα: “Νέα Βιομηχανική Πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σήμανση CE - Έλεγχος Αγοράς”, 19 Φεβρουαρίου 2005, Θεσσαλονίκη.
- Παπαϊωάννου Ν. & Βιδάκης Ε. 1995. Έλεγχος ποιότητας - κριτήρια - προδιαγραφές διακοσμητικών πετρωμάτων. Ημερίδα Τ.Ε.Ε. με θέμα: “Προβλήματα εκμετάλλευσης και διαχείρισης λατομικών υλικών”, 5 Μαΐου 1995, Αθήνα, 14σ. Battelle Institut e.V. 1991. Bodenbeläge - Ein Vergleich von Anforderungen und Kosten - Bericht für Deutscher Naturwerkstein - Verband e.V., Würzburg, 109s.
- Bruno R., Mondoto M. & Paspaliaris I. 2004. Characterisation methodologies and norms. OSNET Editions, Athens, Volume 5, Chapter 2.

Deutscher Naturwerkstein - Verband e.V. 1996. Bautechnische Information Naturwerkstein 1.5, Fassadenbekleidung, Würzburg, 66s.
Deutscher Naturwerkstein - Verband e.V. 1996. Bautechnische Information Naturwerkstein 2.1, Fußbodenbeläge innen, Würzburg, 27s.
Grassi E. 1993. Die Aussenbekleidung, veröffentlicht von Internationale Marmi e Macchine Carrara S.P.A, Regione Toscana, 53s.
Web site: www.cenorm.be

ABSTRACT

THE PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL ORNAMENTAL STONES AND THEIR USE IN THE ASSIGNMENT OF CE MARKING

Laskaridis K. and Patronis M.

LITHOS Laboratory, Department of Economic Geology, I.G.M.E, 1st km Markopoulou Ave., EL - 190 02 Paeanea, Attica, lithosgr@otenet.gr

Natural ornamental stones, i.e. marble, granite etc., have been widely used in the past and there is currently a renewed interest in them by the construction sector. This sector utilizes 7/10 of the world stone consumption, giving the natural ornamental stones a leading role among structural materials, since they are more "flexible" from other substitute materials. The natural ornamental stone applications in today's buildings not only add to their aesthetic appearance but also fulfill the relevant economic, technical and environmental demands at a very attractive quality to price ratio. Consequently, it is required that the stone quality must be certified by determining its physicommechanical properties, on which its endurance in environmental / climate impacts and mechanical stress depend. The CE marking being assigned to final products certifies that the producer has taken into account the relevant legislation framework and denotes the product's conformity with European Standards and / or Technical Approvals, so that it may legally be placed on the market.

ΜΕΤΑ-ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑ-ΗΦΑΙΣΤΕΙΑΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ ΜΕΣΟ-ΤΡΙΑΔΙΚΗΣ ΗΛΙΚΙΑΣ ΣΤΗ ΔΥΤΙΚΗ ΑΤΤΙΚΗ

Μαγκανάς Α. και Κυριακόπουλος Κ.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας, Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, Ε. Κ. Πανεπιστήμιο Αθηνών, 15784 Αθήνα, amagganas@geol.uoa.gr, ckiriako@geol.uoa.gr.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μετα-πυροκλαστικά και μετα-ηφαιστειακά πετρώματα Μεσο-Τριαδικής ηλικίας της Δ. Αττικής, που εμφανίζονται κυρίως σε περιοχές της Πάρνηθας και της Σαλαμίνας, παρουσιάζουν ρυολιθική-ρυσδακτική και δακτινική-ανδρσιτική ασβεσταλκαλική σύσταση, ενώ διατηρούν σε μεγάλο βαθμό τις πρωτογενείς τους δομές και τα γεωχημικά τους χαρακτηριστικά. Οι μετα-πυροκλαστίτες ανταποκρίνονται κυρίως σε λιθαριότοφους ή αδρούς τόφφους που αποτέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και σε συγκολλημένους πυρομβρίτες. Οι πρωτόλιθοι των μετα-ηφαιστειτών είναι ρυόλιθοι-ρυσδακίτες και δακίτες, που όπως και τα αντίστοιχα πυροκλαστικά τους δείχνουν μαγματική σύσταση με χαρακτηριστικά υποβύθισης. Τα τελικά μαγματικά προϊόντα προέκυψαν είτε από κλασματική κρυστάλλωση βασαλτικού μάγματος σε οπισθοτόξια λεκάνη ή το πιθανότερο από ανάτηξη φελσικών ή ενδιάμεσης οξύτητας πετρωμάτων του ρηξιγενούς περιθωρίου του ηπειρωτικού φλοιού της Πελαγονικής. Η συμμετοχή των συστατικών υποβύθισης στο μάγμα οφείλεται τότε σε κληρονομημένα υλικά παλαιότερης υποβύθισης.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στον ευρύτερο Ελλαδικό Χώρο τα παλαιότερα ηφαιστειακά πετρώματα με πιστοποιημένη ηλικία από στρωματογραφικά δεδομένα ανήκουν στο Νεο-παλαιοζωικό έως Κάτω Μεσοζωικό. Κατανέμονται κυρίως ως μικρές διασκορπισμένες εμφανίσεις σε μια ευρεία περιοχή της εξωτερικής και της ενδιάμεσης τεκτονο-μεταμορφικής ζώνης των Ελληνίδων. Πιο συγκεκριμένα στις περιοχές της Κ. Ελλάδας και Πελοποννήσου Τριαδικής ηλικίας ηφαιστειακά απαντώνται στις ενότητες Γαβρόβου-Τρίπολης και Πίνδου (Αβδέλλα, Τζουμέρκα, Βαρδούσια, Ερατινή, Κρεμαστά, Κερασιές, Δρακοβούνι, Κόκκινο, Καλαμάτα, Ζαρούχλα, Μολάοι, Τυρός) και στις ενότητες της Μαλιακής, της Υποπελαγονικής και της Πελαγονικής (Καστοριά, Κόζιακας, Όθρυς, Λοκρίδα, Κ. και Β. Εύβοια, Αττική, Αργολίδα) (Σιδέρης 1967, Hynes 1974, Terry 1979, Ferriere 1982, Pe-Piper 1982, Pe-Piper & Panagos 1989, Pe-Piper & Manronichi 1990, Magganas et al. 1997, Pe-Piper 1998). Τα ηφαιστειακά αυτά πετρώματα είναι συνήθως στενά συνδεδεμένα με ανάλογης σύστασης πυροκλαστικά και καλύπτουν ένα μεγάλο φάσμα πετρολογικών τύπων από αλκαλικούς βασάλτες και πικρίτες έως αλκαλικούς τραχίτες και ρυόλιθους. Πολλές φορές τα πετρώματα αυτά έχουν επηρεαστεί από μεταμορφικά γεγονότα, συνήθως χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης, διατηρώντας ωστόσο σε μεγάλο βαθμό τα αρχικά πετρολογικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά τους. Γενικά θεωρείται ότι αποτέθηκαν σε ένα ρηξιγενές εφελκυστικό ηπειρωτικό περιβάλλον ή σε λεκάνες πίσω από τόξο που συνοδεύονται από ζώνες υποβύθισης.

Στην εργασία αυτή εξετάζονται και συγκρίνονται τα πετρολογικά, γεωχημικά και γεωτεκτονικά χαρακτηριστικά των μεσο-Τριαδικής ηλικίας μετα-ηφαιστειακών και μετα-πυροκλαστικών σχηματισμών που αναπτύσσονται σε περιοχές της Πάρνηθας (συμπεριλαμβανόμενης της λεκάνης των Δερβινοχωριών και των Πλαταιών) και της νήσου Σαλαμίνας στην Δ. Αττική. Η ηφαιστειότητα των περιοχών αυτών, που βέβαια δεν είναι εκτεταμένη, είναι από τις λίγες που δεν έχουν μελετηθεί διεξοδικά ως τώρα, κυρίως από την άποψη της πετρογραφίας και της γεωχημείας. Παρουσιάζει ακόμη ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί τα προϊόντα της είναι από τα πλέον διαφοροποιημένα, με ρυολιθικής – δακτινικής συστάσεως μέλη.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Η περιοχή μελέτης των μετα-ηφαιστειακών, μετα-πυροκλαστικών πετρωμάτων (ΜΗ-ΜΠ.Π.) ανήκει στην Ενότητα της Υποπελαγονικής (Ανατολικής Ελλάδας). Οι σχηματισμοί που δομούν την περιοχή ουσιαστικά καλύπτουν πλήρως την στρωματογραφική στήλη της Ενότητας που ανήκουν και αποτελούνται από κάτω προς τα πάνω από (Clement 1976, Δούνας & Γαϊτανάκης 1981, Παρανικολαου & Baud 1982, Τάταρης & Σίδερης 1989, Robertson et al 1991) (Σχ. 1):

- Μετακλαστικά πετρώματα (κυρίως ελαφρά μεταμορφωμένοι αργιλικό σχίστες, ψαμμίτες, κροκαλοπαγή, αρκόζες και γραουβάκες) με μετα-ηφαιστίτες Λιθανθρακοφόρου ή Περμίου – Μέσου Τριαδικού,

- Ασβεστόλιθους, δολομιτικούς ασβεστόλιθους – δολομίτες πλατφόρμας Μέσου Τριαδικού – Ιουρασικού,

- Ασβεστόλιθους Κρητιδικού,

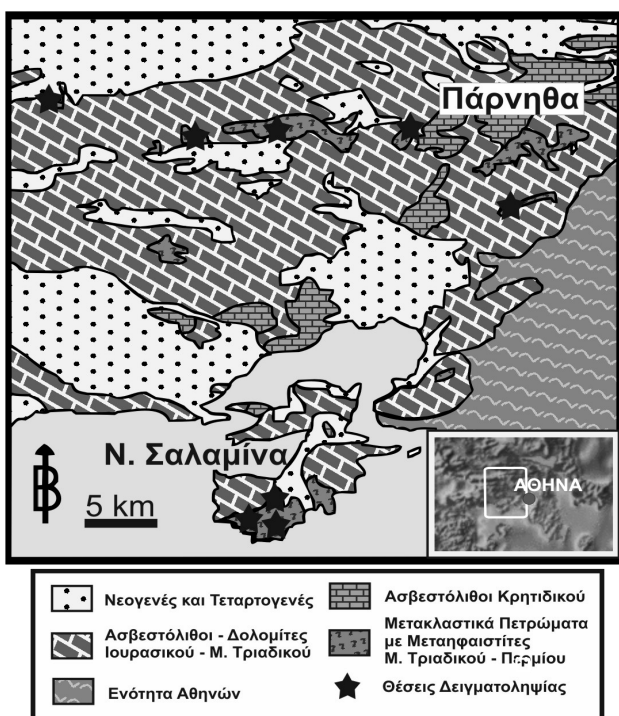
- Νεογενή και Τεταρτογενή ιζηματογενή πετρώματα.

Ακόμη αναφέρονται μικρές σχετικά εμφανίσεις οφιολιθικών τεμαχών, τεκτονικά τοποθετημένων στην βάση καλυμμάτων επί ασβεστολιθικών πετρωμάτων στη διάρκεια του Κατώτερου Κρητιδικού (Katsikatsos 1977). Τέλος στα ανατολικά της περιοχής μελέτης τα πετρώματα της Υποπελαγονικής Ζώνης έρχονται σε τεκτονική επαφή με τους σχηματισμούς της Ενότητας των Αθηνών.

Όσον αφορά τα ΜΗ-ΜΠ.Π. που μελετήθηκαν, αυτά είναι γνωστά από αρκετά χρόνια. Η παρουσία τους έχει αναφερθεί από τους Ktenas (1924), Renz (1940), Bender (1962), Αρώνης (1972), Τάταρης (1972), Clément (1976), Δούνας & Γαϊτανάκης (1981), Clément & Katsikatsos (1982). Ιστορικά έχουν χαρακτηριστεί κυρίως ως χαλαζιακοί κερατοφύρες, κερατοφύρες και κερατοφυρικοί τόφφοι. Η ηλικία των μετα-ηφαιστιτών αυτών είναι ασαφής. Επειδή σε πολλές περιπτώσεις τα πετρώματα αυτά εμφανίζονται να παρεμβάλλονται Ανω-Παλαιοζωικών οριζόντων, έχουν χαρακτηριστεί ως Κατω-Τριαδικής, Περμικής ή ακόμη και Λιθανθρακοφόρου ηλικίας. Ωστόσο, με βάση στρωματογραφικά κριτήρια και κυρίως ότι υπέρκειται ερυθρωπών ασβεστόλιθων του Ανισίου και ενδιστρώνονται σε σχιστόλιθους και ψαμμίτες του Λαδινίου, αυτά τοποθετούνται από τον Bender (1962) στο

Ανίσιο – Λαδίνιο και τους Clément (1976) και Clément & Katsikatsos (1982) στο Λαδίνιο. Το Ανώτερο Τριαδικό που ακολουθεί προς τα πάνω εμφανίζεται με μια ασβεστολιθο-δολομιτική σειρά με Megalodon που φιλοξενεί χαρακτηριστικά απολιθώματα φυκών και τρηματοφόρων. Μεσο-Τριαδική ηλικία δίνουν και οι Παρανικολαου & Baud (1982) και Τάταρης & Σίδερης (1988) και για τα αντίστοιχα ηφαιστειακά της Σαλαμίνας και του όρους Αιγάλεω που βρίσκεται μεταξύ της Πάρνηθας και της Σαλαμίνας αντίστοιχα. Πάντως η στρωματογραφική θέση των μετα-πυροκλαστικών πετρωμάτων στην περιοχή των Πλαταιών δεν είναι τόσο σαφής. Υπόκεινται Ανω-Τριαδικών ασβεστόλιθων αλλά δεν μπορεί να αποκλειστεί η περίπτωση να αντιπροσωπεύουν ορίζοντα παλαιότερο του Μ. Τριαδικού. Στη θέση αυτή τα μετατοφικά, -τοφφικά πετρώματα είναι έντονα τεκτονισμένα και βρίσκονται σε ένα χαοτικό και πολυπτυχωμένο μίγμα από αργιλόλιθους, αργιλικούς σχίστες, ψαμμίτες και χαλαζίτες.

Το χρώμα των ΜΗ-ΜΠ.Π. είναι συ-



Σχήμα 1. Γεωλογικό σκαρίφημα με τις θέσεις δειγματοληψίας στην περιοχή μελέτης.

νήθως ανοικτοπράσινο, ενώ υπάρχουν ποικιλίες που το χρώμα τους μεταβάλλεται αυξανόμενου του βαθμού «οξειδωσης»/εξαλλοίωσης του πετρώματος από λευκό, σε πράσινο, κιτρινοπράσινο ως βαθύ καστανοπράσινο. Το πάχος των ΜΗ-ΜΠ.Π. κυμαίνεται από λίγα εκατοστά ως και πάνω από 20 m, ενώ η επίδραση τεκτονικών, παραμορφωτικών φάσεων σ' αυτά είναι εμφανής τόσο στο υπαιθρο όσο και μικροσκοπικά. Έχουν υποστεί, όπως και τα υπόλοιπα πετρώματα του Νεοπαλαιόζωικού – Μ. Τριαδικού σχηματισμού που ανήκουν, τουλάχιστον τρεις τεκτονικές-παραμορφωτικές φάσεις (Μαριολάκος et al. 2001). Η πρώτη παραμορφωτική φάση είναι προ-Κενομάνιας ηλικίας και οδήγησε τα μέλη του σχηματισμού σε κατά θέσεις έντονη λεπίωση, ολίσθηση, πτύχωση ή/και σχιστοποίηση (Δούνας & Γαϊτανάκης 1981, Τάταρης & Σίδερης 1988, Caridroit et al. 2000). Η λεπίωση έδωσε τεκτονικά τεμάχια του σχηματισμού επωθημένα ή σφηνωμένα ακόμη και σε νεώτερα στρώματα. Οι Ραπανικόλαου & Baud (1982) αναφέρουν για την περιοχή Περάνης Σαλαμίνας ότι τα Μεσο-Τριαδικά ηφαιστειακά υπέρκεινται ολισθόλιθων του Αν. Περμίου και υπόκεινται ανθρακικών πετρωμάτων του Αν. Τριαδικού. Τόσο στην διάρκεια της πρώτης παραμορφωτικής φάσης, όσο και στη διάρκεια των δύο επόμενων, κατά το Νεογενές και το Τεταρογενές, είναι δυνατόν να αποδοθεί η δημιουργία ζωνών μυλονιτώσεως και λατυποποίησης των ΜΗ-ΜΠ.Π. στην Πάρνηθα και τη Σαλαμίνα. Δευτερογενή φλεβίδια ασβεστίτη έχουν πληρώσει ρωγμές, διακλάσεις και διάκενα πιθανότερα στην διάρκεια των τελευταίων δύο αυτών φάσεων.

Τα μετα-ηφαιστειακά πετρώματα εμφανίζονται σε σημαντικά μικρότερη συχνότητα και καταλαμβάνουν σαφώς μικρότερο όγκο από τα αντίστοιχης συστάσεως μετα-πυροκλαστικά – επικλαστικά πετρώματα, με τα οποία πολλές φορές έρχονται σε άμεση επαφή στην ίδια τομή. Οι μετα-ηφαιστίτες είναι συνήθως συμπαγείς, συνεκτικοί πρασινόλιθοι με πορφυρική δομή και αφαντική θεμελιώδη μάζα, χωρίς ιδιαίτερο προσανατολισμό των ορυκτολογικών τους συστατικών. Δομές pillow-λαβών δεν παρατηρήθηκαν. Αντίστοιχες σε όγκο και μορφή, εμφανίσεις Τριαδικών όξινων ηφαιστίτων – πυροκλαστίων έχουν αναφερθεί στους Μολάους Λακωνίας (Pe-Piper et al. 1982).

Η αποσάθρωση, η μεταμόρφωση και η τεκτονική δεν επιτρέπουν πάντα την ακριβή επιμέρους διάκριση πυροκλαστικών ή επικλαστικών αποθέσεων. Πάντως από επισταμένη παρατήρηση στο υπαιθρο και στο μικροσκόπιο φαίνεται να υπάρχουν αρκετά μέλη των δύο ή μεταξύ των δύο αυτών φάσεων. Η διάκριση όπου ήταν δυνατή έγινε με βάση την κοκκομετρική και την ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων. Έτσι ελέγχοντας το μέγεθος των κόκκων τα αρχικά πυροκλαστικά πετρώματα διακρίνονται σε λιθαριότοφους (με μεγέθη πυροκλαστών που φτάνουν τα 2 cm), αδρούς τόφους και τόφους – σποδίτες. Με κριτήριο το είδος των πυροκλαστών απαντώνται κρυσταλλικοί, λιθικοί και υελώδεις τόφοι – σποδίτες. Στην Πάρνηθα μάλιστα επικρατούν υελώδεις τόφοι, ενώ στην Σαλαμίνα σε μεγαλύτερη αναλογία εμφανίζονται οι κρυσταλλικοί τόφοι. Με βάση τον τρόπο απόθεσης κάποιοι από τους τόφους αυτούς, όπως θα εξηγήσουμε παρακάτω, μπορούν να χαρακτηριστούν πυρομβρίτες ή συγκολλημένοι πυρομβρίτες. Τέλος, στις βόρειες παρυφές της Πάρνηθας και σε λίγες τομές στη Σαλαμίνα εμφανίζονται τοφίτες, με αυξημένη συμμετοχή του ιζηματογενούς (κυρίως ανθρακικής σύστασης) επικλαστικού υλικού. Τα στρώματα των τοφίτων αυτών είναι μικρού πάχους και γρήγορα μεταπίπτουν βαθμιαία σε ιζηματογενείς φάσεις κυρίως ψαμμίτες, βάκες και αργιλικούς σχίστες. Στις περιοχές Περιστερία, Λαμπρινό και Κανάκια της Σαλαμίνας το τοφικό – τοφιτικό υλικό υπόκειται είτε άμεσα ή έμμεσα με την παρεμβολή μικρού πάχους ψαμμιτικού στρώματος Ανω-Τριαδικών - Ιουραικών ασβεστόλιθων – δολομιτών. Σε τοφιτικά, τοφικά – σποδιτικά στρώματα διατηρούνται μερικώς ιζηματογενείς δομές, όπως ελασματοειδή στρωματίδια (lamination), διασταυρούμενη στρώση, διαβαθμισμένη ταξιθέτηση κόκκων και slump. Οι δομές αυτές χαρακτηρίζουν απόθεση σε υδάτινο περιβάλλον στο περιθώριο της λεκάνης, πιθανά σε θέσεις κλιτύος. Σ' αυτό συνηγορεί και η παρουσία εναλλαγών μικρού πάχους ανθρακικών οριζόντων με τα πυροκλαστικά στρώματα στην περιοχή Περιστερία της Σαλαμίνας. Εναλλαγές λεπτών στρωμάτων ασβεστόλιθων με τα ΜΗ-ΜΠ.Π. της Πάρνηθας αναφέρονται και από τον Αρώνη (1972).

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Η μικροσκοπική εξέταση των ΜΗ-ΜΠ.Π. δείχνει ότι η δομή τους είναι ολοκρυσταλλική. Η αρχική υελώδης θεμελιώδης μάζα ή τα πλούσια σε ύελο λιθικά θραύσματα στους μετα-πυροκλαστίτες είναι εξολοκλήρου αφυελωμένα, διατηρώντας όμως, όπως προαναφέρθηκε, κάποια από πρωτογενή γνωρίσματά τους όπως σχήμα, ταξιθέτηση κτλ. Βέβαια τα νεοσχηματισμένα από αντικατάσταση της

υέλου ορυκτά έχουν μικροκρυσταλλικό ως κρυσταλλικό μέγεθος (<30 μm). Διακρίνονται χαλαζία, χαλκηδονικός χαλαζίας, χλωρίτης, άστριοι, οξειδία Fe που προσδίδουν στην θεμελιώδη μάζα άχρωμη διαφάνεια ως ανοικτοπράσινη χροιά.

Τα μετα-ηφαιστειακά πετρώματα χαρακτηρίζονται από πορφυρική – μικροπορφυρική δομή με φαινοκρυστάλλους – πορφυροκλάστες από χαλαζία, Κ-ούχους αστρίους, πλαγιόκλαστα στους οξι-νότερους πετρολογικούς τύπους της Πάρνηθας, και από Κ-ούχους αστρίους, πλαγιόκλαστα, χαλαζία (όχι πάντα), κερροσίλβη στα πιο βασικά (ενδιάμεσα) πετρώματα της Σαλαμίνας. Σ' αυτά τα πετρώματα απαντώνται σπανιότερα βιοτίτης και πυρόξενος. Κατά θέσεις οι φαινοκρύσταλλοι συναθροίζονται σχηματίζοντας γκλομεροπορφυρικές δομές. Διδυμίες, πολυδυμίες και σπανιότερα ζωνώσεις διακρίνονται τόσο στους αστρίους όσο και στους αμφιβόλους.

Τα μετα-πυροκλαστικά πετρώματα έχουν συστάσεις που περιλαμβάνουν θραύσματα κρυστάλλων, λιθικά και υέλου. Τα λιθικά και τα κρυσταλλικά θραύσματα εμπεριέχονται σε θεμελιώδη αφυεωμένη μικροκρυσταλλική μάζα από χαλαζία, χαλκηδονικό χαλαζία, αστρίους, χλωρίτη και αδιαφανή οξειδία. Στην θεμελιώδη μάζα εγκλείονται πορφυροκλάστες πλαγιόκλαστων, Κ-αστρίων, χαλαζία, και σπανιότερα κερροσίλβης, βιοτίτη, πυροξένων και σιδηροπυρίτη. Ο βαθμός αποστρωγγυλοποίησης, ιδιομορφίας ή περιφερειακής κατάκλασης των πορφυροκλαστών ποικίλλει. Τα λιθικά θραύσματα περιλαμβάνουν αφυρικές ή πορφυρικές λάβες, τόφους, πιθανά τεμάχια κίσηρης, και σπανιότερα μη πυριγενούς προελεύσεως τεμάχια.

Όπως προαναφέρθηκε, κατά θέσεις το αρχικό τοφικό υλικό ανταποκρινόταν σε πυρομβρίτη. Η παρουσία αστεροειδών ή ημισελήνοειδών, κυρτών ελασματοειδών υελωδών θραυσμάτων (glass-shards) που διαπιστώθηκε μικροσκοπικά, δείχνουν σχηματισμό τους στη διάρκεια εκρηκτικού σταδίου. Ως συγκολλημένοι πυρομβρίτες μπορούν να χαρακτηριστούν ορίζοντες όπου τα υπολειμματικά αυτά θραύσματα υέλου εμφανίζονται με παραμορφωμένα σκέλη ή παρουσιάζονται με υποπαράλληλη διάταξη (ευταξική δομή). Η συγκόλληση αυτή έγινε στη διάρκεια της κονιοποίησης κατά την έκρηξη ή πιθανότερα σε μεταποθετικό στάδιο σε υψηλή θερμοκρασία σε χερσαίο (υποαέριο) περιβάλλον. Σ' αυτό συνηγορεί και η παρουσία προσανατολισμένων επιμήκων λιθικών θραυσμάτων αφυεωμένης υέλου, που τώρα εμφανίζονται με διαφορετικό χρωματισμό από την υπόλοιπη μάζα του πετρώματος και πιθανά ανταποκρίνεται σε θραύσματα κίσηρης ή fiamme.

Τα επουσιώδη ορυκτά και στις δύο φάσεις που

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις επιλεγμένων δειγμάτων μετα-πυροκλαστικών (ΜΠ) και μετα-ηφαιστειακών (ΜΗ) πετρωμάτων από την Πάρνηθα (PA-13), τις Πλαταιές (PA-22) και τη Σαλαμίνα (SA-6, SA-13). Ο.Α.= Όριο ανιχνευσιμότητας.

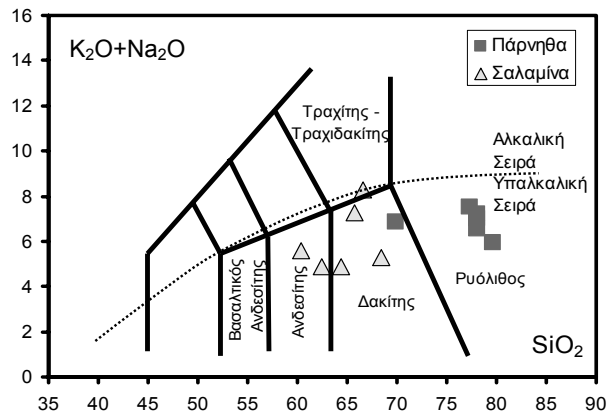
Δείγμα	PA-13	PA-22	SA-6	SA-16
Τύπος	ΜΠ	ΜΠ	ΜΠ	ΜΗ
SiO ₂	76,80	67,62	63,82	65,17
TiO ₂	0,10	0,49	0,57	0,56
Al ₂ O ₃	12,92	15,42	15,63	15,22
Fe ₂ O ₃	1,72	3,58	5,00	5,02
MnO	< Ο.Α.	< Ο.Α.	0,07	0,05
MgO	0,30	1,29	1,70	2,06
CaO	0,18	1,69	3,09	1,54
Na ₂ O	4,58	3,84	5,79	6,45
K ₂ O	1,87	2,82	1,24	1,65
P ₂ O ₅	< Ο.Α.	0,08	0,13	0,12
LOI	1,29	3,00	2,76	1,95
Σύνολο	99,76	99,83	99,80	99,79
As	9,7	5,0	3,0	1,0
Ba	117,6	278,0	205,8	152,1
Be	3,1	3,1	1,0	< Ο.Α.
Bi	0,6	0,3	0,1	< Ο.Α.
Cd	< Ο.Α.	< Ο.Α.	< Ο.Α.	< Ο.Α.
Co	12,2	8,4	29,9	14,3
Cr	< Ο.Α.	12,2	9,1	10,2
Cs	5,2	2,2	0,6	0,6
Cu	< Ο.Α.	7,7	14,5	13,5
Ga	18,6	19,3	14,7	16,5
Ge	1,4	1,4	1,0	0,7
Hf	5,1	7,8	3,8	4,1
In	0,1	< Ο.Α.	< Ο.Α.	< Ο.Α.
Mo	0,4	0,6	0,5	0,6
Nb	9,6	12,5	4,2	4,3
Ni	< Ο.Α.	< Ο.Α.	< Ο.Α.	< Ο.Α.
Pb	24,7	29,9	4,4	2,1
Rb	119,6	116,9	24,5	22,4
Sb	2,1	0,9	0,2	0,2
Sn	7,7	4,9	1,2	1,1
Sr	57,6	391,5	100,2	40,6
Ta	1,3	1,2	0,5	0,5
Th	19,7	16,0	5,2	5,6
Tm	0,7	0,5	0,3	0,3
U	4,9	5,0	1,5	1,6
V	3,6	20,3	73,0	78,4
W	154,1	69,0	84,8	89,8
Y	41,8	32,2	19,4	21,2
Zn	57,2	65,8	64,2	56,6
Zr	135,3	287,3	138,9	147,6
La	46,69	44,88	15,00	14,80
Ce	89,32	88,17	33,77	32,04
Pr	10,79	10,12	4,16	4,08
Nd	41,92	40,84	17,30	16,98
Sm	9,01	7,11	3,90	3,74
Eu	0,68	1,41	1,04	1,03
Gd	7,68	6,45	3,60	3,68
Tb	1,28	1,02	0,55	0,55
Dy	8,14	6,17	3,54	3,68
Ho	1,64	1,22	0,73	0,75
Er	4,40	3,21	1,94	2,23
Yb	4,64	3,21	2,08	2,12
Lu	0,75	0,49	0,30	0,34

μελετήθηκαν είναι το ζirkόνιο, ο σπατίτης και οξειδία του Fe. Τα δευτερογενή ορυκτά προέρχονται τόσο από αποθετικά αυτομεταμορφικά γεγονότα (υδροθερμική μεταμόρφωση), όσο και από μεταγενέστερη καθολική μεταμόρφωση χαμηλού βαθμού που επηρέασε και τα άλλα μετακλαστικά πετρώματα του σχηματισμού. Εκτός των δευτερογενών ορυκτών που σχηματίστηκαν από την αφύεωση της υέλου και αναφέρθηκαν παραπάνω, αναγνωρίστηκαν ακόμη επίδοτο, ακτινόλιθος, σελαδονίτης, σερίκιτης τιτανίτης, αλβίτης και ασβεσίτης. Αυτά παρουσιάζονται σε μεμονωμένους κρυστάλλους υπιδιόμορφους έως αλλοτριόμορφους αντικαθιστώντας πρωτογενείς φάσεις, σε φλεβίδια και σε ορυκταμύγδαλα. Τέλος η αλλοίωση/μεταμόρφωση έχει δημιουργήσει ακαθόριστες νεφελοειδείς, συνήθως μικροκρυσταλλικές φάσεις, που είτε αντικαθιστούν ακανόνιστα ή ψευδομορφώνουν μερικώς ή ολικώς τα πρωτογενή ορυκτά. Από τις φάσεις αυτές ξεχωρίζουν ο καολινίτης, τα νεφελοειδή επίδοτα και ο οπακίτης (από οξειδωση πλούσιων σε Fe φάσεων, κυρίως βιοτίτη και κερροσίλβης). Τα παραγενετικά αθροίσματα των δευτερογενών ορυκτών δείχνουν ότι η μεταμόρφωση δεν υπερέβη την πρασινοσχιστολιθική φάση.

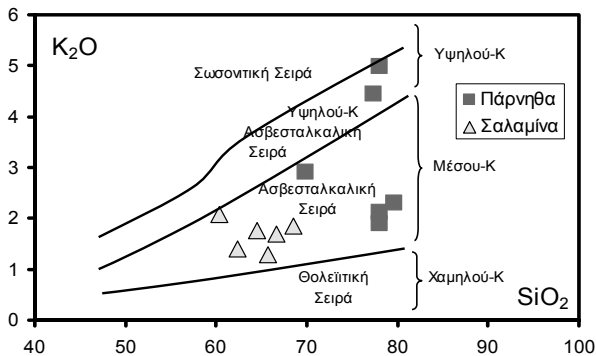
4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Σε αντιπροσωπευτικά δείγματα μετα-ηφαιστειακών πετρωμάτων πραγματοποιήθηκαν γεωχημικές αναλύσεις κύριων στοιχείων με τη μέθοδο ICP-AES και ιχνοστοιχείων και REE με τη μέθοδο ICP-MS στα αναλυτικά εργαστήρια Service d'Analyse des Roches et des Minéraux CRPG-CNRS του Νανσύ (Γαλλία) και παρουσιάζονται στον πίνακα 1. Τα όρια ανιχνευσιμότητας των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στην ιστοσελίδα: <http://www.cprg.cnrs-nancy.fr/SARM/>

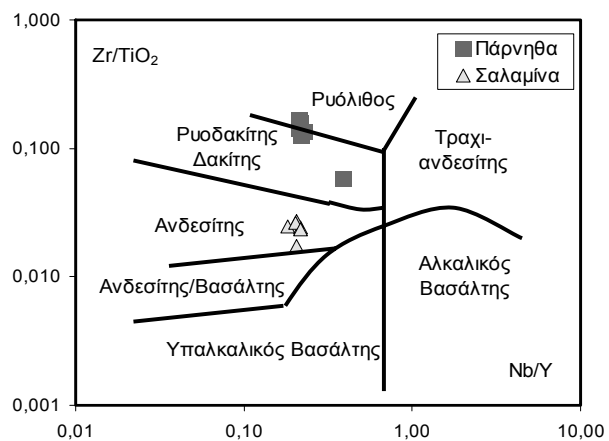
Τα πετρώματα που αναλύθηκαν έδειξαν σχετικά περιορισμένη διακύμανση τιμών στα περισσότερα στοιχεία. Το ποσοστό της απώλειας πύρωσης (LOI) είναι μικρό (<3 % κ.β.) για την Πάρνηθα, ενώ για τη Σαλαμίνα έχουμε υψηλότερες τιμές (ως ~ 8 % κ.β.) που



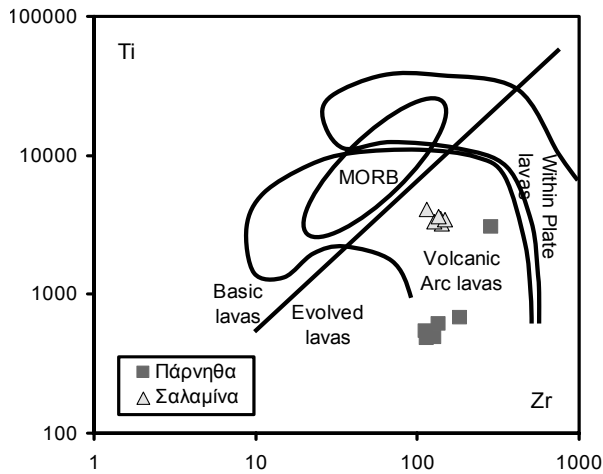
Σχήμα 2. Διάγραμμα TAS (Le Maitre 1989) για την ταξινόμηση των ΜΗ-ΜΠ.Π. της Δ. Αττικής.



Σχήμα 3. Διάγραμμα K₂O προς SiO₂ (Le Maitre 1989) που δείχνει τον ασβεσταλκαλικό χαρακτήρα των ΜΗ-ΜΠ.Π. της Δ. Αττικής.



Σχήμα 4. Διάγραμμα Zr/TiO₂ προς Nb/Y (Winchester & Floyd 1977) για την ταξινόμηση των ΜΗ-ΜΠ.Π. της Δ. Αττικής.



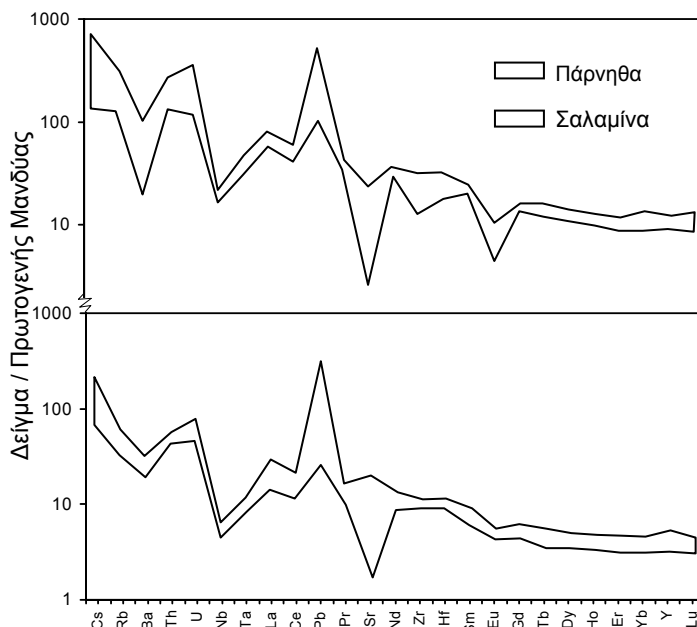
Σχήμα 5. Κατανομή των ΜΗ-ΜΠ.Π. της Δ. Αττικής στο διάγραμμα Ti προς Zr του Pearce (1982).

συνδυάζονται με αυξημένο ποσοστό CaO και με την παρουσία συγκεντρώσεων ή φλεβιδίων δευτερογενούς ασβεστίτη.

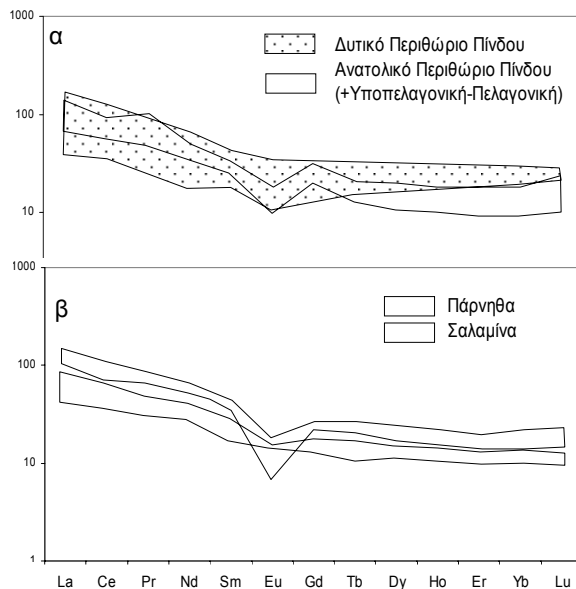
Οι τιμές του SiO₂ στα μεταηφαιστειακά πετρώματα της Πάρνηθας είναι ~ 77 % κ.β., στο δείγμα από τις Πλαταιές είναι στο ~ 68 % κ.β., ενώ της Σαλαμίνας είναι σαφώς πιο χαμηλότερες από ~59 μέχρι 66 % κ.β. Στα διαγράμματα TAS και K₂O προς SiO₂ (Σχ. 2, 3) διαφαίνεται αρκετή διακύμανση στα αλκάλια που πιθανά σχετίζεται με δευτερογενείς διεργασίες (κινητοποίηση στοιχείων), και με το ότι τα προβαλλόμενα πετρώματα είναι πυροκλαστικά με μεταβλητά ποσοστά θραυσμάτων. Με βάση τα διαγράμματα αυτά τα ΜΗ-ΜΠ.Π. της Πάρνηθας χαρακτηρίζονται ως ρυολιθικής σύστασης, των Πλαταιών δακτικικής

και της Σαλαμίνας δακτικικής-ανδειστικής σύστασης. Είναι σαφώς υπαλκαλικά και μάλιστα ασβεσταλκαλικά μέσου ή υψηλού-Κ. Χρησιμοποιώντας το διάγραμμα αμετακίνητων στοιχείων Zr/TiO₂ προς Nb/Y (Σχ. 4) τα αναλυθέντα πετρώματα ομαδοποιούνται περισσότερο και χαρακτηρίζονται ως ρυολιθικής-ρυοδακτικικής σύστασης (Πάρνηθα), δακτικικής (Πλαταιές) και ανδειστικής σύστασης (Σαλαμίνα). Από το διάγραμμα αυτό αλλά και από τις τιμές των άλλων ιχνοστοιχείων παρατηρούμε ομοιόμορφη συμπεριφορά των μετα-ηφαιστίων με τα αντίστοιχα πυροκλαστικά τους.

Συγκρίνοντας το σύνολο των αναλυθέντων στοιχείων παρατηρούνται αξιοσημείωτες διαφορές των ρυολιθικής-δακτικικής σύστασης πετρωμάτων της Πάρνηθας (συμπεριλ. Πλαταιές) με τα ανδειστικής σύστασης της Σαλαμίνας. Τα πρώτα παρουσιάζουν μικρότερα ποσοστά TiO₂, Fe₂O₃, MgO και CaO, και μεγαλύτερες τιμές K₂O, Hf, Nb, Pb, Rb, Sb, Sn, Ta, Th, U και ΣREE. Οι διαφορές αυτές γίνονται εμφανείς στα διαγράμματα Ti προς Zr, δείγματος προς πρωτογενή μανδύα και σπανίων γαιών (Σχ. 5,6,7β). Στα δύο τελευταία γραφήματα οι διακυμάνσεις των στοιχείων απεικονίζονται για λόγους σύγκρισης με φακέλους υψηλής - χαμηλής τιμής των στοιχείων. Στο γράφημα δείγματος προς πρωτογενή μανδύα (Σχ. 6) παρατηρούμε ότι στα πετρώματα και των δύο περιοχών τα στοιχεία LIL είναι αυξημένα σε σχέση με τα στοιχεία HFS με χαρακτηριστικές ανωμαλίες στο Ba, Nb και Sr και θετική στο Pb. Αξιοσημείωτη είναι η διαφορά στην αρνητική ανωμαλία του Eu των πετρωμάτων της Πάρνηθας, ενώ δεν υπάρχει στην Σαλαμίνα. Το ίδιο παρατηρείται και στο γράφημα των REE (Σχ. 7β), πράγμα που σημαίνει α-



Σχήμα 6. Γράφημα δείγματος/πρωτογενή μανδύα ιχνοστοιχείων σε μορφή φακέλων διακύμανσης για τα ΜΗ-ΜΠ.Π. της Πάρνηθας και της Σαλαμίνας. Τιμές κανονικοποίησης από Sun & McDonough (1989).



Σχήμα 7. (α) Γραφήματα REE/χονδρίτη σε φακέλους διακύμανσης για όξινης σύστασης πετρώματα Τριαδικής ηλικίας από το ανατολικό και δυτικό περιθώριο του ωκεανού της Πίνδου. (β) Γραφήματα REE/χονδρίτη σε φακέλους διακύμανσης για τα Τριαδικά ΜΗ-ΜΠ.Π. της Δ. Αττικής. Τιμές κανονικοποίησης από Sun & McDonough (1989).

κιτική και (β) δακτιική – ανδρσειπική. Στην πρώτη ομάδα ανήκουν τα πετρώματα της ευρύτερης περιοχής της Πάρνηθας και στη δεύτερη της περιοχής της Σαλαμίνας. Και οι δύο ομάδες χαρακτηρίζονται υπαλκαλικές και ειδικότερα ασβεσταλκαλικές υψηλού ή μέσου Κ, ενώ πετρογενετικά φαίνεται να σχετίζονται με υποβυθιζόμενη ζώνη.

Με τον αποχωρισμό της Πελαγονικής μικροηπείρου από την Απούλια (τμήμα της Γκοντβάνα) στο Νεοπαλαιοζωϊκού – Τριαδικό δημιουργείται η ωκεάνια λεκάνη της Πίνδου (Νεοθηθύς). Στη διάρκεια της διάνοιξης της ωκεάνιας αυτής λεκάνης δημιουργούνται διάφορα ηφαιστειακά κέντρα κυρίως στα περιθώριά της. Τα προϊόντα τους, λάβες και πυροκλαστικά, έχουν ποικίλη σύσταση, μικρό όγκο, εκχύνονται και αποτίθενται σε αρκετές θέσεις χωρίς να δημιουργούν ενιαίο σύνολο. Τα Μεσο-Τριαδικά ΜΗ-ΜΠ.Π. της Δ. Αττικής ανήκουν στο ανατολικό περιθώριο της λεκάνης κοντά στο διερχόμενο παθητικό άκρο της Πελαγονικής. Τα ηφαιστειακά της Γλυκομηλιάς, Λοκρίδας, Εύβοιας, Όθρυος, Καστοριάς, Επιδαύρου και Ύδρας ανήκουν και αυτά στην ίδια πλευρά της λεκάνης της Πίνδου. Ωστόσο η ηφαιστειότητα στην Αττική είναι οξινότερη των άλλων, απουσιάζουν από αυτή τα βασικά μέλη, ενώ επικρατούν οι πυροκλαστικές (τοφφικές) αποθέσεις. Όξινης σύστασης ($SiO_2 > 63\%$ κ.β.) αναφέρονται και σε άλλες περιοχές του ανατολικού περιθωρίου π.χ. Λοκρίδα, Επίδαυρος, Εύβοια, Γλυκομηλιά, ενώ στο δυτικό περιθώριο π.χ. στις περιοχές Δρακοβούνι, Μολάους, Πλάτανο, Φενεό αυτά είναι σε περιορισμένες ποσότητες και έκταση (Pe-Piper 1982, 1998, Pe-Piper & Piper 1991, Magganas et al. 1997, De Bonno 1998, Romonis et al. 2004). Η σύγκριση του χημισμού τους, της πετρολογικής τους σύστασης, των ιζηματογενών ακολουθιών που τα συνοδεύουν και του όγκου τους αποκαλύπτει κοινά πετρογενετικά στοιχεία, αλλά και μια διαφορετική εξέλιξη μεταξύ της ηφαιστειότητας του ανατολικού και του δυτικού περιθωρίου της λεκάνης, όσο και μεταξύ των διαφόρων ηφαιστειακών κέντρων στο ίδιο περιθώριο. Συγκρίνοντας γραφήματα σπανίων γαιών προϊόντων όξινης σύστασης από το ανατολικό και δυτικό περιθώριο (στοιχεία από βιβλιογραφικά δεδομένα) και χωρίς τη συμμετοχή σ' αυτά των πετρωμάτων της Δ. Αττικής παρατηρούνται διαφορές, με το δυτικό περιθώριο να έχει μικρότερο λόγο LREE/HREE και το ανατολικό να παρουσιάζει χαρακτηριστική ανωμαλία Eu (Σχ. 7α). Τα γραφήματα της Δ. Αττικής εντάσσονται σ' αυτά του ανατολικού περιθωρίου

ποχωρισμό πλαγιοκλάστων κατά την πορεία της διαφοροποίησης του μάγματος των πετρωμάτων της Πάρνηθας. Ακόμη φαίνεται και στις δύο περιοχές εμπλουτισμός σε ελαφρές σπάνιες γαίες (LREE) σε σχέση με τις βαριές (HREE), ενώ η αναλογία τους LREE/HREE είναι περίπου σταθερή.

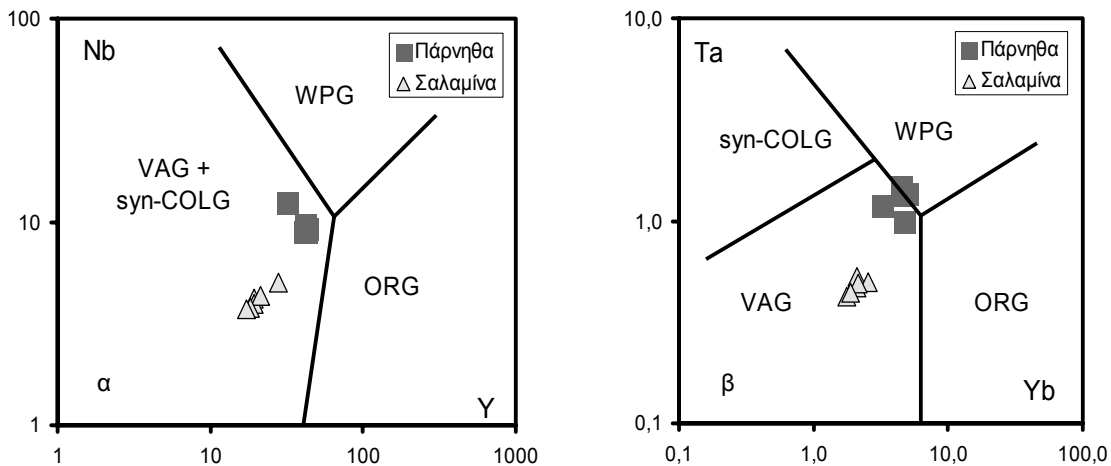
Τα παραπάνω γεωχημικά χαρακτηριστικά και κυρίως η ανωμαλία στο Nb, σε συνδυασμό με τη θέση των προβολών των πετρωμάτων στα διαγράμματα Ti προς Zr (Σχ. 5), Nb προς Y (Σχ. 8) και Ta προς Yb (Σχ. 9). υποδηλώνουν σχέση των πετρωμάτων με υποβυθιζόμενη πλάκα και ηφαιστειακό τόξο.

5 ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΘΕΣΗ ΚΑΙ ΠΕΤΡΟΓΕΝΕΣΗ

Η Μεσο-Τριαδικής ηλικίας ηφαιστειότητα της Δ. Αττικής που μελετήθηκε είναι κυρίως εκρηκτικού τύπου, με επικρατούσες τις αποθέσεις τοφφικών πετρωμάτων, και εκχύσεις μικρού όγκου λαβών. Οι ορυκτολογική και γεωχημική σύστασή τους ανταποκρίνεται σε δύο ομάδες: (α) ρυολιτική – ρυοδα-

ου (μεγάλος λόγος LREE/HREE και αρκετά κλασματικοποιημένες HREE), με επιπλέον τα γραφήματα της Πάρνηθας να παρουσιάζουν την έντονη ανωμαλία Eu (Σχ. 7β).

Οι Pe-Piper & Piper (2002) διακρίνουν τέσσερις θέσεις παλαιογεωγραφικής απόθεσης των Τριαδικών ηφαισπιτών στον χώρο στον ανατολικό περιθωρίου: χερσαίας, χερσαίας ως υποθαλάσσιας μικρού βάθους, υποθαλάσσιας μεγάλου βάθους και υποθαλάσσιων ορέων. Οι λάβες και τα πυροκλαστικά της Δ. Αττικής, μετά τα όσα αναφέρθηκαν, αποτέθηκαν τόσο σε χερσαίο περιβάλλον (ηφαιστειακά, πυρομβρίτες), όσο και σε υποθαλάσσιο (τόφφοι και τοφφίτες), που ωστόσο είναι στο περιθώριο της λεκάνης με πιο πιθανή θέση εκείνη της κλιτύς. Η σταδιακή κάλυψη των ηφαιστειακών αυτών προϊόντων με ανθρακικά ιζήματα πλατφόρμας δείχνει μείωση του βάθους της λεκάνης στο Μέσο-Άνω Τριαδικό.



Σχήμα 8 Διαγράμματα Nb προς Y (α) και Ta προς Yb (β) του Pearce et al. (1984). VAG = γρανίτες ηφαιστειακού τόξου, ORG = γρανίτες ωκεάνιας ράχης, syn-COLG = γρανίτες σύγκρουσης πλακών, WPG = γρανίτες εντός πλακών.

Τα ΜΗ-ΜΠ.Π. της Δ. Αττικής δείχνουν να έχουν επηρεαστεί από υποβυθιζόμενη ζώνη. Το ίδιο συμβαίνει και σε πολλά άλλα Τριαδικής ηλικίας ηφαιστειακά, όπως από πολλούς ερευνητές έχει αναφερθεί (Pe-Piper & Piper 2002 και βιβλιογραφία εκεί). Οι εξηγήσεις για την υποβύθιση έχουν να κάνουν με: (α) ηφαιστειακό τόξο, (β) διάνοιξη οπισθοτόξιας λεκάνης και (γ) με κληρονομημένους χαρακτήρες από παλαιότερη υποβύθιση. Η πρώτη περίπτωση έχει σχεδόν εγκαταλειφθεί κυρίως γιατί δεν υπάρχουν ιζηματογενείς ακολουθίες που απαντώνται και χαρακτηρίζουν σύγχρονες περιοχές ηφαιστειακών τόξων. Οι άλλες δύο απόψεις έχουν τους δικούς τους υποστηρικτές και μέχρι τώρα δεν διαφαίνεται κάποιο πολύ πειστικό επιχείρημα υπέρ της μιας ή της άλλης πλευράς. Η ηφαιστειότητα της Δ. Αττικής, όντας όξινη χαρακτήρα και χωρίς βασικούς πετρολογικούς τύπους, δείχνει ότι γενετικά έχει επηρεαστεί αρκετά από συστατικά ηπειρωτικού φλοιού, είτε από την ανάπτυξη του, είτε όταν βασικότερο μάγμα διαφοροποιούμενο κατά την άνοδό του αφομοιώσει υψηλά ποσοστά του φλοιού. Δεχόμενοι την ανάπτυξη, τα πετρώματα του φλοιού (περιθώρια Πελαγονικής μικροηπειρού) πρέπει να διέθεταν κληρονομημένα χαρακτηριστικά υποβύθισης, ενώ στην περίπτωση της ρύπανσης πιο βασικού μάγματος με φελσικά πετρώματα του φλοιού, οι ενδείξεις υποβύθισης οφείλονται στο ανερχόμενο βασικό μάγμα δημιουργημένο σε μανδυακή σφήνα. Η απουσία βασικών πετρωμάτων στην στενή περιοχή μελέτης, η μη ύπαρξη ξενολίθων στα βασικότερα ανδεδιπλαστικά μέλη ή άλλων δομικών χαρακτηριστικών ανάμιξης μαγμάτων αποδυναμώνει την περίπτωση αυτή. Με την ίδια λογική και επιχειρήματα φαίνεται αδύναμη και η γένεση των πετρωμάτων με καθαρή κλασματική κρυστάλλωση ή μέσω κλασμάτωσης υγρών και θερμοβαρυντικής διάχυσης βασικών ή άλλων μαγμάτων. Η κλασματική κρυστάλλωση ή η ρύπανση βασικού μάγματος ως διεργασίες γένεσης μπορεί να γίνουν αποδεκτές μόνον αν θεωρήσουμε και τα άλλα ηφαιστειακά κέντρα του ανατολικού περιθωρίου και ότι υπήρχαν κοινές εστίες. Σ' αυτή την περίπτωση χρειάζονται πάντως περισσότερα στοιχεία για να αποδειχθεί κάτι τέτοιο, ενώ τότε επανέρχεται ως δυνατότητα και η δημιουργία των πετρωμάτων σε περιθωριακή οπισθοτόξια λεκάνη με την υποβυθιζόμενη πλάκα να προέρχεται είτε από τον ωκεάνιο φλοιό μεταξύ Απούλιας και Γκοντβάνας που υποβυθίζε-

ται κάτω από την Απούλια, είτε από τον ίδιο τον ωκεανό της Πίνδου με ενδοωκεάνια υποβύθιση (Pe-Piper & Piper 2002).

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα Μεσο-Τριαδικά μετα-πυροκλαστικά και μετα-ηφαιστειακά πετρώματα της Δ. Αττικής παρουσιάζουν ρυολιθική-ρυσδακτική και δακτική-ανδευτική ασβεσταλκαλική πετρολογική σύσταση. Μεταξύ τους υπάρχει μικρό κενό συστάσεων μεταξύ 68 και 75 % κ.β. SiO₂, έτσι ώστε να μπορούμε να αναφερόμαστε σε διπτή (bimodal) ηφαιστειότητα.

Τα μελετηθέντα μετα-πετρώματα, εκτός των γεωχημικών γνωρισμάτων, διατηρούν σε μεγάλο βαθμό και τις πρωτογενείς τους δομές. Έτσι τα αρχικά πυροκλαστικά ήταν κυρίως λιθαριότοφοι και αδρόι τόφοι που αποτέθηκαν σε θαλάσσιο περιβάλλον κλιτύος, καθώς και συγκολλημένοι πυρομβρίτες. Οι πρωτόλιθοι των ηφαιστιτών είναι ρυόλιθοι-ρυσδακίτες και δακίτες και εκχύθηκαν με την μορφή ιξωδών, συμπαγών λαβών μικρού πάχους που παρεμβάλλονται των πυροκλαστικών.

Ο χημισμός των λαβών και των πυροκλαστικών δείχνει μαγματική σύσταση με χαρακτηριστικά υποβύθισης, που οφείλονται είτε σε διάνοιξη οπισθοτόξιας λεκάνης πάνω από την υποβυθιζόμενη ωκεάνια της λεκάνης μεταξύ Απούλιας και Γκοντβάνας, είτε σε ενδοωκεάνια υποβύθιση του μικροωκεανού της Πίνδου, η ακόμη σε κληρονομημένους χαρακτήρες από παλαιότερη υποβύθιση. Οι πετρογενετικές διεργασίες σχετίζονται κυρίως με κλασματική κρυστάλλωση βασαλτικού μάγματος στις δύο πρώτες περιπτώσεις, ενώ στην τρίτη περίπτωση, που ειδικά για την ηφαιστειότητα της Δ. Αττικής παρουσιάζει τις μεγαλύτερες πιθανότητες, η ανάτηξη φελσικών ή ενδιάμεσης οξύτητας πετρωμάτων του ρηξιγενούς περιθωρίου του ηπειρωτικού φλοιού της Πελαγονικής έπαιξε τον μεγαλύτερο ρόλο.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τον Ε.Λ.Κ.Ε. του Πανεπιστημίου Αθηνών για την οικονομική κάλυψη μέρους των εξόδων της μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Αρώνης Γ. 1972. Ο χαλαζιακός κερατοφύρης της Πάρνηθος ως μητρικόν πέτρωμα του βωξίτου. Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ., 9/2, 229-245.
- Δούνας Α. & Γαϊτανάκης Π. 1981. Στρωματογραφικές και τεκτονικές παρατηρήσεις στη βουνοσειρά του Αιγάλεω και στο δυτικό τμήμα του Λεκανοπεδίου της Αθήνας. Ορυκτός Πλούτος, 13, 21-31.
- Μαριολάκος Η., Φουντούλης Ι., Σίδερης Χ. & Χατούπης Θ. 2001. Μορφοτεκτονική δομή του Όρους Πάρνηθα Αττικής. Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 34/1, 183-190.
- Σιδέρης Κ. 1967. Τα εκρηξιγενή πετρώματα της περιοχής Τζουμέρκων. Πρακτ. Ακαδημ. Αθηνών, 42, 103-114.
- Τάταρης Α. 1972. Νεώτερα πορίσματα επί της γεωλογίας της νήσου Σαλαμίνας και της περιοχής Αττικής. Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 9/2, 482-514.
- Τάταρης Α. & Σιδέρης Χ. 1989. Γεωλογική Δομή του Νοτ. Αιγάλεω και συσχετισμός προς την απέναντι περιοχή της Σαλαμίνας. Δελτίο Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., 23/1, 303-320.
- Bender H. 1962. Tieftriadische Kalke und Tuffe in Nordattika. Sitz. Ber. Ges. gesamt. Naturwiss, 84, 65-79.
- Caridroit M., Ferrière J., Dégardin J.M., Vachard D. & Clément B. 2000. Première datation des lydiennes paléozoïques dans les Hellénides internes (mont Parnis, Grèce); implications géologiques. C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre e des planètes, 331, 413-418.
- Clément B. 1976. Essai d'interprétation structurale d'un secteur des zones internes helléniques: l'Attique-Béotie. Bull. Soc. Géol. Fr., 2, 113-120.
- Clément B. & Katsikatsos G. 1982. Etude géologique d'un secteur des zones internes des Hellénides: l'Attique septentrionale (Grèce continentale). Ann. Soc. Géol. Nord, 87-96.
- De Bonno A. 1998. Pelagonian margins in central Evia Island (Greece). Stratigraphy and geodynamic evolution. PhD Thesis, Univ. Lausanne, 134p.
- Ferrière J. 1982. Paleogeographies et tectoniques superposees dans les Hellénides internes: les massifs de l' Othrys et de Pelion. Soc. Geol. Nord. Publ. 8, 970p.
- Hynes A. 1974. Igneous activity at the birth of an ocean basin in E. Greece. Can. J. Earth Sci., 11, 842-853.
- Katsikatsos G. 1977. La structure tectonique d' Attique et l' ile d' Eubee. Proc. Vth Coll. on the Aegean Region, Athens, (IGME Publ.), 1, 211-228.

- Ktenas C. 1924. L'âge des formations volcaniques du massif de Parnes (Attique). C.R. Som., Soc. Geol. France, 21, 63-66.
- Le Maitre R.W. 1989. A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell, Oxford. 193p.
- Magganas A., Kyriakopoulos K. & Lekkas E. 1997. Early Alpine Rift Volcanism in Continental Greece: the Case of Glykomilia Area (Koziakas Mountain). Chem. Erde, 57, 243-255.
- Papanikolaou D. & Baud A. 1982. Complexes a blocs et series a caractere flysch au passage Permien-Trias en Attique (Grece orientale), in 9 RAST, Paris (Ed.), 492.
- Pearce J.A. 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: Thorpe R.S., Ed., Andesites. Wiley, New York, 525-548.
- Pearce J. A., Harris N.B.W. & Tindle A. G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol., 25, 956-983.
- Pe-Piper G. 1982. Geochemistry, tectonic setting and metamorphism of mid-Triassic volcanic rocks of Greece. Tectonophysics, 85, 253-272.
- Pe-Piper G. 1998. The nature of Triassic extension-related magmatism in Greece: evidence from Nd and Pb isotope geochemistry. Geol. Mag. 135/3, 331-348.
- Pe-Piper G. and Mavronichi M. 1990. Petrology, geochemistry and regional significance of the Triassic volcanic rocks of the W. Parnassos isopic zone of Greece. Ofioliti, 15/2, 269-285.
- Pe-Piper G., Panagos, A.G., Piper D.J.W. & Kotopouli C.N. 1982. The (?) mid Triassic volcanic rocks of Lakonia, Greece. Geol. Mag., 119/1, 77-85.
- Pe-Piper G. & Panagos A. 1989. Geochemical characteristics of the Triassic volcanic rocks of Evia: petrogenetic and tectonic implications. Ofioliti, 14, 33-50.
- Pe-Piper G. & Piper D.J.W. 1991. Early Mesozoic oceanic subduction-related volcanic rocks, Pindos Basin, Greece. Tectonophysics, 192, 273-292.
- Pe-Piper G. & Piper D.J.W. 2002. The igneous rocks of Greece. The anatomy of an orogen. Gebruder Borntraeger-Berlin, Stuttgart, 573p.
- Renz C. 1940. Die Tectonik der griechischen Gebirge. Πρακτ. Ακαδημ. Αθηνών, 8, 1-171.
- Pomonis P., Tsikouras V. & Hatzipanagiotou K. (2004). Comparative geochemical study of the Triassic trachyandesites of Glykomilia and alkali basalts from the koziakas ophiolite melange (W.Thessaly): implications for their origin. Bull. of Geological Society of Greece, 36, 587-596.
- Robertson A.H.F., Clift P.D., Degnan P.J. & Jones G. 1991. Paleogeography of the Eastern Mediterranean Neotethys. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 87, 289-343.
- Sun S.S. & McDonough W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Magmatism in ocean basins. Saunders A.D. & Norry M.J., eds., Geol. Soc. London Spec. Pub., 42, 313-345.
- Terry J. 1979. Distinction géochimique de plusieurs groupes dans les ensembles volcaniques de la nappe ophiolitique du Pindus septentrional (Grèce). Bull. Soc. Géol. France, 21/6, 727-735.
- Winchester J.A. & Floyd P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. Chem. Geol., 20, 325-343.

ABSTRACT

META-PYROCLASTIC AND META-VOLCANIC ROCKS OF MID-TRIASSIC AGE IN WESTERN ATTICA

Magganas A. and Kyriakopoulos K.

Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Geology and Geoenvironment, University of Athens, 15784 Athens, amagganas@geol.uoa.gr, ckiriako@geol.uoa.gr.

The Mid-Triassic metapyroclastic and metavolcanic rocks of W. Attica, which outcrop mainly in the areas of Parnitha and Salamina Island, show rhyolitic-rhyodacitic and dacitic-andesitic calc-alkaline composition. Their primary structures and geochemical characteristics are well preserved. Metapyroclastics mainly comprise lapilli or coarse tuffs deposited in a marine environment, as well as subaerial welded ignimbrites. The protoliths of the metavolcanics are rhyolites-rhyodacites and dacites and as their respective pyroclastics exhibit magmatic composition with a strong subduction component. The final magmatic products generated either by fractional crystallization of a basaltic magma in a back-arc basin or, the most possible, by anatexis of felsic or intermediate rocks of the rifted margin of the continental Pelagonian crust. Subduction component participation to the evolved magma was then inherited from an older subduction.

Η ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΩΜΟΥ ΚΑΙ ΦΡΥΓΜΕΝΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΤΙΚΟΥ ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ ΣΤΗΝ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΕΛΑΙΟΤΡΙΒΕΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΑΥΛΩΝ, ΚΑΙ ΡΕΥΣΤΩΝ ΠΛΟΥΣΙΩΝ ΣΕ ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

Μακρή Ε.¹ και Σταματάκης Μ.²

¹ Περιβαλλοντολόγος – MSc Γεωχημικός Περιβάλλοντος, emakr@pathfinder.gr

² Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ 157 84, Αθήνα, stamatakis@geol.uoa.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς θραυσμένου ωμού διατομίτη προέλευσης Ζακύνθου και Σάμου, καθώς και σφαιριδίων συνθετικού βολλαστονίτη, τα οποία παρήχθησαν με φρύξη των ανωτέρω διατομιτικών υλικών σε εργαστηριακό κλίβανο, όσον αφορά στην ικανότητα προσρόφησης επιβλαβών ουσιών. Ο διατομίτης μελετάται ως προς την ικανότητά του στην προσρόφηση υγρής φάσης και διάφορων ουσιών που περιέχονται σε ρευστά απόβλητα ελαιοτριβείων, ενώ τα σφαιρίδια βολλαστονίτη μελετώνται επιπλέον ως προς την ικανότητα προσρόφησης επιβλαβών συστατικών ρευστών αποβλήτων στάβλων και φωσφορικών ιόντων ποικίλης προέλευσης. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή είναι τα ακόλουθα: Ο ωμός και ο σφαιροποιημένος/φρυγμένος διατομίτης είναι αποτελεσματικά υλικά στην συγκράτηση υγρής φάσης των αποβλήτων, καθώς και της προσρόφησης ιόντων NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , φαινόλων, Ολικών Διαλυμένων Στερεών, καθώς και στερεού υπολείμματος. Η προσρόφηση μερικές φορές είναι μηχανική και όχι χημική. Με την χρήση των ως άνω υλικών, εξουδετερώνεται η οξύτητα των αποβλήτων. Οι παραπάνω πειραματικές δοκιμές εφαρμόστηκαν σε εργαστηριακή κλίμακα. Πειράματα σε ημι-βιομηχανική κλίμακα είναι απαραίτητα για την πιστοποίηση της μεθόδου σε μακρο-κλίμακα. Τα χρησιμοποιημένα υλικά θα μπορούσαν να επαναχρησιμοποιηθούν ως ασβεστο-πυριτικές πρώτες ύλες τσιμέντου στην παραγωγή κλίνκερ.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ασβεστιτικός διατομίτης-συνθετικός βολλαστονίτης ως φυσικά και συνθετικά μικροπορώδη προσροφητικά υλικά

Με τον όρο διατομίτης περιγράφεται μια σειρά πετρωμάτων πλούσιων σε βιογενές άμορφο πυρίτιο (οπάλιος-A). Ο εμπορεύσιμος διατομίτης πρώτης ποιότητας που χρησιμοποιείται ως φυσικό φίλτρο ή πολυ-λειτουργικό πληρωτικό (φίλλερ), περιέχει πάνω από 95% άμορφο πυρίτιο. Οι αργιλώδεις διατομίτες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή μονωτικών και προσροφητικών υλικών, ενώ οι ασβεστιτικοί διατομίτες ως πρώτες ύλες παραγωγής κλίνκερ τσιμέντου, εξουδετέρωσης όξινων απορροών και σε πειραματικό στάδιο στην παραγωγή συνθετικού βολλαστονίτη (Bedeleian et al. 2000). Το άμορφο πυρίτιο αντιπροσωπεύεται κυρίως από κελύφη διατόμων, ενώ συχνά συναντώνται και κελύφη ραδιολαρίων, βελόνες πυριτισπόγγων και σκελετοί πυριτιομαστιγωτών. Εκμεταλλεύσιμες αποθέσεις διατομιτών έχουν εντοπιστεί σε θαλάσσιες και λιμναίες αποθέσεις Μειοκαινικής και Πλειοκαινικής ηλικίας (Harben 2002). Το σχήμα των κελυφών των διατόμων μπορεί να ποικίλλει από τέλειο δισκοειδές, σε σκαφοειδές, λογχοειδές, κλπ, ενώ το μέγεθος των κελυφών μπορεί να ποικίλει από 1-2 μm έως και 100-150 μm . Συνήθως τα θαλάσσια είδη εμφανίζονται με μεγαλύτερα σε μέγεθος κελύφη. Η μελέτη με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) των διατομιτικών κελυφών αποκαλύπτει όχι μόνο το βαθμό διάλυσής τους λόγω διαγένεσης και τις ποικίλες του εξωτερικού μέρους των κελυφών, αλλά και ιδιαίτερα περίπλοκες επιφανειακές λεπτομέρειες της μικροδομής τους. Αυτή η ποικιλία στο σχήμα έχει τόσο οικονομική όσο και βιολογική σημασία. Προσδίδει στους διατομίτες δύο από τις πιο πολύτιμες ιδιότητές τους: α) την πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια

τους και β) τη χαλαρή σύνδεση του υλικού, λόγω των κενών που υφίστανται μεταξύ των μεμονωμένων και άτακτα τοποθετημένων στο χώρο κελυφών. Οι δύο αυτοί παράγοντες προσδίδουν στο διατομικό υλικό υψηλό πορώδες που μπορεί να ξεπερνά το 75% του συνολικού όγκου και επίσης προσροφητικές ικανότητες.

Για τη μελέτη σε εργαστηριακή κλίμακα της προσρόφησης ιόντων NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , καθώς και φαινολών και Ολικών Διαλυμένων Στερεών, που περιέχονται σε ρευστά απόβλητα ελαιολιτριβείων και στάβλων (Vitolo et al. 1996), καθώς και της συγκράτησης στερεού υπολείμματος των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε: α) κονιοποιημένος ωμός ασβεστίτικος διατομίτης α_1) της Ζακύνθου, θαλάσσιας προέλευσης που περιέχει μεγάλα κελύφη διατόμων (Stamatakis et al. 1988, Stamatakis 2003) και α_2) της Σάμου λιμναίας προέλευσης που περιέχει μικρά κελύφη διατόμων (Stamatakis et al. 1989), β) επάλληλα στρώματα θραυσμένου διατομίτη των ως άνω περιοχών και πορωδών σφαιριδίων συνθετικού βολλαστονίτη. Ο συνθετικός βολλαστονίτης παρήχθη με μορφή σφαιριδίων μετά από ανάμειξη του με μίγμα αταπουλίτη/μπεντονίτη σε ποσοστό 5% για τις ανάγκες της σφαιροποίησης και φρύξη επί 20 min των σφαιριδίων διαμέτρου 0,5-2 cm, σε εργαστηριακό κλίβανο σε θερμοκρασία $\sim 1100^\circ\text{C}$.

2 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ

2.1 Ορυκτολογική Ανάλυση ωμού και φρυγμένου διατομίτη

Η ορυκτολογική ανάλυση των ωμών δειγμάτων διατομιτών Ζακύνθου και Σάμου έγινε στα εργαστήρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αθηνών, με χρήση περιθλασιμετρίας των ακτίνων X – XRD (RIGAKU CN 2005 XRD MINIFLEX), λυχνία Cu 1KW, ακτινοβολία CuK α και συνθήκες 30 KV-10 mA και φίλτρο Ni. Ταχύτητα γωνιομέτρου και καταγραφικού $2^\circ/\text{min}$. Ο σπάλιος-A (άμορφη φάση) προσδιορίστηκε από την χαρακτηριστική αναθόλωση του ακτινοδιαγράμματος στην περιοχή $20-26^\circ$ αλλά και με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Όπως προκύπτει (Πίνακας 1) και τα δύο υλικά αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από ασβεστίτη και άμορφο πυρίτιο (σπάλιος-A) που συνθέτει τα κελύφη των διατόμων. Τα δείγματα της Σάμου περιέχουν επιπρόσθετα μικρές ποσότητες αργιλικών ορυκτών και αστρίων, καθώς και αραγονίτη. Η ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση των φρυγμένων σφαιριδίων διατομίτη με προσθήκη 5% αργιλικών ορυκτών έγινε στα ως άνω εργαστήρια, με χρήση περιθλασιμετρίας των ακτίνων X – XRD (SIEMENS XRD D5005) και συνθήκες λειτουργίας 40KV, 40mA, με λυχνία CuK α . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Ο βολλαστονίτης είναι η κύρια συνθετική ορυκτολογική φάση, ενώ ο διοψίδιος σχηματίζεται λόγω της προσφοράς Mg από τις αργίλους σφαιροποίησης του υλικού.

Πίνακας 1. Ορυκτολογική σύσταση δειγμάτων διατομιτών

Ολικό δείγμα (bulk)	Ορυκτολογική σύσταση	Κατανομή ορυκτών
Ζάκυνθος (Βουγιάτο & Λαγοπόδο)	Ασβεστίτης (CaCO_3)	Κύριο
	Χαλαζίας (SiO_2)	Επουσιώδες
	Οπάλιος-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Κύριο
Σάμος (Χώρα & Μυτιληνιοί)	Ασβεστίτης (CaCO_3)	Κύριο
	Χαλαζίας (SiO_2)	Επουσιώδες
	Οπάλιος-A ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	Κύριο
	Ιλλίτης [$\text{K}_\psi(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Al}_\psi, \text{Si}_{4-\psi})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], $\psi < 1$)	Επουσιώδες
	Αραγονίτης (CaCO_3)	Επουσιώδες
	Σανιδίνο (KAlSi_3O_8)	Επουσιώδες

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση των σφαιριδίων βολλαστονίτη

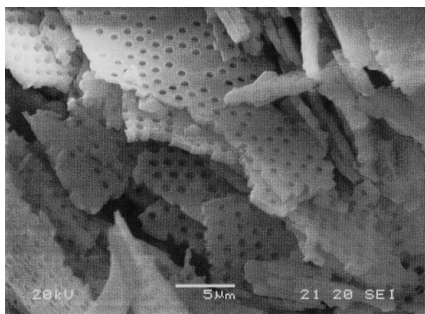
Δείγμα	Ορυκτολογική σύσταση	Κατανομή ορυκτών	Ποσοστό (%)
Σφαιρίδια διατομίτη Ζακύνθου-αταπουλίτη Κοζάνης-	Βολλαστονίτης (CaSiO_3)	Κύριο ορυκτό	75
μπεντονίτη Κιμώλου	Διοψίδιος ($\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$)	Επουσιώδες ορυκτό	15
	Λαρνίτης (Ca_2SiO_4)	Επουσιώδες ορυκτό	10

2.2 Χημική ανάλυση ωμού διατομότη

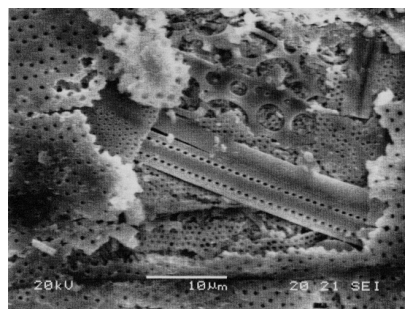
Η χημική ανάλυση των δειγμάτων διατομιτών έγινε με τη χρήση XRF στα εργαστήρια της Τιμενοβιομηχανίας TITAN A.E, εργοστάσιο Καμαρίου Βοιωτίας. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι PHILIPS PW 1606. Τα αποτελέσματα δίδονται στον Πίνακα 3. Οι αυξημένες τιμές αργιλίου, σιδήρου, καλίου και μαγνησίου του δείγματος Σάμου αντανακλούν την παρουσία των αργιλικών ορυκτών και των αστρίων σ' αυτό το δείγμα. Τα δύο δείγματα εμφανίζουν παραπλήσιες περιεκτικότητες τόσο σε SiO_2 όσο και σε CaO και σχέση SiO_2/CaO περίπου 2/1.

2.3 Μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

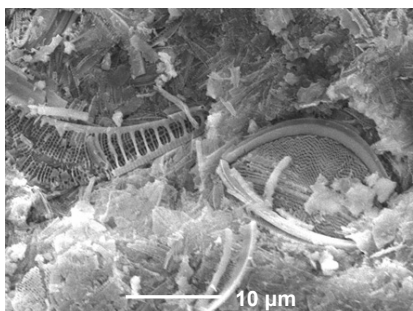
Η μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο των φυσικών δειγμάτων διατομότη και του φρυγμένου υλικού, έδειξε ότι ο διατομότης Ζακύνθου, θαλάσσιας προέλευσης περιέχει πολλά μεγάλα και πεπλατυσμένα κελύφη διατόμων, σε κακή-μέτρια κατάσταση διατήρησης (Εικόνες 1 & 2). Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε διαγενετικούς παράγοντες (Stamatakis et al. 1988).



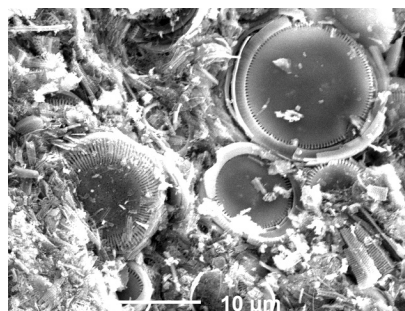
Εικόνα 1. Διατομότης Ζακύνθου. Θραύσματα δισκοειδών κελυφών σε πυκνή διάταξη.



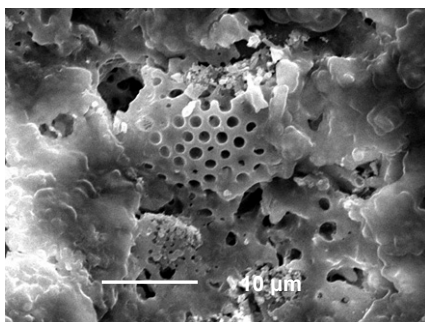
Εικόνα 2. Διατομότης Ζακύνθου. Θραύσματα πλατειών και επιμηκών κελυφών.



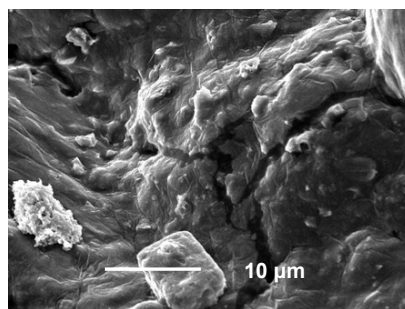
Εικόνα 3. Διατομότης Σάμου. Δισκοειδή και σκαφοειδή κελύφη διατόμων.



Εικόνα 4. Διατομότης Σάμου. Δισκοειδή κελύφη διατόμων μικρού μεγέθους.



Εικόνα 5. Τηγμένα κελύφη που διατηρούν μερικώς την μορφή τους (εξωτερική δομή).



Εικόνα 6. Μικρές οπές και ασυνέχειες (εσωτερική δομή των σφαιριδίων βολλαστονίτη).

Σπανιότερα συναντώνται κελύφη ραδιολαρίων, βελόνες σπόγγων και σκελετοί πυριτιομαστιγωτών. Τα κελύφη των διατόμων από την απόθεση της Σάμου είναι μικρότερα, συνήθως δισκοειδή ή σκαφοειδή και σε καλύτερη κατάσταση διατήρησης (Εικόνες 3 & 4).

Πίνακας 3. Χημική σύσταση δειγμάτων διατομιτών (% κ.β.)

Χημική σύσταση	Διατομίτης Ζακύνθου	Διατομίτης Σάμου
SiO ₂	46,91	46,54
Al ₂ O ₃	1,58	4,36
Fe ₂ O ₃	0,52	2,52
CaO	28,65	24,60
MgO	0,05	1,09
K ₂ O	0,24	0,48
Na ₂ O	0,16	0,19
SO ₃	BDL*	BDL*
LOI	22,57	20,52
Σύνολο	100,52	10,14

* τιμές κάτω από το όριο ανίχνευσης (<0,1%)

Το φρυγμένο υλικό δεν εμφανίζει μικρο- ή mega-κρυστάλλους των ασβεστοπυριτικών ορυκτών που σχηματίζονται. Το υλικό εμφανίζεται με μικρο- και μακρο-πόρους οι οποίοι σχηματίζονται κατά την τήξη του υλικού και την απελευθέρωση CO₂ και H₂O των ανθρακικών ορυκτών και των ενυδατωμένων αργίλων που χρησιμοποιήθηκαν στη σφαιροποίηση του υλικού. Συχνά εμφανίζονται εξιδρωματικές μορφές κρυστάλλων στο εσωτερικό των σφαιριδίων, ενώ στο εξωτερικό κέλυφος των σφαιριδίων διατηρούνται μερικώς υπολείμματα κελυφών διατόμων (Εικόνες 5 & 6).

2.4 Τεχνικές δοκιμές με την χρήση σφαιριδίων βολλαστονίτη

Το εργαστηριακό μέρος που αφορά την προσροφητική ικανότητα του ωμού και του φρυγμένου διατομίτη περιελάμβανε πέντε πειραματικές δοκιμές. Στην 1^η και 2^η δοκιμή χρησιμοποιήθηκαν σφαιρίδια βολλαστονίτη, στα οποία διοχετεύθηκαν διαλύματα οξικού αμμωνίου διαφορετικής συγκέντρωσης. Στην 3^η δοκιμή στα σφαιρίδια διοχετεύθηκε διάλυμα φωσφορικών ιόντων. Στην 4^η δοκιμή διάλυμα ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων, διοχετεύθηκε μέσω λεπτο-αλεσμένου διατομίτη ή εναλλακτικά θραυσμένου χαλικώδη διατομίτη, ενώ στην 5^η δοκιμή τα ως άνω ρευστά απόβλητα διοχετεύθηκαν μέσω ειδικής συσκευής σε έξι επάλληλα στρώματα θραυσμένου διατομίτη και σφαιριδίων βολλαστονίτη. Στην 4^η & 5^η δοκιμή εξετάστηκε επιπλέον η μεταβολή της συγκέντρωσης των ιόντων Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ Cl⁻, φαινολών, καθώς και η μεταβολή των TDS και CND στο διάλυμα των ρευστών αποβλήτων πριν και μετά την παροχέτευση. Στο τελευταίο πείραμα εξετάστηκε επιπλέον και η συγκράτηση στερεού υπολείμματος των αποβλήτων από το μίγμα θραυσμένου διατομίτη και ασβεστοπυριτικών σφαιριδίων.

2.4.1 Πείραμα 1^ο- Επίδραση διαλύματος CH₃COONH₄ συγκέντρωσης 0,5N και 2N σε σφαιρίδια βολλαστονίτη

Προκειμένου να διαπιστωθεί το κατά πόσο τα σφαιρίδια προσροφούν αμμωνιακά ιόντα και επιδρούν στον όγκο των ρευστών αποβλήτων που τα περιέχουν, έγιναν οι παρακάτω πειραματικές δοκιμές:

- Κατασκευάστηκαν δύο διαλύματα οξικού αμμωνίου συγκέντρωσης 0,5 N και 2 N αντίστοιχα, τιμές που είναι πολλαπλάσιες των συγκεντρώσεων αμμωνιακών ιόντων που μετρήθηκαν σε απόβλητα στάβλων προβάτων (βλ. 2^ο πείραμα).
- Το κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα (διαφορετικός όγκος σε κάθε πειραματική δοκιμή) παροχετεύτηκε σε διαφορετικό φαινόμενο όγκο σφαιριδίων και για διαφορετική χρονική διάρκεια (Πίνακες 4 & 5).
- Τα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικούς κυλίνδρους των 500 ml και των 1000 ml και το διάλυμα του οξικού αμμωνίου προστέθηκε στάγδην σε αυτούς.
- Μετά το πέρας συγκεκριμένου χρόνου κάθε φορά, μετρήθηκε ο όγκος και η συγκέντρωση της αμμωνίας του διαλύματος που απέμεινε μετά την προσρόφηση των σφαιριδίων προκειμένου να διαπιστωθεί η προσροφητική ικανότητά τους.
- Μετρήθηκε ο όγκος του διαλύματος που δεν απορροφήθηκε από τα σφαιρίδια.

- Η συγκέντρωση της αμμωνίας μετρήθηκε με τη μέθοδο της φασματοφωτομετρίας. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου HACH DR / 2000 Direct Reading Spectrophotometer.
- Με την παραπάνω διαδικασία πήραμε τα αποτελέσματα τα οποία δίδονται στους Πίνακες 4 και 5. Το αποτέλεσμα της μέτρησης του οργάνου δίδεται σε mg/l (N-NH₃). Επομένως, για τη μετατροπή του σε (NH₄⁺) mg/l χρησιμοποιούμε τον τύπο (N-NH₃) x 1,29 = (NH₄⁺).

2.4.2 Πείραμα 2^ο- Επίδραση διαλύματος CH₃COONH₄ συγκέντρωσης 0,02N και 0,04N σε σφαιρίδια βολλαστονίτη

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε το 2^ο πείραμα, για τους σκοπούς του οποίου συλλέχθηκαν ούρα προβάτων από στάβλους, των οποίων το pH βρέθηκε 8, ενώ η συγκέντρωση των NO₃⁻ και NH₄⁺, βρέθηκε 54,56 mg/lit και 387 mg/lit αντίστοιχα. Με βάση τις συγκεντρώσεις αυτές που θεωρήθηκαν ως ενδεικτικές, κατασκευάστηκε διάλυμα οξικού αμμωνιακών στα απόβλητα στάβλων. Κατασκευάστηκε και ένα δεύτερο διάλυμα οξικού αμμωνίου 0,04 N, με θεωρητική τιμή συγκέντρωσης NH₄⁺, ίση με 774 mg/lit, προκειμένου να έχουμε ένα εύρος συγκεντρώσεων οξικού αμμωνίου, αφού η συγκέντρωση των NH₄⁺ στα ούρα δεν είναι δυνατό να είναι σταθερή και ίση με κάποια συγκεκριμένη τιμή, αλλά εξαρτάται από τη διατροφή και τις συνθήκες ανάπτυξης και υγιεινής του ζώου. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία που περιγράφηκε αναλυτικά στο 1^ο Πείραμα, με τη μόνη διαφορά ότι για κάθε αρχικό διάλυμα CH₃COONH₄ χρησιμοποιήθηκε το αρχικό δείγμα των σφαιριδίων, στο οποίο παροχετεύτηκε τρεις φορές το ίδιο διάλυμα, που διατηρήθηκε εντός ψυγείου. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στους Πίνακες 6 & 7.

Πίνακας 4. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH₄⁺ από τα σφαιρίδια

α/α	Μάζα σφαιριδίων (gr)	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση την μάζα των σφαιριδίων)	Ποσότητα NH ₄ ⁺ (mg)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση την μάζα των σφαιριδίων)	Χρόνος παραμονής (min)
1	54	22	44	40,74	225,75	100	418	45
2	51	21	21	41,17	451,50	100	885	105
5	108	44	22	40,74	903,00	100	836	75
6	130	53	53	40,77	451,48	99,99	347	120

Πίνακας 5. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH₄⁺ από τα σφαιρίδια

α/α	Μάζα σφαιριδίων (gr)	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης όγκου % (με βάση την μάζα των σφαιριδίων)	Ποσότητα NH ₄ ⁺ (mg)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση το αρχ. διάλυμα)	Ποσοστό συγκράτησης NH ₄ ⁺ % (με βάση τη μάζα των σφαιριδίων)	Χρόνος παραμονής
3	125	51	51	40,80	2515,49	99,99	2012	60
4	123	50	25	40,65	5030,98	99,99	4100	75
7	54	22	22	40,74	2515,49	99,99	4660	120
8	61	25	50	41,00	1257,73	99,99	2062	75

Πίνακας 6. Αθροιστική συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH₄⁺ από τα σφαιρίδια

Ημέρες	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσότητα NH ₄ ⁺ (mg)	Χρόνος παραμονής (ημέρες)
1	29	24,882	1
2	44	43,292	1
5	47,5	56,643	3

Οι ως άνω πειραματικές συνθήκες ήταν ως εξής: Αρχικό διάλυμα CH₃COONH₄ 0,02 N (387 mg/lit), φαινόμενος όγκος σφαιριδίων: 100 ml, μάζα των σφαιριδίων: 71 g, όγκος αρχικού αμμωνιακού διαλύματος: 100 ml.

Πίνακας 7. Αθροιστική συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας NH_4^+ από τα σφαιρίδια.

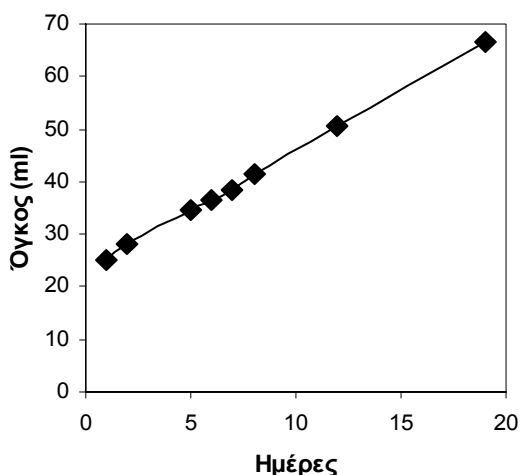
Ημέρες	Όγκος διαλύματος (ml)	Ποσότητα NH_4^+ (mg)	Χρόνος παραμονής (ημέρες)
1	31,5	69,447	1
2	58,5	108,477	1
5	82	136,223	3

Οι ως άνω πειραματικές συνθήκες ήταν ως εξής: Αρχικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,04 N (774 mg/lit), φαινόμενος όγκος σφαιριδίων: 100 ml, μάζα των σφαιριδίων: 65,5 g, όγκος αρχικού αμμωνιακού διαλύματος: 100 ml.

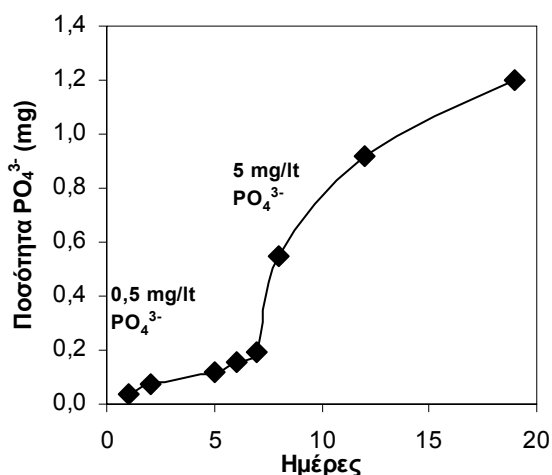
2.4.3 Πείραμα 3^ο - Δοκιμές όσον αφορά στην συμπεριφορά του υλικού στην προσρόφηση φωσφορικών ιόντων

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε 3^ο πείραμα προκειμένου να διαπιστώσουμε τη συγκράτηση φωσφορικών ιόντων από τα συνθετικά ασβεστοπυριτικά ορυκτά των φρυγμένων σφαιριδίων. Σύμφωνα με τελευταίες έρευνες, και όπως διαπιστώθηκε και από το συγκεκριμένο πείραμα, ο βολλαστονίτης είναι αποτελεσματικός ως προς την συγκράτηση αυτών των ιόντων. Η διαδικασία συγκράτησης, όπως και στα προηγούμενα δύο πειράματα, είναι μηχανική και όχι χημική.

Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση ήταν το Phosphate Standard Solution – συγκέντρωσης 0,50 mg/lit PO_4^{3-} . Τα αποτελέσματα της όλης διαδικασίας για περίοδο 20 ημερών, όπως φαίνονται και στα Σχήματα 6 και 7, είναι ικανοποιητικά, όσον αφορά το ποσοστό συγκράτησης όγκου διαλύματος και φωσφορικών σε βάθος χρόνου.



Σχ. 6. Αθροιστική συγκράτηση όγκου διαλύματος από τα σφαιρίδια



Σχ. 7. Αθροιστική συγκράτηση ποσότητας PO_4^{3-} από τα σφαιρίδια

Οι ως άνω πειραματικές συνθήκες ήταν ως εξής: Φαινόμενος όγκος σφαιριδίων: 100 ml, μάζα σφαιριδίων: 60 g, όγκος αρχικού φωσφορικού διαλύματος: 100 ml.

2.4.4 Πείραμα 4^ο – Κονιοποιημένος (κοκκομετρία 0-1 mm) ή θραυσμένος διατομίτης (κοκκομετρία 0-2 cm) ως προσροφητικό όγκου και ρυπαντικού φορτίου ρευστών αποβλήτων ελαιολιτριβείων

Σ' αυτό το πείραμα εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα κονιοποιημένου και θραυσμένου διατομίτη Ζακύνθου όσον αφορά στην κατακράτηση όγκου, φωσφορικών ιόντων, χλωριόντων, φαινόλων και τη διακύμανση της συγκέντρωσης Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , τη διακύμανση του pH, της αγωγιμότητας (CND) και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) των ρευστών αποβλήτων ελαιολιτριβείων. Πραγματοποιήθηκαν δύο πειραματικές δοκιμές με κονιοποιημένο διατομίτη και μία με θραυσμένο. Για το συγκεκριμένο πείραμα προτιμήθηκε ο διατομίτης Ζακύνθου, εξαιτίας του αυξημένου ποσοστού ασβεστίτη και της απουσίας αργιλωδών συστατικών τα οποία περιέχει ο διατομίτης Σάμου, που έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους του υλικού. Το δείγμα του διατομίτη Ζακύνθου

τοποθετήθηκε σε πλαστική κυλινδρική στήλη ύψους 50 cm και διαμέτρου 10 cm. Το δείγμα των ρευστών αποβλήτων που προστέθηκε στην στήλη, προέρχεται από φυγοκεντρικό ελαιοτριβείο του Νομού Λακωνίας. Τα αποτελέσματα του πειράματος παρουσιάζονται στους Πίνακες 8 & 9. Τα δείγματα K1 βάρους 257 g και K2 βάρους 150 g είναι κονιοποιημένος διατομίτης Ζακύνθου και το δείγμα K3 βάρους 376,5 g είναι θραυσμένος διατομίτης Ζακύνθου.

Πίνακας 8. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας ρυπαντικού φορτίου από το φίλτρο σε ποσοστό % (με βάση το αρχικό διάλυμα)

Δείγμα	K1	Ποσοστό % με βάση το αρχ. διάλυμα	K2	Ποσοστό % με βάση το αρχ. διάλυμα	K3	Ποσοστό % με βάση το αρχ. διάλυμα
Ca ²⁺ (mg)	3,756	9,75	----	----	----	----
Mg ²⁺ (mg)	37,888	60,14	27,776	44,1	67,890	53,90
K (mg)	1370,500	62,65	1146,250	52,4	2561,500	58,55
Na (mg)	56,220	57,66	33,240	34,1	107,250	5,00
PO ₄ ³⁻ (mg)	224,120	62,25	195,780	54,38	474,300	65,88
Cl ⁻ (mg)	260,800	57,95	140,600	31,24	510,000	56,6
Φαινόλες (mg)	30,779	67,03	26,101	56,85	61,228	66,67
Ποσότητα TDS (gr)	1,796	59,86	1,096	36,53	3,27	54,50
Όγκος (ml)	328	65,6	262	52,40	610,00	61,00

Πίνακας 9. Συγκράτηση όγκου διαλύματος από το φίλτρο σε ποσοστό % (με βάση την μάζα του φίλτρου).

Δείγμα	K1 (257 g)	Ποσοστό % με βάση τη μάζα του φίλτρου	K2 (150 g)	Ποσοστό % με βάση τη μάζα του φίλτρου	K3 (376,5 g)	Ποσοστό % με βάση τη μάζα του φίλτρου
Όγκος (ml)	328	127,6	262	174,6	610	162

2.4.5 Πείραμα 5^ο – Χρήση επάλληλων στρωμάτων διατομίτη / σφαιριδίων βολλαστονίτη στην προσρόφηση όγκου και ρυπαντικού φορτίου ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων

Το τελευταίο πείραμα που πραγματοποιήθηκε είχε ως στόχο να μελετηθεί η απορρόφηση όγκου και ρυπαντικού φορτίου των ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων (κοινώς κασίγαρου) με μια διαφορετική πειραματική διαδικασία από την παραπάνω. Για τον σκοπό του πειράματος κατασκευάστηκε μια μεταλλική συσκευή διαστάσεων 50cm X 20cm X 25cm, χωρητικότητας 25 lit. Η συσκευή αυτή (Σχ. 8) περιέχει τρία διαφράγματα. Τα δύο ακραία έχουν ένα διάκενο, ύψους 2 cm περίπου από τον πάτο της συσκευής, και το μεσαίο έχει το ίδιο διάκενο στην οροφή της συσκευής. Έτσι, δημιουργήθηκε σύστημα συγκοινωνούντων δοχείων, τεχνική που ακολουθείται σε βιομηχανική κλίμακα για τον καθαρισμό αμμωνιακών ιόντων κλειστών κυκλωμάτων ιχθυοκαλλιεργειών.

Μέσα στο δοχείο τοποθετήθηκαν εναλλάξ τρία στρώματα θραυσμένου διατομίτη και τρία στρώματα σφαιριδίων βολλαστονίτη συνολικού πάχους 24 cm (6 στρώματα X 4cm) ώστε να δημιουργηθεί υπόστρωμα με διαφορετικό και εναλλασσόμενο πορώδες. Στο πρώτο διάφραγμα διοχετεύθηκε με ογκομετρικό κύλινδρο ο κασίγαρος, ενώ από το τοίχωμα του τελευταίου διαφράγματος παραλήφθηκε το φιλτραρισμένο απόβλητο (Σχ. 8). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στο αρχικό ρευστό απόβλητο και στο φιλτραρισμένο υλικό παρουσιάζονται στον πίνακα 10.

Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των πινάκων 8, 9 και 10, το μικτό φίλτρο διατομίτη/σφαιριδίων βολλαστονίτη είναι πολύ πιο αποτελεσματικό στη συγκράτηση ρυπαντικού φορτίου και όγκου των ρευστών αποβλήτων σε σχέση με το απλό φίλτρο διατομίτη, κονιοποιημένου ή θραυσμένου. Αυτό οφείλεται σε ένα μεγάλο βαθμό στην προσροφητική ικανότητα των νεοσχηματισμένων ασβεστοπυριτικών ορυκτών και ιδιαίτερα του βολλαστονίτη, κύριο ορυκτό των σφαιριδίων (Bedeleian et al. 2000, Burns et al. 2001, Lind et al. 2000). Πιο αναλυτικά, το 86% περίπου του όγκου των ρευστών αποβλήτων συγκρατείται από το φίλτρο. Η συγκράτηση του Mg²⁺ είναι της τάξης του 94% περίπου και του K⁺ είναι της τάξης του 91%. Το φίλτρο αποδείχθηκε επίσης άκρως αποτελεσματικό στη συγκράτηση των φωσφορικών ιόντων. Όπως παρατηρούμε στον Πίνακα 10, συγκρατείται το 100% του ρυπαντικού αυτού φορτίου. Αυτό οφείλεται αποκλειστικά στην ύπαρξη του βολλαστονίτη που προσροφά μηχανικά τα ανωτέρω ιόντα (Lind et al. 2000).

Πίνακας 10. Συγκράτηση όγκου διαλύματος και ποσότητας ρυπαντικού φορτίου από το φίλτρο.

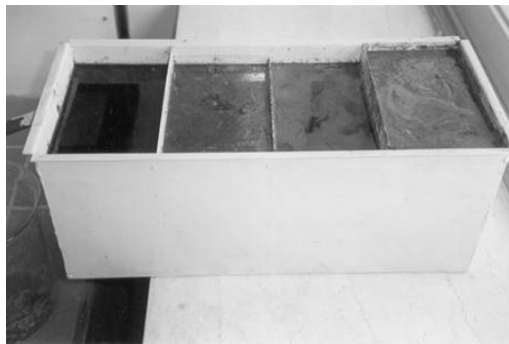
Όγκος και ρυπαντικό φορτίο	Αντικειμενική τιμή	Ποσοστό % με βάση το αρχικό διάλυμα	Ποσοστό % με βάση την μάζα του φίλτρου
Όγκος (lt)	12	85,70	97,10
Mg ²⁺ (mg)	1772	93,70	14,34
K ⁺ (mg)	47200	91,00	382,00
Na ⁺ (mg)	740	40,65	6,00
PO ₄ ³⁻ (mg)	7665	100,00	62,00
Cl ⁻ (mg)	11800	84,28	95,00
Φαινόλες (mg)	546,63	86,40	4,42
Ποσότητα TDS (g)	46,00	82,14	372,00
Στερεό υπόλειμμα (g)	12,50	73,53	101,00

Στη συγκράτηση των φαινολών, το φίλτρο παρουσιάζεται αποτελεσματικό, συγκρατώντας το 86% περίπου. Όσο για τη συγκράτηση του στερεού υπολείμματος, το φίλτρο συγκρατεί το 73,5%. Η συγκέντρωση των ιόντων Ca²⁺ παρουσιάζεται αυξημένη στο φιλτραρισμένο δείγμα των ρευστών αποβλήτων. Αυτό συμβαίνει λόγω της ισχυρής παρουσίας ασβεστίτη στον ωμό ενδοστρωματωμένο χαλικώδη διατομίτη. Ο κασίγαρος «εκπλένει» τον διατομίτη, αυξάνοντας τη συγκέντρωση και την ποσότητα των ιόντων Ca²⁺ στο τελικό διάλυμα. Η συγκράτηση της ποσότητας των ιόντων Na⁺ και Cl⁻ είναι της τάξης του 40% και 84% αντίστοιχα. Η συγκράτηση της ποσότητας των ολικών διαλυμένων στερεών είναι 82% και του στερεού υπολείμματος 74% περίπου.

Το χρώμα (Σχ. 9) παρουσιάζει μια διαφοροποίηση σε κάθε θέση της κατασκευής, ξεκινώντας από ανοικτό καστανό (1^ο διάφραγμα από δεξιά) και καταλήγοντας σε πολύ σκούρο καστανό (4^ο διάφραγμα από δεξιά), ανάλογα με το βαθμό φιλτραρίσματος που έχει σε κάθε θέση της κατασκευής. Η οσμή πριν και μετά το φιλτράρισμα γενικά παραμένει η ίδια.



Σχήμα 8. Πειραματική συσκευή φιλτραρίσματος «κασίγαρου». Διακρίνεται το ανώτερο στρώμα θραυσμένου διατομίτη λευκού χρώματος. Εφαρμογή του κασίγαρου στο σύστημα (δεξιά).



Σχήμα 9. Διαφοροποίηση του χρώματος κασίγαρου σε κάθε θέση της συσκευής, λόγω της κλασματικής συγκράτησης ουσιών σε κάθε διάφραγμα.

3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία αυτή είναι τα ακόλουθα:

A. Ρευστά απόβλητα ελαιοτριβείων:

- Ο διατομίτης και τα σφαιρίδια βολλαστονίτη είναι αποτελεσματικά στη συγκράτηση όγκου του διαλύματος, ιόντων Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, PO₄³⁻, φαινολών, Ολικών Διαλυμένων Στερεών, καθώς και στερεού υπολείμματος των ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων.
- Ο διατομίτης και τα σφαιρίδια βολλαστονίτη, λόγω της σύστασής τους, αυξάνουν το pH του διαλύματος.

B. Αμμωνιακά και φωσφορικά ιόντα :

- Τα σφαιρίδια είναι επίσης αποτελεσματικά στην προσρόφηση αμμωνιακών και φωσφορικών ιόντων, λόγω της ιδιότητας του βολλαστονίτη να προσροφά μηχανικά τα ανωτέρω ιόντα (Lind et al. 2000).

Ο ωμός διατομίτης, όπως χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας και σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (Golob 1997, Korunic et al. 1996, Stamatakis 2003) εμφανίζεται ως άριστο προσροφητικό μέσο συγκράτησης όγκου, ιόντων Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , φαινόλων, Ολικών Διαλυμένων Στερεών (TDS) και στερεού υπολείμματος των ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων. Επίσης, αυξάνει το pH τους. Τα σφαιρίδια βολλαστονίτη είναι αποτελεσματικά ως προς τη συγκράτηση όγκου ρευστών αποβλήτων – διαλύματος NH_4^+ και διαλύματος PO_4^{3-} στην προκειμένη περίπτωση – και αύξησης του pH τους, καθώς και στην απομάκρυνση NH_4^+ και PO_4^{3-} , όπως προκύπτει και από βιβλιογραφικά δεδομένα.

Οι παραπάνω πειραματικές δοκιμές εφαρμόστηκαν, όπως είναι εύλογο, σε μικροκλίμακα, στα Εργαστήρια του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Σε μακροκλίμακα, ο διατομίτης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στην πρώτη φάση της επεξεργασίας των ρευστών αποβλήτων ελαιοτριβείων, μειώνοντας κατά πολύ τον όγκο τους, μειώνοντας την οξύτητα του "λιόσμου" ή "κατσίγαρου", αυξάνοντας το pH τους και απομακρύνοντας σημαντικό ρυπαντικό φορτίο, όπως π.χ. φαινόλες, Cl^- και PO_4^{3-} , διευκολύνοντας έτσι την περαιτέρω επεξεργασία και απορρύπανση τους, ούτως ώστε να καταλήγουν όσο το δυνατόν καθαρότερα στο περιβάλλον. Κατά τον ίδιο τρόπο, τα σφαιρίδια βολλαστονίτη, εκτός από τη μείωση του όγκου και την αύξηση του pH υγρών αποβλήτων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην απορρύπανση υγρών αποβλήτων που περιέχουν αμμωνιακά και φωσφορικά ιόντα, δηλαδή υγρά απόβλητα ζώων, απόβλητα ιχθυοτροφείων, αστικών αποβλήτων κ. λ. π.

4 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ-ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ-ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ

Τα διατομικά υλικά που δοκιμάστηκαν στην παρούσα μελέτη προέρχονται από τη Σάμο και τη Ζάκυνθο, περιοχές όπου υπάρχει έντονη καλλιέργεια της ελιάς και σημαντική παραγωγή λαδιού, η οποία αναπόφευκτα συνοδεύεται από την παραγωγή δύσσομων και όξινων αποβλήτων. Επομένως, μια πιλοτική εφαρμογή ωμού θραυσμένου υλικού μπορεί να πραγματοποιηθεί, χωρίς ιδιαίτερη δαπάνη. Άλλες περιοχές όπου συναντάται ασβεστούχος διατομίτης και υφίσταται έντονη ελαιοπαραγωγή είναι η Μυτιλήνη, η Δυτική Κρήτη και η περιοχή Ηρακλείου και η περιοχή αρχαίας Ολυμπίδας. Σε όλες τις ανωτέρω περιοχές μπορεί να γίνει μερική ή ολική εφαρμογή της ανωτέρω μεθόδου, με ή χωρίς τροποποιήσεις.

Όπως διαπιστώνεται από την παρούσα μελέτη, τα ωμά και συνθετικά υλικά που δοκιμάστηκαν ως προσροφητικά, εμφανίζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Εν τούτοις, το πρόβλημα της διάθεσης των χρησιμοποιημένων φίλτρων και της μη απόρριψής τους σε χωματερές ή άλλους χώρους παραμένει σημαντικό παράγοντα αξιολόγησης συγκεκριμένων υλικών για τις ως άνω χρήσεις. Τα δύο υλικά που δοκιμάστηκαν, ο ωμός διατομίτης και τα φρυγμένα παράγωγά του μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως ασβεστοπηκτικές πρώτες ύλες, στην παραγωγή κλίγκερ τσιμέντου, εάν φυσικά συγκεντρωθούν σε βιομηχανικά εκμεταλλεύσιμες ποσότητες (χιλιάδες τόνοι).

Προϋπόθεση για την εφαρμογή της μεθόδου είναι να συνεχιστούν οι δοκιμές σε συνθήκες πεδίου, σε βάθος χρόνου και να καταστρωθεί τεchnο-οικονομική μελέτη επί της οικονομικής δυνατότητας αξιοποίησης των ως άνω υλικών.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Σύνδεσμο Εταιριών Εμπορίας Πετρελαιοειδών Ελλάδας για την οικονομική υποστήριξη που δόθηκε με μορφή υποτροφίας τον Οκτώβριο του 2002, καθώς και τον κ. Ε. Χανιωτάκη, Διευθυντή του Τμήματος R&D της εταιρείας τσιμέντων TITAN ΑΕ για τις χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο χημείο του εργοστασίου Καμαρίου Βοιωτίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bedelean I., Ivan I., Stamatakis M.G., Duca V., Pop D., Bedelean H., Korpos H. & Racatoian P. 2000. The production of synthetic wollastonite and diopside by using silica-rich natural raw materials. *Tile and Brick International*, 2., 82-87.
- Burns R.T., Moody L.B., Walker F.R. & Raman D.R. 2001. Laboratory and in-situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. *Environmental Technology*, 22., 1273-1278.
- Golob P. 1997. Current status and future perspectives for inert dusts for control of stored product insects: J. *Stored Prod. Res.* 33, 69-79.

- Harben P. W. 2002. Diatomite. The Industrial minerals Handybook. IMI Publication, Surrey UK, pp. 118-122.
- Korunic Z., Fields P.G., Kovacs M.I.P., Noll J. S., Lukow O., Demianyk C.J. & Shibley K.J. 1996. The effect of diatomaceous earth on grain quality. *Postharvest Biol. Technol.* 9, 373-387.
- Lind B.B., Ban Z. & Bydén S. 2000. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallisation with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology* 73, 169-174.
- Stamatakis M.G., Hein J.R. & Magganas A. 1989. Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos Island, Greece. *Sedimentary Geology*, 64, 65-78.
- Stamatakis M., Dermitzakis M., Economou-Amilli A. & Magganas A. 1988. Petrology and diagenetic changes in Miocene marine diatomaceous deposits from Zakynthos Island, Greece. In : J. R. Hein and J. Obradović (Editors). *Siliceous Deposits of the Tethys and Pacific Regions*. Springer-Verlag. New York, N. Y., pp. 129-139.
- Stamatakis M.G. 2003. Characterization of biogenic amorphous silica deposits in Greece and their industrial potential. In: *Mineral Exploration and Sustainable Development* (D.G. Eliopoulos et al. Editors) Millpress, Rotterdam, Netherlands, .2., 927-930.
- Vitolo S., Petarka & Balis C. 1996. Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology* 67, 129-137.

ABSTRACT

THE UTILIZATION OF MICROPOROUS MATERIALS IN ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. AN EXAMPLE OF USE OF NATURAL AND CALCINED CALCAREOUS DIATOMITE ON THE CLEANING OF FLUID OLIVE-PRESS WASTE, FLUID ANIMAL WASTE AND WASTE RICH IN PHOSPHATES

Makri E.¹ and Stamatakis M.²

¹ *Environmentalist – MSc Environmental Geochemist, emakr@pathfinder.gr*

² *Section of Economic Geology and Geochemistry, Department of Geology and Geoenvironment, National & Kapodistrian University of Athens, 157 84, Athens, stamatakis@geol.uoa.gr*

The purpose of the present paper is to measure the absorption capability of Greek calcareous diatomite rocks and their calcined and pelletized calcium-silicate products, concerning certain substances contained in fluid olive-press waste, fluid animal waste and other phosphate ion-rich wastes. For this purpose, several trials were implemented. Diatomite was tested in crushed or powder form, whereas the calcium-silicate pellets were tested itself or in alternating layers with crushed diatomite. Best results concerning the adsorption of NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , phenols TDS and CDN were obtained by using alternated beds of raw/crushed diatomite and calcined calcium-silicate pellets. The used filter-aids can be recycled as CaO/SiO₂-rich raw materials in the manufacturing of cement clinker. The laboratory tests have to be continued in semi-industrial scale accompanied with a techno-economic assessment.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΓΡΑΦΙΤΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΔΙΑΣΠΑΡΤΟΥ ΘΕΡΜΩΝ, Ν. ΞΑΝΘΗΣ

Μάραντος Ι., Κάρμης Π. και Καραντάση Σ.
ΙΓΜΕ, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην περιοχή Διάσπαρτο Θερμών του Ν. Ξάνθης, απαντά ορίζοντας γνευσίου πλούσιου σε φυλλώδη γραφίτη. Η κύρια επιφανειακή του ανάπτυξη είναι της τάξης των 400m και το πάχος του κυμαίνεται από 1,5 μέχρι 7m περίπου. Ο γραφίτης εμφανίζεται με μορφή φυλλαρίων σχετικά μεγάλου μεγέθους. Ο ορίζοντας του γραφίτη γνευσίου χαρτογραφήθηκε σε κλίμακα 1:2.000 και διερευνήθηκε με γεωφυσικές μεθόδους [εφαρμόστηκε η Transient Ηλεκτρομαγνητική μέθοδος (TEM)] και γεωτρήσεις, με στόχο τον προσδιορισμό της υπόγειας ανάπτυξης του μεταλλοφόρου σώματος, της γεωμετρίας του και την εκτίμηση του μεταλλευτικού δυναμικού. Ανορύχθηκαν συνολικά 10 γεωτρήσεις, οι οποίες διέτρησαν μεταλλοφορία σε πάχη κυμαινόμενα από 1,5-10m. Τα αποθέματα του γραφίτη μεταλλεύματος, βάσει των δεδομένων της χαρτογράφησης, της γεωφυσικής έρευνας και των γεωτρήσεων, εκτιμάται ότι υπερβαίνουν τους 600.000 τόνους, με περιεκτικότητα σε άνθρακα που κυμαίνεται από 3 μέχρι 11,85%. Μελετήθηκε επίσης η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων της περιοχής και της μεταλλοφορίας και προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε γραφίτη άνθρακα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ανάμεσα στα πιο σημαντικά βιομηχανικά ορυκτά ο γραφίτης, κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα και απαντά συνήθως με μορφή φυλλαρίων. Ο σχηματισμός του γραφίτη μπορεί να οφείλεται είτε σε ανακρυστάλλωση οργανικού άνθρακα κατά τη μεταμόρφωση, είτε να είναι αποτέλεσμα μαγματικής δράσης.

Οι διάφοροι τύποι κοιτασμάτων γραφίτη συνοψίζονται από τους Harben & Kuzvart (1996) και είναι οι εξής: α) αρχικού μαγματικού σταδίου (early magmatic), β) κοιτάσματα μετασωμάτωσης επαφής, γ) κοιτάσματα υδροθερμικών φλεβών (hydrothermal vein), και δ) μεταμορφογενή (metamorphogenic alter by contact metamorphism or regional metamorphism).

Στην ορολογία των βιομηχανικών ορυκτών, ο **γραφίτης**, ανάλογα με το μέγεθος των κρυστάλλων του και την εμφάνισή του χαρακτηρίζεται γενικά ως **λεπιώδης** (flake), **συμπαγής** (lump) και **άμορφος**. Οι διάφοροι τύποι γραφίτη που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ποικίλουν σε σύσταση από 40 έως 100% σε γραφίτη άνθρακα. Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του γραφίτη και τις τελικές χρήσεις παίζει το μέγεθος των κρυστάλλων, η περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) και το είδος των διαφορών προσμίξεων.

Στην ευρύτερη περιοχή των Θερμών απαντά διάσπαρτος κρυσταλλικός γραφίτης σε ορίζοντες μαρμάρων και γνευσίων. Η κατανομή του γραφίτη στα μάρμαρα είναι ανομοιόμορφη και η περιεκτικότητά τους μικρή. Στην περιοχή Διάσπαρτο (Σχ. 1), απαντά ορίζοντας γνευσίου πλούσιου σε φυλλώδη γραφίτη που αποτέλεσε το αντικείμενο ερευνητικού προγράμματος, το οποίο περιελάμβανε χαρτογραφήσεις, γεωφυσικές διασκοπήσεις, γεωτρήσεις, δοκιμές εμπλουτισμού και οικονομική αξιολόγηση.

Στη μελέτη αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κοιτασματολογικής μελέτης, τα οποία περιλαμβάνουν ορυκτολογικά στοιχεία από τον γραφίτη ορίζοντα, γεωφυσικά δεδομένα και δεδομένα του γεωτρητικού προγράμματος.

2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Για τη μελέτη της ποιότητας και των αποθεμάτων του γραφιτικού γνευσίου, έγινε χαρτογράφηση του ορίζοντα σε κλίμακα 1:2.000 και της ευρύτερης περιοχής σε κλίμακα 1:5.000. Μελετήθηκε η ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων και της μεταλλοφορίας με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου. Οι αναλύσεις των κύριων στοιχείων έγιναν με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης στο χημείο της Περιφερειακής Μονάδας Ανατολικής Μακεδονίας, Θράκης του ΙΓΜΕ. Για τον προσδιορισμό του γραφιτικού άνθρακα έγινε προσβολή του κονιοποιημένου δείγματος με HCl, και ο προσδιορισμός της περιεκτικότητας μετρήθηκε σε συσκευή LECO 244 CS στη Διεύθυνση Χημείας του ΙΓΜΕ.

Ο γραφικός ορίζοντας και τμήμα της ευρύτερης περιοχής ερευνήθηκε με γεωφυσικές μεθόδους. Οι μεταλλοφόρες συγκεντρώσεις γραφίτη χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές τιμές ειδικής αντίστασης, στην περιοχή $10^{-4} - 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$ για υψηλής περιεκτικότητας μετάλλευμα, έως $0.13 \Omega \cdot m$ για γραφικό σχιστόλιθο. Η Transient Ηλεκτρομαγνητική μέθοδος (TEM) είναι η πλέον κατάλληλη για τον εντοπισμό ισχυρά αγώγιμων στόχων και εφαρμόστηκε στο συγκεκριμένο γεωφυσικό πρόγραμμα. Σκοπός της γεωφυσικής έρευνας ήταν να προσδιορισθεί η υπόγεια έκταση του μεταλλοφόρου σώματος, η γεωμετρία του και να συμβάλει στην εκτίμηση του μεταλλευτικού δυναμικού.

Παρά τον ποιοτικό χαρακτήρα της ερμηνείας των γεωφυσικών αποτελεσμάτων κατά τον χρόνο της έρευνας (1991), τα αποτελέσματα προσδιόρισαν την οριζόντια έκταση της μεταλλοφορίας, την τεκτονική δομή και συνέβαλαν στον σχεδιασμό του γεωτρητικού προγράμματος.

Πρόσφατα έγινε ποσοτική επανερμηνεία των γεωφυσικών δεδομένων, μετά την ανάπτυξη αυτόματου ερμηνευτικού λογισμικού (Κάρμης 2003), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται, με σκοπό να τονισθεί η σημασία της ποσοτικής ερμηνείας της Transient Ηλεκτρομαγνητικής έρευνας και να γίνει εκτίμηση της αποτελεσματικότητας του ερμηνευτικού σχήματος λαμβάνοντας υπόψη τα γεωτρητικά αποτελέσματα. Τέλος, η ανάπτυξη του ορίζοντα διερευνήθηκε με γεωτρήσεις.

3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η περιοχή των Θερμών δομείται κύρια από μεταμορφωμένα πετρώματα που ανήκουν στους σχηματισμούς της γεωτεκτονικής ζώνης της Ροδόπης. Οι Arvanitides et al (1987), διαιρούν το μεταμορφωμένο της Ροδόπης στην περιοχή Θερμών, σε αυτόχθονο και παρααλόχθονο. Το αυτόχθονο τμήμα αποτελείται από τον σχηματισμό των αμφιβολιτών, αμφιβολιτικών – βιοιτιτικών και βιοιτιτικών γνευσίων και από τον σχηματισμό των γρανιτωμένων γνευσίων. Το αλλόχθονο τμήμα αποτελείται από γνεύσιους, αμφιβολίτες και μάρμαρα και αποτελεί τεκτονικό κάλυμμα του αυτόχθονου.

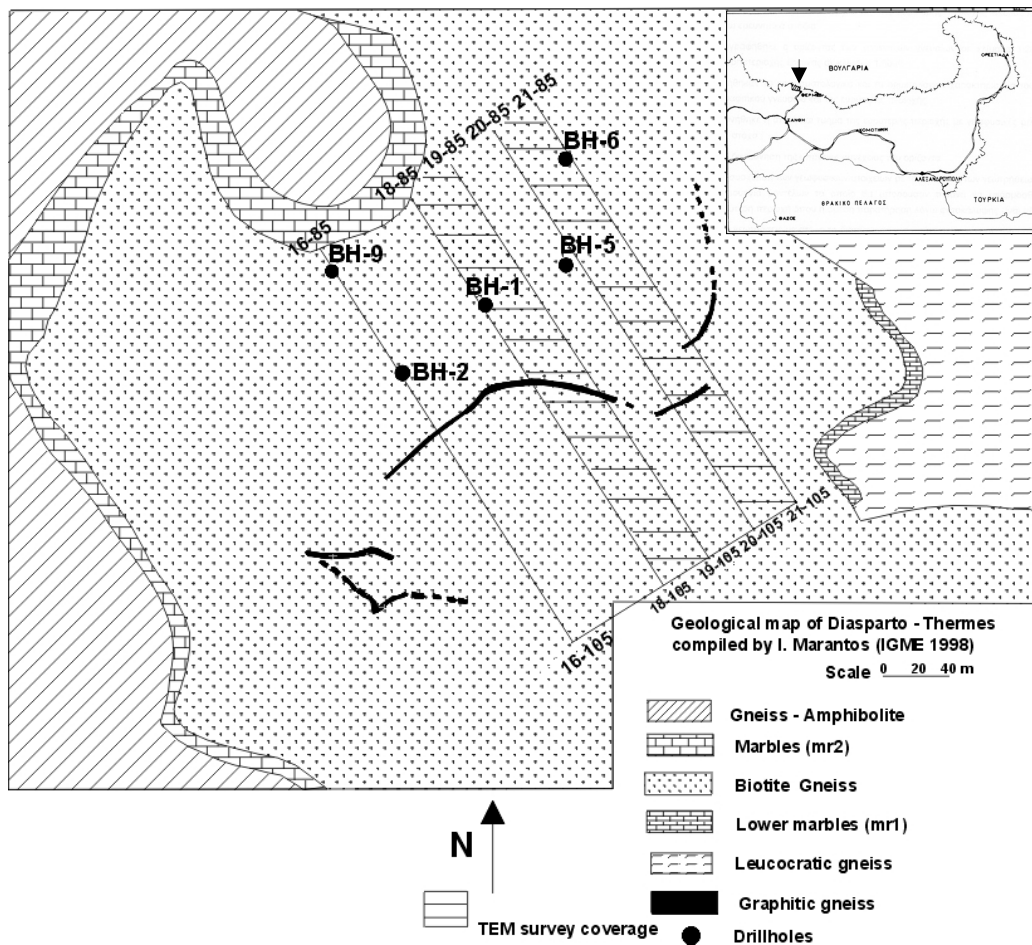
Στην περιοχή της μελέτης απαντούν γνεύσιοι, αμφιβολίτες και μάρμαρα. Τα μεταμορφωμένα πυριτικά πετρώματα χωρίστηκαν σε τέσσερις σχηματισμούς, με βάση τρεις οριζόντες μαρμάρων - κατώτερα (mr_1), ενδιάμεσα (mr_2), και ανώτερα (mr_3)- (Μάραντος & Ζάχος 1990, Μάραντος 1998) που διακρίναμε στη περιοχή (Σχ. 1).

Τα πετρώματα που απαντούν στα κατώτερα του αναγλύφου είναι μονότονοι ανοιχτόχρωμοι βιοιτιτικοί γνεύσιοι (gn_1), οι οποίοι στις επαφές τους με τον κατώτερο ορίζοντα των μαρμάρων (mr_1), μπορεί να είναι έντονα τεκτονισμένοι.

Μεταξύ του ορίζοντα των κατώτερων μαρμάρων και των ενδιάμεσων απαντά ο σχηματισμός των βιοιτιτικών-γранаτούχων-κουανιτικών γνευσίων **Gn₂**, στον οποίο στο Διάσπαρτο, απαντά ορίζοντας οφθαλμώδους γραφιτικού γνευσίου ο οποίος είναι και το κύριο αντικείμενο έρευνας της μελέτης.

Πάνω από τα ενδιάμεσα μάρμαρα, απαντά ο σχηματισμός των γνευσιοαμφιβολιτών (**Ab-Gn-Mr**) ο οποίος αποτελείται από εναλλαγές ποικίλου πάχους αμφιβολιτών, βιοιτιτικών γνευσίων και ενστώσεων μαρμάρων (mr).

Τα ανώτερα μάρμαρα (**mr₃**), είναι λευκά, αδροκρυσταλλικά, εμπεριέχουν διάσπαρτους κρυστάλλους γραφίτη και χαρακτηρίζονται από σημαντική ανάπτυξη πηγματιτών κατά την στρώση σε ποσοστό που μπορεί να φθάνει το 50% του σχηματισμού. Τέλος, στα ανώτερα τμήματα της περιοχής, απαντούν μονότονοι ανοιχτόχρωμοι βιοιτιτικοί-λευκοκρατικοί γνεύσιοι (**gn₃**), οι οποίοι συχνά περιέχουν πηγματίτες.



Σχήμα 1: Θέση περιοχής έρευνας. Γεωλογικός χάρτης περιοχής Διάσπαρτου Θερμών (Μάραντος 1998).

4 ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΜΕΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Στη γεωλογική δομή της περιοχής μετέχουν μεταμορφωμένα πετρώματα γνευσιακής, αμφιβολιτικής και ανθρακικής σύστασης.

Τα πετρώματα έχουν υποστεί καθολική μεταμόρφωση τύπου Barrow σε συνθήκες ανώτερης αμφιβολιτικής φάσης, υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων (καμπύλη σιλλιμανίτη/δισθενούς)

Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας αλλά και της πίεσης (παρουσία δισθενή), τα γνευσιακά κυρίως μέλη του μεταμορφωμένου συστήματος έχουν υποστεί μερική τήξη αποτέλεσμα της οποίας είναι η δημιουργία μιγματιτών. Το λευκοκρατικό υλικό αναπτύσσεται σε φωλιές ή φλεβίδια στη μάζα των γνευσίων. Σε όλους τους σχηματισμούς υπάρχουν δευτερογενή ορυκτά εξαλλοίωσης (χλωρίτης, σερίκίτης, οξειδία-υδροξειδία του σιδήρου, πρενίτης κλπ). Σε αρκετά από τα μελετηθέντα δείγματα έχουν δημιουργηθεί λόγω δυναμομεταμόρφωσης κατακλαστικοί ιστοί και λόγω κυκλοφορίας διαλυμάτων δευτερογενή ορυκτά εξαλλοίωσης

Οι διάφοροι πετρολογικοί σχηματισμοί, παρουσιάζουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

Οι ανοιχτόχρωμοι βιοτιτικοί γνεύσιοι (Gn₁), είναι μιγματιπωμένοι, και έχουν σαν κύρια ορυκτολογικά συστατικά, αστρίους (καλιούχοι και πλαγιόκλαστα), χαλαζία και βιοτίτη.

Ο σχηματισμός των βιοτιτικών-γρανατούχων-κυανιτικών γνευσίων, (Gn₂), αποτελείται από εναλλαγές διαφόρων τύπων μιγματιτικών γνευσίων όπως βιοτιτικών, γνευσίων με βιοτίτη-γρανάτη-κυανίτη, αμφιβολιτικών-βιοτιτικών γνευσίων, αμφιβολιτικών γνευσίων και σπανιότερα αμφιβολιτών. Σχεδόν σε όλα τα πετρώματα της σειράς απαντά διάσπαρτος γραφίτης. Χαρακτηριστικά ορυκτά εί-

και ο καστανέρυθρος βιοτίτης, ο κυανίτης που απαντά σε ευμεγέθεις κρυστάλλους, ο σιλλιμανίτης (σε μικρή αναλογία) και ο γρανάτης.

Ο σχηματισμός ενδιάμεσων μαρμάρων (m_2), έχει συνήθως πάχος μερικών μέτρων και αποτελείται από εναλλαγή λεπτών στρώσεων ανθρακικών με γραφίτη, γνευσίων και αμφιβολιτών.

Ο σχηματισμός των γνευσιοαμφιβολιτών ($Ab-Gn-Mr$), αποτελείται από γνεύσιους, αμφιβολίτες με ενστρώσεις μαρμάρων και αποτελούνται κύρια από χαλαζία+πλαγιόκλαστο+ ορθόκλαστο+βιοτίτη.

Τέλος ο σχηματισμός των βιοιτικών γνευσίων (Gn_3) αποτελείται από μοτόνους ανοιχτόχρωμους γνεύσιους. Στη μάζα των πετρωμάτων επικρατεί το λευκοκρατικό υλικό της ανάπτυξης χαλαζίας, πλαγιόκλαστο, μικροκλινής συμμετέχει όμως σε μικρό ποσοστό απαντά και αρχικό γνευσιακό υλικό το οποίο είναι πιο λεπτόκοκκο και περιέχει καστανέρυθρο βιοτίτη.

5 ΟΡΙΖΟΝΤΑΣ ΓΡΑΦΙΤΙΚΟΥ ΓΝΕΥΣΙΟΥ

Το μήκος του στην κύρια επιφανειακή του ανάπτυξη είναι της τάξης των 400m και το πάχος του στην επιφάνεια κυμαίνεται από 1,5 μέχρι 7m περίπου. Η συνέχεια του οριζοντα διαταράσσεται από ρήγματα ΒΔ διεύθυνσης. Οι κλίσεις του είναι ΒΒΔ μέχρι ΒΑ, της τάξης των 20° . Οι γραφίτικοί γνεύσιοι εκτός από το οφθαλμώδη ιστό παρουσιάζονται συνήθως λατυποπαγοποιημένοι και έχουν προσανατολισμένη και ταινιωτή υφή (Φωτ. 1).



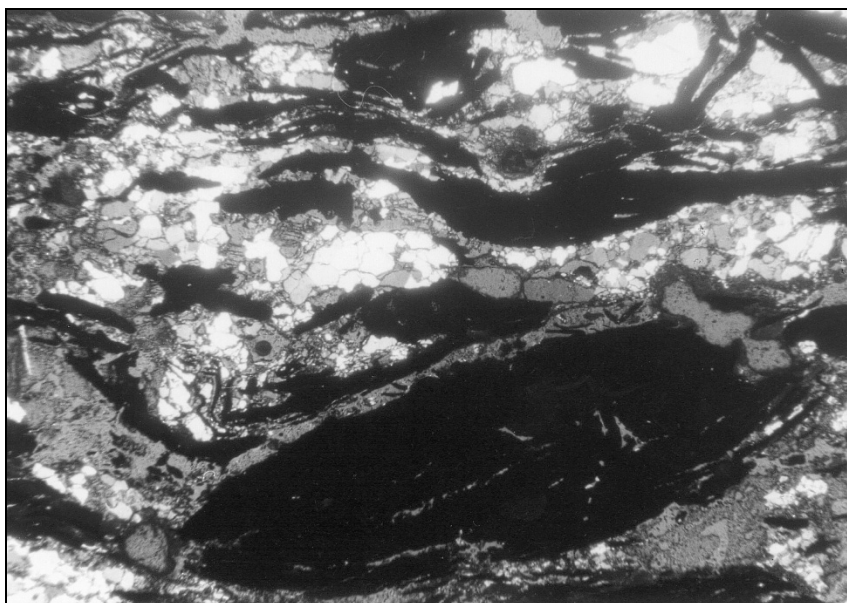
Φωτ 1. Γραφίτικός οριζοντας Θερμών

Η σύσταση των γνευσίων είναι κατά βάση λευκοκρατική. Η συμμετοχή ορισμένων δευτερευουσών ορυκτολογικών φάσεων (βιοτίτης, γρανάτης κλπ) δημιουργεί διάφορες παραλλαγές. Τα λευκοκρατικά συστατικά των πετρωμάτων αποτελούνται από χαλαζία και αστρίους, οι οποίοι αντιπροσωπεύονται από όξινα πλαγιόκλαστα και καλιούχους αστρίους. Τα πλαγιόκλαστα είναι συνήθως εξαλλοιωμένα σε σερικίτη και αργιλικά ορυκτά ενώ οι καλιούχοι παραμένουν υγιείς.

Από τις αναλύσεις δειγμάτων που πάρθηκαν με την μέθοδο της αύλακας από τον γραφίτικο οριζοντα φαίνεται ότι η περιεκτικότητα σε γραφίτη κυμαίνεται από 3 μέχρι 11.85% (Πίνακας 1)

Ο γραφίτης απαντά υπό μορφή φυλλαρίων μεγάλου σχετικά μεγέθους, είναι προσανατολισμένοι κατά το επίπεδο σχιστότητας και παραμορφωμένοι (Φωτ. 2). Οι συνήθεις διαστάσεις των γραφίτικών ελασμάτων κυμαίνονται περίξ των 0.5mm μήκος και 0.02mm πλάτος. Τα φυλλάρια του γραφίτη παρουσιάζουν κάμψεις, πτυχώσεις και ορισμένες φορές μια ακαταστασία (διατάραξη προσανατολισμού), γεγονός που συνδυάζεται με την λατυποποίηση του πετρώματος σε κάποια μεταγενέστερη φάση. Μερικές φορές ο γραφίτης βρίσκεται αναμεμιγμένος με οξει-

δια και υδροξείδια του σιδήρου που εμποτίζουν και το χαλαζοαστρίουχο υλικό που τα περιβάλλει, ενώ συχνά παρεμβάλλεται και μεταξύ των γραφίτικών φυλαρίων. Οι σιδηρούχες φάσεις αντιστοιχούν σε γκαϊπίτη, αιματίτη και σε ορισμένες περιπτώσεις ψευδομορφώνουν υπιδιόμορφους κόκκους σιδηροπυρίτη.



Φωτ. 2. Ανάπτυξη φυλλαρίων γραφίτη (X2,5, ⊥ Nicolls)

Πίνακας 1. Αναλύσεις δειγμάτων που πάρθηκαν με την μέθοδο της αύλακας από τον γραφίτικό ορίζοντα.

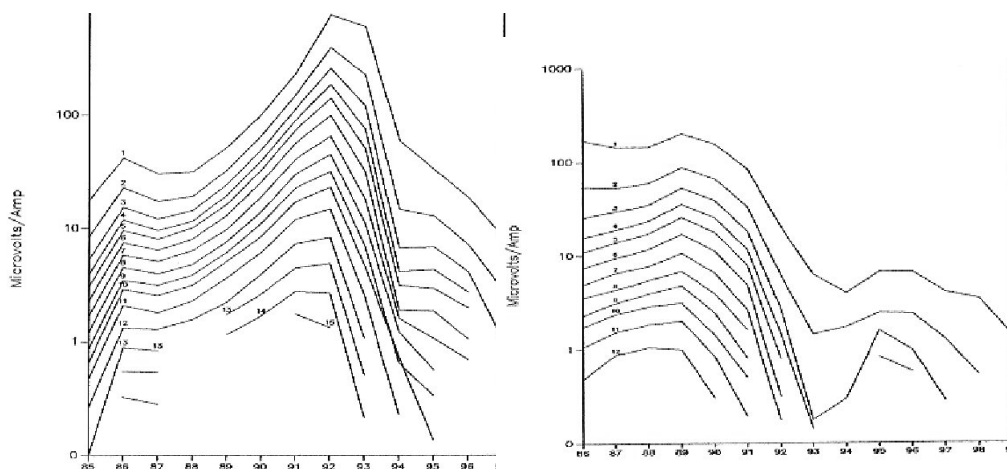
	ΓΡΘ-1	ΓΡΘ-2	ΓΡΘ 3	ΓΡΘ 4	ΓΡΘ 5	ΓΡΘ 6	ΓΡΘ 7
SiO ₂			70,60	68,82	75,00	67,00	69,40
Al ₂ O ₃			10,65	10,85	10,26	10,45	11,80
Fe ₂ O ₃			5,00	3,20	2,40	4,60	3,45
FeO			0,50	0,75	0,45	1,80	1,65
MgO			0,40	0,28	0,28	0,23	0,90
MnO			0,04	0,01	0,01	0,04	0,06
CaO			0,25	0,25	0,25	0,45	0,65
Na ₂ O			0,30	0,45	0,70	1,35	1,35
K ₂ O			3,40	3,85	3,85	3,50	3,70
LOI			7,95	10,50	6,30	9,30	6,15
Σύνολο			99,09	98,96	99,50	98,72	99,11
Γραφίτικός C%	11,85	8,25	4,60	7,40	3,75	6,50	3,00

6 ΓΕΩΦΥΣΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Το δύσβατο γεωγραφικό ανάγλυφο της περιοχής επέβαλε την εφαρμογή της διάταξης σταθερού βρόχου της TEM μεθόδου, η οποία περιλάμβανε μετρήσεις των τριών συνιστωσών του δευτερεύοντος ΗΜ πεδίου, κατά μήκος γραμμών σε σχετική απόσταση 40 μέτρων. Η ενεργοποίηση του πρωτεύοντος πεδίου γινόταν με μεγάλο βρόχο διαστάσεων 500 x 300 μέτρων.

Η διάταξη ταυτοτικού βρόχου εφαρμόστηκε σε περιορισμένη κλίμακα και υλοποιήθηκε με την μετακίνηση βρόχου 40 x 40, που λειτουργεί ως πομπός και δέκτης, με βήμα 20 μέτρων κατά μήκος των γραμμών έρευνας. Γίνεται καταγραφή της κατακόρυφης συνιστώσας του επαγόμενου πεδίου και οι μετρήσεις αναφέρονται στο μέσο του βρόχου που αναπτύσσεται κατά μήκος δυο παράλληλων γραμμών. Τα αποτελέσματα της έρευνας ταυτοτικού βρόχου για τις γραμμές 18-19 και 20-21 παρουσιάζονται στο σχήμα 2.

Η παρουσία ενός ισχυρά αγώγιμου σώματος υπο-οριζόντιου σώματος γίνεται φανερή και στα δύο γραφήματα. Η ανώμαλη απόκριση συντηρείται έως το τέλος των γραμμών, υποδηλώνοντας τη μεγάλη έκταση του σώματος. Η προς ΒΔ συνέχεια του γραφίτικού ορίζοντα προσδιορίστηκε σε μήκος άνω των 180 μέτρων.



Σχήμα 2: Ανωμαλία ταυτοτικού βρόχου γραμμής 18-19 (αριστερά) και 20-21 (δεξιά)

6.1 Ποσοτική ερμηνεία

Στα αποτελέσματα του σχήματος έγινε πρόσφατα επανερμηνεία με ποσοτικούς όρους, μετά την ανάπτυξη αυτόματου ερμηνευτικού λογισμικού (Κάρμης 2003). Η επίλυση του ευθέως προβλήματος βασίζεται σε μονοδιάστατο αλγόριθμο επίλυσης του αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace των Knight and Raiche (1982), Raiche (1984) και η επίλυση του μετασχηματισμού Hankel γίνεται με τεχνικές ψηφιακές φίλτρων. Στον αλγόριθμο αντιστροφής χρησιμοποιείται τροποποιημένο υβριδικό σχήμα της εξομαλυσμένης αντιστροφής (Constable et al.1990) και οι παράμετροι του μοντέλου προσδιορίζονται με αυτόματο τρόπο.

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής ερμηνείας των δεδομένων του σχήματος 2 παρουσιάζονται σε μορφή δισδιάστατων τομών ειδικής αντίστασης (σχήματα 3, 4). Ο γραφικός σχηματισμός παρουσιάζεται με τιμές ειδικής αντίστασης μικρότερες των $4 \Omega^*m$, σε μορφή υπο-οριζόντιου στρώματος, (γραμμές 18-19, σχήμα 3) σε περιβάλλον με τιμές αντίστασης μεγαλύτερες των $30 \Omega^*m$. Το γραφικό σώμα παρουσιάζει ΒΔ κλίση στις γραμμές 20-21 του σχήματος 4. Οι πραγματικές τιμές ειδικής αντίστασης του γραφίτη, όπως προσδιορίζονται από την TEM αντιστροφή είναι μικρότερες από $1 \Omega^*m$. Η συνέχεια του γραφικού σώματος διακόπτεται μεταξύ των σταθμών 92 και 93, λόγω της παρουσίας τεκτονικής ασυνέχειας.

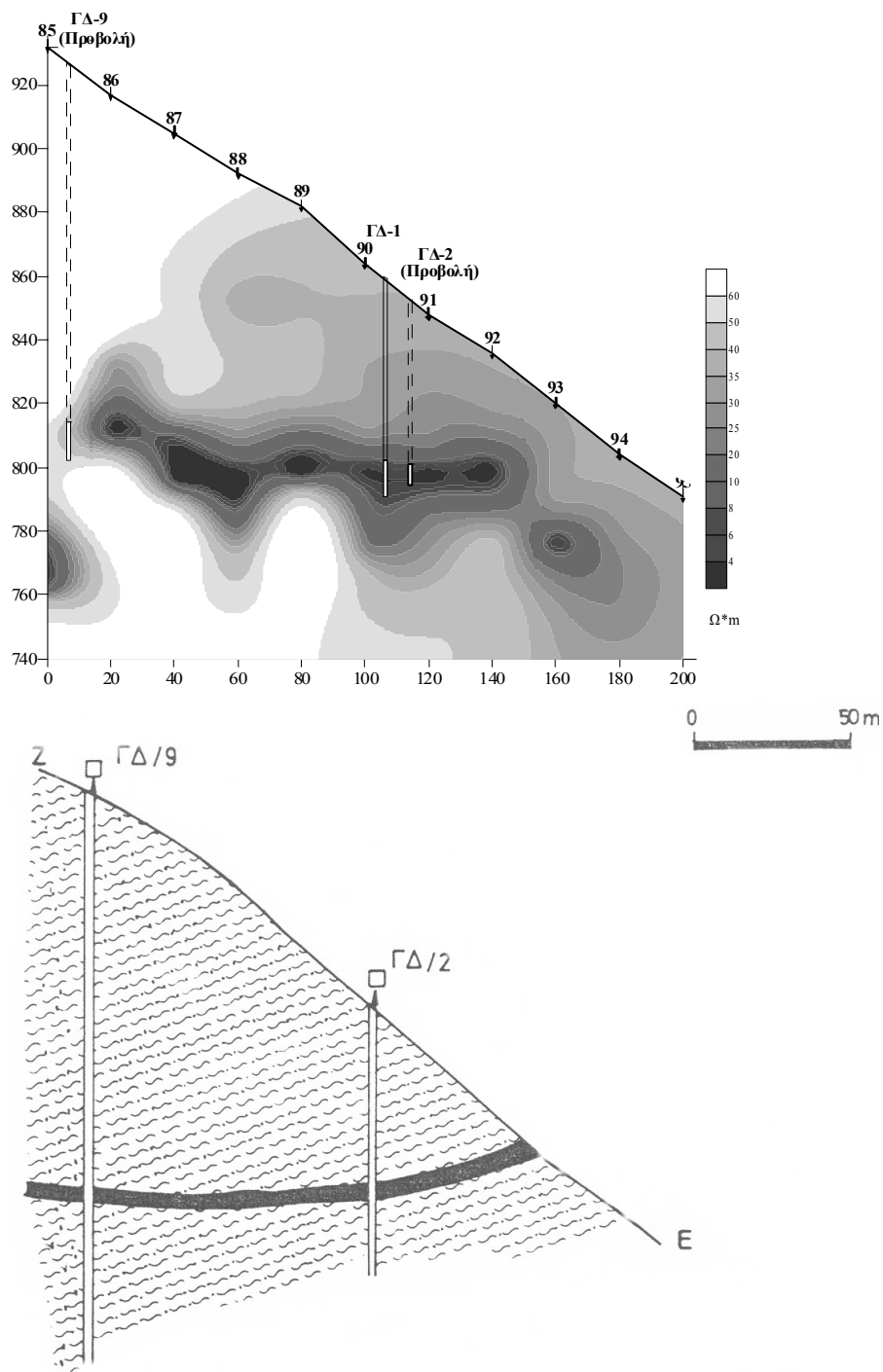
Παρόμοια, στο ΒΔ άκρο της γραμμής γίνεται φανερή η παρουσία ρήγματος μεταξύ των σταθμών 85 και 86, με άλμα 60 περίπου μέτρων.

6.2 Σύγκριση με γεωτρητικά αποτελέσματα

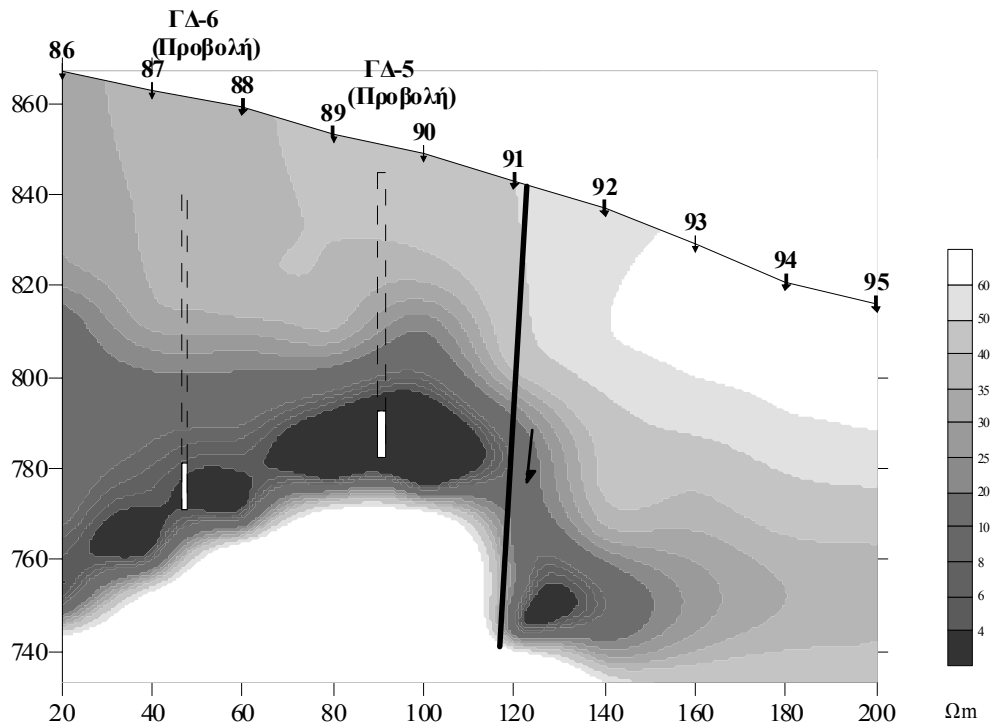
Στην περιοχή έγιναν συνολικά 10 γεωτρήσεις οι οποίες διέτρησαν μεταλλοφορία, σε πάχος που κυμαίνεται από 1.5 μέχρι 10m, σε βάθη μεταξύ 60 και 120 μέτρων. Οι θέσεις των γεωτρήσεων πλησίον των ερμηνευμένων τομών φαίνονται στα σχήματα, όπως και το μεταλλοφόρο πάχος. Οι προβολές των γεωτρήσεων εκτός των γραμμών παρουσιάζονται με διακεκομμένη γραμμή.

Η γεώτρηση ΓΔ-1 ανορύχθηκε στη θέση των γραμμών 18-19 και διέτρησε γραφικό γνεύσιο πάχους 10 μέτρων, με μικρές εναλλαγές λευκοκρατικού γνευσίου. Τα αποτελέσματα είναι σε απόλυτη συμφωνία με το ερμηνευμένο πάχος του αγωγίμου σχηματισμού του σχήματος 3. Μικρές αποκλίσεις στα μεταλλοφόρα πάχη των άλλων γεωτρήσεων δικαιολογούνται από το γεγονός ότι βρίσκονται σε απόσταση από τις γεωφυσικές γραμμές.

Τα αποτελέσματα της γεώτρησης ΓΔ-9 επιβεβαιώνουν τα χαρακτηριστικά του ρήγματος της τομής του σχήματος 4. Στο σχήμα επίσης παρουσιάζεται η τομή μεταξύ των γεωτρήσεων ΓΔ-2 και ΓΔ-9, βασισμένη στα αποτελέσματα των γεωτρήσεων, προς σύγκριση με την απεικόνιση της ερμηνευτικής TEM τομής. Η ποσότητα και η ποιότητα της γεωφυσικής πληροφόρησης υπερβαίνει αυτής των γεωτρήσεων και συμβάλλει τον προσδιορισμό της γεωμετρίας του γραφικού σώματος και των τεκτονικών ασυνεχειών που ελέγχουν την έκτασή του.



Σχήμα 3: Αυτόματη ερμηνεία TEM δεδομένων γραμμής 18-19 και τομή μεταξύ γεωτρήσεων ΓΔ-2 , ΓΔ-9.



Σχήμα 4: Αυτόματη ερμηνεία TEM δεδομένων γραμμής 20-21

7 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΠΟΘΕΜΑΤΩΝ

Από τη γεωφυσική έρευνα φαίνεται ότι η ανάπτυξη του ορίζοντα είναι σταθερή για τα 180m τουλάχιστο που διερευνήθηκαν κατά την κλίση της εμφάνισης. Η άποψη αυτή αποδεικνύεται για τα 160m τουλάχιστον από το γεωτρητικό πρόγραμμα. Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα της χαρτογράφησης, αυτών της γεωφυσικής έρευνας και των γεωτρήσεων, τα αποθέματα στο τμήμα του ορίζοντα που ερευνηθήκη εκτιμάται ότι υπερβαίνουν τους 600.000 τόνους

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην περιοχή μελέτης απαντούν μεταμορφωμένα πετρώματα γενεσιακής, αμφιβολιτικής και ανθρακικής σύστασης, τα οποία έχουν υποστεί καθολική μεταμόρφωση τύπου Barrow σε συνθήκες ανώτερης αμφιβολιτικής φάσης, (καμπύλη σιλλιμανίτη / δισθενούς).

Στην περιοχή που χαρτογραφήθηκε, τα μεταμορφωμένα πυριτικά πετρώματα χωρίστηκαν σε τέσσερεις σχηματισμούς, με βάση τρεις ορίζοντες μαρμάρων - κατώτερα ($m\Gamma_1$), ενδιάμεσα ($m\Gamma_2$), και ανώτερα ($m\Gamma_3$)- που διακρίναμε στη περιοχή της χαρτογράφησης, οι οποίοι είναι: ο σχηματισμός των βιοιτικών γενεσίων (Gn_1), ο σχηματισμός των βιοιτικών-γρανατούχων-κυανιτικών γενεσίων, (Gn_2), ο σχηματισμός των γενεσιο-αμφιβολιτών και μαρμάρων ($Ab-Gn-Mr$), και ο σχηματισμός των βιοιτικών γενεσίων (Gn_3).

Σε όλες τις λιθολογικές ενότητες του σχηματισμού των βιοιτικών-γρανατούχων-κυανιτικών γενεσίων (Gn_2), απαντά διάσπαρτος αδροκρυσταλλικός φυλλώδης γραφίτης σε κυμαινόμενα ποσοστά. Στο σχηματισμό αυτό στην περιοχή Διάσπαρτο φιλοξενείται ορίζοντας οφθαλμώδους γραφίτικου γενεσίου, ο οποίος έχει επιφανειακή ανάπτυξη της τάξης των 400m και το πάχος του κυμαίνεται από 1.5 μέχρι 7m.

Η περιεκτικότητα σε γραφίτικο άνθρακα δειγμάτων μεταλλεύματος που αναλύθηκαν κυμαίνεται από 3 μέχρι 11.85%.

Από τα προτεινόμενο γεωφυσικό μοντέλο, προκύπτει ότι μπορεί να προσδιοριστεί το βάθος του γραφίτικού οριζοντα και να ιχνηλατηθεί η ανάπτυξή του. Ειδικότερα χαρτογραφείται με ακρίβεια η οροφή της γραφίτικής μεταλλοφορίας, πιστοποιείται η μικρή υπο-οριζόντια κλίση του και επιβεβαιώνεται η υπόγεια εξάπλωση της μεταλλοφορίας τουλάχιστον 180 μέτρα προς τα ΒΔ της εμφάνισης, κατά την κλίση της. Η περαιτέρω συνέχεια της παραμένει στοιχείο προς έρευνα.

Μεθοδολογικά διαπιστώθηκε η σημασία της ποσοτικής ερμηνείας της Ηλεκτρομαγνητικής Γεωφυσικής έρευνας καθώς και η αποτελεσματικότητα του ερμηνευτικού λογισμικού σε μεταλλοφόρα σώματα 2 και 3 διαστάσεων.

Από τις γεωτρήσεις η συνέχεια του οριζοντα διαπιστώθηκε σε πλάτος μεγαλύτερο των 160m με διακυμάνσεις του πάχους του αντίστοιχες με τις παρατηρούμενες στην επιφάνεια.

Τα αποθέματα του γραφίτικού μεταλλεύματος εκτιμάται ότι υπερβαίνουν τους 600000 τόνους.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Μάραντος Ι. 1998. Τελική έκθεση έργου "Έρευνα γραφίτη περιοχής Διασπάρτου Θερμών, Ν. Ξάνθης. Έκθεση ΙΓΜΕ
- Μάραντος Ι. & Ζάχος Σ. 1990. Κοιτασματολογικά στοιχεία οριζοντα γραφίτικού γνευσίου περιοχής Θερμών, προτάσεις ερευνητικού σχεδιασμού. Έκθεση ΙΓΜΕ.
- Arvanitidis N.D., Konstantinidis C., Dimadis E., Favas N., Nikolaou S., Romaidis Y., Iliev I., Katzkov N., Manev D., Milev V. & Yanev V. 1987. Greek- Bulgarian Joint Project On The Geology, Metallogeny And Prospecting Of The Thermes Ore Field, Northern Greece. IGME internal report.
- Harben P.W. & Kuzvart M. 1996. Graphite. In Global Geology, Industrial Minerals. p.193-203
- Karmis P. 2003. Automatic interpretation of Transient EM surveys, PhD Thesis, Athens University, Greece
- Constable S., Parker R. & Constable C. 1990. Occam's inversion to generate smooth two-dimensional models from magnetotelluric data: Geophysics, 55: 1613-1624.
- Knight J.H. & Raiche A.P. 1982. Transient electromagnetic calculations using the Gaver – Stehfest inverse Laplace transform method: Geophysics, 47, 47-50.
- Raiche A.P. 1984. The effect of Ramp Function Turn-off on the TEM response of Layered Earth, Exploration Geophysics, 15, 37-41

ABSTRACT

RESEARCH DATA ON GRAPHITE EXPLORATION PROGRAM IN DIASPARTO, THERMES, XANTHI PREFECTURE

Marantos I., Karmis P. and Karantassi S.

I.G.M.E., Mesogion Str. 70, 115 27, Athens, marantos@igme.gr, karmis@igme.gr

In the area of Diasparto, Thermes village, Xanthi Prefecture, a flake graphite outcrop extends over a distance of 400m, with thickness between 1.5 and 7m. An exploration program was active in the area between 1990-1993 by IGME, including geological mapping, mineralogical study of the graphite ore and host rocks, geophysical surveys and drilling. The interpretation of geophysical data (TEM surveys), in qualitative and quantitative terms, delineate the geometry and extent of the graphite body. The graphitic orebody thickness, as verified by drilling program varies between 1.5 and 10 m, with a subsurface extent of 180 m minimum to the NW of its outcrop position. The estimated reserves exceed 600,000 tons of ore with grade ranging between 3 and 11.85%.

ΜΕΛΕΤΗ ΡΕΥΣΤΩΝ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΕ ΑΜΕΘΥΣΤΟΥΣ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΑΚΗΣ: ΣΑΠΕΣ, ΣΟΥΦΛΙ, Κ. ΝΕΥΡΟΚΟΠΙ

Μέλφος Β.

Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 54124, Θεσσαλονίκη, melfosv@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων σε αμέθυστους που εντοπίστηκαν στο Κ. Νευροκόπι του Ν. Δράμας, στις Σάπες του Ν. Ροδόπης και στο Σουφλί του Ν. Έβρου, με σκοπό να διευκρινιστούν οι συνθήκες γένεσης, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η σύσταση και η αλατότητα των διαλυμάτων, από τα οποία σχηματίστηκαν οι αμέθυστοι αυτοί.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο αμέθυστος αποτελεί την ιώδη ποικιλία του α-χαλαζία, μία από τις ομορφότερες και πιο γνωστές μορφές του SiO₂. Αποτελεί ένα ορυκτό με διαχρονική χρήση στην κατασκευή κοσμημάτων και διακοσμητικών αντικειμένων. Ήταν γνωστός από τα προϊστορικά ακόμη χρόνια αφού κοσμήματα από αμέθυστο έχουν βρεθεί σε Μινωικούς και Μυκηναϊκούς τάφους στα Μάλλια της Κρήτης, στην Αίγινα, στην Πύλο, στη Μιδέα Αργολίδας και στα Αηδόνια Νεμέας που χρονολογούνται από τον 17^ο έως 13^ο αι. π.Χ, καθώς και σε αιγυπτιακούς τάφους του 20^{ου} και 19^{ου} αι. π.Χ.

Ο αμέθυστος συμφύεται συνήθως με άλλες ποικιλίες χαλαζία, όπως τη διαφανή «ορεία κρύσταλλο», τον κιτρίνη (ποικιλία που είναι γνωστή ως αμετρίνης), τον αχάτη και γενετικά σχετίζεται με υδροθερμικές φλέβες, ηφαιστειακά πετρώματα και επιθερμικά συστήματα, χαλαζιακές φλέβες σε μεταμορφωμένα πετρώματα και ιδιαίτερα σε αλπικού τύπου διαρρήξεις και σε γεώδη και κοιλότητες σε πυριγενή πετρώματα, κυρίως σε βασαλτικές λάβες. Η Βραζιλία φημίζεται για τους αμέθυστους και μαζί με τη γειτονική Ουρουγουάη αποτελούν τις σημαντικότερες χώρες στην παραγωγή αμέθυστου άριστης ποιότητας. Άλλες χώρες όπου υπάρχει αμέθυστος είναι η Μαδαγασκάρη, η Ζιμπάμπουε, η Μοζαμβίκη, το Κογκό, η Ναμίμπια, η Αυστραλία, η Βολιβία, το Μεξικό, ο Καναδάς, οι ΗΠΑ, η Σρι Λάνκα, η Ινδία, η Μπούρμα, η Ιαπωνία και η Κίνα. Αμέθυστος βρίσκεται επίσης στα Ουράλια όρη της Ρωσίας, στην Αρμενία, στη Γερμανία και στην Τσεχία.

Στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί αρκετές θέσεις με εμφανίσεις αμέθυστου. Σύμφωνα με τους Vouduouris & Katerinopoulos (2004) και Vouduouris et al. (2004), αμέθυστος υπάρχει στις Σάπες, στις Κασσιτερές, στο Σουφλί, στη Λέσβο, στη Λήμνο και στη Μήλο, όπου συνδέεται με ηφαιστειακά πετρώματα. Στη Σέριφο έχει εντοπιστεί αμέθυστος μέσα σε ζώνες θερμικής μεταμόρφωσης (skarn), καθώς και στην Πεντέλη Αττικής και στο Κ. Νευροκόπι Δράμας σε Αλπικού τύπου διακλάσεις μαζί με ευμεγέθεις κρυστάλλους χαλαζία.

Η παρούσα εργασία αφορά στη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων σε αμέθυστους που εντοπίστηκαν στο Κ. Νευροκόπι του Ν. Δράμας, στις Σάπες του Ν. Ροδόπης και στο Σουφλί του Ν. Έβρου, με σκοπό να διευκρινιστούν οι συνθήκες γένεσης, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η σύσταση και η αλατότητα των διαλυμάτων, από τα οποία σχηματίστηκαν οι αμέθυστοι αυτοί.

Τα ρευστά εγκλείσματα αποτελούν μικρές ποσότητες ενός ρευστού που παγιδεύτηκε είτε κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των κρυστάλλων των ορυκτών, είτε μετά την κρυστάλλωση. Αποτελούν δηλαδή μοναδικά αντιπροσωπευτικά δείγματα των ρευστών από τα οποία σχηματίστηκαν τα ορυκτά (Roeder 1984).

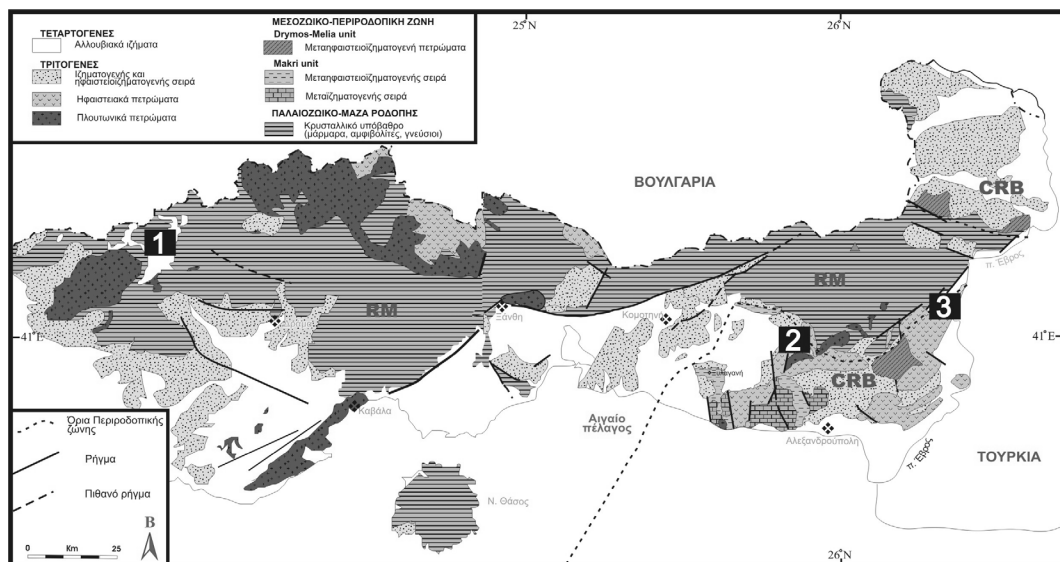
Για τους παραπάνω λόγους η εφαρμογή της μεθόδου ρευστών εγκλεισμάτων σε αμέθυστους από την Ελλάδα θα βοηθήσει σε μία πιθανή μελλοντική αναζήτηση και διάκριση μεταξύ των διαφόρων εμφανίσεων. Άλλωστε η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην αναζήτηση κοιτασμά-

των πολύτιμων και ημιπολύτιμων λίθων, στην αναγνώρισή τους, στον προσδιορισμό της πηγής προέλευσής τους και στο διαχωρισμό φυσικών από τεχνητούς λίθους (Roedder 1984).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Οι περιοχές έρευνας (Σχ. 1) ανήκουν στη μάζα της Ροδόπης (Κ. Νευροκόπι) και στην Περιοδοτική ζώνη της Θράκης (Σάπες, Σουφλί). Η μάζα της Ροδόπης περιλαμβάνει πετρώματα μέσης έως υπερ-υψηλής μεταμόρφωσης και συγκεκριμένα γνεύσιους, σχιστολίθους, αμφιβολίτες, εκλογίτες και μάρμαρα που αναδύθηκαν κατά την Αλπική ορογένεση από το Παλαιόκαινο έως το Μειόκαινο (Mroskos & Liati 1993, Mroskos & Kostopoulos 2001). Οι πρωτόλιθοι των μεταμορφωμένων πετρωμάτων του κρυσταλλικού συμπλέγματος της μάζας της Ροδόπης θεωρούνται Παλαιοζωικής ηλικίας. Σύμφωνα με τους Mroskos & Krohe (2000) το κρυσταλλικό αυτό σύμπλεγμα, ανάλογα με το βαθμό μεταμόρφωσης και την ηλικία ανάδυσης διακρίνεται σε τέσσερις τεκτονικές ενότητες: την ανώτερη ενότητα Κύμης, τις ενδιάμεσες ενότητες Σιδηρόνερου και Κέχρου και την κατώτερη ενότητα Παγγαίου-Θάσου.

Η Περιοδοτική ζώνη στη Θράκη περιλαμβάνει Μεσοζωικούς σχηματισμούς που βρίσκονται στα περιθώρια της Μάζας της Ροδόπης και έχουν υποστεί μία πολύ χαμηλού έως μέσου βαθμού μεταμόρφωση (Κουρής 1980, Παπαδόπουλος 1980, 1982, Πομόνη-Παπαϊωάννου & Παπαδόπουλος 1988, Μαγκανάς 1988). Διαιρείται σε δύο ενότητες: στην ενότητα Μάκρης και στην ενότητα Δρυμού-Μελίας. Η ενότητα Μάκρης έχει Τριαδική-Άνω Ιουρασική ηλικία και αποτελείται από την υποκείμενη Μεταϊζηματογενή σειρά (μετακροκαλοπαγή, μεταγραουβάκες, μεταχαλαζίτες, ασβεστόλιθους, δολομίτες, μάρμαρα, ασβεστιτικούς σχιστόλιθους) και την υπερκείμενη Μεταηφαιστειοϊζηματογενή σειρά (πρασινοςχιστόλιθοι, φυλλίτες, χαλαζίτες). Σύμφωνα με τον Μαγκανά (1988), οι πρωτόλιθοι των πετρωμάτων αυτών ήταν ηφαιστειακά πετρώματα βασικής ή ενδιάμεσης σύστασης, χωρίς όμως να αποκλείεται και η πυροκλαστική προέλευσή τους. Η ενότητα Δρυμού-Μελίας, σύμφωνα με τους Κουρή (1980) και Παπαδόπουλο (1982), έχει Ιουρασική-Κάτω Κρητιδική ηλικία και αποτελείται από γραουβάκες, χαλαζιακούς ψαμμίτες, χαλαζίτες, αργιλικούς σχιστόλιθους και από ένα μικρού πάχους τεκτονικό λατυποπαγές στη βάση.



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της μάζας της Ροδόπης (RM) και της Περιοδοτικής ζώνης (CRB) στη Θράκη, με τις περιοχές μελέτης. 1. Κ. Νευροκόπι, 2. Σάπες, 3. Σουφλί (από Dimadis & Zachos (1989) με προσθήκες και αλλαγές).

Στην περιοχή της Θράκης κατά τη διάρκεια του Ολιγοκαίνου-Μειοκαίνου υπήρξε μία έντονη μαγματική δραστηριότητα, αποτέλεσμα της οποίας ήταν ο σχηματισμός πλουτωνικών και ηφαιστειακών ασβεσταλκαλικών έως υψηλού-Κ ασβεσταλκαλικών πετρωμάτων (Innocenti et al. 1984,

Soldatos & Christofides 1986, Del Moro et al. 1988, Christofides et al. 1990, Eleftheriadis 1990, Christofides 1996, Christofides et al. 1998). Ο μαγματισμός αυτός συνδέεται με την καταβύθιση της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική και τη δημιουργία ενός εφελκυστικού περιβάλλοντος που είχε ως αποτέλεσμα τη διεύθυνση ασθενόσφαιρας μέσα στο φλοιό (Fytikas et al. 1984, Pe-Piper et al. 1998, Jones et al. 1992, De Boorder et al. 1998).

3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων έγινε στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, σε θερμαινόμενη τράπεζα Linkam THM 600 προσαρμοσμένη σε μικροσκόπιο Leitz SM-LUX-POL και σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας TMS 90. Στο μικροσκόπιο προσαρμόσθηκαν φακοί μακρινής απόστασης (long-distance lenses) τύπου Leitz L32 και L50. Το σύστημα Linkam THM 600 έχει δυνατότητα ψύξης και θέρμανσης του δείγματος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από -180° έως $+600^{\circ}$ C (Shepherd 1981).

Για την παροχή της μέγιστης δυνατής ακρίβειας στις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν έγινε στάθμιση της θερμαινόμενης τράπεζας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν χημικές ενώσεις, οργανικές και ανόργανες, που έχουν γνωστή θερμοκρασία τήξης. Οι ενώσεις αυτές καθώς και η αντίστοιχη θερμοκρασία τήξης, είναι οι παρακάτω: Τολουόλη (Toluene) -95° C, Απιονισμένο Νερό $0,0^{\circ}$ C, Ναφθαλίνη (Naphthalin) $+80,25^{\circ}$ C, MERCK 135 $+135^{\circ}$ C, Ζαχαρίνη (Sacharin) $+228^{\circ}$ C, MERCK 247 $+247^{\circ}$ C και Διχρωμικό Κάλιο (Potassium Dichromate) $+398^{\circ}$ C. Η διαδικασία στάθμισης της συσκευής Linkam THM 600 περιγράφεται από τους MacDonald & Spooner (1981). Για την κρυσκοπική μελέτη του δείγματος η ψύξη επιτυγχάνεται με την κυκλοφορία αερίου N_2 , το οποίο προηγουμένως έχει ψυχθεί. Η ψύξη του αερίου N_2 γίνεται με τη διέλευσή του μέσα από μία χάλκινη σπείρα που είναι βυθισμένη σε μία ειδικά κατασκευασμένη φιάλη Dewars (Dewars flask) που περιέχει υγρό N_2 .

Συνολικά κατασκευάστηκαν 6 διπλά στιλβωμένες τομές πάχους 200 μ m από αμέθυστους από τις περιοχές έρευνας. Τα ρευστά εγκλείσματα που κρίθηκαν κατάλληλα για μικροθερμομετρική ανάλυση, μελετήθηκαν αρχικά με μικρές μεγεθύνσεις, ώστε να προσδιοριστεί η κατανομή τους στο χώρο και η χρονική σχέση μεταξύ τους. Στη συνέχεια με μεγάλες μεγεθύνσεις προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά τους γνωρίσματα, όπως σχήμα, μέγεθος καθώς και οι φάσεις που περιέχουν. Για τον υπολογισμό των διαφόρων παραμέτρων που προέκυψαν από τη μικροθερμομετρική μελέτη χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό του Bakker (2003).

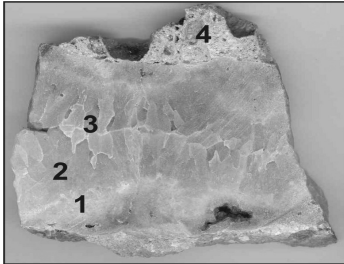
4 ΑΜΕΘΥΣΤΟΙ ΑΠΟ ΤΙΣ ΣΑΠΕΣ-ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΑ

Η περιοχή Σαπών βρίσκεται στο Ν. Ροδότης και είναι γνωστή για το σύστημα των επιθερμικών συστημάτων που συνδέονται με την ηφαισειδότητα του Ολιγοκαίνου στη Θράκη και περιέχουν σημαντικές περιεκτικότητες σε χρυσό (Voudouris 1993, Michael et al. 1995, Bridges et al. 1997, Arikas & Voudouris 1998, Shawh & Constantinides 2001). Το μεγαλύτερο μέρος της περιοχής καλύπτεται από μία σειρά ιζημάτων Ηωκαινικής ηλικίας, καθώς και ηφαιστειακών και πυροκλαστικών πετρωμάτων ανδρειακής και ρυοδακτιτικής σύστασης ηλικίας Ολιγοκαίνου, τα οποία έχουν υποστεί έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση.

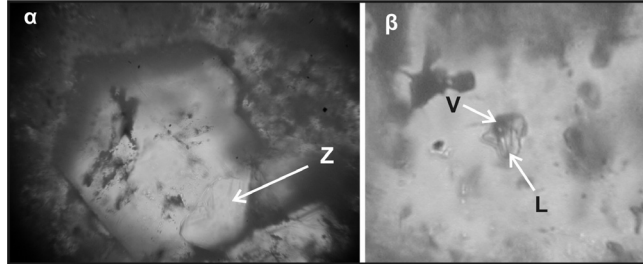
Ο αμέθυστος εντοπίζεται στο ύψωμα Ασημένιο (Silver Hill) υπό μορφή επιθερμικών φλεβών χαμηλής θείωσης, σε σύμφυση με χαλαζία και χαλκηδόνιο (Voudouris 1993, Voudouris & Kateriporoulios 2004). Οι φλέβες διασχίζουν ένα εκτεταμένο υδροθερμικό λατυποπαγές και έχουν πάχος έως 1 m. Εντός των φλεβών παρατηρείται μία ζωνώδης υφή με διαδοχική ανάπτυξη του SiO_2 και σχηματισμό χαλκηδονίου, χαλαζία και αμέθυστου από την περιφέρεια προς το κέντρο (Σχ. 2). Σπανιότερα, τα κενά που δημιουργούνται στον αμέθυστο πληρώνονται με οπάλιο. Ο αμέθυστος αναπτύσσεται εντός των φλεβών σε συμπαγείς μάζες και σπανίως με μορφή κρυστάλλων. Στην περίπτωση αυτή το μήκος των κρυστάλλων φθάνει έως και 2 cm. Μακροσκοπικά είναι ημιδιαφανής με έντονο ιώδες χρώμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε στο μικροσκόπιο ζωνώδης ανάπτυξη των κρυστάλλων του αμέθυστου (Σχ. 3α).

Η συχνότητα των ρευστών εγκλεισμάτων μέσα στον αμέθυστο είναι σχετικά μικρή. Παρατηρήθηκαν μόνο διφασικά εγκλείσματα που περιέχουν μία υγρή υδάτινη φάση (L) και μία αέρια φάση (V)

σε μορφή φυσαλίδας (Σχ. 3β) που καταλαμβάνει όγκο από 10 έως 20% του εγκλείσματος. Το μέγεθος των ρευστών εγκλεισμάτων κυμαίνεται από 5 έως 21 μm και το σχήμα τους είναι ακανόνιστο. Σπανίως παρατηρούνται ωσειδή, ελλειψοειδή ή με μορφή αρνητικού κρυστάλλου εγκλείσματα. Η κατανομή τους στο χώρο είναι ακανόνιστη και δεν παρατηρούνται ρευστά εγκλείσματα κατά μήκος επουλωμένων ρωγμών. Σύμφωνα με τα κριτήρια που θέτει ο Roedder (1984), τα εγκλείσματα αυτά θεωρούνται ότι είναι πρωτογενή και άρα αντιπροσωπεύουν το αρχικό διάλυμα από το οποίο σχηματίστηκε ο αμέθυστος.



Σχήμα 2. Φλέβα χαλκηδόνιου (1), χαλαζία (2) και αμέθυστου (3) που διασχίζει τεκτονικό λατυποπαγές (4). Ασημένιο, Σάπες. Μήκος φωτογραφίας: 8 cm.



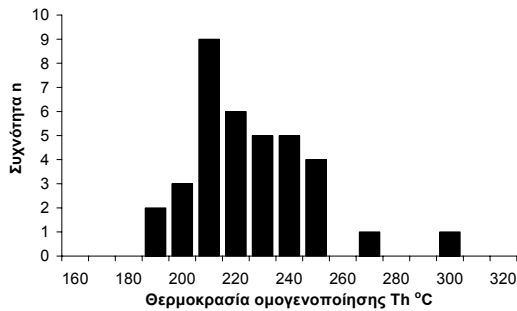
Σχήμα 3. α. Κρύσταλλος αμέθυστου κάθετα στον άξονα c, με ζωνώδη ανάπτυξη (Z). Μήκος φωτογραφίας: 0,5 mm. β. Διφασικό (L,V) ρευστό έγκλεισμα σε αμέθυστο. Μήκος φωτογραφίας: 70 μm. Ασημένιο, Σάπες.

Κατά την κρυσκοπική μελέτη διαπιστώθηκε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου ή ευτηκτικές θερμοκρασίες (T_e), κυμαίνονται από $-21,0$ έως $-21,4^\circ\text{C}$, κάτι που δείχνει ότι το NaCl είναι το κύριο συστατικό του διαλύματος και οι παραπάνω θερμοκρασίες αντιστοιχούν σύμφωνα με τους Crawford (1981), Shepherd et al. (1985) στο ευτηκτικό σημείο του συστήματος $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Άλλα άλατα, όπως KCl, MgCl_2 και CaCl_2 , δεν συμμετέχουν στο διάλυμα αφού τα ευτηκτικά σημεία στα συστήματα $\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{MgCl}_2$ και $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCl}_2$, είναι αντίστοιχα $-23,5$, $-33,6$ και $-49,8^\circ\text{C}$ σύμφωνα με τους Crawford (1981), Shepherd et al. (1985). Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) που κυμαίνονται από $-0,5$ έως $-1,1^\circ\text{C}$, δείχνουν πολύ χαμηλή αλατότητα, από 0,9 έως 1,9 κβ% ισοδ. NaCl στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, σύμφωνα με τον Bodnar (1993). Οι πολύ χαμηλές αλατότητες δείχνουν πιθανώς τη συμμετοχή μετεωρικού νερού στο υδροθερμικό σύστημα.

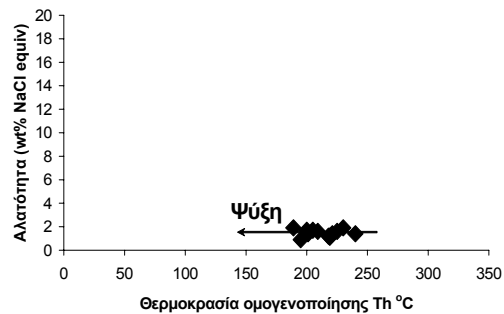
Συνολικά έγιναν 36 μικροθερμομετρικές αναλύσεις, από τις οποίες προέκυψε ότι τα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και οι θερμοκρασίες (T_h) κυμαίνονται από 188 έως 299°C (Σχ. 4). Από το ιστόγραμμα φαίνεται ότι τα περισσότερα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 188 και 246°C με ένα μέγιστο στους 210°C .

Οι πιέσεις των εγκλεισμάτων στη θερμοκρασία ομογενοποίησης είναι πολύ χαμηλές και υπολογίστηκε ότι ανέρχονται έως 29 bar. Από το διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασίας ομογενοποίησης (T_h) και αλατότητας (κβ% ισοδ. NaCl) (Σχ. 5) προκύπτει ότι η πιθανή πορεία εξέλιξης των διαλυμάτων που συνδέονται με τη γένεση του αμέθυστου ήταν η ψύξη (Crawford 1981, Shepherd et al. 1985). Σύμφωνα με τους Shepherd et al. (1985), παρόμοια τάση μπορεί να δείχνουν και τα ρευστά εγκλείσματα που έχουν υποστεί αποχωρισμό (necking down). Επειδή όμως έγινε προσεκτική επιλογή των εγκλεισμάτων για τη μικροθερμομετρική ανάλυση, η περίπτωση αυτή απορρίπτεται. Με βάση τα παραπάνω, ο αμέθυστος στο ύψωμα Ασημένιο στην περιοχή Σαπών σχηματίστηκε σε συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών και πιέσεων από πολύ χαμηλής αλατότητας διαλύματα μετεωρικής πιθανώς προέλευσης.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι με βάση μία προκαταρκτική μελέτη (5 μικροθερμομετρικές αναλύσεις) που έγινε στους αμέθυστους της περιοχής μελέτης από τον Vouduouris (1993) βρέθηκαν παρόμοιες συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασίες ομογενοποίησης που κυμαίνονται από 174 έως 210°C και αλατότητες 2,1 κβ% ισοδ. NaCl. Επίσης, από τον ίδιο συγγραφέα έγινε αναλυτική μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων στους αμέθυστους του γειτονικού επιθερμικού κοιτάσματος των Κασσιτερών. Και εδώ οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης των διφασικών εγκλεισμάτων (193 έως 289°C) και οι αλατότητες που υπολογίστηκαν (0,5 έως 3,5 κβ% ισοδ. NaCl) είναι παρόμοιες με αυτές των αμέθυστων από το ύψωμα Ασημένιο Σαπών.



Σχήμα 4. Ιστόγραμμα των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στους αμέθυστους της περιοχής Ασημένιου, Σάπες.



Σχήμα 5. Διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης και αλατότητας των ρευστών εγκλεισμάτων στους αμέθυστους της περιοχής Ασημένιου, Σάπες.

5 ΑΜΕΘΥΣΤΟΙ ΑΠΟ ΤΟ ΣΟΥΦΛΙ -ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΑ

Στο νομό Έβρου ο αμέθυστος εντοπίζεται μεταξύ του Σουφλίου και της Δαδιάς κοντά στο χωριό Λυκόφη και έχει αναφερθεί από τους Σαπουντζή & Χριστοφίδη (1982) και Voudouris & Katerinopoulos (2004). Συνδέεται με χαλαζιακές φλέβες που διασχίζουν έναν βασαλτικό ανδεσίτη-δακίτη Ολιγοκαινικής ηλικίας (Christofides et al. 2004). Ο αμέθυστος βρίσκεται σε σύμφυση με χαλαζία και χαλκηδόνιο εντός των φλεβών και των κενών που δημιουργούνται. Παρατηρείται μία ζωνώδης υφή με διαδοχική ανάπτυξη του SiO₂ από την περιφέρεια προς το κέντρο και το σχηματισμό αρχικά συμπαγούς χαλκηδόνιου και χαλαζία που μετατρέπεται σε ιδιόμορφους κρυστάλλους αμέθυστου. Σε ορισμένες περιπτώσεις τα κενά έχουν τη μορφή εγκοίλων λόγω των έντονων διαρρήξεων των ηφαιστειακών πετρωμάτων στο τελικό στάδιο της ανόδου των πλούσιων σε πτητικά υδροθερμικών διαλυμάτων. Οι κρύσταλλοι αμέθυστου που μπορεί να φθάσουν σε μήκος έως και 2 cm (Σχ. 6), είναι διαφανείς και έχουν ένα απαλό ιώδες χρώμα που σε ορισμένες περιπτώσεις μεταπίπτει σε έντονο βαθύ ιώδες.

Τα ρευστά εγκλείσματα είναι διφασικά και περιέχουν μία υγρή υδάτινη φάση (L) και μία αέρια φάση (V) σε μορφή φυσαλίδας που καταλαμβάνει όγκο από 15 έως 20% του εγκλείσματος. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 3 έως 30 μm και μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις φθάνει έως 70 μm. Το σχήμα τους είναι συνήθως ωσειδές ή ελλειψοειδές και αρκετά συχνά παρατηρούνται εγκλείσματα με μορφή αρνητικού κρυστάλλου.

Τα ρευστά εγκλείσματα που μελετήθηκαν πληρούν τις προϋποθέσεις που παραθέτει ο Roedder (1984) ώστε να θεωρηθούν ως πρωτογενή εγκλείσματα και έτσι είναι κατάλληλα για μικροθερμομετρική ανάλυση, αφού αντιπροσωπεύουν το αρχικό διάλυμα από το οποίο σχηματίστηκε ο αμέθυστος. Έτσι, με βάση αυτά τα κριτήρια τα πρωτογενή ρευστά εγκλείσματα στην περιοχή έρευνας έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος και μερικές φορές σχήμα αρνητικού κρυστάλλου (negative crystal), και είναι απομονωμένα και σε σχετικά μεγάλη απόσταση από τα υπόλοιπα ρευστά εγκλείσματα. Εκτός από τα πρωτογενή, εντοπίστηκαν και εγκλείσματα τα οποία χαρακτηρίζονται σαν δευτερογενή, δηλαδή με μικρό μέγεθος και πεπλατυσμένο σχήμα που συχνά αναπτύσσονται κατά μήκος επουλωμένων διαρρήξεων (healed fractures). Τα δευτερογενή εγκλείσματα δεν αναλύθηκαν αφού δημιουργούνται από διεργασίες μετά το σχηματισμό του κρυστάλλου.

Εντούτοις, σε ορισμένες περιπτώσεις υπήρχαν ομάδες εγκλεισμάτων που ενώ πληρούσαν τα κριτήρια για να θεωρηθούν πρωτογενή (μεγάλο μέγεθος, σχήμα αρνητικού κρυστάλλου), παρατηρήθηκαν να κατανέμονται παράλληλα προς συγκεκριμένες διευθύνσεις. Από τη μικροθερμομετρική ανάλυση διαπιστώθηκαν θερμοκρασίες παρόμοιες με τα υπόλοιπα πρωτογενή εγκλείσματα και για το λόγο αυτό θεωρήθηκαν ως ψευδοδευτερογενή. Τα ψευδοδευτερογενή (pseudosecondary) εγκλείσματα αναπτύσσονται κατά μήκος ρωγμών ή ζωνών πριν να ολοκληρωθεί η κρυστάλλωση του ορυκτού και άρα θεωρούνται αντιπροσωπευτικά των διαλυμάτων.

Τέλος παρατηρήθηκαν εγκλείσματα με φαινόμενα αποχωρισμού (necking down) και διαφυγής (leaking). Αυτά οφείλονται σε μεταβολές που συμβαίνουν στα ρευστά εγκλείσματα, εξαιτίας της α-

νακρυστάλλωσης του ορυκτού ξενιστής. Έτσι, σε μερικά επιμηκυμένα εγκλείσματα, με την πτώση της θερμοκρασίας, αναπτύσσονται εξογκώματα που ενώνονται μεταξύ τους με λεπτούς λαιμούς και σταδιακά αποχωρίζονται (necking down). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων μικρότερων ρευστών εγκλεισμάτων που συμπεριφέρονται με τελείως διαφορετικό τρόπο από τα αρχικά εγκλείσματα (Roedder 1984).



Σχήμα 6. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι αμέθυστου στην περιοχή Δαδιάς-Σουφλίου. Μήκος φωτογραφίας 10 cm.

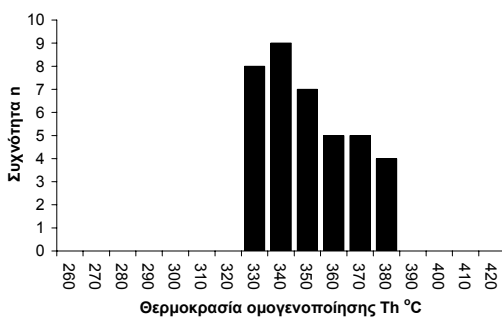


Σχήμα 7. Διφασικό (L,V) ρευστό εγκλείσμα σε αμέθυστο στην περιοχή Δαδιάς-Σουφλίου. Μήκος φωτογραφίας 0,3 mm.

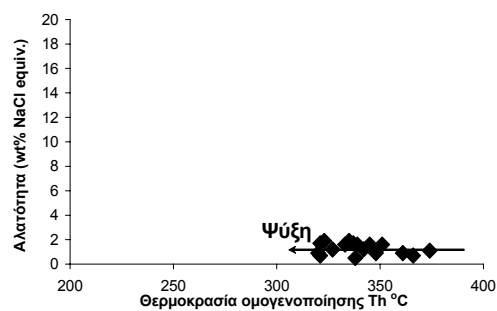
Από την κρυσκοπική μελέτη προέκυψε ότι οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου είναι περίπου $-21,0^{\circ}\text{C}$, κάτι που δείχνει ότι το NaCl είναι το κύριο συστατικό του υδάτινου διαλύματος. Η παραπάνω θερμοκρασία αντιστοιχεί στο ευκτητικό σημείο του συστήματος $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (Crawford 1981, Shepherd et al. 1985). Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) κυμαίνονται από $-0,3$ έως $-1,1^{\circ}\text{C}$. Σύμφωνα με τον Bodnar (1993) οι θερμοκρασίες αυτές στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ δείχνουν πολύ χαμηλή αλατότητα από 0,5 έως 1,9 κβ% ισοδ. NaCl, που είναι πιθανώς αποτέλεσμα της μετεωρικής προέλευσης των υδροθερμικών διαλυμάτων.

Συνολικά έγιναν 38 μικροθερμομετρικές αναλύσεις, από τις οποίες προέκυψε ότι τα ρευστά εγκλείσματα ομογενοποιούνται στην υγρή φάση και οι θερμοκρασίες (T_h) κυμαίνονται από 320 έως 378°C , με ένα μέγιστο στους 320°C (Σχ. 8). Σε ορισμένες περιπτώσεις, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης των ρευστών εγκλεισμάτων στο εργαστήριο, παρατηρήθηκε το φαινόμενο της καταστροφής (decrepitation).

Οι πιέσεις των εγκλεισμάτων στη θερμοκρασία ομογενοποίησης είναι σχετικά χαμηλές και υπολογίστηκε ότι κυμαίνονται από 108 έως 207 bar. Από το διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασίας



Σχήμα 8. Ιστόγραμμα των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων στους αμέθυστους της περιοχής Δαδιάς-Σουφλίου.



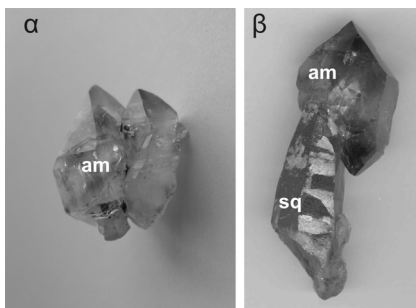
Σχήμα 9. Διάγραμμα συσχέτισης θερμοκρασιών ομογενοποίησης και αλατότητας των ρευστών εγκλεισμάτων στους αμέθυστους της περιοχής Δαδιάς-Σουφλίου.

ομογενοποίησης και αλατότητας (Σχ. 9) προκύπτει ότι η πιθανή πορεία εξέλιξης των διαλυμάτων που συνδέονται με τη γένεση του αμέθυστου είναι η ψύξη, όπως και στην περίπτωση των αμεθυστών της περιοχής Σαπών.

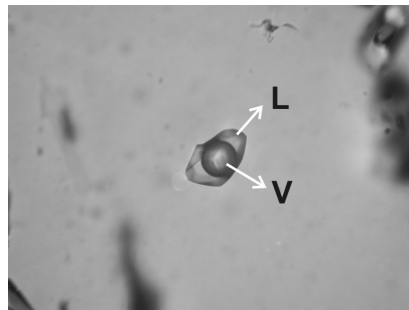
6 ΑΜΕΘΥΣΤΟΙ ΑΠΟ ΤΟ Κ. ΝΕΥΡΟΚΟΠΙ-ΜΙΚΡΟΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΑ

Μεγάλοι ιδιόμορφοι πρισματικοί κρύσταλλοι αμέθυστου αναπτύσσονται στα κενά αλπινότυπων (alpine type) χαλαζιακών φλεβών κατά μήκος διακλάσεων μέσα στους σχιστόλιθους και τους γνεύσιους της μάζας της Ροδόπης στην περιοχή Δασωτού στο Κ. Νευροκόπι Δράμας. Οι αλπινότυπες ορυκτολογικές παραγενέσεις σε διακλάσεις στην Ελλάδα συνδέονται με τα τελευταία στάδια της εξέλιξης της Αλπικής ορογένεσης και σχετίζονται με εφελκυστικές τάσεις και με ανάδυση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων (Κίλιας κ.ά. 2004, Βουδούρης κ.ά. 2005).

Οι αμέθυστοι του Κ. Νευροκοπίου έχουν ένα έντονο βαθύ ιώδες χρώμα και απαντούν σε ποικιλία μορφών και συμφύσεων (Σχ. 10), με μήκος κρυστάλλων που σε ορισμένες περιπτώσεις ξεπερνάει τα 10 cm. Ο αμέθυστος συμφύεται με «καπνία» χαλαζία, ενώ σπανιότερα έχουν βρεθεί και διπλαπόληκτοι κρύσταλλοι (Σχ. 10β). Συχνά παρατηρούνται εντυπωσιακά «σκήπτρα», όπου κρύσταλλοι αμέθυστου αναπτύσσονται επάνω σε κρυστάλλους «καπνία» (Σχ. 10β). Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τον έντονο χρωματισμό τους, κατατάσσουν τους αμέθυστους του Κ. Νευροκοπίου σε παγκόσμιου επιπέδου πολύτιμους λίθους (Σαπουντζής & Χριστοφίδης 1982, Voumouris et al. 2004).



Σχήμα 10. α. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι αμέθυστου (am). β. «Σκήπτρο» καπνία (sq) και αμέθυστου (am) στην περιοχή Κ. Νευροκοπίου. Μήκος φωτογραφίας 10 cm.



Σχήμα 11. Διφασικό (L,V) ρευστό έγκλεισμα σε αμέθυστο στην περιοχή Κ. Νευροκοπίου. Μήκος φωτογραφίας 0,5 mm.

Μελέτες σχετικά με τα ρευστά εγκλείσματα σε αλπινότυπους (alpine-type) χαλαζίες από δικλάσεις του Πεντελικού όρους και της νήσου Εύβοιας έχουν δημοσιευθεί πρόσφατα από τους Κίλιας κ.ά. (2005) και Βουδούρης κ.ά. (2005). Στην παρούσα μελέτη δίνονται στοιχεία από τα αποτελέσματα των μικροθερμομετρικών αναλύσεων στους αμέθυστους Κ. Νευροκοπίου.

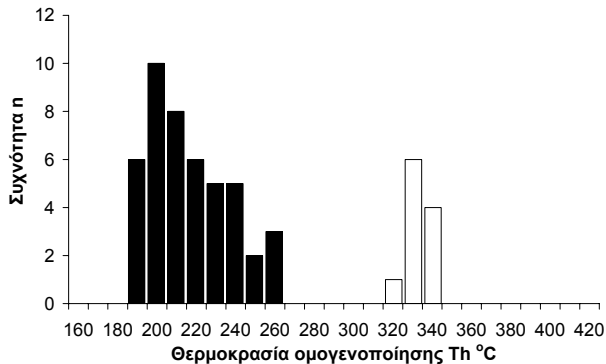
Με βάση τις φάσεις που παρατηρούνται στα ρευστά εγκλείσματα σε θερμοκρασία δωματίου και τη συμπεριφορά τους κατά τη διάρκεια της θέρμανσης και της ψύξης, διακρίνονται δύο τύποι ρευστών εγκλεισμάτων: ο τύπος 1 και ο τύπος 2.

Ο τύπος 1 περιέχει μία υγρή υδάτινη φάση (L) και μία αέρια φάση (V) σε μορφή φυσαλίδας που καταλαμβάνει όγκο από 10 έως 20% του εγκλείσματος. Το μέγεθος των εγκλεισμάτων φθάνει έως 42 μm και το σχήμα τους είναι συνήθως επιμηκυσμένο, ωοειδές ή ελλειψοειδές. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται εγκλείσματα με μορφή αρνητικού κρυστάλλου. Τα ρευστά εγκλείσματα του τύπου 1 που μελετήθηκαν, πληρούν τις προϋποθέσεις για να χαρακτηριστούν ως πρωτογενή και ψευδοδευτερογενή με βάση τον Roedder (1984) και έτσι είναι κατάλληλα για μικροθερμομετρική ανάλυση. Εντοπίστηκαν και δευτερογενή εγκλείσματα που αναπτύσσονται κατά μήκος επουλωμένων διαρρήξεων (healed fractures). Τα εγκλείσματα αυτά δεν αναλύθηκαν αφού σχηματίζονται μετά το σχηματισμό του κρυστάλλου. Φαινόμενα αποχωρισμού (necking down) και διαφυγής (leaking) στα ρευστά εγκλείσματα παρατηρούνται συχνά, κυρίως στα δευτερογενή.

Οι αρχικές θερμοκρασίες τήξης του πάγου είναι περίπου $-21,0^{\circ}\text{C}$, θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ευκτητικό σημείο του συστήματος $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (Shepherd et al. 1985) και άρα το NaCl είναι το κύριο συστατικό του υδάτινου διαλύματος. Οι θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m) κυμαίνονται από $-0,8$ έως $-1,2^{\circ}\text{C}$. Σύμφωνα με τον Bodnar (1993) οι θερμοκρασίες αυτές στο σύστημα $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ δείχνουν πολύ χαμηλή αλατότητα από 1,4 έως 2,1 κβ% ισοδ. NaCl .

Με βάση τις 45 μικροθερμομετρικές αναλύσεις που έγιναν στα εγκλείσματα Τύπου 1, προέκυψε ότι ομογενοποιούνται στην υγρή φάση σε θερμοκρασίες (T_h) που κυμαίνονται από 193 έως 267°C , με ένα μέγιστο στους 200°C (Σχ. 12). Σε ελάχιστες περιπτώσεις, κατά τη διάρκεια της θέρμανσης

των ρευστών εγκλεισμάτων στο εργαστήριο παρατηρήθηκε το φαινόμενο της καταστροφής (decrepitation).



Σχήμα 12. Ιστογράμμα των θερμοκρασιών ομογενοποίησης των ρευστών εγκλεισμάτων Τύπου 1 (μαύρο) και Τύπου 2 (λευκό) στους αμέθυστους της περιοχής Κ. Νευροκοπίου.

προσμίξεις CH₄ ή άλλων αερίων είναι ασήμαντες. Οι θερμοκρασίες τήξης του clathrate δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστούν. Οι αλατότητες των διαλυμάτων κυμαίνονται από 2,6 έως 6,7 κβ% ισοδ. NaCl και υπολογίστηκαν με βάση τις θερμοκρασίες τήξης του πάγου (T_m = -1,2 έως -4,1° C). Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης της φάσης του CO₂ κυμαίνονται από 20,8 έως 22,0° C που δείχνουν ότι η πυκνότητα του CO₂ είναι 0,19 gr/cm³. Οι θερμοκρασίες ολικής ομογενοποίησης στην υγρή φάση, κυμαίνονται από 324 έως 343° C, με ένα μέγιστο στους 330° C, και οι πυκνότητες των διαλυμάτων είναι 0,75 έως 0,94 gr/cm³.

Όπως προκύπτει από τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων, οι αμέθυστοι της περιοχής Κ. Νευροκοπίου σχηματίστηκαν από δύο μη αναμιγνύόμενα ρευστά με διαφορετικό χημισμό, ένα υδατικό διάλυμα με μικρή αλατότητα και ένα ρευστό πλούσιο σε CO₂ με μικρή επίσης αλατότητα. Για να διαπιστωθούν οι ακριβείς συνθήκες σχηματισμού των αμεθύστων της περιοχής μελέτης, όπως πίεση, θερμοκρασία και σύσταση των διαλυμάτων (P, T, X) μελλοντικά θα συνεχιστούν οι μετρήσεις.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μελέτη δίνει νέα στοιχεία σχετικά με τις συνθήκες γένεσης των αμέθυστων από τρεις περιοχές της Β. Ελλάδας. Παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει πρόσφατα από τους Gilg et al. (2003) για το γνωστό κοίτασμα αμέθυστου από το Ametista de Sol της Βραζιλίας που σχετίζεται με βασαλτικά πετρώματα. Οι μικροθερμομετρικές μετρήσεις έδειξαν πολύ χαμηλές αλατότητες, έως 2 κβ% ισοδ. NaCl και χαμηλές θερμοκρασίες ομογενοποίησης κάτω από 100° C. Η μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων στην περιοχή Kyongsang στη Ν. Κορέα (Yang et al. 2001) έδειξε θερμοκρασίες σχηματισμού 280-400° C και πιέσεις περίπου 1kb.

Η μικροθερμομετρική συγκριτική μελέτη των αμέθυστων από περιοχές της Περιφερειακής ζώνης στη Θράκη στις Σάπες και στο Σουφλί, έδειξε ότι υπάρχουν αρκετές ομοιότητες μεταξύ τους. Κοινά χαρακτηριστικά αποτελούν οι πολύ χαμηλές πιέσεις των εγκλεισμάτων στη θερμοκρασία ομογενοποίησης. Στους αμέθυστους από τις Σάπες οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης είναι χαμηλότερες (210° C), ενώ σε εκείνες από το Σουφλί υψηλότερες (340° C). Και στις δύο περιπτώσεις υπολογίστηκε ότι οι αλατότητες των διαλυμάτων ήταν πολύ μικρές λόγω συμμετοχής μετεωρικού νερού στα υδροθερμικά συστήματα και θεωρείται ότι η πιθανή πορεία εξέλιξης των διαλυμάτων που συνδέονται με τη γένεση των αμεθύστων ήταν η ψύξη.

Οι αμέθυστοι από τη μάζα της Ροδόπης στο Κ. Νευροκόπι δείχνουν διαφορετικά χαρακτηριστικά αφού σχηματίστηκαν από δύο μη αναμιγνύόμενα ρευστά με διαφορετικό χημισμό, ένα υδατικό διάλυμα με μικρή αλατότητα και ένα ρευστό πλούσιο σε CO₂ με μικρή επίσης αλατότητα. Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης για τα εγκλείσματα του Τύπου 1 είναι από 193 έως 267° C, με ένα μέγιστο στους 200° C και για του Τύπου 2 είναι από 324 έως 343° C με ένα μέγιστο στους 330° C.

Ο Τύπος 2 στη θερμοκρασία δωματίου περιέχει δύο φάσεις, μία υδατινή L (H₂O) και μία αέρια V (CO₂-H₂O), ενώ δεν παρατηρείται η υγρή φάση του CO₂. Μόνο κατά την ψύξη γίνονται εμφανείς οι δύο φάσεις του CO₂. Το μέγεθος των εγκλεισμάτων κυμαίνεται από 9 έως 65 μm και έχουν συνήθως μορφή αρνητικού κρυστάλλου, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκαν και επιμηκυσμένα εγκλείσματα. Συνολικά έγιναν 15 μικροθερμομετρικές αναλύσεις στον Τύπο 2.

Οι θερμοκρασίες τήξης της στερεάς φάσης του CO₂ είναι περίπου -57° C, πολύ κοντά στο τριπλό σημείο του καθαρού CO₂ (-56,6° C) και άρα οι

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστίες οφείλονται στον Καθηγητή Κ. Bogdanov του Πανεπιστημίου Σόφιας για την την κατασκευή των διπλά στιλβωμένων τομών ειδικών για τη μελέτη των ρευστών εγκλεισμάτων και τους δύο κριτές για τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις τους και τη βελτίωση του τελικού κειμένου.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α., Κίλιας Σ., Μέλιος Β., Δέση Κ. & Βασταρδή Α. 2005. Ορυκτολογικές - μικροθερμομετρικές μελέτες σε χαλαζιακές φλέβες της νήσου Εύβοιας. Πρακτικά του 2ου Συνεδρίου της Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας & Γεωχημείας. (υπό εκτύπωση)
- Κίλιας Σ., Βουδούρης Π., Κατερινόπουλος Α. & Καβούρη Σ. 2004. Μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων σε αλπινότυπους χαλαζίες από διακλάσεις του Πεντελικού όρους. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XXXVI, 2.
- Κουρής Χ. 1980. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μέση-Ξυλαγανή, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Μαγκανάς Α. 1988. Μελέτη της ορυκτολογίας, πετρολογίας, γεωχημείας και των φαινομένων μεταμορφώσεως βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων της Περιφερειακής Ζώνης στην περιοχή της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή. Πανεπιστήμιο Αθηνών, 332σ.
- Παπαδόπουλος Π. 1980. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Φέρες-Πέπλος-Αίνοσ, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Παπαδόπουλος Π. 1982. Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, Φύλλο Μαρώνια, κλίμακα 1:50.000. ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Πομόνη-Παπαϊωάννου Φ. & Παπαδόπουλος Π. 1988. Ιζηματολογική μελέτη των ανθρακικών πετρωμάτων της Μεταϊζηματογενούς σειράς της ενότητας Μάκρης (ΝΑ Ροδόπη). Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ., XX, 2, 429-447.
- Σαπουντζής Η. & Χριστοφίδης Γ. 1982. Ορυκτοδιαγνωστική. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη, 239 σ.
- Arıkas K. & Voudouris P. 1998. Hydrothermal alterations and mineralisations of magmatic rocks in the south-eastern Rhodope Massif. *Acta Vulcanologica*, 10, 353-365
- Bakker R.J. 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 194, 3-23.
- Bodnar R.J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of the H₂O-NaCl solutions. *Geochim et Cosmochim Acta*, 57, 683-684
- Bridges P.S., Gordon M.J., Michael C. & Ampatzoglou M. 1997. Gold mineralisation at Sapes, Northern Greece. *Europe's Major Gold Deposits. Irish Association for Economic Geology*, 95-107.
- Christofides G. 1996. Tertiary magmatism in the Greek Rhodope Massif, northern Greece: granitic plutons. In: Knezevic, Krstic (eds) *Terranes of Serbia. The Formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions*. Belgrade, 155-160
- Christofides G., Eleftheriadis G. & Esson J. 1990. Preliminary results on the magmatic evolution on the island of Samothraki granite (Thrace, Northeastern Greece). *Geol. Rhodopica*, 2, 213-226.
- Christofides G., Pecskay Z., Eleftheriadis G., Soldatos T. & Koroneos A. 2004. The Tertiary Evros volcanic rocks (Thrace, Northeastern Greece): Petrology and K/Ar geochronology. *Geol. Carpathica*, 55, 397-409.
- 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
- Crawford M.L. 1981. Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In: Hollister L.S. & Crawford M.L. (eds), *Short course in fluid inclusions: applications to petrology*, 75-100.
- De Boorder H., Spakman W., White S.H. & Wortel M.J.R. 1998. Late Cenozoic mineralisation, orogenic collapse and slab detachment in the European Alpine Belt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 164, 569-575
- Del Moro A., Innocenti F., Kyriakopoulos C., Manetti P. & Papadopoulos P. 1988. Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. *N. Jb. Min. Abh.*, 159, 113-135
- Dimadis E. & Zachos S. 1989. Geological and tectonic structure of the metamorphic basement of the Greek Rhodope. *Geol Rhodopica*, 1, 122-130
- Eleftheriadis G. 1990. Petrology and geochemistry of the Oligocene volcanic rocks from the Central Rhodope Massif (N.Greece). *Geol. Rhodopica* 2, 180-196
- 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 London, Spec. Publ.*, 17, 687-699
- Gilg H.A., Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gatter I. & Strieder A.J. 2003. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineral. Deposita*, 38, 1009-1025
- Innocenti F., Kollios N., Manetti P., Mazzuoli R., Peccerillo G., Rita F. & Villari L. 1984. Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in Northeastern Greece. *Bull. Volcan.*, 47, 25-37.
- Jones C.E., Baker J.H., Tarney J. & Gerouki F. 1992. Tertiary granitoids of Rhodope, N. Greece: magmatism related to extensional collapse of the Hellenic Orogen? *Tectonophysics*, 210, 295-314.

- MacDonald, A.J. & Spooner E.T.C. 1981. Calibration of a Linkam TH 600 programmable heating-cooling stage for microthermometric examination of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 76, 1248-1258.
- Michael C., Perdikatsis V., Dimou E. & Marantos I. 1995. Hydrothermal alteration and ore deposition in epithermal precious metal deposit of Agios Demetrios, Konos area, Northern Greece. *Geol. Soc. Greece, Special Public.* 4, 778-782.
- Mposkos E. & Kostopoulos D. 2001. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 497-506.
- Mposkos E. & Krohe A. 2000. Petrological and structural evolution of continental high pressure (HP) metamorphic rocks in the Alpine Rhodope Domain (N. Greece), in: I. Panayides, C. Xenophontos, J. Malpas (Eds.), *Proceedings of the Third International Conference on the Geology of the Eastern Mediterranean*, Geological Survey of Cyprus, Nicosia, 221-232.
- Mposkos E. & Liati A. 1993. Metamorphic evolution of metapilites in the high-pressure terrane of the Rhodope zone, Northern Greece. *Can. Mineral.*, 31, 401-424.
- Pe-Piper G., Christofides G. & Eleftheriadis G. 1998. Lead and neodymium isotopic composition of Tertiary igneous rocks of northeastern Greece and their regional significance. *Acta Vulcanologica*, 10, 255-263.
- Roedder E. 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*, vol. 12, Mineralogical Society of America, 646p.
- Shaw A.J. & Constantinides D.C. 2001. The Sapes gold project. *Bull. Geol. Soc. Greece XXXIV/3*, 1073-1080.
- Shepherd T., Rankin A. & Alderton D. (1985). *A practical guide to fluid inclusion studies*. Blackie and Son, Glasgow, 239p.
- Shepherd T.J. 1981. Temperature-programmable, heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.*, 76, 1244-1247.
- Soldatos T. & Christofides G. 1986. Rb-Sr geochronology and origin of the Elatia pluton, central Rhodope, North Greece. *Geologica Balcanica*, 16 (1), 15-23.
- Voudouris P. & Katerinopoulos A. 2004. New occurrences of mineral megacrysts in Tertiary magmatic-hydrothermal and epithermal environments in Greece. *Documenta Naturae*, 151, 1-21
- Voudouris P., Katerinopoulos A. & Melfos V. 2004. Alpine-type fissure minerals in Greece. *Documenta Naturae*, 151, 23-45.
- Voudouris P. 1993. Mineralogische, mikrothermometrische und geochemische Untersuchungen an Epithermalen Au-Ag-Gangmineralisationen bei Kassiteres/Sape (Nordostgriechenland). *Universität Hamburg*. 218p.
- Yang K.H., Yun S.H. & Lee J.D. 2001. A fluid inclusion study of an amethyst deposit in the Cretaceous Kyongsang Basin, South Korea. *Mineral. Magazine*, 65, 477-487.

ABSTRACT

FLUID INCLUSION STUDIES IN AMETHYSTS FROM MACEDONIA AND THRACE: SAPES, SOUFLI, K. NEVROKOPI

Melfos V.

Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, Faculty of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, melfos@geo.auth.gr

Fluid inclusion studies from amethysts in Sapes show very low salinities (0.9-1.9 wt% equiv NaCl) and homogenization temperatures from 188 to 246° C. The amethysts from Soufli were formed from fluids with low salinities (0.5-1.9 wt% equiv NaCl) at temperatures 320-378° C. Both amethyst occurrences are interpreted to have been formed due to temperature decreasing from meteoric hydrothermal solutions activated in the volcanic terrains of Thrace. The amethysts from K. Nevrokopi were formed from two immiscible fluids. The first fluid contains H₂O-NaCl with salinities 1.4-2.1 wt% equiv NaCl and homogenization temperatures 193-267° C. The second fluid contains H₂O-NaCl-CO₂ with salinities 2.6-6.7 wt% equiv NaCl and homogenization temperatures 324-343° C.

ΔΕΣΜΕΥΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΙΔΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΜΗ ΚΑΘΑΡΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΑΠΑΝΤΩΝΤΑΙ ΣΤΙΣ ΔΙΑΚΛΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΥΡΙΓΕΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ

Μιμίδης Θ. και Σταυρόπουλος Δ.

Τομέας Διαχείρισης Υδατικών Πόρων, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 118 55 Αθήνα, lhyd2mit@aua.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτή την εργασία έγινε προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας με τη βοήθεια των μεθόδων της αιθυλικής αλκοόλης και της BET για περίπου 30-35 μη καθαρά ορυκτολογικά συστήματα. Επίσης μετρήθηκαν οι δεσμευτικές ικανότητες τους ως συνάρτηση του pH με την τεχνική των ισοτοπικών διαλυμάτων. Αυτά τα ορυκτολογικά συστήματα θεωρούνται αντιπροσωπευτικά κύριων και δευτερευόντων ορυκτολογικών συστατικών εκρηξιγενών πετρωμάτων, καθώς και αυτών που συναντώνται εντός των διακλάσεων τους ως προϊόντα εξαλλοίωσης μετά από κυκλοφορία νερού. Σε γενικές γραμμές, οι δεσμευτικές ικανότητες των ανιόντων παρουσιάζονται χαμηλές (<0,1 meq/100gr) για όλα τα ορυκτολογικά συστήματα. Οι δεσμευτικές ικανότητες των κατιόντων, οι οποίες αυξάνουν με την άνοδο του pH, εμφανίζουν τιμές $\leq 0,1$ meq/100gr για τα ορυκτολογικά συστήματα που περιέχουν μη-πυριτικά ορυκτά. Στα περισσότερα από τα συστήματα με πυριτικά ορυκτά, με εξαίρεση τα φυλλοπυριτικά, οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0,1-1 meq/100gr, ενώ με την παρουσία ορυκτών των αργίλων και μερικών ζεόλιθων εμφανίζουν τιμές μεταξύ ενώ 1-8 meq/100gr. Γενικά οι ροφητικές ικανότητες είναι πολύ μικρές, κάτι που μπορεί να εξηγηθεί από το μικρό ποσοστό των μικροπορόδων ορυκτών που περιέχονται στα μη καθαρά ορυκτολογικά συστήματα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με τα Ευρωπαϊκά προγράμματα στερεών καταλοίπων υψηλής ραδιενέργειας, τα επικίνδυνα αυτά απόβλητα μπορεί να διατίθενται εντός σηράγγων βάθους που διανοίγονται εντός κατάλληλων γεωλογικών σχηματισμών, μεταξύ των οποίων συμπεριλαμβάνονται και τα πυριγενή πετρώματα (κρυσταλλικές μάζες). Οι συνηθέστεροι τρόποι διαφυγής, από τον υπόγειο χώρο ταφής (repository) προς τη βιόσφαιρα μπορεί να λαμβάνει χώρα διαμέσου ανοικτών διακλάσεων (δευτερογενές πορώδες), όπου αποταμιεύεται και διακινείται εύκολα το υπόγειο νερό. Η κατακράτηση αυτών των ραδιονουκλιδίων, από τις εκτιθέμενες στο νερό επιφάνειες ορυκτών που εντοπίζονται εντός των διακλάσεων, δημιουργεί ένα τεράστιο γεωλογικό φράγμα προς τη βιόσφαιρα για πολλά ραδιονουκλίδια.

Τα ορυκτά στις διακλάσεις είναι συνήθως λίγο διαφορετικά από αυτά που συναντώνται εντός της κύριας μάζας του πετρώματος. Για τα πυριγενή, όπως ο γρανίτης, τα κύρια ορυκτά που συνθέτουν το πέτρωμα είναι ο χαλαζίας, οι άστριοι, οι μαρμαρυγίες και οι αμφίβολοι, ενώ στα βασικά πυριγενή, όπως ο βασάλτης κάνουν την εμφάνισή τους επίσης πυρόξενοι και ολιβίνης (Hurlbut 1966).

Επί της ουσίας, τρεις κατηγορίες ορυκτών απαντώνται στις διακλάσεις:

- Προϊόντα αποσάθρωσης και μετασχηματισμού των κύριων συστατικών της κρυσταλλικής μάζας.
- Προϊόντα μεταμορφικά και υδροθερμικά.
- Ιζήματα από υδατικά διαλύματα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Προκειμένου να επιτευχθεί μια ποσοτική περιγραφή της ανάσχεσης ή της διαφυγής των ραδιονουκλιδίων, είναι απαραίτητο να περιγραφούν αναλυτικά οι χημικές ιδιότητες που επικρατούν κατά τη μεταφορά τους στο σύστημα βράχου – υπόγειο νερό.

Οι μετρήσεις στα ορυκτά πραγματοποιήθηκαν στο Κέντρο Πυρηνικών Ερευνών (SCK/CEN) της πόλης Μοί του βορείου Βελγίου και αφορούσε σε μια σειρά από πειράματα στο Εργαστήριο Γεωτεχνολογίας και στο ύπαιθρο (νότιο Βέλγιο), όπως:

- Χαρακτηρισμός των ορυκτών των διακλάσεων.
- Απορρόφηση των ραδιονουκλιδίων από τα ορυκτά των διακλάσεων και τα ορυκτά του πετρώματος.
- Διάχυση των ραδιονουκλιδίων, διαμέσου των επιφανειών επικάλυψης των διακλάσεων, στην υποκείμενη βραχομάζα.
- Μετανάστευση των ραδιονουκλιδίων σε φυσικές διακλάσεις.

Στην εργασία αυτή γίνεται προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας και των δεσμευτικών ικανοτήτων (ανιόντων και κατιόντων) για κοινά ορυκτά διακλάσεων, καθώς επίσης και για μερικά από τα δευτερεύοντα ορυκτά, όπως επίσης και για κύρια συστατικά των πυριγενών πετρωμάτων. Η δημιουργία βάσης δεδομένων θα οδηγήσει σε περαιτέρω προβληματισμό και ανάλυση της παρατηρούμενης απορρόφησης των ραδιονουκλιδίων και της μεταναστευτικής τους συμπεριφοράς διαμέσου των συστημάτων διακλάσεων.

2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Επιλέγηκαν αντιπροσωπευτικά ορυκτά των κρυσταλλικών πετρωμάτων για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειάς τους, καθώς και για τη μελέτη σε ευρύτερο επίπεδο των ροφητικών ικανοτήτων τους. Πρόκειται για τα παρακάτω ορυκτολογικά συστήματα αποτελούμενα από μη καθαρά ορυκτά, τα οποία εμφανίζονται με μικρές διαφορές στην κοκκομετρία τους:

- Κύρια ορυκτά δόμησης των πετρωμάτων.
- Πιστοποιημένα ορυκτά εντός διακλάσεων από καρότα γεωτρήσεων.
- Άλλα συνήθη δευτερεύοντα ορυκτά.

Επίσης μερικά συνήθη ορυκτά:

- Τα οποία περιλαμβάνουν μικρές ποσότητες από ακτινίδια και λανθανίδια
- Αντιπροσώπους και από τις έξι κύριες κατηγορίες των πυριτικών.

Τα επιλεγέντα ορυκτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, όπου γίνεται και ο διαχωρισμός τους σε μικροπορώδη και μη-μικροπορώδη (Misaelides et al. 1993, Godelitsas et al. 2003).

Καλά χαρακτηρισμένα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν και κοσκινίστηκαν. Τα κλάσματα μεγέθους από 0,044 έως 0,063 mm αφού πλύθηκαν και υπέστησαν απαλό στέγνωμα στους 105° C (εκτός από μερικά ορυκτά των αργίλων) χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας και της δεσμευτικής ικανότητας.

3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

3.1 Ειδικές επιφάνειες

Οι ειδικές επιφάνειες υπολογίστηκαν με τη μέθοδο της αιθυλικής αλκοόλης (E.G.) (Dyal and Hendrick 1950, Bower and Goertzen 1959, McNeal 1964). Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Τα ξηρά δείγματα βάρους από 100-1000 mgf διαβρέχτηκαν με αιθυλική αλκοόλη και ακολούθησε εξισορρόπησης τους εντός ενός υγραντήρα υπό κενό ο οποίος περιείχε άνυδρο διαλύτη χλωριούχου ασβεστίου-αιθυλικής αλκοόλης μέχρι σταθεροποίησης του βάρους τους. Το υπολειπόμενο στρώμα αιθυλικής αλκοόλης πάνω στους κόκκους του ορυκτού παρουσίασε ένα ομοιόμορφο πάχος και η συνολική επιφάνεια υπολογίστηκε από τη διαφορά βάρους του μη επεξεργασμένου δείγματος και αυτού που είχε εκτεθεί στην αιθυλική αλκοόλη. Τα σχετικά λάθη παρουσίασαν μεγάλες τιμές· εμφανίζεται ένα ελάχιστο σφάλμα της τάξης του 10-20 % για τιμές κάτω από 5 m²/gr και το οποίο μειώνεται κάτω του 5-10 % για υψηλότερες τιμές.

Οι επιφάνειες προσδιορίστηκαν επίσης με τη μέθοδο BET (Brunauer et al. 1938). Το σχετικό σφάλμα σε αυτές τις μετρήσεις ανήλθε τουλάχιστον στο 10-15 %.

3.2 Δεσμευτικές ικανότητες

Οι ικανότητες ανταλλαγής ανιόντων και κατιόντων καθορίστηκαν για τα ορυκτά ως συναρτήσεις του pH. Χρησιμοποιήθηκε η ισοτοπική τεχνική της αραίωσης των Francis and Grigal (1971) κάνοντας χρήση ιχνηθετών όπως το ⁸²Br με χρόνο ημιζωής 35 h και το ²²Na με χρόνο ημιζωής 2.6 y για τον κορεσμό των δειγμάτων των ορυκτών με Na⁺ και Br⁻ αντιστοίχως. Ένας ελάχιστος αριθμός

δειγμάτων (τρία έως τέσσερα) εκτέθηκε σε ένα μαρκαρισμένο υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα NaBr (0,5 M ή υψηλότερης) γνωστής ιοντικής ισχύος και διαφόρων τιμών pH. Τα ορυκτά κορέσθηκαν σε Na⁺ και Br⁻ (συνολικός χρόνος επαφής: 96 ώρες) και κατόπιν υποβλήθηκαν σε μετρήσεις pH. Με τη βοήθεια φυγοκέντρωσης απομακρύνθηκε η υδάτινη φάση και το στερεό υπόλειμμα καθαρίστηκε επιμελώς με μεθανόλη (5 φορές) για την απομάκρυνση κάθε ίχνους NaBr. Κατόπιν προσδιορίστηκε η συνολική ποσότητα των ισotόπων ⁸²Br και ²²Na που παρέμειναν πάνω στις στερεές επιφάνειες, καθώς και η ποσότητα μόνο του ²²Na μετά από έξι εβδομάδες φύλαξης και διατήρησής του, όταν όλο το ισotόπο ⁸²Br είχε σχεδόν τελείως μεταστοιχειωθεί. Τέλος οι ποσότητες των ανταλλάξιμων ιόντων Br⁻ και Na⁺ υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των γνωστών ειδικών ενεργοτήτων.

Πίνακας 1. Επιλεγέντα μη καθαρά ορυκτολογικά συστήματα για τη μελέτη των δεσμευτικών ικανοτήτων τους και τον προσδιορισμό των ειδικών επιφανειών τους.

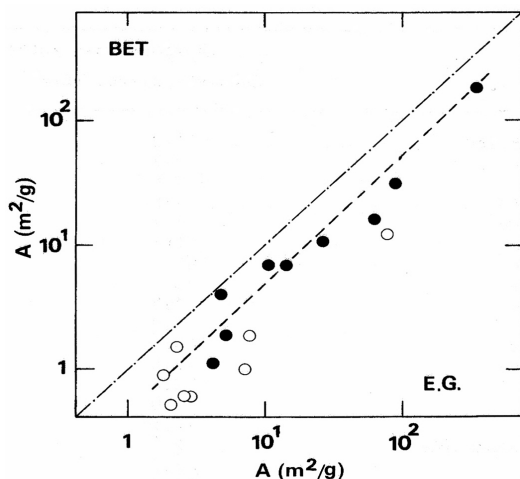
Τάξη	Ονομασία	Ταξινόμηση	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr) E.G.	BET		
1. Σουλφίδια	Γαληνίτης	MM				
	Σφαλερίτης	MM				
	Χαλκοπυρίτης	MM	7,2	1,0		
	Μαγνητοπυρίτης	MM				
	Κιναβαρίτης	MM	7,7	1,9		
2. Οξειδία	Σιδηροπυρίτης	MM	7,0	-		
	Κορούνδιο	MM	2,1	0,5		
	Υδροξειδία	Αιματίτης	MM	1,8	0,9	
		Πυρολουσίτης	M			
		Μαγνητίτης	MM	2,1	1,5	
Λειμονίτης/ Γκαιτίτης		M	80	13		
3. Αλογονίδια	Γυψίτης	M	13	-		
	Φθορίτης	MM	1,6	-		
	Ανθρακικά	Ασβεστίτης	MM	2,9	0,6	
	Θειικά	Δολομίτης	MM	4,0	-	
	Φωσφορικά	Γύψος/Ανυδρίτης	MM	3,8	-	
4. Πυριτικά	α, νεσοπυριτικά	Απατίτης	MM	2,8	0,6	
		Ολιβίνης	MM	5,0	2,0	
		Γρανάτης/ Αλμανδίνης	MM	2,1	-	
		Ζιρκόνιο	MM	4,1	-	
		Τιτανίτης	MM	3,3	-	
	β, σοροπυριτικά	Επίδοτο	MM	4,2	-	
		γ, κυκλοπυριτικά	Βήρυλλος	MM		
	δ, ινοπυριτικά		Αυγίτης	MM	6,3	-
			Κεροσίλβη	MM	4,6	4,3
		Ατταπουλγκίτης ¹	M	34	190	
		ε, φυλλοπυριτικά	Σερπεντίνης	M	61	15,7
	Καολινίτης ¹		M	27	11	
	Αλλοϋσίτης ¹		M	93	32	
	Μοντμοριλλονίτης ¹		M	800	-	
	Παλυγορσκήτης		M			
	Μοσχοβίτης		M	11	7,2	
	Βιοτίτης		M	14	7,0	
	Χλωρίτης		M	24	-	
	Πρενίτης		M			
	στ, τεκτοπυριτικά		Χαλαζίας	MM	2,8	0,3
Μικροκλινής		MM	4,2	1,1		
Αλβίτης		MM	2,9	-		
Ανορθίτης/ Μπιτοβνίτης		MM	3,1	-		
Ανάκιομο		M				
Στιλβίτης		M				
Λωμοντίτης		M				

¹: Μη κοσκινισμένο υλικό, MM = μη-μικροπορώδη, M = μικροπορώδη.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Οι υπολογισθείσες τιμές των ειδικών επιφανειών αφορούν σε 32 ορυκτά του Πίνακα 1. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν με την μέθοδο E.G. θα μπορούσαν ίσως να είναι αντιπροσωπευτικές των διαθέσιμων επιφανειών για διεργασίες ρόφησης με συστατικά διαλυμένα στο νερό τα οποία έρχονται σε επαφή με στερεές επιφάνειες.

Οι επιφάνειες που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο E.G. παρουσίασαν τιμές μεγαλύτερες από αυτές που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο BET (βλ. Σχήμα 1). Η συσχέτιση μεταξύ των E.G.-BET επιφανειών είναι αποδεκτή, αν αναλογιστεί κανείς τα σχετικά σφάλματα των μετρήσεων.



Σχήμα 1. Συσχέτιση μεταξύ των ειδικών επιφανειών (A) που υπολογίζονται με την μέθοδο BET και τη μέθοδο της αιθυλικής αλκοόλης (E.G). Οι λευκές κουκίδες αφορούν σε μη καθαρά συστήματα μη πυριτικών ορυκτών, ενώ οι μαύρες σε πυριτικά.

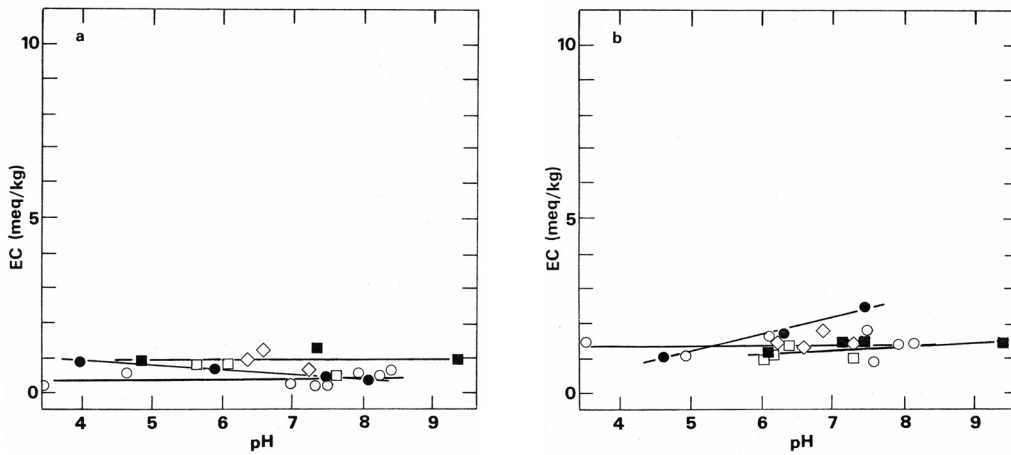
Οι μετρηθείσες δεσμευτικές ικανότητες ιόντων (E.C) [κατιόντων CEC (**συγκράτηση**) και ανιόντων AEC] παρουσιάζονται στα Σχήματα 2 έως 10 και εκτίθενται σε περίληψη στον Πίνακα 2. Η AEC παρουσιάζεται γενικά χαμηλή τόσο για τα μη - πυριτικά όσο και για τα πυριτικά ορυκτά και σπάνια ξεπερνά το 0,1 meq/100gr. Εξαιρέση αποτελούν ο λειμονίτης και ο πυρολουσίτης από τα οξειδία/υδροξειδία και μερικά από τα πυριτικά, όπως ο ολιβίνης, το ζirkόνιο, ο μοσχοβίτης, ο ατταπουλγκίτης, ο μπιτοβνίτης και ο λωμοντίτης τα οποία εμφανίζουν τιμές γύρω ή ελαφρά πάνω από 0,1 meq/100gr. Υψηλές τιμές (πάνω από 1 meq/100gr) παρουσίασαν μερικοί ζεόλιθοι (ανάλκιμος και ειδικά ο σιλιβίτης), καθώς και ο παλιγοροσκίτης και περιστασιακά ο λειμονίτης (δεν αναφέρονται στον Πίνακα 2). Η AEC μειώνεται ελαφρά με την άνοδο του pH.

Η CEC είναι σε γενικές γραμμές χαμηλή για τα μη πυριτικά όπως τα αλογονούχα, τα θειούχα και τα φωσφορικά (<0,1 meq/100gr) και συνήθως αρκετά υψηλότερη, αλλά όχι σημαντικά (περίπου 0.1 meq/100gr) για τα οξειδία. Εξαιρέση αποτελούν ο λειμονίτης και ο πυρολουσίτης (επιφανειακές επιδράσεις).

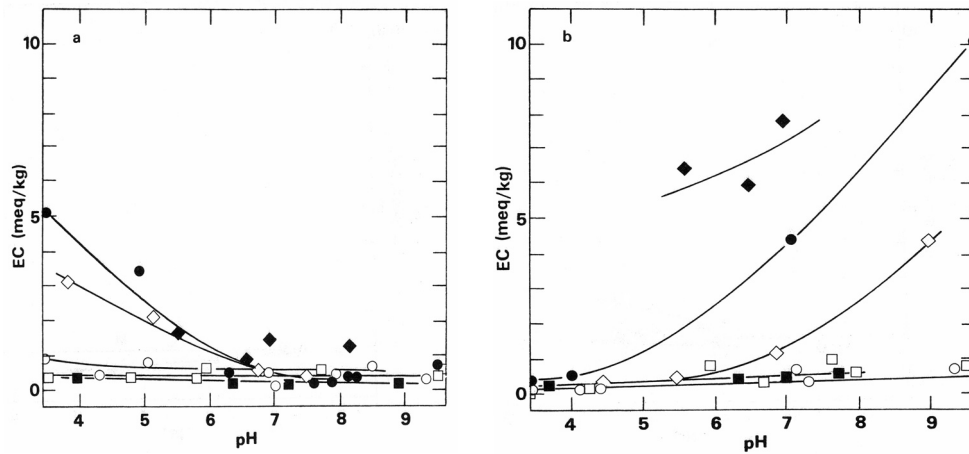
Τα περισσότερα από τα πυριτικά, με εξαίρεση τα φυλλοπυριτικά και τους ζεόλιθους παρουσιάζουν CEC σε ένα εύρος μεταξύ 0,1-1 meq/100gr. Για τα φυλλοπυριτικά και τους ζεόλιθους οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 2-5 meq/100gr (π.χ. ατταπουλγκίτης, καολινίτης, αλλουσίτης, μοσχοβίτης, βιοτίτης, χλωρίτης και λωμοντίτης) με εξαίρεση τον μοντμοριλλονίτη, τον ανάλκιμο και τον σιλιβίτη, όπου οι τιμές ανέρχονται σε μερικές δεκάδες meq/100gr.

Η CEC επιδεικνύει μια απόλυτη εξάρτηση από το pH, αν αναλογιστεί κανείς το φορτίο των επιφανειών των ορυκτών σαν συνάρτηση του pH.

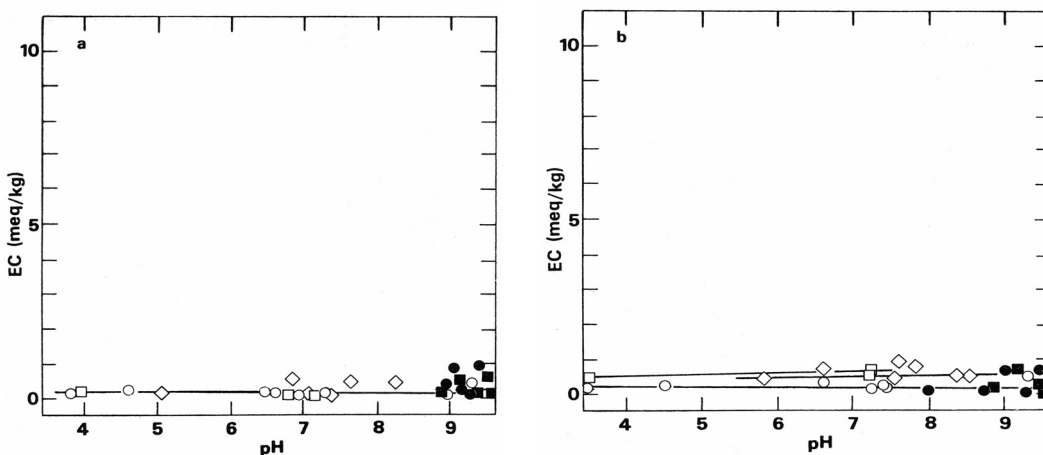
Συμπερασματικά, μια υποβάθμιση και αποσάθρωση, π.χ. των αστρίων σε ορυκτά των αργίλων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της CEC ακόμα και μέχρι 150 φορές περισσότερο. Είναι φανερό ότι η σύσταση των ορυκτών των αργίλων επιφέρει μεγάλες επιδράσεις στις συγκεντρώσεις των κατιόντων στο νερό που έρχεται σε επαφή με τις αργίλους (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^+) όταν επέλθει δεσμευτική ισορροπία. Αυτή πιθανά να είναι και η αιτία του ότι τα στοιχεία αυτά εμφανίζουν παραπλήσιες συγκεντρώσεις σε βαθιά υπόγεια νερά ανεξάρτητα υδρολιθολογικού σχηματισμού.



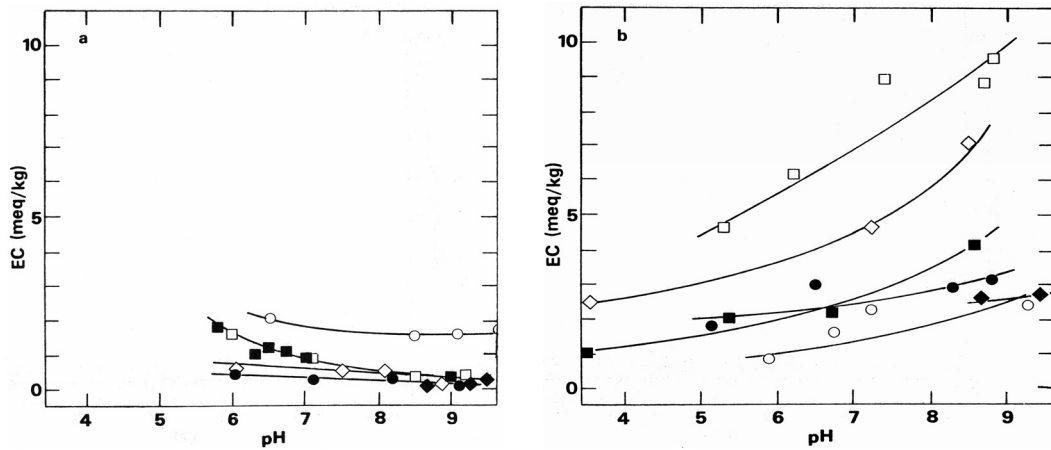
Σχήμα 2. Ικανότητα συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα σουλφιδίων. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ■ γαληνίτης, ◇ σφαλερίτης, ● χαλκοπυρίτης, □ σιδηροπυρίτης, ○ μαγνητοπυρίτης



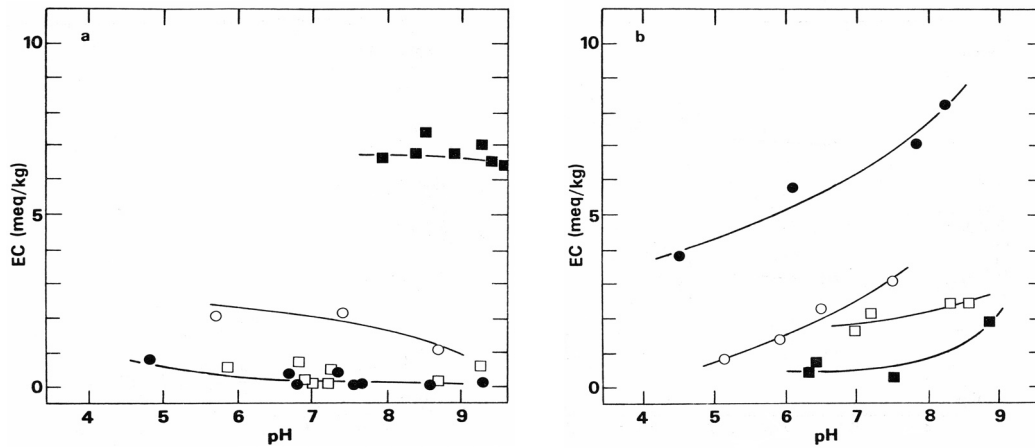
Σχήμα 3. Ικανότητα συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα οξειδίων και υδροξειδίων. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ■ κορούνδιο, ◇ γυψίτης, ● λειμονίτης, □ αιματίτης, ○ μαγνητίτης, ◆ πυρολουσίτης



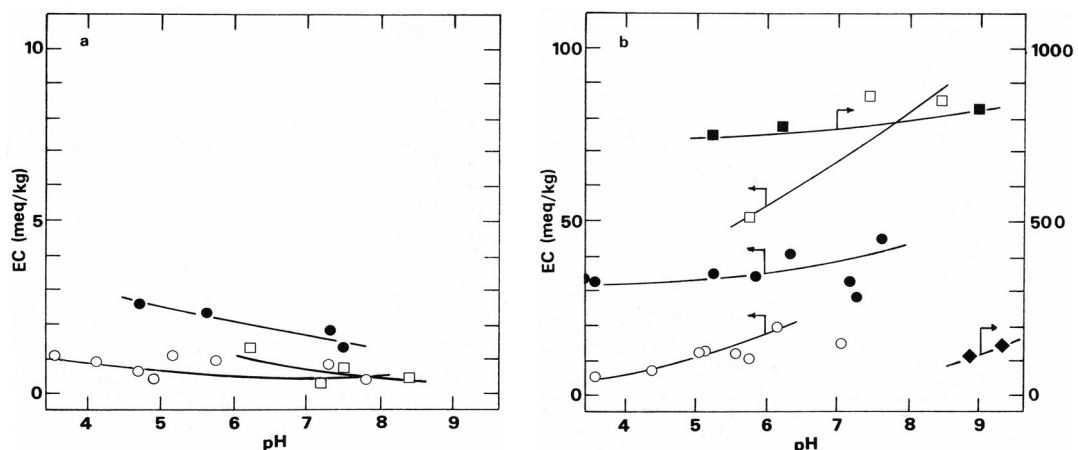
Σχήμα 4. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα αλογονιδίων, ανθρακικών, θειικών και φωσφορικών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ○ φθορίτης, ■ ασβεσίτης, ● δολομίτης, □ ανυδρίτης, ◇ απατίτης



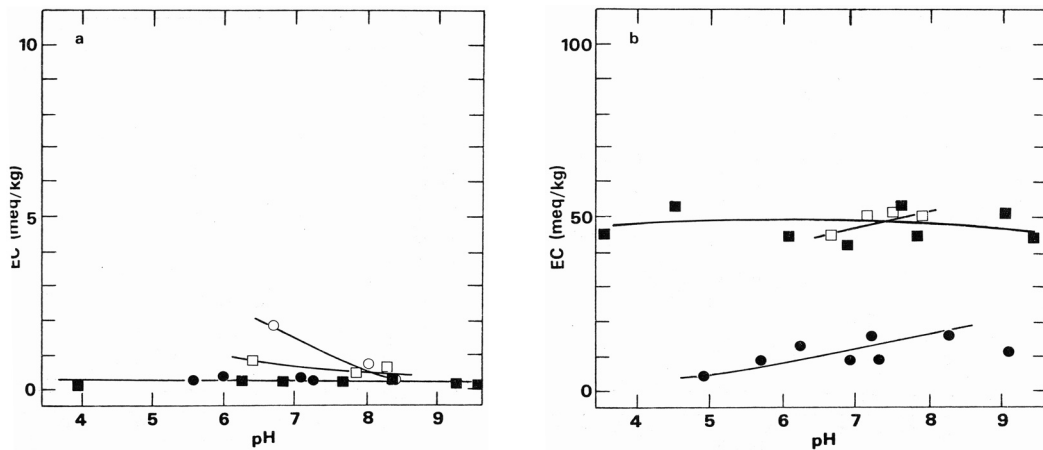
Σχήμα 5. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα νέσο- και σοροπυρρικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα και η αναντιστοιχία μεταξύ των τιμών του σερπεντίνης και του αυγίτη οφείλεται στην διαφορετική κοκκομετρία των υλικών). ○ ολιβίνης, ● αλμανδίνης, ■ ζirkόνιο, □ πιανίτης, ◇ επίδοτο, ◆ πρενίτης (φυλλοπυρρικό)



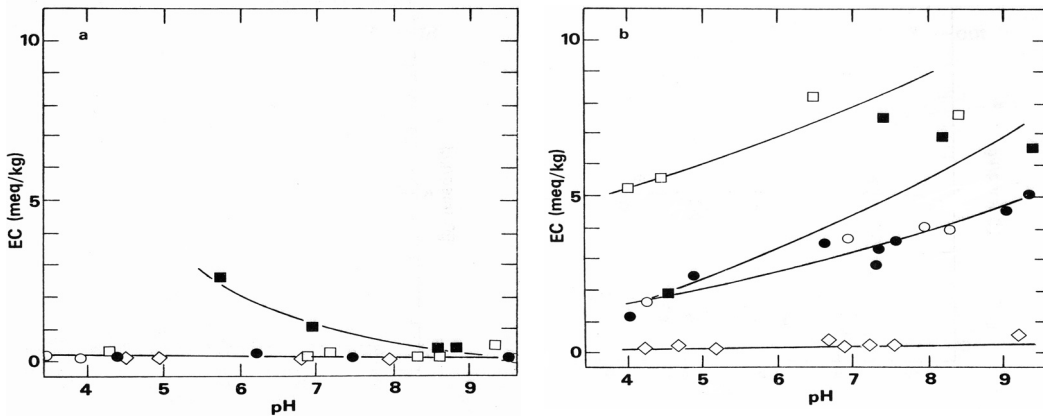
Σχήμα 6. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα κύκλο- και ινοπυρρικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα). ○ βήρυλλος, ● αυγίτης, □ κερροστίλβη, ■ σερπεντίνης (φυλλοπυρρικό)



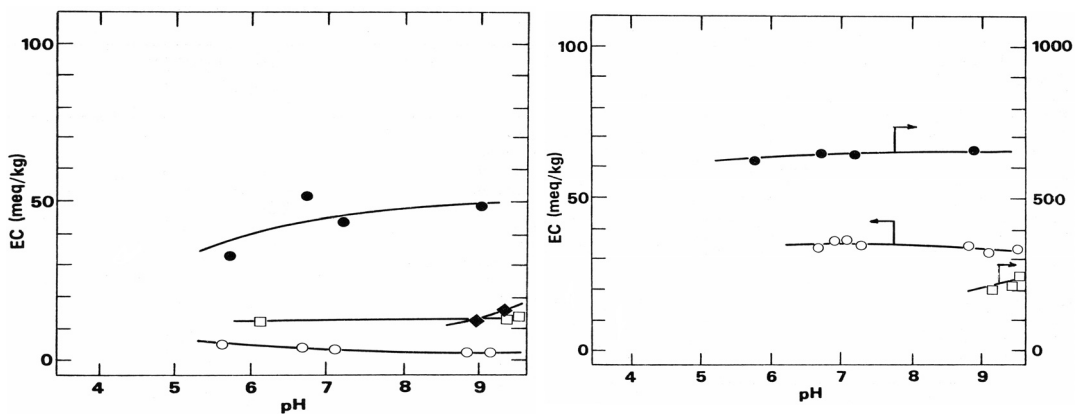
Σχήμα 7. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα φυλλοπυρρικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα. Τα βέλη υποδεικνύουν τον άξονα όπου αναγιγνώσκονται οι τιμές). ○ καολινίτης, □ ατταπουλγκίτης (ινοπυρρικό), ● αλλοούσιτης, ■ μοντμοριλλονίτης



Σχήμα 8. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα φυλλοπιριτικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα και η αναντιστοιχία μεταξύ των τιμών του σεργπεντίνης και του αυγίτη οφείλεται στην διαφορετική κοκκομετρία των υλικών). ○ μοντμοριλλονίτης, □ μοσχοβίτης, ● βιοτίτης, ■ χλωρίτης



Σχήμα 9. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα τεκτοπιριτικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα. Οι τιμές του μπιτοβνίτη είναι κοντά στην τυπική απόκλιση). ◇ χαλαζίας, ● μικροκλινής, ○ αλβίτης, ■ ανορθίτης, □ μπιτοβνίτης



Σχήμα 10. Ικανότητες συγκράτησης για μη καθαρά συστήματα τεκτοπιριτικών ορυκτών. Το (a) αναφέρεται στην AEC, ενώ το (b) στην CEC. (Οι τιμές του E.C. είναι πολλαπλασιασμένες επί δέκα. Τα βέλη υποδεικνύουν τον άξονα όπου αναγιγνώσκονται οι τιμές). □ αναλίτης, ● στυλίτης, ○ λωμονίτης, ◆ παλιγορσοκίτης (φυλλοπιριτικό)

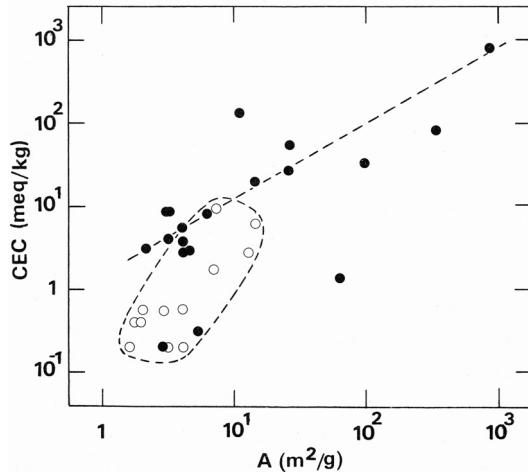
Πίνακας 2. Ικανότητες κατιοανταλλαγής σε τιμές pH = 5 και pH = 8.

Μη καθαρά Ορυκτολογικά συστήματα	AEC (meq/100gr)		CEC (meq/100gr)	
	pH = 5	pH = 8	pH = 5	pH = 8
Γαληνίτης	0,1	0,1	0,09	0,11
Σφαλερίτης	-	0,05	0,03	0,14
Χαλκοπυρίτης	0,07	0,03	0,1	0,26
Μαγνητοπυρίτης	0,09	0,04	0,08	0,15
Σιδηροπυρίτης	0,02	0,02	0,13	0,15
Κορούνδιο	0,04	0,03	0,02	0,04
Αιματίτης	0,03	0,04	0,02	0,05
Πυρολουσίτης	0,2	0,15	0,5	0,8
Μαγνητίτης	0,08	0,05	0,02	0,04
Λειμονίτης	0,35	0,07	0,1	0,63
Φθορίτης	0,01	0,01	0,02	0,02
Ασβεστίτης	-	0,01	-	0,02
Δολομίτης	-	0,01	-	0,02
Ανυδρίτης	0,01	0,01	0,05	0,08
Απατίτης	0,01	0,01	0,04	0,05
Ολιβίνης	0,23	0,17	0,08	0,18
Ζιρκόνιο	0,23	0,06	0,15	0,35
Επίδοτο	0,07	0,04	0,28	0,6
Βήρυλλος	0,25	0,18	0,08	0,45
Αυγίτης	0,02	0,02	0,4	0,8
Κεροσίλβη	0,02	0,01	0,18	0,25
Ατταπουλγκίτης	0,15	0,05	4,5	8,5
Σερπεντίνης	-	0,68	0,04	0,1
Καολινίτης	0,08	0,06	0,9	2,8
Αλλοϋσίτης	0,25	0,15	3,2	4,5
Μοντμοριλλονίτης	-	0,07	70	80
Παλιγορσκήτης	-	1	-	8
Μοσχοβίτης	0,1	0,06	-	5,2
Βιοτίτης	0,04	0,03	0,6	1,7
Χλωρίτης	0,03	0,03	5	5
Πρενίτης	-	0,03	-	2,5
Χαλαζίας	0,01	0,01	0,01	0,02
Μικροκλινής	0,02	0,01	0,18	0,37
Αλβίτης	0,02	0,01	0,18	0,37
Ανορθίτης	0,3	0,05	0,22	0,5
Μπιτοβνίτης	0,03	0,02	0,6	0,9
Ανάγκιμο	1,2	1,2	-	18
Σπιλβίτης	3	4,5	63	64
Λωμονίτης	0,3	0,3	3,5	3,5

Για πολλά από τα πυριτικά ορυκτά υπήρξε καλός συντελεστής συσχέτισης μεταξύ CEC και ειδικής επιφάνειας (βλ. Σχήμα 11), καθώς επίσης και για μικρό αριθμό μη – πυριτικών. Επίσης, οι μετρήσεις έδειξαν ότι υπάρχουν σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ της ρόφησης των ραδιονουκλιδίων και της ειδικής επιφάνειας και/ή των δεσμευτικών ικανοτήτων, όπως έχει συζητηθεί και από τον Allard et al. (1982). Οι σχέσεις αυτές μπορούν να περιγραφούν περιληπτικά ως εξής:

- Στα μη-μικροπορώδη ορυκτά στην επιφάνεια των κρυστάλλων μπορούν να ροφηθούν απειροελάχιστες ποσότητες (σε σχέση με τα μακροπορώδη) μετάλλων και ραδιονουκλιδίων. Στην περίπτωση αυτή η ρόφηση δεν αντιστοιχεί σε αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής. Οι διάφορες διεργασίες ρόφησης βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων σε ορυκτά από υδατικά διαλύματα μπορούν να αποδοθούν στην απορρόφηση, στην προσρόφηση και στην επιφανειακή καθίζηση.
- Η ρόφηση γενικά αυξάνει αυξάνοντας την διαθέσιμη ιοντοαλλαγή για μη-υδρολυόμενα σφαιρικά κατιόντα όπως το Cs^+ και το Sr^{+2} σε μικρό βαθμό επίσης μπορεί να συμπεριληφθούν και το Am^{+3} (για χαμηλά pH), καθώς και είδη όπως το NpO^+_{2} .

- Υφίσταται μόνο μια ποιοτική συσχέτιση (ή καμία συσχέτιση) μεταξύ ρόφησης και ικανότητας ανταλλαγής για υδρολυόμενα ή σύμπλοκα ιόντα (π.χ. Am^{+3} για ενδιάμεσα pH· U^{+6} για ενδιάμεσα pH παρουσία ανθρακικών).
- Υπάρχει συνήθως μια χαμηλή συσχέτιση μεταξύ ρόφησης και ειδικής επιφάνειας για υδρολυόμενα κατιόντα και υψηλότερη συσχέτιση για ιοντικά είδη (π.χ. I^-).



Σχήμα 11. Συσχέτιση μεταξύ της ικανότητας κατιοανταλλαγής (CEC) και της ειδικής επιφάνειας (A). ○ Μη καθαρά συστήματα μη πυριτικών ορυκτών, ● Μη καθαρά συστήματα πυριτικών ορυκτών

Η παρουσία προϊόντων αποσάθρωσης για υψηλές τιμές CEC εντός διακλάσεων με νερό, εξασκεί μεγάλη επίπτωση στις σχέσεις μεταξύ Na-K-Mg-Ca, καθώς και επάνω στο pH σε βαθιά υπόγεια νερά. Οι αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής αναμένεται να είναι πολύ ταχύτερες από ότι οι αντιδράσεις απελευθέρωσης ιόντων από διαδικασίες προοδευτικής αποσάθρωσης. Αντιδράσεις τέτοιου είδους ρυθμίζονται από την διάχυση των αντιδρώντων συστατικών (H^+), καθώς και από τα τελικά προϊόντα διαμέσου μια συμπαγούς στρώσης, η οποία όμως αναπτύσσει πορώδες και είναι κορεσμένη με νερό.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μερικά γενικά συμπεράσματα είναι τα ακόλουθα:

- Η ικανότητα ανταλλαγής ανιόντων είναι χαμηλή για τα περισσότερα από τα μελετηθέντα ορυκτολογικά συστήματα και μειώνεται με το pH. Τιμές πάνω από 0,1 meq/100gr παρατηρήθηκαν μόνο για τον λειμονίτη (επιφανειακή καθίζηση) και μερικούς ζεόλιθους.
- Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι χαμηλή για όλα τα μη – πυριτικά ορυκτά και μόνο περιστασιακά παρουσιάζεται υψηλότερη από 0,1 meq/100gr, π.χ. στα οξείδια και τα σουλφίδια. Ελαφρώς υψηλότερες τιμές εμφανίζονται για τα περισσότερα από τα πυριτικά, ενώ ιδιαίτερα υψηλές τιμές εμφανίζονται για τα αργιλικά ορυκτά, όπως επίσης και οι ζεόλιθοι (π.χ. τιμή μέχρι και 80 meq/100gr για το μοντμοριλλονίτη).
- Η αποσάθρωση και αποσύνθεση των ορυκτών που δομούν τα πετρώματα γενικά δίνει προϊόντα με εξαιρετικά αυξημένη CEC.
- Οι ικανότητες ιοντοανταλλαγής επηρεάζουν πολύ και σημαντικά την ρόφηση συγκεκριμένων ορυκτών που ανθίστανται στην υδρόλυση.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Allard B., Larson S. A., Albinsson Y., Tullborg E.-L., Karlsson M., Andersson A. & Torstenfelt B. 1982. Minerals and Precipitates in Fractures and their Effects on the Retention of Radionuclides in Crystalline Rocks.

- Workshop on Near-Field Phenomena in Geologic Repositories for Radioactive Waste, Seattle 1981, OECD/NEA, Paris, p. 93.
- Bower C.A. & Goertzen J.O. 1959. Surface Area of Soils and Clays by Equilibrium Ethylene Glycol Method. *Soil Sci.*, Vol. 87, 289.
- Brunauer S., Emmett P.H. & Teller R. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. of Am. Chem. Soc.*, Vol. 60, 309.
- Dyal R.S. & Hendrick S.B. 1950. Surface Area of Soils and Equilibrium Ethylene Method. *Soil Sci.*, Vol. 69, 421.
- Francis C.W. & Grigal D.F. 1971. A rapid and simple procedure using Sr^{85} for determining cation exchange capacities of soils and clays. *Soil Sci.*, Vol. 112, 17.
- Godelitsas A., Charistos D., Tsipsis C., Misaelides P., Filippidis A. & Schindler M. 2003. Heterostructures patterned on aluminosilicate microporous substrates: Crystallisation of cobalt (III) tris(N,N-diethyldithiocarbamate) on the surface of HEU-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 69 – 77.
- Hurlbut C.S. 1996. *Danas Manual of Mineralogy*. John Wiley and Sons Inc., New York.
- Misaelides P., Godelitsas A., Haristos D., Noli F., Filippidis A. & Sikalidis C. 1993. Determination of heavy metal uptake by the sodium form of heulandite using radiochemical techniques. *Geologica Carpathica – Ser. Clays*, 44(2), 115 – 119.
- McNeal B.L. 1964. Effect of Exchangeable Cations on Glycol Retention by Clay Minerals. *Soil Sci.*, Vol. 97, 96.

ABSTRACT

ION EXCHANGE CAPACITIES AND SURFACE AREAS OF NON PURE MINERALOGICAL SYSTEMS AND COMMON FRACTURE FILLING MATERIALS OF IGNEOUS ROCKS

Mimides T. and Stavropoulos D.

Faculty of Water Resources Management, Department of Natural Resources Development and Agricultural Engineering, Agricultural University of Athens, 118 55 Athens, lhyd2mit@aua.gr

Surface area ratios have been determined by the ethylene glycol method and the BET-method for some 30-35 non pure mineralogical systems. Also, an- and cation exchange capacities vs pH have been measured by an isotopic dilution technique. These mineralogical systems are representative of major components and common accessory minerals, including fracture minerals of crystalline rocks as products of alteration. Generally, the anion exchange capacities are low (<0.1 meq/100gr) for all the minerals. The cation exchange capacities, which increase with pH, are ≤ 1 meq/100gr for the non-silicates. Most of the silicates, except the phyllosilicates, range from 0.1-1 meq/100gr, while clay minerals (e.g. montmorillonite) and some of the zeolites (e.g. stilbite) range from 1 up to 80 meq/100gr.

ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ ΤΟΥ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ ΚΑΙ ΧΡΥΣΟΥ (PGEs+Au) ΣΤΟΥΣ ΧΡΩΜΙΤΙΤΕΣ ΤΟΥ ΟΦΕΙΟΛΙΘΙΚΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΤΗΣ Δ. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ, ΕΛΛΑΔΑ

Μιχαηλίδης Κ.¹, Tarkian Μ.² και Μπαντή Α.³

¹ Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 546 21 Θεσσαλονίκη

² Mineralogisch-Petrographisches Institut 20146 Hamburg.

³ Αριστοτέλους 6, Τριανδρία, 553 37 Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δείγματα μεταλλεύματος χρωμίτη (χρωμιτίτη), από διαφορετικές θέσεις του οφειολιθικού συμπλέγματος της Δ. Χαλκιδικής (Τριάδι, Βασιλικά, Βάβδος, Γερακινή-Ορμύλια), αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε στοιχεία της ομάδας του λευκοχρύσου και σε χρυσό (PGEs + Au: platinum-group elements and gold). Οι χρωμίτες παρουσιάζουν ομοιομορφία στη σύστασή τους με τιμές στους λόγους Cr/(Cr+Al) και Mg/(Mg+Fe²⁺) να κυμαίνονται από 0,65 έως 0,77 και 0,32 έως 0,65 αντίστοιχα. Τα αθροίσματα ΣPGEs που βρέθηκαν κυμαίνονται μεταξύ 124 και 586 ppb, με μέση τιμή (n=18) 260 ppb. Οι μέσες τιμές ανά στοιχείο που έχουν βρεθεί (σε ppb) είναι: Os=56, Ir=45, Ru=141, Rh=7,5, Pt=7 και Pd=3,2. Οι συγκεντρώσεις του χρυσού είναι <10 ppb. Όλα τα δείγματα χρωμιτίτη παρουσιάζουν εμφανή εμπλουτισμό σε Os, Ir και Ru (στα στοιχεία της υποομάδας του Ir ή IPGEs). Τα κανονικοποιημένα ως προς τη σύσταση του χονδρίτη διαγράμματα χαρακτηρίζονται από απότομη αρνητική κλίση από το Ru προς τον Pt (Ru/Pt=7,5-54) γεγονός που κάνει τους χρωμιτίτες της Δ. Χαλκιδικής να προσομοιάζουν με την πλειοψηφία των οφειολιθικών χρωμιτίτων. Η ομοιομορφή σύσταση των χρωμιτίτων αυτής της περιοχής (πλούσιοι σε Cr) και τα αποτελέσματα ανάλυσης των PGEs δηλώνουν ότι το μητρικό μάγμα από το οποίο κρυσταλλώθηκαν προήλθε από υψηλού βαθμού μερική τήξη, έντονα εκπλυμένου άνω μανδύα, πιθανόν σε γεωτεκτονικό περιβάλλον αμέσως πάνω από ζώνη υποβύθισης (SSZ: supra-subduction zone). Η συμβολή της διεργασίας αλληλοεπίδρασης τήγματος/πετρώματος (melt/rock interaction) στον άνω μανδύα για το σχηματισμό των χρωμιτίτων και την κατανομή των PGEs δεν πρέπει να αποκλείεται. Αυτά τα χαρακτηριστικά θεωρούνται ως τα πιο ελπιδοφόρα για την παρουσία σημαντικών αποθεμάτων χρωμίτη σε ένα οφειολιθικό σύμπλεγμα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα στοιχεία της ομάδας του λευκοχρύσου Os, Ir, Ru, Rh, Pt και Pd (PGEs: platinum group elements) είναι μεταξύ των πολύ χρήσιμων αλλά και σπάνιων μετάλλων και γι αυτό έχουν ιδιαίτερη οικονομική σημασία. Στη φύση ανευρίσκονται ως αυτοφυή μέταλλα, ως κράματα, με τη μορφή θειούχων ή αρσενικούχων ενώσεων τους αλλά και ως οξειδία ή υδροξειδία (Daltry & Wilson 1997).

Τα PGEs, παρά την παρόμοια χημική και γεωχημική τους συγγένεια, διακρίθηκαν σε δύο υποομάδες με διαφορετική συμπεριφορά στη διαδικασία της μερικής τήξης (διαφορετική διαλυτότητα) και της κλασματικής κρυστάλλωσης (Barnes et al. 1985):

α) στην υποομάδα Ir (Ir-PGEs ή IPGEs) που περιλαμβάνει τα Os, Ir και Ru, που είναι περισσότερο δύστηκτα και ανταγωνιστικά στις μαγματικές διεργασίες και κυρίως συνδέονται με χρωμίτες.

β) στην υποομάδα Pd (Pd-PGEs ή PPGEs) που περιλαμβάνει τα Pt, Pd και Rh, που είναι λιγότερο δύστηκτα και μη ανταγωνιστικά και τείνουν να συγκεντρώνονται σε σουλφίδια Cu-Ni.

Είναι λοιπόν σημαντικό το γεγονός της σύνδεσης της παρουσίας των PGEs και των ορυκτών τους με ορισμένα στάδια της κρυστάλλωσης του μάγματος και ιδιαίτερα με τη μεταλλογένεση του χρωμίτη (π.χ. Page et al. 1982, Augé 1985, Bacuta et al. 1990, Tarkian et al. 1996, Melcher et al.

1999, Angeli et al. 2001), καθώς και τα υδρομαγματικής γένεσης κοιτάσματα σουλφιδίων Cu-Ni (Naldrett & Duke 1980, Naldrett et al. 1990, Barnes 1993, Keays 1995). Έτσι, οι σπουδαιότερες συγκεντρώσεις των PGEs, οικονομικής σημασίας, έχουν βρεθεί σε καθορισμένους στρωματογραφικούς ορίζοντες των στρωματομόρφου τύπου συμπλεγμάτων, όπως το Bushveld (N. Αφρική) και Stillwater (Μοντάνα, Η.Π.Α.), καθώς και στα κοιτάσματα σουλφιδίων Cu-Ni στο Sudbury (Καναδάς), Stillwater και στο Noril'sk της Σιβηρίας.

Από τις μέχρι τώρα έρευνες των PGEs σε Αλπικού τύπου λοβόμορφα κοιτάσματα χρωμιτών (π.χ. Page et al. 1982, Talkington et al. 1984, Augé 1988, Konstantopoulou & Economou-Elioroulos 1991, Pedersen et al. 1993, Melcher et al. 1999) προέκυψε ότι αυτοί έχουν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα στοιχεία αυτά, (ιδιαίτερα στα Pt, Pd) σε σχέση με τα στρωματομόρφου τύπου. Έτσι, το οικονομικό ενδιαφέρον για απόληψη των PGEs γι αυτά, είναι περιορισμένο. Μερικές μόνο περιπτώσεις χρωμιτών αυτής της κατηγορίας έχουν βρεθεί με σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις (π.χ. Agiorgitis & Wolf 1978, Economou 1986, Bacuta et al. 1990, Prichard & Lord 1993, Ahmed & Arai 2002).

Πέρα όμως από την οικονομική τους σημασία, τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα των PGEs απέκτησε ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον για τη συμβολή της στην επίλυση πετρογενετικών προβλημάτων στα πλαίσια της δημιουργίας και εξέλιξης μαγμάτων (π.χ. Barnes et al. 1985, Amossé et al. 1990, Philipp et al. 2001). Η συγκέντρωση και οι σχετικές αναλογίες μεταξύ τους μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για το βαθμό μερικής τήξης του μανδουακού υλικού, καθώς και για τα βαθμό κορεσμού σε S του μάγματος (π.χ. Hamlyn et al. 1985, Barnes et al. 1985, Sun et al. 1991, Keays 1995).

Η έρευνα των πλατινοειδών περιλαμβάνει συνήθως και το χρυσό (Au) ως ευγενές μέταλλο, κι έτσι συνήθως γίνεται αναφορά στη γεωχημεία των PGEs + Au.

Η περιεκτικότητα των ελληνικών χρωμιτών σε PGEs είναι γενικά χαμηλή και κυμαίνεται από λιγότερο των 100 ppb μέχρι μερικές εκατοντάδες ppb (π.χ. Economou 1983, Konstantopoulou & Economou-Elioroulos 1991, Economou-Elioroulos 1993, 1996, Μπαντή 2002). Λίγα σχετικά στοιχεία υπάρχουν αναφορικά με τη γεωχημεία και την ορυκτολογία των PGEs στους χρωμιτίτες της οφειολιθικής σειράς της Δ. Χαλκιδικής (π.χ. Economou 1984, Economou-Elioroulos 1993, 1996, Michailidis et al. 1995).

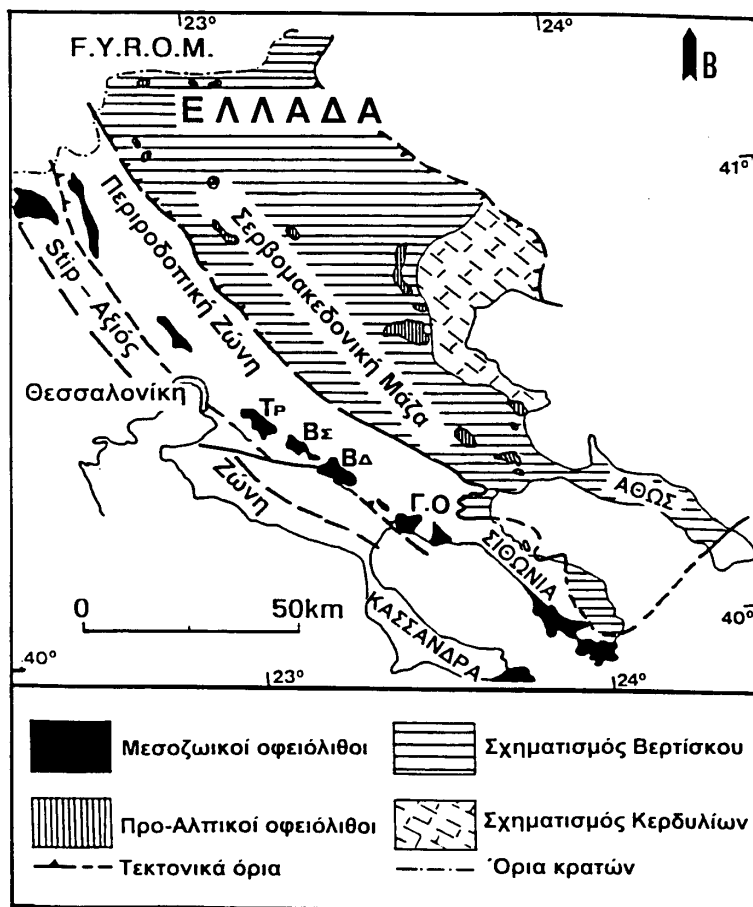
Σ' αυτή την εργασία, που αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης έρευνας πάνω στη γεωχημεία και ορυκτολογία των PGEs στους χρωμίτες της Δ. Χαλκιδικής, παρουσιάζονται νέες αναλύσεις των PGEs + Au και συζητείται η σημασία τους στην ερμηνεία της γένεσης του χρωμίτη αλλά και της αναζήτησης κοιτασμάτων χρωμίτη στην περιοχή.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Το οφειολιθικό σύμπλεγμα της Δ. Χαλκιδικής, Μεσοζωϊκής ηλικίας, ανήκει στην Περιροδοπτική ζώνη (Kauffman et al. 1976). Περιλαμβάνει μια σειρά από ασυνεχείς οφειολιθικές μάζες (Τριάδι, Βασιλικά, Βάβδος, Γερακινή-Ορμύλια) που ξεκινούν από τη Θεσσαλονίκη (Σχ. 1) και με κατεύθυνση ΒΔ-ΝΑ επεκτείνονται προς τη χερσόνησο της Σιθωνίας.

Τα υπερβασικά μέλη του συμπλέγματος αυτού (δουνίτες-χαρτσβουργίτες), σε διαφορετικό βαθμό σερπεντινωμένα, φιλοξενούν σε πολλές θέσεις μεταλλοφορία χρωμίτη μεταλλουργικού τύπου, η οποία έτυχε εκμετάλλευσης στο παρελθόν. Ο ταινιωτός τύπος μεταλλεύματος, που αποτελείται από εναλλαγές ταινιών χρωμίτη και ολιβίνη, είναι ο πιο συνηθισμένος σε όλη την οφειολιθική σειρά. Οι χρωμιτικές ταινίες μπορεί να περιλαμβάνουν από συμπαγή τύπο χρωμίτη μέχρι διάσπαρτο και το πάχος τους δεν ξεπερνά τα 5 εκ. Ο συμπαγής τύπος δημιουργεί φακοειδή ή ακανόνιστα σώματα διαφορετικών διαστάσεων. Στην περιοχή Τριαδίου και σε περιορισμένη έκταση παρατηρήθηκε και ο μορφολογικός τύπος λεοπάρδαλης.

Ο χρωμίτης, κυρίως του συμπαγούς μεταλλεύματος, συχνά παρουσιάζει έντονα φαινόμενα εφελκυστικού σχισμού. Επίσης, είναι δυνατό να παρουσιάζει τοπικά σε μικρή ή μεγάλη έκταση φαινόμενα εξαλλοίωσης σε σιδηροχρωμίτη, κατά μήκος σπασιμάτων ή της περιφέρειας των κρυστάλλων. Σ' αυτή την περίπτωση το μέταλλευμα συνοδεύεται από πλούσιο σε Cr χλωρίτη (Michailidis 1993, Christofides et al. 1994, Michailidis & Sklavounos 1996). Εκτός από το χρωμίτη στο μέταλλευμα παρατηρήθηκαν σε ίχνη μαγνητίτης και σουλφίδια Fe-Ni (μιλλερίτης, χεζλεγουτίτης, βιολαρίτης) ως προϊόντα της σερπεντινίωσης.



Σχήμα 1. Γεωτεκτονικό σκαρίφημα τμήματος της Μακεδονίας (κατά τον Kockel 1986) όπου σημειώνονται οι θέσεις των οφειολιθικών μαζών Τριαδίου (ΤΡ), Βασιλικών (ΒΣ), Βάβδου (ΒΔ) και Γερακινής-Ορμύλιας (Γ.Ο).

Η μορφή και θέση του μεταλλεύματος, σε συνδυασμό με τα ιστολογικά χαρακτηριστικά, δηλώνουν ότι ο χρωμίτης αποτελεί προϊόν κλασματικής κρυστάλλωσης και συσσώρευσης λόγω βαρυτομετρικού διαχωρισμού, όπως ακριβώς συμβαίνει στα στρωματόμορφα κοιτάσματα χρωμίτη (Mussallam et al. 1981, Economidou 1984, Christodoulou & Hirst 1985, Michailidis & Sklavounos 1996).

Τα πετρολογικά και γεωχημικά δεδομένα των μέχρι τώρα ερευνών, οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το οφειολιθικό σύμπλεγμα της Δ. Χαλκιδικής σχηματίστηκε κάτω από συνθήκες χαμηλής πίεσης (<10 kbars) από μάγμα που προέκυψε από δευτέρου σταδίου μερική τήξη, ενός ήδη εκπλυμένου μανδουακού υλικού (π.χ. Christodoulou & Hirst 1985, Christodoulou & Michailidis 1990). Γι αυτό θεωρείται ότι ανήκει στους οφειολίθους που δημιουργούνται σε γεωτεκτονικό περιβάλλον SSZ, περιθωριακής λεκάνης, που σύμφωνα με τους Roberts (1988), Paktunc (1990) και Economidou-Elioroulos (1996) είναι οι πλέον ελπιδοφόροι για την ανεύρεση οικονομικών συγκεντρώσεων χρωμίτη.

3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Οι αναλύσεις των PGEs + Au σε δείγματα μεταλλεύματος από τις περιοχές Τριαδίου, Βασιλικών, Βάβδου και Γερακινής-Ορμύλιας, έγιναν στο Εργαστηριακό Κέντρο "Genalysis Laboratory Services Pty. Ltd" της Αυστραλίας, όπου στάλθηκαν τα δείγματα. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος φασματομετρίας εκπομπής με διέγερση πλάσματος (Inductively coupled plasma mass spectrometry: ICP-MS), αφού προηγουμένως έγινε προσυγκέντρωση των στοιχείων από κωνιοποιημένο μέταλλο.

λευμα με τη μέθοδο σύντηξης και συλλογής με σουλφίδιο νικελίου (Ni-sulphide fire assay collection). Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου ήταν για τα Os, Ir, Ru, Pt, Pd: 2 ppb, για το Rh:1 ppb και για το Au:5 ppb.

4 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΧΡΩΜΙΤΩΝ

4.1 Κύρια στοιχεία

Από τις χημικές αναλύσεις, με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή, των χρωμιτών της Δ. Χαλκιδικής προηγούμενων ερευνών (π.χ. Mussallam et al. 1981, Economidou 1984, Christodoulou & Hirst 1985, Christodoulou & Michailidis 1990, Michailidis 1993, Michailidis & Sklavounos 1996) προέκυψε ότι πρόκειται για πλούσιους σε χρώμιο σπινελίους με ομοιόμορφη σύσταση στα κύρια στοιχεία και τιμές Cr# (Cr/Cr+Al) και Mg# (Mg/Mg+Fe²⁺) να κυμαίνονται από 0,65 έως 0,77 και από 0,32 έως 0,65 αντίστοιχα. Η περιεκτικότητά τους σε TiO₂ είναι μικρότερη από 0,3%. Στο χαρακτηριστικό διάγραμμα σύστασης (Dick & Bullen 1984), όπου προβάλλονται οι λόγοι Cr# ως προς εκείνους των Mg#, οι χρωμίτες αυτοί ακολουθούν τη γενική τάση των οφειολιθικών χρωμιτών (Leblanc 1987) δηλ. αυξάνει ο λόγος Cr# όσο ελαττώνεται ο λόγος Mg#. Έτσι, τα χημικά χαρακτηριστικά των χρωμιτών της Δ. Χαλκιδικής υπαγορεύουν το χαρακτηρισμό τους ως Αλπικού-τύπου.

4.2 Περιεκτικότητα σε PGEs + Au

Στον Πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων δειγμάτων μεταλλεύματος χρωμίτη της περιοχής μελέτης στα PGEs + Au, ως μέσες τιμές κατά περιοχή, τα αθροίσματα ΣPGEs, χαρακτηριστικοί λόγοι μεταξύ των στοιχείων, καθώς και η μέση μανδουακή σύσταση (Barnes et al. 1987). Με βάση το σύνολο των αναλύσεων τα όρια μεταβολής (σε ppb) για κάθε στοιχείο είναι: Os=18-166, Ir=24-98, Ru=60-296, Rh=6-10, Pt=2-20, Pd=2-8 και Au<5-10. Η τιμή του αθροίσματος ΣPGEs κυμαίνεται από 124 έως 586 ppb με μέση τιμή 260 ppb και είναι σε καλή συμφωνία με την περιεκτικότητα των περισσότερων οφειολιθικών χρωμιτών, για τους οποίους ο Leblanc (1991) δίνει τιμές 100-500 ppb.

Από τις αναλύσεις των PGEs μπορούν επίσης να επισημανθούν τα εξής:

α. Τυπικό γνώρισμα όλων των χρωμιτών της Δ. Χαλκιδικής είναι ένας έντονος εμπλουτισμός τους σε IPGEs σε σχέση με τα PPGEs. Συγκρίνοντας τα IPGEs με τη μέση σύσταση του μανδύα (Barnes et al. 1987) προκύπτουν συντελεστές εμπλουτισμού: Os=13,3, Ir=10,2, και Ru=25,2 για το μέταλλευμα χρωμίτη γεγονός που επιβεβαιώνει τη στενή σχέση των στοιχείων αυτών με την αποβολή του χρωμίτη (Barnes et al. 1985).

β. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν μια θετική ανωμαλία σε Ru με τιμές Ru>Os+Ir.

γ. Ο λόγος Pd/Ir, που σύμφωνα με τους Barnes et al. (1985) εκφράζει το βαθμό διαφοροποίησης του μάγματος από το οποίο προήλθαν οι χρωμίτες, μεταβάλλεται μεταξύ 0,03 και 0,16, είναι συγκρίσιμος με τα όρια (0,05-0,20) που αναφέρονται για τους οφειολιθικούς χρωμίτες (Leblanc 1991), και υποδηλώνει περιορισμένη τάση διαφοροποίησης.

δ. Ο λόγος Pt+Pd/Os+Ir+Ru μεταβάλλεται μεταξύ 0,02 και 0,10. Είναι πολύ χαμηλός και αποτελεί στοιχείο χαρακτηριστικό των Αλπικού-τύπου λοβόμορφων κοιτασμάτων, όπου δίνονται τιμές 0,02-0,50 (Leblanc 1991).

ε. Ο λόγος Ru/Pt στην περιοχή μελέτης μεταβάλλεται μεταξύ 7,5 και 54, ενώ ο Leblanc (1991) δίνει τιμές 2-25 γενικά για τους οφειολιθικούς χρωμίτες.

Προς το σκοπό να συγκριθεί η περιεκτικότητα σε PGEs των χρωμιτών που μελετώνται με την αντίστοιχη χρωμιτών άλλων περιοχών της Ελλάδας, στον Πίνακα 2 δίνονται οι μέσες περιεκτικότητες χρωμιτών από: τον Βούρινο (Konstantopoulou & Economidou-Elioroulos 1991), την Πίνδο (Economidou-Elioroulos 1993, Economidou-Elioroulos & Vacondios 1995), την Όθρυ (Economidou-Elioroulos 1993) και την Έδεσσα (Μπαντή 2002). Μεγαλύτερη ομοιότητα παρατηρείται με τους πλούσιους σε Cr χρωμίτες της Πίνδου.

Στο σχήμα 2 δίνονται κανονικοποιημένα ως προς τη σύσταση του χονδρίτη διαγράμματα των PGEs+Au (μέσες τιμές) των χρωμιτών που μελετήθηκαν, άλλων περιοχών της Ελλάδας (Πίνακας 2), αλλά και δύο τυπικών στρωματόμορφων κοιτασμάτων από το Bushveld και Stillwater (Page et al. 1982) για σύγκριση. Χρησιμοποιήθηκε η σύσταση του χονδρίτη C₂ με τιμές στοιχείων που δίνει ο

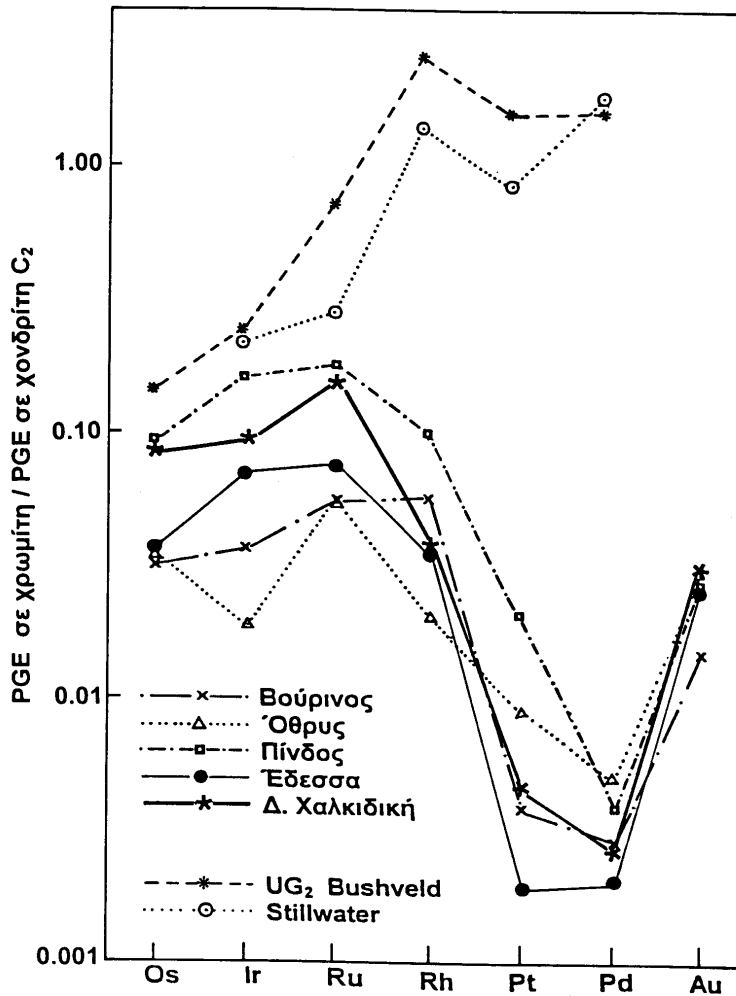
Πίνακας 1. Περιεκτικότητα σε PGEs και Au (ppb) δειγμάτων χρωμικού μεταλλεύματος από το οφειολιθικό σύμπλεγμα της Δ. Χαλκιδικής.

Περιοχή (αρ. δειγμ.)	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	ΣPGEs	Pd/Ir	$\frac{Pt}{Pt+Pd}$	$\frac{Pt+Pd}{Os+Ir+Ru}$	Ru/Pt
Τριάδι (n=4)												
Διακύμανση	32-40	24-36	68-84	6-8	2-10	2-3	6-8	133-180	0,06-0,13	0,50-0,67	0,03-0,08	8,4-40
Μέση τιμή	33	30	77	6,5	5,5	2,25	7	154,25	0,08	0,71	0,06	14,00
Βασιλικά (n=4)												
Διακύμανση	26-114	30-64	84-240	6-8	2-10	2-4	6-8	160-440	0,05-0,09	0,50-0,71	0,02-0,05	19,7-53
Μέση τιμή	54	46	137	7	5	3	7	252	0,07	0,63	0,04	27,40
Βάβδος (n=4)												
Διακύμανση	24-58	26-66	82-202	6-10	2-10	2-4	6-10	154-330	0,03-0,08	0,50-0,75	0,02-0,05	19,6-54
Μέση τιμή	38	45	147	7,5	5,5	2,5	8	245,5	0,05	0,69	0,04	26,73
Γερακινή-Ορμύλια (n=4)												
Διακύμανση	18-166	28-98	60-296	6-10	8-20	2-8	4-10	124-586	0,03-0,16	0,57-0,86	0,03-0,10	7,5-29,6
Μέση τιμή	99	61	203	9	12	5	7	389	0,08	0,71	0,05	16,92
ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ	56	45	141	7,5	7	3,2	7	260	0,07	0,69	0,05	20,14
Σύσταση μανδύα	4,2	4,4	5,6	1,6	8,3	4,4		28,5	1	0,65	0,89	0,67

Πίνακας 2. Μέση περιεκτικότητα (ppb) σε PGEs και Au χρωμιτών από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδας.

Περιοχή/Συγγραφέας	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Au	ΣPGEs
Βούρινος								
Kontantopoulou & Economou-Elioroulos (1991)	23	19	58	12	5,9	3,3	2,7	121,2
Πλούσιοι σε Cr	67	85	192	21	33	5	5	403
Πίνδος								
Πλούσιοι σε Al	24	13	24	4	14	15	8	94
Economou-Elioroulos (1993)								
Economou-Elioroulos & Vacondios (1995)								
Όθρυς								
Economou-Elioroulos (1993)	26,3	9,7	58	4,3	13,3	6,3	7	117,9
Έδεσσα								
Μπαντή (2002)	26,5	36,5	79,1	7,4	3	2,6	4,8	155,1
Δ. Χαλκιδική (παρούσα εργασία)								
	56	45	141	7,5	7	3,2	7	260

McBryde (1972, από τους Page et al. 1982): Os=700, Ir=500, Ru=1000, Pt=1500, Pd=1200 και Au=170 (τιμές σε ppb). Από το σχήμα 2 γίνεται φανερή η αξιοσημείωτη ομοιότητα των γραφημάτων για όλους τους ελληνικούς χρωμίτες. Στο σύνολό τους αυτοί παρουσιάζονται εκπλυμένοι ως προς το χονδρίτη C₂ σε όλα τα PGEs. Παρατηρείται όμως μια σημαντικά μεγαλύτερη έκπλυση στα στοιχεία Pt και Pd από ότι στα Os, Ir και Ru. Έτσι, δημιουργείται μια απότομη αρνητική κλίση από το Ru προς το Pt. Αυτό αποτελεί κοινό γνώρισμα των περισσότερων Αλπικού-τύπου κοιτασμάτων χρωμίτη, σε αντίθεση με την εικόνα που παρουσιάζουν τα στρωματομόρφου τύπου στα οποία υπάρχει εμπλουτισμός σε PPGEs και θετική κλίση.



Σχήμα 2. Κανονικοποιημένα ως προς τη σύσταση του χονδρίτη C₂ διαγράμματα των PGEs+Au των χρωμιτών της Δ. Χαλκιδικής και σύγκριση με εκείνους άλλων περιοχών της Ελλάδας (δεδομένα του Πίνακα 2), καθώς και των δύο στρωματόμορφου τύπου από το Bushveld και Stillwater (Page et al. 1982).

5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το βασικό ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί στην παρούσα εργασία είναι η συμπεριφορά στην κατανομή των PGEs και η σχέση τους με τη σύσταση και τη γένεση του χρωμίτη. Από τις έρευνες πολλών ερευνητών (π.χ. Barnes et al. 1985, Peck & Keays 1990, Zhou et al. 1994, 1998, Ahmed & Arai 2002) οι τιμές και το εύρος της μεταβολής στους λόγους Cr#, Pd/Ir, Pt+Pd/Os+Ir+Ru, καθώς και η σχετική αφθονία των συμβιβαστών και ασυμβιβαστων PGEs στους χρωμίτες μπορεί να επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες: βαθμός μερικής τήξης στον πρωτογενή (ή όχι) άνω μανδύα, ετερογένεια του μανδύα, πιθανή ανάμειξη διαφορετικής σύστασης μαγμάτων, βαθμός κλασματικής κρυστάλλωσης, καθώς και τον κορεσμό σε θείο στα αρχικά στάδια ή κατά τη διάρκεια της κλασματικής κρυστάλλωσης. Ο βαθμός μερικής τήξης στο μανδυακό υλικό εισάγει στο τήγμα στοιχεία ανάλογα με το σημείο τήξης και τη συμβατότητά τους. Τα στοιχεία Cr, Os, Ir και Ru έχουν υψηλότερο σημείο τήξης σε σχέση με τα Al, Ti, Pt και Pd. Γι αυτό τα πρώτα, ανάλογα με το βαθμό μερικής τήξης του μανδύα, είτε παραμένουν στα υπολειμματικά δύστηκτα ορυκτά (μικρός βαθμός μερικής τήξης), είτε εφόσον μπουν στο τήγμα (υψηλότερος βαθμός μερικής τήξης) λόγω της συμβατότητάς τους μπαίνουν σε πρώιμης κρυστάλλωσης ορυκτά. Αντίθετα, τα δεύτερα (μικρότερο σημείο

τήξης και ασυμβίβαστα) μπαίνουν ευκολότερα στο τήγμα και τείνουν να παραμένουν σ' αυτό (π.χ. Barnes et al. 1985, 1988, Edwards 1990, Keays 1995, Ahmed & Arai 2002). Με βάση λοιπόν τα παραπάνω. Τα IPGEs, που είναι τα πιο δύσπηκτα, απαιτούν υψηλούς βαθμούς μερικής τήξης για να εξαχθούν, ιδιαίτερα όταν η μανδουακή πηγή έχει περάσει κάποιο στάδιο μερικής τήξης.

Οι Dick & Bullen (1984) έδειξαν ότι ο υψηλότερος βαθμός μερικής τήξης και δημιουργία μάγματος αποτυπώνεται στη σύσταση του χρωμίτη που κρυσταλλώνεται από αυτό, καθώς ο αυξημένος βαθμός μερικής τήξης οδηγεί στην αποβολή από το μάγμα χρωμίτη με υψηλές (>0,60) τιμές στους λόγους Cr#. Παράλληλα με αυτούς οι Bonatti & Michael (1989) συνέδεσαν τη σύσταση του χρωμίτη σε Αλπικού-τύπου κοιτάσματα με το γεωτεκτονικό περιβάλλον για να διατυπώσουν την άποψη ότι οι τιμές στους λόγους Cr# του χρωμίτη αυξάνονται προοδευτικά από περιβάλλον μεσοωκεάνειας ράχης προς παθητικό περιθώριο προς ενεργό περιβάλλον υποβύθισης (SSZ).

Μια διαφορετική άποψη διατυπώθηκε πρόσφατα για την ερμηνεία της γένεσης των οφειολιθικών κοιτασμάτων χρωμίτη, που φιλοξενούνται σε μανδουακούς περιδοίτες και της κατανομής των PGEs σ' αυτά (π.χ. Zhou et al. 1994, 1998). Γίνεται δεκτό ότι τα κοιτάσματα αυτά, κατά ένα μέρος, είναι το αποτέλεσμα μετασμάτωσης στον άνω μανδύα που συμβαίνει με τη διαδικασία της αλληλοεπίδρασης τήγματος/πετρώματος (melt/rock interaction). Σύμφωνα με την άποψη αυτή τα στοιχεία Cr και PGEs των χρωμιτών προέρχονται, τόσο από το ανερχόμενο μάγμα, όσο και από τον περιδοίτη που τους φιλοξενεί. Έτσι, οι πλούσιοι σε Cr και IPGEs χρωμιτίτες προέρχονται από αλληλοεπίδραση ακόρεστου σε θείο μπονινιτικού μάγματος (που δημιουργείται σε SSZ) με εκπλυμένο χαρτσβουργίτη. Τα IPGEs ως συμβίβαστα στοιχεία αφαιρούνται από το μάγμα στα πρώιμα στάδια παράλληλα με την κρυστάλλωση του χρωμίτη, γι αυτό και η αυξημένη παρουσία τους στους χρωμιτίτες.

Οι χαμηλές περιεκτικότητες σε Pd και Pt αποδίδονται στο ότι ο χαρτσβουργίτης έχει προηγουμένως εκπλυθεί στα στοιχεία αυτά, ενώ το ανερχόμενο μάγμα ως ακόρεστο σε θείο δε διευκολύνει τη συγκέντρωσή τους και αυτά ως ασυμβίβαστα παραμένουν στο υπολειμματικό πυριτικό τήγμα που δίνει τα βασικά μέλη της οφειολιθικής σειράς.

Σύμφωνα λοιπόν με την παραπάνω θεωρία η κατανομή των PGEs στα λοβόμορφα κοιτάσματα χρωμίτη είναι το αποτέλεσμα του συνδυασμού των διεργασιών μερικής τήξης και αλληλοεπίδρασης τήγματος/πετρώματος.

Για τα περισσότερα των Αλπικού-τύπου κοιτασμάτων είναι σήμερα αποδεκτό ότι σχηματίζονται σε κέντρο επέκτασης κατευθείαν πάνω από SSZ, καθώς σε τέτοιο γεωτεκτονικό περιβάλλον έχουμε υψηλού βαθμού μερική τήξη στον άνω μανδύα (π.χ. Jaques & Green 1980, Pearce et al. 1984, Roberts 1988, Zhou et al. 1998).

Με βάση τις μέχρι τώρα έρευνες προέκυψε ότι οι χρωμίτες της Δ. Χαλκιδικής παρουσιάζουν πολλά από τα γνωρίσματα των Αλπικού-τύπου λοβόμορφων (ή οφειολιθικών) κοιτασμάτων. Έχουν ομοιόμορφη σύσταση σε κύρια στοιχεία με υψηλές τιμές Cr# = 0,65-0,77. Αυτό σε συνδυασμό με το ότι βρέθηκε στην παρουσία έρευνα να έχουν υψηλές συγκεντρώσεις σε IPGEs και χαμηλότερες σε PPGEs επιβεβαιώνουν την άποψη ότι ο χρωμίτης κρυσταλλώθηκε είτε σύμφωνα με τις παλαιότερες αντιλήψεις από μάγμα που προέκυψε από δεύτερου σταδίου μερική τήξη ενός ήδη εκπλυμένου μανδουακού υλικού (Christodoulou & Hirst 1985, Christodoulou & Michailidis 1990) είτε από ένα συνδυασμό διεργασιών μερικής τήξης και αλληλοεπίδρασης τήγματος/πετρώματος στον άνω μανδύα (Zhou et al. 1994, 1998). Το γεωτεκτονικό περιβάλλον γένεσης είναι αυτό της SSZ.

Τα οφειολιθικά συμπλέγματα με χαρακτήρες SSZ που έχουν μόνο έναν τύπο χρωμίτη ομοιόμορφης σύστασης δηλώνουν ομοιόμορφες συνθήκες σε μεγάλη έκταση (μεγάλοι όγκοι μάγματος) και θεωρούνται ότι μπορούν να περιέχουν σημαντικά αποθέματα χρωμίτη (Roberts 1988, Paktunc 1990, Economidou-Ελιόπουλος 1996).

Οι χρωμίτες της Δ. Χαλκιδικής είναι εξαιρετικά φτωχοί σε σουλφίδια και έχουν πολύ χαμηλούς λόγους Pt+Pd/Os+Ir+Ru = 0,02 - 0,10 γεγονός που φανερώνει ότι το μητρικό μάγμα είχε πολύ χαμηλή συγκέντρωση S κατά και μετά την κρυστάλλωση του χρωμίτη γι αυτό και η πιθανή παρουσία σουλφιδικού τήγματος για τη συγκέντρωση των PPGEs αποκλείεται (Barnes et al. 1985, Talkington & Watkinson 1986).

Η αυξημένη παρουσία των Os, Ir και Ru στους χρωμίτες της Χαλκιδικής μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία κυρίως του ορυκτού λαουρίτης: (Os, Ir, Ru)₂S που αναφέρεται από τους Michailidis et al. (1995) ως έγκλεισμα μικρών κρυστάλλων στο χρωμίτη αλλά και άλλων ορυκτών όπως ερλιχμανίτης (OsS₂) και ιραροσίτης (IrAsS) που έχουν επίσης εντοπιστεί (αδημοσίευστα στοιχεία).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Μπαντή Α.Χ. 2002. Κοιτασματολογική μελέτη των χρωμιτών της περιοχής Έδεσσας. Διδ. διατριβή Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης 459 σελ.
- Αγιργιτίσ Γ. & Wolf R. 1978. Aspects of osmium ruthenium and iridium contents in some Greek chromites. *Chem. Geol.*, 23, 267-272.
- Ahmed A.H. & Arai S. 2002. Unexpectedly high-PGE chromitite from the deeper mantle section of the northern Oman ophiolite and its tectonic implications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 143, 263-270.
- Amossé J., Allibert M., Fisher W. & Piboule M. 1990. Experimental study of the solubility of platinum and iridium in mafic silicate melts-implications for the differentiation of PGEs during magmatic processes. *Chem. Geol.*, 81, 45-53.
- Angeli N., Fleet M.E., Thiabault Y. & Candia M.A.F. 2001. Metamorphism and PGE-Au content of chromitite from the Ipenema mafic/ultramafic complex, Minas Gerais, Brazil. *Mineral. Petrol.*, 71, 173-194.
- Augé T. 1985. Platinum group mineral inclusions in ophiolitic chromitite from the Vourinos complex, Greece. *Can. Mineral.*, 23, 163-171.
- Augé T. 1988. Platinum-group minerals in the Tiebaghi and Vourinos ophiolitic complex: genetic implications. *Can. Mineral.*, 26, 177-192.
- Bacuta G.C., Kay R.W., Gibbs A.K. & Bruce R.L. 1990. Platinum-group element abundance and distribution in chromite deposits of the Acoje Block, Zambales ophiolite complex, Philippines. *J. Geoch. Explor.*, 37, 113-145.
- Barnes S.-J., Nalbert A.J. & Gorton M. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. *Chem. Geol.*, 53, 303-323.
- Barnes S.-J., Boyd R., Korneliusson A., Nilsson L-P, Often M., Pedersen R.B. & Robins B. 1988. The use of mantle normalization and metal ratios in discriminating between the effect of partial melting crystal fractionation and sulphide segregation on platinum-group elements, gold, nickel and copper: Examples from Norway. In: Prichard, H.M. (eds) *Geo-platinum 87*. Barking, U.K. Elsevier pp 113-143.
- Barnes S.-J. 1993. Partitioning of the platinum group elements and gold between silicate and sulphide magmas in the Munni Munni complex, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1277-1290.
- Bonatti E. & Michael P.J. 1989. Mantle peridotites from continental rifts to ocean basins to subduction zones. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 91, 297-311.
- Christodoulou C. & Hirst D.M. 1985. The chemistry of chromite from two mafic-ultramafic complexes in Northern Greece. *Chem. Geol.*, 49, 415-428.
- Christodoulou C. & Michailidis K. 1990. Petrology of the plutonic suites from the Chalkidiki ophiolites, Northern Greece. Implications for parental magma characteristics and tectonic provenance. *Ophioliti* 15, 17-44.
- Christofides G., Thimiatis G., Koroneos A., Sklavounos S. & Eleftheriadis G. 1994. Mineralogy and chemistry of Cr-chlorites associated with chromites from Vavdos and Vassilika ophiolite complexes (Chalkidiki, Macedonia, N. Greece). *Chem. Erde*, 54, 151-166.
- Daltry V.D. & Wilson A.H. 1997. Review of platinum-group mineralogy: compositions and elemental associations of the PG-minerals and unidentified PGE-phases. *Mineral. Petrol.*, 60, 185-229.
- Dick H.J.B. & Bullen T. 1984. Chromium spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 54-76.
- Economou M. 1983. Platinum-group metals in chromite ores from the Vourinos ophiolite complex, Greece. *Ophioliti*, 8(3), 339-356.
- Economou M. 1984. On the chemical composition of the chromite ores from the Chalkidiki peninsula, Greece. *Ophioliti* 9(2), 123-134.
- Economou M. 1986. Platinum group elements (PGE) in chromite and sulphide ores. In: Gallagher M.J., Ixer R.-A., Neary C.R. & Prichard H.M. (eds) *Metallogeny of Basic and Ultrabasic rocks*. Inst. Mining Metallurgy, London, pp. 441-453.
- Economou-Eliopoulos M. 1993. Platinum-group element (PGE) distribution in chromite ores from ophiolite complexes of Greece: implications for chromite exploration. *Ophioliti*, 18(1), 83-97.
- Economou-Eliopoulos M. 1996. Platinum-group element distribution in chromite ores from ophiolite complexes: implications for their exploration. *Ore Geol. Rev.*, 11(6), 363-381.
- Economou-Eliopoulos M. & Vacondios I. 1995. Geochemistry of chromitites and host rocks from the Pindos ophiolite complex, northwestern Greece. *Chem. Geol.*, 122, 99-108.
- Edwards S.J. 1990. Harzburgites and refractory melts in the Lewis Hills massif, Bay of Island ophiolite complex: the base-metals and precious-metals story. *Can. Mineral.*, 28, 537-552.
- Hamlyn P.R., Keays R.R., Cameron W.E., Crawford A.J. & Waldron H.M. 1985. Precious metals in magnesian low-Ti lavas: implications for metallogenesis and sulphur saturation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1797-1811.
- Jaques A.L. & Green D.H. 1980. Anhydrous melting of peridotite at 0-15kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 287-310.

- Kauffman G., Kockel F. & Mollat H. 1976. Notes on the stratigraphic and paleogeographic position of the Svoula formation in the innermost zone of the Hellenides (Northern Greece). *Bull. Géol. Soc. France*, 18, 225-230.
- Keays R.R. 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of the ore deposits. *Lithos* 34, 1-18.
- Kockel F. 1986. Die Vardar-(Axios) Zone. In: Jacobshagen V. (ed.). *Geologie von Griechenland*. Borntraeger, Berlin, p. 150-168.
- Konstantopoulou G. & Economou-Eliopoulos M. 1991. Distribution of platinum group elements and gold within the Vourinos chromitite ores, Greece. *Econ. Geol.*, 86, 1672-1682.
- Leblanc M. 1987. Chromite in oceanic arc environments: New Caledonia. In: Stowe C.W (ed). *Evolution of Chromium Ore Fields*. Van Nostrand Reinhold Company, New York. p. 265-296.
- Leblanc M. 1991. Platinum-group elements and gold in ophiolitic complexes: Distribution and fractionation from mantle to oceanic floor. In: Peters P.J. et al. (eds). *Ophiolite Genesis and Evolution of the Oceanic Lithosphere*. Mineral. Petrol. Mineral. Sultanate Oman. 231-260.
- Melcher F., Grum W., Thalhammer T.V. & Thalhammer O.A.R. 1999. The giant chromite deposits at Kempirsai, Urals: constraints from trace element (PGE, REE) and isotope data. *Mineral. Deposita*, 34, 250-272.
- Michailidis K.M. 1993. Ferritechromite-chromian chlorite (Kaemmererite) association in the podiform chromite ores of the Chalkidiki ophiolites in Macedonia, Northern Greece. *Τμητική έκδοση για τον Αθανάσιο Γ. Πανάγο, Έκδοση Ε.Μ.Π., Τόμος Β*, 603-629.
- Michailidis K.M., Vavelidis M.K. & Tarkian M. 1995. Platinum-group minerals in the chromitites from the Chalkidiki ophiolite complex, Northern Greece. In Pasava et al. (eds): *Mineral Deposits: From their origin to their environmental impacts*. Proceedings of the third Biennial SGA meeting, Prague, p. 157-160.
- Michailidis K.M. & Sclavounos S.A. 1996. Chromite ores in the Gerakini-Ormylia ophiolites, Chalkidiki peninsula Northern Greece. *Chem. Erde*, 56, 97-115.
- Mussallam K., Jung D. & Burgath K. 1981. Textural features and chemical characteristics of chromites in ultramafic rocks, Chalkidiki complex (northeastern Greece). *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, 29, 75-101.
- Naldrett A.J. & Duke J.M. 1980. Platinum metals in magmatic sulfide ores. *Science*, 208, 1417-1424.
- Naldrett A.J., Brugmann G.E. & Wilson A.H. 1990. Models for the concentration of PGE in layered intrusions. *Can. Mineral*, 28, 389-408.
- Page N.J., Cassard D. & Haffty J. 1982. Palladium, platinum, rhodium, ruthenium and iridium in chromitites from the massif du Sud and Tiébaghi massif, New Caledonia. *Econ. Geol.*, 77, 1571-1577.
- Paktunc A.D. 1990. Origin of podiform chromite deposits by multistage melting, melt segregation and magma mixing in the upper mantle. *Ore Geol. Rev.*, 5, 211-222.
- Pearce J.A., Lippard S.J. & Roberts S. 1984. Characteristics and tectonic significance. of supra-subduction zone ophiolites. In: Kokelaar B.P. & Howells M.F. (eds) *Marginal basin geology*. *Geol. Soc. Lon. sp. publ.*, 14, 77-93.
- Peck D.C. & Keays R.R. 1990. Geology, geochemistry and origin of platinum-group element-chromitite occurrences in the Heazlewood river complex, Tasmania. *Econ. Geol.*, 85, 765-793.
- Pedersen R.-B., Johansen G.M. & Boyd R. 1993. Stratiform platinum-group element mineralizations in the ultramafic cumulates of the Leka ophiolite complex, Central Norway. *Econ. Geol.*, 88, 782-803.
- Philipp H., Eckhardt J.D. & Puchett H. 2001. Platinum-group elements (PGE) in basalts of Seaward-Dipping Reflector sequence, SE Greenland coast. *J. Petrol.*, 42, 407-432.
- Prichard H.M. & Lord R.A. 1993. An overview of the PGE concentrations in the Shetland ophiolite complex. In Prichard et al. (eds). *Magmatic processes and Plate Tectonics*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 76, 273-294.
- Roberts S. 1988. Ophiolitic chromitite formation: A marginal basin phenomenon? *Econ. Geol.*, 83 1034-1036.
- Sun S.-S., Wallace D.A., Hoatson D.M., Glinkon A.Y. & Keays R.R. 1991. Use of geochemistry as a guide to platinum group element potential of mafic-ultramafic rocks: examples of the west Pilbara Block and Halls Creek Mobile zone, Western Australia. *Precambrian Res.*, 50, 1-35.
- Talkington R.W. & Watkinson D.H. 1986. Whole-rock platinum-group element trends in chromite-rich rocks in ophiolitic and stratiform igneous complexes. In: Gallagher et al. (eds) *Metallogeny of basic and ultrabasic rocks*. London Inst. Mining Metal., p 427-440.
- Talkington R.W. & Watkinson D.H. , Whittaker P.J. & Joves P.C. 1984. Platinum-group minerals and other solid inclusions in chromite of ophiolitic complexes: occurrences and petrological significance. *Tscher. Min. Petr. Mitt.*, 32, 285-301.
- Tarkian M., Economou-Eliopoulos M. & Sabanis G. 1996. Platinum-group minerals in chromitites from the Pindos ophiolite complex, Greece. *N.Jb. Miner. Abh.*, 4, 145-160.
- Zhou M.-F., Robinson P.T. & Bai W.-J. 1994. Formation of podiform chromite deposits by the melt-rock interaction in the upper mantle. *Mineral. Deposita*, 29, 98-101.
- Zhou M.-F., Sun M., Keays R.R. and Kerrich R.W. 1998. Controls on platinum-group elemental distributions of podiform chromitites: a case study of high-Cr and high-Al chromitites from Chinese orogenic belts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 677-688.

ABSTRACT

PLATINUM GROUP ELEMENTS AND GOLD (PGEs+Au) GEOCHEMISTRY OF CHROMITE ORES FROM THE WESTERN CHALKIDIKI OPHIOLITE COMPLEX, GREECE

Michailidis K.¹, Tarkian M.² and Bandi A.³

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

² *Mineralogisch-Petrographisches Institut 20146 Hamburg.*

³ *6 Aristotelous Street, 553 37 Thessaloniki, Greece.*

Chromite ore samples (chromitites) from different sites of the W. Chalkidiki ophiolite complex (Triadi, Vassilika, Vavdos, Gerakini-Ormylia) were analyzed for platinum-group elements and gold (PGEs+Au). The chromitites show a uniform composition with Cr/(Cr+Al) and Mg/(Mg+Fe²⁺) ratios varying from 0.65 to 0.77 and from 0.32 to 0.65 respectively. On average chromitites contain 56 Os, 45 Ir, 141 Ru, 7.5 Rh, 7 Pt and 3.2 Pd (all values in ppb). Gold concentrations are less than 10 ppb. Totals of PGEs(ΣPGEs) vary between 124 and 586 ppb with an average value (n=18) of 260 ppb. All chromite samples are distinctly enriched in Os, Ir and Ru (the Ir or IPGEs subgroup of PGEs) relative to the Rh, Pt and Pd (the Pd or PPGEs subgroup of PGEs). Chondrite normalized PGEs+Au patterns are characterized by a steep negative slope from Ru to Pt (Ru/Pt=7.5-54) and by a similarity of W. Chalkidiki chromitites with the majority of ophiolitic chromitites. The uniform composition of chromites of the study area (Cr-rich), along with their PGEs data, indicate a parental magma derived from an extensive degree of partial melting in the mantle source, probably in a supra-subduction zone (SSZ) regime. The contribution of the melt/rock interaction process in the upper mantle for the chromite formation and the PGEs distribution must not be excluded. These characteristics are considered promising for significant chromite potential in an ophiolite complex.

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

Μιχαηλίδης Κ.¹, Νυμφόπουλος Μ.², Nicholson Κ.³ και Τρώντσιος Γ.¹

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

² ΙΓΜΕ, Παράρτημα Θεσσαλονίκης, Φράγκων 1, 546 26 Θεσσαλονίκη

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

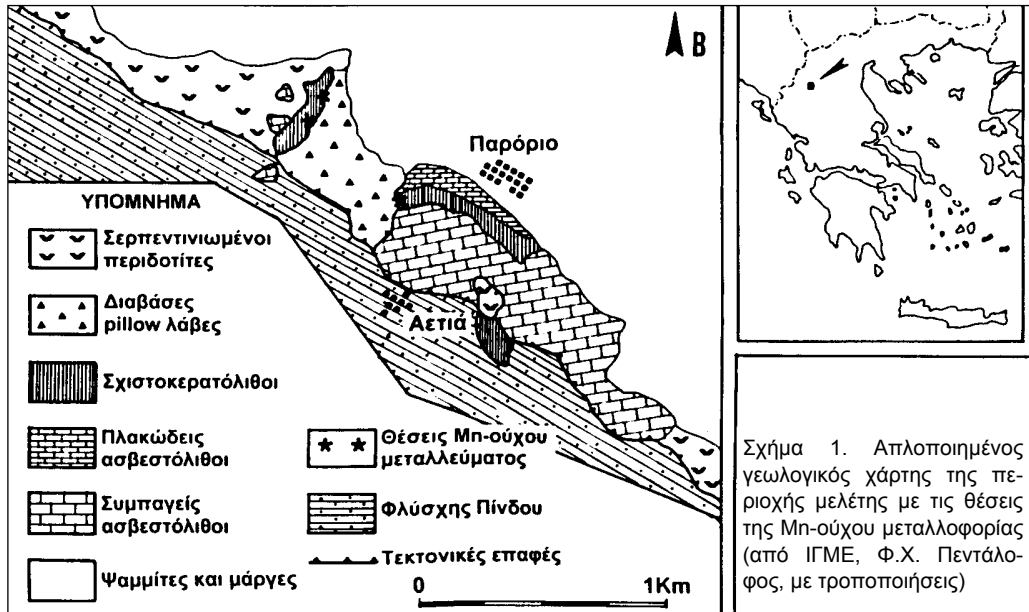
Στην περιοχή Γρεβενών της Δ. Μακεδονίας εντοπίστηκε η παρουσία Mn-ούχου μεταλλοφορίας οξειδίων εντός μιας σχιστοκερατολιθικής διάπλασης (ραδιολαριούχοι κερατόλιθοι – ασβεστιτικοί πηλίτες) που καλύπτει σπλιτιωμένους διαβάσεις της οφειολιθικής σειράς της Πίνδου. Η μεταλλοφορία εμφανίζεται συμπαγής με τη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

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

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

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



2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

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

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

3 ΜΟΡΦΕΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

Η Μn-ούχος μεταλλοφορία διακρίνεται σε τρεις μορφές:

- συμπαγούς τύπου
- μορφής μικροκονδύλων
- μορφής συγκριμάτων

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

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

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

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

4 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

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

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

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

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

5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ

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

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

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

6 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

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

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

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

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

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

Το βάριο φαίνεται σαφώς να συνδέει την παρουσία του με τη μεταλλοφορία, αφού σημειώνει τις υψηλότερες τιμές (580 – 782 ppm) στο συμπαγές μετάλλευμα. Μπορεί να αποτελεί κύριο στοιχείο Mn-ούχων ορυκτών όπου μπορεί να φιλοξενείται σε δομές σωλήνα (Turner & Buseck 1983). Οι τιμές που μετρήθηκαν με μικροαναλυτή στα ορυκτά του Mn φτάνουν μέχρι 0,66 κ.β.%.

Ο χαλκός επίσης παρουσιάζει υψηλές τιμές στη μεταλλοφορία, ιδιαίτερα στους μικροκονδύλους (μέχρι 0,13 κ.β.%), γιατί λόγω της χημικής συγγένειας και παρόμοιας ιοντικής ακτίνας του με το Mn μπορεί να το αντικαθιστά στα ορυκτά του. Μετρήθηκαν τιμές μέχρι 0,37 κ.β.% με το μικροαναλυτή.

Οι υψηλές τιμές Cu που παρατηρούνται σε δείγματα διαβάση οφείλονται στην παρουσία διάσπαρτων κόκκων χαλκοπυρίτη σ' αυτούς.

Τα κοβάλτιο και νικέλιο με ίδια χημική συμπεριφορά σημειώνουν τις υψηλότερες τιμές στο συμπαγές μετάλλευμα και κατά συνέπεια υποδηλώνουν υποκατάσταση του Mn. Οι μέγιστες τιμές που βρέθηκαν με το μικροαναλυτή είναι 0,17 κ.β.%.

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

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

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

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

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

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

7 ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

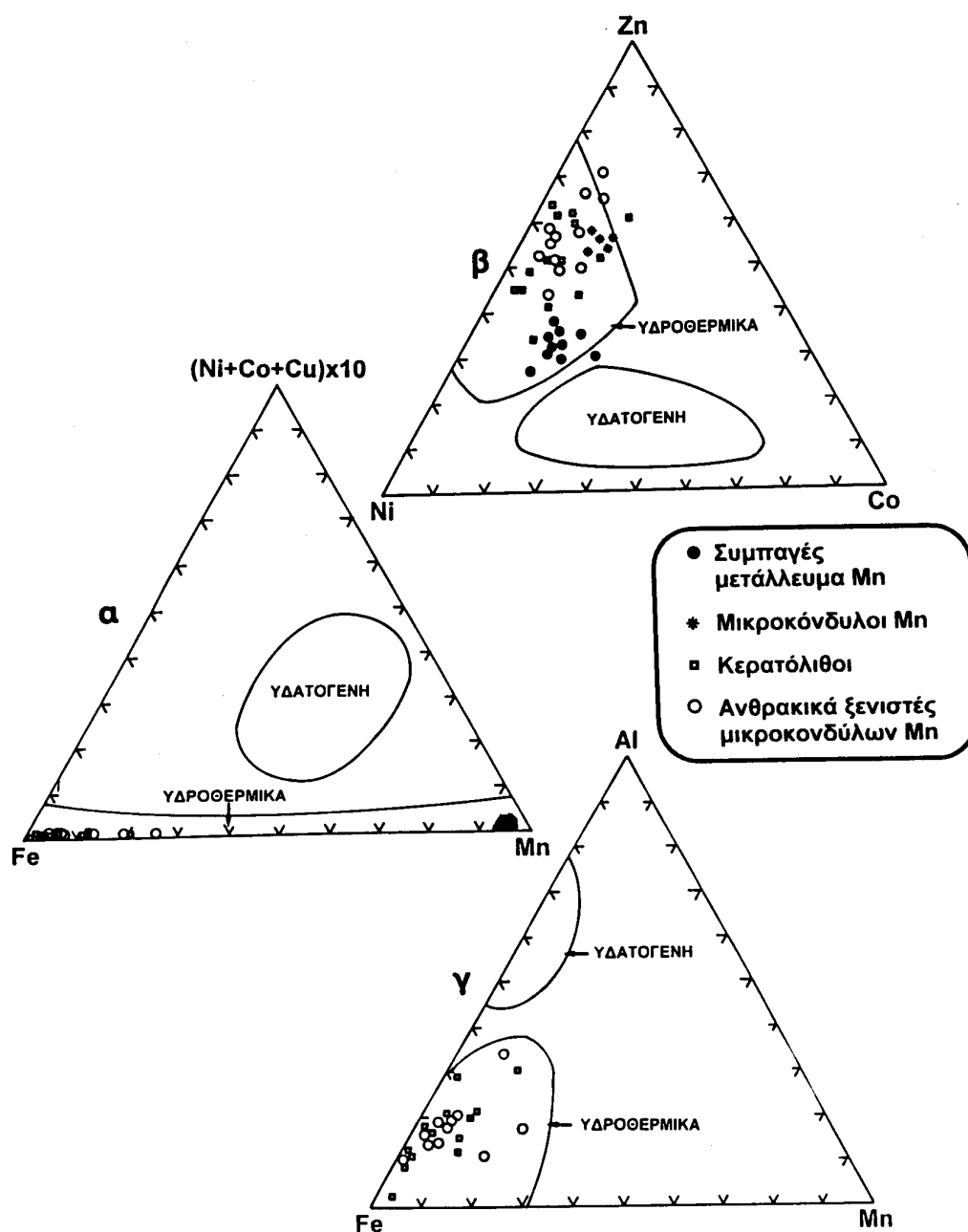
Οι κύριοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάζουν τη χημική σύσταση των Mn-ούχων κοιτασμάτων είναι: η προέλευση των μετάλλων, το βάθος του νερού, οι φυσικοχημικές συνθήκες (Eh, pH) κατά τη διάρκεια της απόθεσης και ο ρυθμός ιζηματοπτώσεως (Frakes & Bolton 1992, Cronan 1997).

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

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

- Choi J. H. & Hariya Yu. 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in Tokoro belt, Northeastern Hokkaido, Japan, *Econ. Geol.*, 87, 1265-1274.
- Crerar D.A., Namson J., Chyi M.S., Williams L. & Feigenson I.M. 1982. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues and implication for hydrothermal convection at spreading centers. *Econ. Geol.*, 77, 519-540.
- Cronan D.S. 1980. Underwater minerals. Academic Press London 362 pp.
- Cronan D.S. 1997. Some controls on the geochemical variability of manganese nodules with particular reference to the tropical S. Pacific. In: Nicholson K., Hein J.R., Böhn B. & Dasgupta S. (eds). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits* Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 139-151.
- Dymond, J.M., Lyle B. Finney D.Z., Piper K, Murhy R, Conrad & Pisiias N. 1984. Ferromanganese nodules from MANOP Sites H,S and R-control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 931-949.
- Frakes L. & Bolton B. 1992. Effects of ocean chemistry, sea level, and climate on the formation of primary sedimentary manganese ore deposits. *Econ. Geol.*, 87, 1207 – 1217.
- Gammons C.H. & Seward T.M. 1996. Stability of manganese (II) chloride complexes from 25 to 300°C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60(22), 4295-4311.
- Glasby G.P. 1972. The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. *Marine Geology*, 13, 57-72.
- Hein J.R., Koschinsky A., Halbach P., Manheim F.T., Bau M., Kang J.K. & Lubrick N. 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In: Nicholson K., Hein J.R., Böhn B. & Dasgupta S. (eds). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 123-138.
- Hem J.D. 1972. Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems. *Geol. Soc. Amer. Bul.*, 83, 443-450.
- Jones G. 1990. Tectono-stratigraphy and Evolution of the Mesozoic Pindos ophiolite and associated units, NW Greece. Ph. D. Thesis, University of Edinburgh, 394 pp.
- Kelepertsis A. 1996. Manganese rich cherts in siliceous sedimentary rocks with basic rock intercalations, East Othris mountain, Greece. *Mineral Wealth*, 99, 7 – 13.
- Lalou C. 1983. Genesis of ferromanganese deposits: hydrothermal origin. In: Roma P.A., Boström K., Laubier L. & Smith K.L. (eds): *Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centres*. Plenum, New York, p. 503-534.
- Liakopoulos A., Glasby G.P., Papavassiliou C.T. & Boulegue J. 2001. Nature and origin of the Vani manganese deposit, Milos, Greece: an overview. *Ore Geology Reviews*, 18, 181-209.
- Markopoulos T. & Skounakis S. 1980. Barium-haltige Manganerze bei Kournovo, Othrys. *Ann. Geol. Pays Hel.*, 29, 800-807.
- Meylan M.A., Glasby G.P., Knedler K.E. Johnston J.H. 1981. Metalliferous deep-sea sediments. In: Wolf K.H. (ed.). *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Elsevier, Amsterdam, 9, 77-178.
- Michailidis K.M., Nicholson K., Nimfopoulos M.K. & Patrick R.A.D. 1997. An EPMA and SEM study of the Mn-oxide mineralization of Kato Nevrokopi, Macedonia, northern Greece: Controls on formation of the Mn⁴⁺ oxides. In: Nicholson K., Hein J.R., Böhn B. & Dasgupta S. (eds). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 265-280.
- Moorby, S.A. & D.S. Cronan, 1983. The geochemistry of hydrothermal and pelagic sediments from the Galapagos Hydrothermal Mainds PSDP Leg 70, *Mineral. Mag.*, 47, 291-300.
- Moorby, S.A., Cronan, D.S. and Glasby, G.P., 1984: Geochemistry of hydrothermal Mn-oxide deposits from the S.W. Pacific island arc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 433-441.
- Nicholson K. 1992. Contrasting mineralogical – geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Econ. Geol.*, 87, 1253-1264.
- Panagos A.G. & Varnavas S.P. 1981. Preliminary observations on manganese deposits in the areas of Othris and Argolis (eastern Greece). In: Augustidis S.S. (ed.) *Proc. Intern. Symp. Metallogeny of Mafic and Ultramafic complexes 2*, Athens, 257- 280.
- Panagos A.G. & Varnavas S.P. 1984. On the genesis of some manganese deposits from eastern Greece. In: Wauschkuhn A., Kluch C. & Zimmerman R.A. (eds). *Syngeneses and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits*. Springer-Verlag, Heidelberg, p. 553-561.
- Ramdohr P. 1967. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon Press, New York 1174 pp.
- Roy S. 1992. Environments and processes of manganese deposition. *Econ. Geol.*, 87, 1218-1236.
- Skarpelis N., Hatzipanagiotou K. & Kaiserloglou M. 1992. Manganiferous cherts in siliceous sediments overlying the Koziakas ophiolite, Western Thessaly, Greece. *Can. Mineral.*, 30, 415-421.
- Shah M.T. & Khan A. 1999. Geochemistry and origin of Mn-deposits in the Waziristan ophiolite complex, north Waziristan, Pakistan. *Mineral. Deposita*, 34, 697-704.

- Smith A.G. 1977. Othrys, Pindos and Vourinos ophiolites and the Pelagonian zone. Proc. Colloq. on Aegean Region, Proc. 3, 1369-1374.
- Turner S. & Buseck P.R. 1983. Defects in nsutite (γ -MnO₂) and dry cell battery efficiency. Nature, 304, 143-146.
- Usui A. & Someya M. 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the NW Pacific. In: Nicholson K., Hein J.R., Bühn B. & Dasgupta S. (eds). Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geol. Soc. London Special Publ. No 119, 177-198.
- Varnavas, S.P. & Panagos, A.G. (1983): The use of trace metals in elucidating the genesis of some Greek and Cyprus manganese and ferromanganese deposits. In: Augustithis S.S. (ed.). The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problems and Controversies. Theophrastus Publications, Athens, Greece, 819-857.
- Varnavas S.P. & Panagos A.G. (1984): Mesozoic metalliferous sediments from the ophiolites of Ermioni, Greece; analogue to recent mid-ocean ridge ferromanganese deposits. Chem. Geol., 42, 227-242.

ABSTRACT

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

Michailidis K.¹, Nimfopoulos M.², Nicholson K.³ and Trontsios G.¹

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

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

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

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

ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΑΜΦΙΒΟΛΙΤΩΜΕΝΩΝ ΕΚΛΟΓΙΤΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΝΤΙΕΜΙΤΙΚΩΝ ΦΛΕΒΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΟΡΓΑΝΗΣ-ΚΥΜΗΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΡΟΔΟΠΗΣ

Μπόσκος Ε. και Μπαζιώτης Ι.

*Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80, Ζωγράφου, Αθήνα,
mposkos@metal.ntua.gr, baziotis@metal.ntua.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Γρανατούχοι αμφιβολίτες του τεκτονομεταμορφικού συμπλέγματος της Κύμης, στην Ανατολική Ροδόπη αποτελούν προϊόντα αμφιβολιτίωσης εκλογιτών που υπέστησαν μεταμόρφωση υπέρ-υψηλών πιέσεων. Η γεωχημεία των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων δείχνει ότι οι πρωτόλιθοι τους ήταν γάββροι, οι οποίοι κρυσταλλώθηκαν από θολείτικης σύστασης μάγμα σε περιβάλλον διεύρυνσης. Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά των τροντιεμιτικών φλεβών που τέμνουν τους γρανατούχους αμφιβολίτες, δείχνουν ότι το τροντιεμιτικό μάγμα προήλθε από μερική τήξη των αμφιβολιτιωμένων εκλογιτών. Η συνύπαρξη μαγματικού κλινοζοϊσίτη με μοσχοβίτη, χαλαζία και πλαγιόκλαστο (An 14-20%) τεκμηριώνει κρυστάλλωση του μάγματος σε βάθος ~32-36 km.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

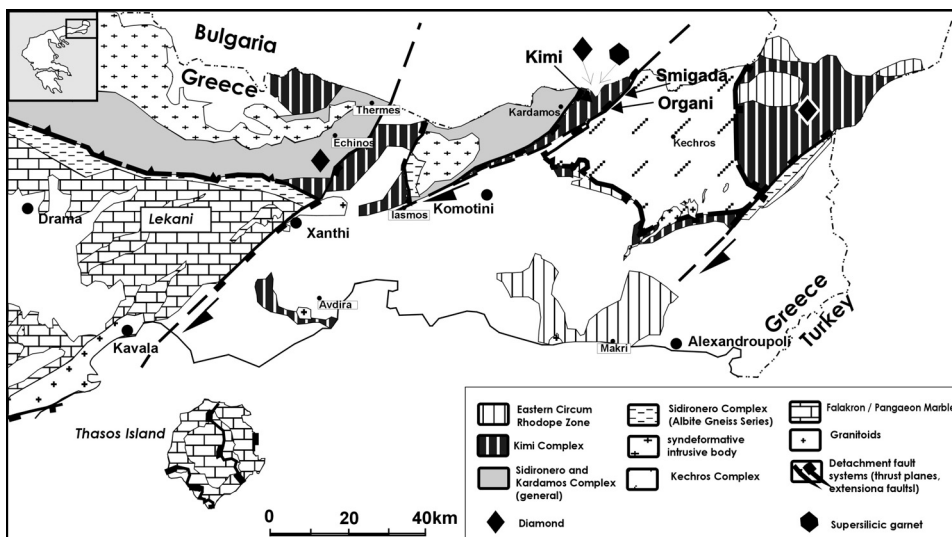
Η Ροδόπη αποτελεί την ανατολικότερη γεωτεκτονική ζώνη των Ελληνίδων. Δομείται από τεκτονομεταμορφικά συμπλέγματα τα οποία χαρακτηρίζονται από αλπικής ηλικίας μεταμόρφωση και καλυμματική τεκτονική (Krohe & Mroskos 2002). Στο ανώτερο τεκτονομεταμορφικό σύμπλεγμα της Κύμης στην Ανατολική Ροδόπη μεταξύ των επικρατέστερων λιθολογιών συμπεριλαμβάνονται μεταβασίτες οι οποίοι αποτελούνται κατεξοχή από μερικώς ή πλήρως αμφιβολιτιωμένους εκλογίτες, οι οποίοι συχνά τέμνονται από μικρού πάχους λευκοκρατικές φλέβες τροντιεμιτικής σύστασης.

Η προέλευση των μαγμάτων τροντιεμιτικής σύστασης αποτέλεσε αντικείμενο πολλών ερευνών. Για το θέμα αυτό υπάρχουν μελέτες πειραματικές, μελέτες κατανομής ιχνοστοιχείων και ισοτοπικές μελέτες. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις η γένεση τέτοιων μαγμάτων αποδίδεται είτε σε κλασματική κρυστάλλωση βασαλτικών μαγμάτων χαμηλής περιεκτικότητας σε K (Singer et al. 1992) είτε σε προϊόντα μερικής τήξης υπαλκαλικών μεταβασαλτικών πετρωμάτων (π.χ. Wolf & Willie 1994, Barnes et al. 1996). Στην παρούσα εργασία μελετώνται αμφιβολιτιωμένοι εκλογίτες και φλεβικά πετρώματα τροντιεμιτικής σύστασης που τέμνουν τους αμφιβολίτες από την περιοχή Οργάνης-Κύμης. Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στη γεωχημεία των λιθολογιών αυτών με στόχο να διαπιστωθεί η ενδεχόμενη προέλευση των τροντιεμιτικής σύστασης τηγμάτων από μερική τήξη των αμφιβολιτιωμένων εκλογιτών

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΚΥΜΗΣ

Το τεκτονομεταμορφικό σύμπλεγμα της Κύμης (Σχ. 1) έχει υποστεί μεταμόρφωση υπέρ-υψηλών πιέσεων (Mroskos & Kostopoulos 2001). Αποτελείται από μεταμορφωμένα πετρώματα ηπειρωτικού φλοιού και πετρώματα μανδύα. Κυριαρχούν μιγματιωμένοι χαλαζιο-αστριούχοι και πηλιπικοί γνεύσιοι, μάρμαρα και μεγάλα σώματα αμφιβολιτών, μερικώς αμφιβολιτιωμένων εκλογιτών και ορθογνεύσιων. Στα πετρώματα μανδουακής προέλευσης συμπεριλαμβάνονται γρανατούχοι-σπινελιούχοι μεταπεριδοτίτες και σπινελιούχοι-γρανατούχοι πυροξενίτες (Mroskos 2002). Μοσχοβιτικοί πηγματίτες τέμνουν όλες τις λιθολογίες. Δείκτες που τεκμηριώνουν τη μεταμόρφωση υπερ-υψηλών πιέσεων διαπιστώθηκαν μόνο σε πετρώματα ηπειρωτικού φλοιού. Οι δείκτες αυτοί περιλαμβάνουν (α) πολυκρυσταλλικά συσσωματώματα χαλαζία σε ψευδομόρφωση κατά κοεσίτη, από αμφιβολιτιωμέ-

νους εκλογίτες, (β) απομίξεις ράβδων χαλαζία σε κλινοπυρόξενο από μερικώς αμφιβολιτωμένο εκλογίτη, (γ) εγκλείσματα μικροδιαμαντιών σε γρανάτες από γρανατούχους-κυανιτούχους μιγματιωμένους γνεύσιους (Mroskos et al. 2004, Perraki et al. 2004). Η ηλικία της μεταμόρφωσης υπέρ-υψηλών πιέσεων δεν είναι γνωστή. Ηλικία Sm-Nd γρανάτη-κλινοπυρόξενου – ολικού πετρώματος 119 εκ.χ. από σπινελιούχο-γρανατούχο πυροξενίτη (Wawrzenitz & Mroskos 1997) καταγράφει την ηλικία ενός σταδίου ανάδυσσης του συμπλέγματος Κύμης σε συνθήκες P-T ~16 kbar και ~770°C. Η διείδυση και κρυστάλλωση των μοσχοβιτικών πηγματιτών έλαβε χώρα μεταξύ 65 και 63 εκ.χ. όπως προκύπτει από την ηλικία Rb-Sr 65 εκ.χ. από πηγματιτικό μοσχοβίτη (Mroskos & Wawrzenitz 1995) και U-Pb από μαγματικό ζιρκόνιο (Liati et al. 2002). Η επίκλιση ιζημάτων Ηωκαινικής ηλικίας (Λουτήσιο) στα μεταμορφωμένα πετρώματα της Κύμης δείχνουν ότι το σύμπλεγμα της Κύμης αναδύθηκε στην επιφάνεια μεταξύ 63 και 48 Εκ.Χ.



Σχήμα 1. Γεωτεκτονικός χάρτης της ανατολικής Ροδόπης (από Mroskos 2002).

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ-ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

3.1 Γρανατούχοι αμφιβολίτες (αμφιβολιτωμένοι εκλογίτες)

Μερικώς ή πλήρως αμφιβολιτωμένοι εκλογίτες σχηματίζουν φακούς ή διαστρώσεις πάχους ορισμένων μέτρων ή και εκατοντάδων μέτρων στους πηλιτικούς και χαλαζιο-αστριούχους γνεύσιους. Στην παρούσα εργασία δίδεται έμφαση σε εκείνους που διατηρούν ακόμη υπολειμματικές φάσεις και ιστολογικά χαρακτηριστικά του εκλογιτικού σταδίου μεταμόρφωσης.

3.1.1 Σκαπολιθικός αμφιβολιτωμένος εκλογίτης

Τέσσερα km δυτικά της Σμιγάδας, στο δρόμο προς την Κύμη (Σχ. 1), εμφανίζεται σώμα αμφιβολιτωμένου εκλογίτη πλούσιου σε γρανάτες, διαστάσεων ~20 X 40 μ. σε έντονα μυλονιτωμένους γνεύσιους. Λευκοκρατικοί θύλακες αποτελούμενοι από χαλαζία + σκαπόλιθο ± πλαγιόκλαστο, φακοειδείς διαστρώσεις αποτελούμενες κυρίως από γρανάτη + σκαπόλιθο + κεροσίλβη, στις οποίες ο σκαπόλιθος και η κεροσίλβη, αντικαθιστούν γρανάτη και κλινοπυρόξενο, αποτυπώνουν ένα μεταεκλογιτικό στάδιο μεταμόρφωσης, η οποία έλαβε χώρα παρουσία ρευστής φάσης υπό οξειδωτικές συνθήκες. Φλεβίδια τροντεμιτικής σύστασης πάχους 2 έως 3 cm (Σχ. 2Δ) καθώς και μια φλέβα μοσχοβιτικού πηγματίτη πάχους > των 2 m, διεισδύουν στον εκλογίτη.

Το ορυκτολογικό άθροισμα του αμφιβολιτωμένου εκλογίτη της Σμιγάδας είναι: Grt-Cpx-Hbl-Scp-Qtz-Czo-Pl-Kfs-Ab-Rt-Ttn-Py (συντμήσεις κατά Kretz 1983). Διακρίνονται δύο γενιές γρανάτη και κλινοπυρόξενου. Ο γρανάτης-1 (Grt-1) σχηματίζει μεγάλους κρυστάλλους (400-600μm) με διαβρωμένα κυρίως τα άκρα του. Παρουσιάζει ομοιογενή σύσταση ($Grs_{24}Alm_{47}Prp_{29}$), με εξαίρεση την περιφέρεια του στην οποία παρατηρείται μικρή μείωση του MgO και αύξηση του CaO. Ο γρανάτης-2 (Grt-2) σχηματίζει ισοκοκκώδεις και ιδιόμορφους κρυστάλλους (200-300μm) και έχει σύσταση ίδια

με εκείνη της περιφέρειας του Grt-1 ($Grs_{28}Alm_{45}Prp_{25}Spr_{0.1}$). Ο γρανάτης-1 περιέχει σπάνια εγκλείσματα Κ-ούχου άστριου, χαλαζία, κυανίτη, ρουτίλιου και σύνθετων κόκκων αποτελούμενους από κεροσίλβη + κλινοπυρόξενο. Εγκλείσματα κυανίτη + χαλαζία δείχνουν ότι ο γρανάτης σχηματίστηκε σε στάδιο προϊούσας μεταμόρφωσης αντικαθιστώντας πρώην πλαγιόκλαστο. Εγκλείσματα χαλαζία έχουν αντικατασταθεί μερικώς ή πλήρως από Κ-ούχο άστριο. Ακτινωτές ρωγματώσεις στο γρανάτη ξεκινούν από τα εγκλείσματα των Κ-ούχων αστρών (Σχ. 2Α). Τα εγκλείσματα αυτά θεωρείται ότι ήταν αρχικά εγκλείσματα κοεσίτη τα οποία μετατράπηκαν κατά το στάδιο της αποσυμπίεσης σε χαλαζία, προκαλώντας ρωγματώσεις στον γρανάτη. Κ-ούχα ρευστά διεσδυσαν κατά μήκος των ρωγμών, πλήρωσαν τις ρωγμές και αντικατέστησαν τον χαλαζία με Κ-ούχο άστριο.

Ο κλινοπυρόξενος-1 (Crx-1) σχηματίζει μεγάλους κρυστάλλους και παρουσιάζει ελαφρά ζωνώδη σύσταση. Η περιεκτικότητα σε ιαδείκιο μόριο μειώνεται από το κέντρο (Jd_{15-20}) προς την άκρη (Jd_{11-15}). Περιέχει εγκλείσματα σύνθετων κόκκων οι οποίοι αποτελούνται από κεροσίλβη + χαλαζία + Κ-ούχο άστριο, Κ-ούχο άστριο + αλβίτη και ελασματοειδείς απομίξεις χαλαζία (plate 1F σε Mroskos 2002). Οι ελασματοειδείς απομίξεις χαλαζία δείχνουν ότι ο κλινοπυρόξενος ήταν υπερπυρρικός και ότι σχηματίστηκε σε συνθήκες υπέρ-υψηλών πιέσεων (Liou et al. 1998). Ο κλινοπυρόξενος-2 (Crx-2) σχηματίζει κρυσταλλικά συσσωματώματα με κόκκους μικρότερου μεγέθους. Η χημική του σύσταση είναι όμοια με εκείνη της άκρης του.

Εφαρμόζοντας το γεωθερμόμετρο γρανάτη-κλινοπυρόξενου των Ellis & Green (1979) στο ζεύγος Grt-1-Crx-1 (χημικές συστάσεις ορυκτών δίδονται στον πίνακα 1) προκύπτουν θερμοκρασίες μεταξύ 950-1.000°C για πίεση 60 kbar για το στάδιο της μεταμόρφωσης υπέρ-υψηλών πιέσεων. Ζεύγη από Grt-2 – Crx-2 δίνουν θερμοκρασίες 750-800°C για πίεση 15 kbar.

Η διεσδυσση νερού, σε συνδυασμό με οξειδωτικές συνθήκες, οδήγησαν σε μερική αμφιβολιτίωση του πρώην εκλογίτη με σχηματισμό διαβλαστικής κεροσίλβης και σκαπόλιθου, αντικαθιστώντας γρανάτη και κλινοπυρόξενο. Σε ορισμένους λευκοκρατικούς θύλακες του πετρώματος ο σκαπόλιθος συνυπάρχει με πλαγιόκλαστο. Ο σκαπόλιθος είναι πλούσιος σε Ca και $SO_3^{=}$ με 70-80% μειονότητα και 20-30% μαριαλίτη (Πιν. 1), ενώ το συνυπάρχον πλαγιόκλαστο είναι πλούσιο σε Na με ποσοστό ανορθίτη 30-35%. Σκαπόλιθος με την προαναφερθείσα χημική σύσταση εμφανίζεται συνήθως σε πετρώματα γρανουλιτικής φάσης υψηλών πιέσεων. Γεωθερμομετρία γρανάτη-κεροσίλβης (Graham & Powell 1984), έδωσε θερμοκρασίες ~700°C για το στάδιο της αμφιβολιτίωσης.

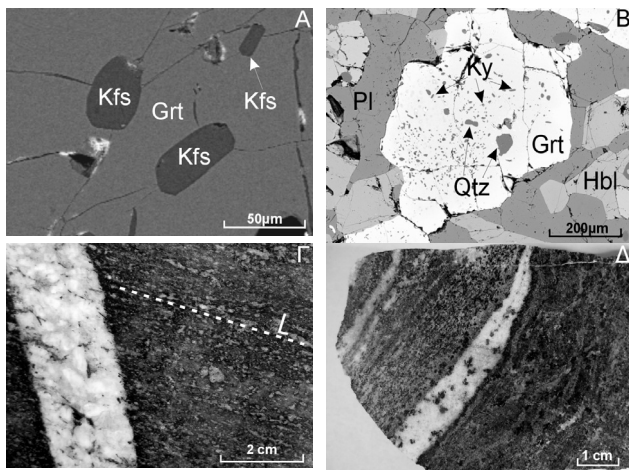
3.1.2 Γρανατούχοι Αμφιβολίτες

Τρία km ανατολικά της Κύμης (Σχ. 1), εμφανίζονται μερικώς αμφιβολιτωμένοι σκουρόχρωμοι ή ανοιχτόχρωμοι συνήθως κυανιτούχοι αμφιβολιτωμένοι εκλογίτες, των οποίων οι εναλλαγές στο χρώμα αποδίδονται σε φαινόμενα διαφοροποίησης κατά την κλασματική κρυστάλλωση ενός γαββρικής σύστασης μάγματος. Το ορυκτολογικό άθροισμα των πετρωμάτων αυτών είναι: $Grt+Crx+Pl+Hbl+Kfs+Rt+Ky+Scp+Czo$. Χαλαζίας εμφανίζεται μόνο ως εγκλείσματα σε γρανάτη (Grt-1) μαζί με κυανίτη (Σχ.2B). Υπολείμματα του εκλογιτικού σταδίου είναι εξαιρετικά σπάνια. Μεταξύ αυτών διατηρούνται υπολείμματα γρανάτη ($Grs_{17}Alm_{36}Prp_{46}Spr_{0.1}$) ο οποίος περιέχει μικρά εγκλείσματα κυανίτη (1-5μm) και χαλαζία. Η παραγένεση γρανάτης + κυανίτης + χαλαζίας τεκμηριώνει συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ενός σταδίου προϊούσας μεταμόρφωσης οι οποίες ξεπέρασαν το πεδίο σταθερότητας του πλαγιόκλαστου. Νεότεροι ιδιόμορφοι κόκκοι γρανάτη (Grt-2) ($Grs_{22}Alm_{41.5}Prp_{38}Spr_{1.5}$) συνυπάρχουν με πλαγιόκλαστο (An_{32-35}), κλινοπυρόξενο (Jd_{10-15}) και κεροσίλβη. Κελυφτική κεροσίλβη και πλαγιόκλαστο αντικαθιστούν κλινοπυρόξενο και γρανάτη (Grt-1). Επειδή από τα ορυκτά της κύριας μάζας απουσιάζουν ο χαλαζίας και το κορούνδιο, ο σχηματισμός του πλαγιόκλαστου που αντικαθιστά γρανάτη και κλινοπυρόξενο περιορίζεται μεταξύ των αντιδράσεων $Pl \rightarrow Crx+Qtz$ και $Crx+Ky \rightarrow Pl+Cor$. Η τομή των καμπυλών των προαναφερθέντων αντιδράσεων με τη γραμμή που καθορίζει τους συντελεστές κατανομής ($Kd=5,06$) Fe-Mg μεταξύ γρανάτη (Grt-2)- κλινοπυρόξενου περιορίζει τις συνθήκες του σταδίου αυτού μεταξύ 11 και 12 kbar και 750-850°C (Mroskos 2002).

3.2 Τροντιεμίτες

Τροντιεμιτικές φλέβες πάχους ορισμένων cm μέχρι > 1m τέμνουν λοξά τη σχιστότητα των γρανουλιτικών αμφιβολιτών (Σχ. 2Γ, Δ). Οι φλέβες αυτές δεν παρουσιάζουν παραμόρφωση γεγονός που δείχνει ότι διεσδυσαν σε στάδιο μεταγενέστερο από εκείνο που χαρακτηρίζει τη διαμπερή παραμόρφωση των αμφιβολιτών. Η ορυκτολογική τους σύσταση έχει ως εξής: $Pl+Qtz+Ms+Czo \pm Bt \pm Grt$.

Κύρια ορυκτά είναι πλαγιόκλαστο (An 14-20%), χαλαζίας και μοσχοβίτης. Ο μοσχοβίτης είναι πλούσιος σε Mg και Fe με MgO που κυμαίνεται μεταξύ 1,65 και 2,53 και ολικό σίδηρο ως FeO μεταξύ 2,20 και 5,70. Επειδή το άθροισμα των ατόμων Mg+Fe είναι μεγαλύτερο του Si-6 σημαντικό μέρος του Fe είναι σε τρισθενή μορφή υποκαθιστώντας Al. Ο βιοτίτης είναι σπανιότερος. Έχει λόγο $Fe/(Fe+Mg)=0,40$ και περιεκτικότητα σε TiO_2 που ανέρχεται μέχρι το 5% (Πιν. 1). Γρανάτης είναι εξαιρετικά σπάνιος με σύσταση $(Grs_{28}Alm_{47}Prp_{24}Sps_2)$. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η παρουσία του κλινοζοίσιτη. Η συνύπαρξη του με μοσχοβίτη προσδιορίζει το βάθος κρυστάλλωσης του τροντιεμιτικού μάγματος, το οποίο προκύπτει από την τομή της καμπύλης της αντίδρασης $An+Kfs+W \rightarrow Czo+Ms+Qtz$ με εκείνη της κρυστάλλωσης γρανιτικού μάγματος κορεσμένου σε νερό. Η παραπάνω αντίδραση υπολογίστηκε με το πρόγραμμα TWEEQU (έκδοση 2.02) για συστάσεις πλαγιόκλαστου (An 15-20%). Προέκυψαν πιέσεις κρυστάλλωσης μεταξύ 9-10 kbar.



Σχήμα 2. α) Εγκλείσματα K-ούχων αστρίων σε γρανάτη. Διακρίνονται οι ρωγματώσεις στο γρανάτη που εκκινούν από τα εγκλείσματα (βλέπε κείμενο). β) Εγκλείσματα κυανίτη και χαλαζίας σε εκλογιτικό γρανάτη (Grt-1). γ) Τροντιεμιτική φλέβα σε γρανατούχο αμφιβολίτη τέμνει λοξά τη γράμμωση. δ) Τροντιεμιτική φλέβα πάχους 1 cm στον σκαπολιθικό αμφιβολιτωμένο εκλογίτη.

στικά τα οποία χαρακτηρίζουν πετρώματα βασαλτικής σύστασης. Το SiO_2 κυμαίνεται από 47,59-51,98% και το Al_2O_3 από 14,78-19,44%. Με βάση τις περιεκτικότητες σε FeO_{tot} , MgO και Na_2O+K_2O ακολουθούν τη θολειτική σειρά με αριθμό μαγνησίου $Mg\# = MgO/(MgO+FeO_{tot})$ που κυμαίνεται από 0,37-0,55. Τα διαγράμματα των ιχνοστοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τον πρωταρχικό μανδύα (Σχ. 3A), παρουσιάζουν γεωχημικά χαρακτηριστικά όμοια με αυτά των σύγχρονων N-MORB και E-MORB (Sun & McDonough 1989). Σε όλα τα δείγματα, τα διαγράμματα δείχνουν οριζόντια κατανομή των στοιχείων από το Nd μέχρι το Lu ενώ παρατηρείται θετική ανωμαλία στο U και αρνητική στο Th, Nb και Ti. Η θετική ανωμαλία του U και η αρνητική των Nb και Ti θα μπορούσαν να αποδοθούν καταρχήν σε πιθανή μόλυνση του μάγματος από υλικά ηπειρωτικού φλοιού ή από ρευστά που προήλθαν από αντιδράσεις αφυδάτωσης σε περιβάλλον υποβύθισης (Rollinson 1993). Είναι δυνατόν επίσης να αποδοθούν στην κρυστάλλωση και διαχωρισμό τιτανιούχου μαγνητίτη, ανεξάρτητα από το τεκτονικό περιβάλλον γένεσης του μάγματος (Christiansen & Keith 1996). Ο λόγος Zr/Hf (32,44-37,53) και η σχέση των λόγων Y/Nb-Zr/Nb φανερώνουν N-MORB χαρακτήρα των πρωτολίθων (David et al. 2000) (Πιν 2).

Οι τιμές των LREE κανονικοποιημένες ως προς τον χονδρίτη (Σχ. 3B) είναι εμπλουτισμένες κατά 12 έως 25 φορές ενώ εκείνες των HREE κατά 14 έως 16 φορές. Σε ορισμένα δείγματα οι LREE παρουσιάζουν έκπλυση, με λόγο $(La/Sm)_N$ που κυμαίνεται από 0,57-0,86 ενώ σε άλλα, εμπλουτισμό με λόγο $(La/Sm)_N$ που κυμαίνεται από 1,01-1,14. Σε όλα τα δείγματα οι HREE παρουσιάζουν μικρή ελάττωση των τιμών τους από το Gd μέχρι το Yb. Σε ορισμένα δείγματα οι κατανομές REE είναι όμοιες με εκείνες των N-MORB και άλλα με εκείνες των E-MORB, δείχνοντας καταρχήν ότι οι πρωτόλιθοι τους αποτελούν προϊόντα κρυστάλλωσης διαφορετικών μαγματικών πηγών. Ωστόσο οι

4 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Αναλύθηκαν γεωχημικά δείγματα πετρωμάτων από το σκαπολιθικό αμφιβολιτωμένο εκλογίτη, από γρανατούχους αμφιβολίτες και από τροντιεμίτες. Τα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία συμπεριλαμβανομένου και των σπανίων γαιών (REE) αναλύθηκαν με τις μεθόδους XRF και ICP-MS, στα εργαστήρια του Ινστιτούτου Ορυκτολογίας και Πετρολογίας του πανεπιστημίου του Graz και στα αναλυτικά εργαστήρια της ACME Laboratories στο Βανκούβερ του Καναδά. Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις δίνονται στον πίνακα 2.

4.1 Γρανατούχοι αμφιβολίτες

Οι γρανατούχοι αμφιβολίτες παρουσιάζουν γεωχημικά χαρακτηριστικά

διαφορές στην κατανομή των REE των δειγμάτων που αναλύθηκαν είναι δυνατόν να αποδοθούν και σε διαφορετικό βαθμό μερικής τήξης της ίδιας πηγής ή σε διαδικασίες κλασμάτωσης ενός θολεϊτικής σύστασης βασαλτικού μάγματος.

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές μικροαναλύσεις* ορυκτών από τους αμφιβολιτωμένους εκλογίτες της περιοχής Οργάνης-Κύμης στην Αν.Ροδόπη.

Δείγμα	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Grt-1	Grt-2	Cpx-1	Cpx-2	Hbl	Scp	Grt-1	Grt-2	Cpx	Hbl	Ms	Bt	Czo
SiO ₂	39,21	39,08	50,95	53,22	44,97	46,48	40,22	39,48	51,93	46,94	45,51	35,46	38,50
TiO ₂	-	-	0,45	0,35	1,51	-	-	-	0,40	0,63	1,36	5,04	-
Al ₂ O ₃	22,19	22,07	7,62	4,00	14,01	26,06	22,70	22,27	5,98	12,57	31,32	14,84	29,62
FeO	21,81	20,92	6,56	6,57	10,81	0,05	17,36	19,70	5,33	7,18	3,64	15,21	8,06 ⁺⁺
MnO	-	0,60	-	0,41	-	-	0,60	0,74	-	0,19	-	-	-
MgO	7,68	6,73	12,19	14,13	14,07	-	12,65	9,50	13,00	17,24	2,90	12,32	-
CaO	8,98	10,34	19,75	20,35	11,10	16,90	6,48	8,18	20,94	11,47	-	-	22,05
Na ₂ O	-	-	2,48	0,96	1,18	3,65	-	-	1,70	1,58	-	0,11	-
K ₂ O	-	-	-	-	0,28	3,04 ⁺	-	-	0,25	0,24	10,67	9,70	-
tot	99,84	99,74	100,01	99,99	97,94	99,18	100,02	99,89	99,53	98,04	95,40	92,68	98,23
Si	5,998	6,001	1,872	1,951	6,358	6,910	5,980	5,983	1,910	6,544	6,157	5,472	3,01
Ti	-	-	0,012	0,010	0,160	-	-	-	0,011	0,067	0,138	0,577	-
Al	4,000	3,995	0,330	0,173	2,335	4,570	3,979	3,978	0,259	2,065	4,994	2,695	2,73
Fe	2,791	2,686	0,221	0,202	1,180	0,010	2,159	2,497	0,164	0,753	0,412	1,980	0,53
Mn	-	0,078	-	0,013	0,000	-	0,076	0,096	-	0,023	0,584	-	0
Mg	1,742	1,541	0,668	0,772	2,966	-	2,759	2,145	0,713	3,583	-	2,830	0
Ca	1,471	1,701	0,778	0,799	1,682	2,690	1,032	1,328	0,825	1,713	-	-	1,85
Na	-	-	0,177	0,068	0,324	1,050	-	-	0,121	0,427	-	0,027	-
K	-	-	-	-	0,051	0,340 ⁺	-	-	0,011	0,043	1,841	1,925	-

⁺SO₃ 3,04%, S=0.340, ⁺⁺σίδηρος ως Fe₂O₃, *Αναλύσεις 1-6 από σκαπολιθικό αμφιβολιτωμένο εκλογίτη, 7-10: από αμφιβολιτωμένο κυανιτούχο εκλογίτη, 11-13: από τροντιεμίτη. Grt: γρανάτης, Cpx: κλινοπυρόξενος, Hbl: κεροσίλβη, Scp: σκαπόλιθος, Ms: μοσχοβίτης, Bt: βιοτίτης, Czo: κλινοζοίσιτης

Πραγματοποιώντας μια δεύτερης-τάξης πολυωνυμική παλινδρόμηση των αναλύσεων, φαίνεται να υπάρχει μια συστηματική συσχέτιση μεταξύ του δείκτη κλασμάτωσης Mg# και των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων. Με μείωση του Mg# τα FeO_{tot}, TiO₂, Zr, Y, V, LREE και HREE έχουν θετική συσχέτιση ενώ το Ni και το Cr αρνητική. Οι παραπάνω τάσεις αναμένονται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών κλασμάτωσης θολεϊτικού βασαλτικού μάγματος (Rollinson 1993). Η κλασμάτωση των REE αποδίδεται πιθανώς σε διαδικασίες κλασματικής κρυστάλλωσης και όχι σε διαφορετικό βαθμό μερικής τήξης της ίδιας πηγής, ή σε μερική τήξη διαφορετικών πηγών.

4.2 Σκαπολιθικός αμφιβολιτωμένος εκλογίτης

Ο σκαπολιθικός αμφιβολιτωμένος εκλογίτης έχει τιμές κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων οι οποίες ανταποκρίνονται σε σύσταση γαββρικού πετρώματος. Οι τιμές του SiO₂ κυμαίνονται από 42,74-47,04%. Σε σύγκριση με τους γρανιτούχους αμφιβολίτες είναι πλουσιότερος σε σίδηρο και φτωχότερος σε μαγνήσιο (Πιν. 2). Ο αριθμός μαγνησίου είναι ιδιαίτερα χαμηλός (Mg#=0,29), χαρακτηρίζοντας αρκετά εξελιγμένο πέτρωμα. Επίσης οι περιεκτικότητες σε Ni και Cr είναι χαμηλές (<15 ppm και <150 ppm αντίστοιχα) (Πιν. 2). Τα διαγράμματα των ιχνοστοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τον πρωταρχικό μανδύα (Σχ. 3Γ), χαρακτηρίζονται από χαμηλές περιεκτικότητες (1-2 X του πρωταρχικού μανδύα). Παρουσιάζουν έντονες θετικές ανωμαλίες Sr και Ti, σε σχέση με τα Ce και Nd, Sm και Eu, αντίστοιχα. Οι περιεκτικότητες των REE είναι επίσης χαμηλές (1-4 X του χονδρίτη). Τα διαγράμματα των REE κανονικοποιημένα ως προς τον χονδρίτη (Σχ. 3Δ) χαρακτηρίζονται από μικρό εμπλουτισμό σε HREE [(Gd/Yb)N=0,74-0,85] και έκπλυση σε LREE, με το Eu να παρουσιάζει έντονη θετική ανωμαλία (Eu/Eu*=1,43-1,56). Ο επανεμπλουτισμός σε La και Ce αποδίδεται σε μόλυνση με ηπειρωτικό υλικό που έλαβε, ενδεχομένως, χώρα μετά τη μεταμόρφωση της εκλογιτικής φάσης, κατά το στάδιο της σκαπολιθίωσης ή της περαιτέρω αμφιβολιτίωσης (Song et al. 2003).

Πίνακας 2. Επιλεγμένες αναλύσεις κυριών στοιχείων (κ.β%) και ιχνοστοιχείων (ppm) από τον σκαπολιθικό αμφοβολιτωμένο εκλογίτη (7,97), γρανατούχους αμφιβολίτες (11,80,81,10,19) και τροντιεμίτες (21,94) του μεταμορφωμένου συμπλέγματος Κύμης.

Δείγμα	7	97	11	80	81	10	19	21	94
SiO ₂	47,03	44,89	49,23	49,35	48,94	47,59	48,43	72,05	73,39
TiO ₂	1,20	1,12	1,04	0,98	1,41	1,06	1,96	0,14	0,29
Al ₂ O ₃	15,28	16,27	17,47	18,23	16,93	19,44	14,78	16,14	14,1
Fe ₂ O _{3t}	16,69	18,06	9,18	8,42	9,89	8,79	12,62	0,82	2,01
MnO	0,21	0,22	0,15	0,13	0,15	0,14	0,18	0,01	0,01
MgO	6,97	7,51	9,1	9,21	8,3	8,16	7,6	0,54	0,97
CaO	11,20	11,46	10,49	9,78	10,46	11,64	10,51	3,23	2,14
Na ₂ O	0,55	0,51	2,43	2,38	2,64	2,29	2,63	5,81	4,88
K ₂ O	0,55	0,15	0,11	0,48	0,35	0,27	0,22	0,52	0,99
P ₂ O ₅	<0,01	0,01	0,11	0,09	0,19	0,10	0,34	0,08	0,05
LOI	0,30	0,1	0,6	0,9	0,7	0,01	0,6	0,60	1,1
Σύνολο	99,98	100,3	99,91	99,95	99,96	99,49	99,87	99,94	99,93
Mg#	0,29	0,29	0,50	0,52	0,46	0,48	0,38	0,40	0,33
Ba	43,1	81,2	16,4	103	57,2	37,7	159	247,5	240,3
Hf	0,6	<0,5	2,1	2,1	3,2	2,1	4,4	3,5	3,3
Nb	<0,5	<0,5	0,8	1,9	3,1	1,5	6,3	<0,5	<0,5
Rb	8,2	5,5	3,3	11,6	9,6	8,1	2,5	9,4	12,1
Sr	64,6	84,2	53,1	101	123	102	59	870,5	527,4
Th	<0,1	0,2	0,1	0,3	0,4	1	0,3	3,8	5
U	0,2	0,4	0,5	0,3	0,3	0,2	<0,1	1,7	1,1
V	873	819	175	167	211	161	309	8	19
Zr	9,4	11,8	74,5	72,7	120	78,3	165	104,6	107,4
Y	7,8	7,9	26,6	24	28,1	25	51,6	2,9	2,7
Ni	9,4	15	68,6	172	127	50,4	46,2	5,4	6
Cr (%)	0,018	0,010	0,053	0,050	0,038	0,050	0,054	0,009	0,009
Zr/Hf	15,67	-	35,48	34,62	37,53	37,29	37,41	29,89	32,55
Y/Nb	-	-	33,25	12,63	9,06	16,67	8,19	-	-
Zr/Nb	-	-	93,13	38,26	38,74	52,20	26,13	-	-
TiO ₂ /Gd	1,29	1,12	0,30	0,28	0,29	0,29	0,25	0,11	0,30
La	0,5	0,8	2,5	3,4	6,6	5,4	10,5	8,1	9,9
Ce	0,5	1,1	7,9	9,4	17,8	16,5	31,1	16,6	18,5
Pr	0,06	0,19	1,34	1,46	2,61	2,22	4,47	1,75	1,99
Nd	0,6	1,3	7,2	8	13,5	12,2	22,9	5,8	7,3
Sm	0,3	0,5	2,5	2,5	4,1	3,1	5,8	1,5	1,7
Eu	0,27	0,33	1,02	1	1,61	1,22	1,83	0,49	0,45
Gd	0,93	1	3,45	3,45	4,84	3,65	7,9	1,23	0,97
Tb	0,18	0,23	0,67	0,68	0,94	0,62	1,43	0,13	0,12
Dy	1,01	1,36	3,86	3,93	4,99	3,79	7,86	0,59	0,54
Ho	0,29	0,36	0,87	0,87	1,06	0,82	1,66	0,09	0,09
Er	0,82	0,94	2,51	2,52	2,93	2,43	5	0,19	0,26
Tm	0,1	0,16	0,35	0,35	0,42	0,3	0,68	0,05	0,05
Yb	0,9	0,95	2,38	2,21	2,7	2,09	4,76	0,19	0,25
Lu	0,14	0,17	0,37	0,36	0,42	0,32	0,68	0,02	0,04
[Gd/Yb]N	0,85	0,87	1,20	1,29	1,48	1,44	1,37	5,36	3,21
[La/Sm]N	1,08	1,03	0,65	0,88	1,04	1,12	1,17	3,49	3,76
[La/Yb]N	0,40	0,60	0,75	1,10	1,10	1,85	1,58	30,58	28,41
[Eu/Eu*]	1,56	1,43	1,06	1,04	1,04	1,11	0,83	1,10	1,07
ΣREE	6,60	9,39	36,92	40,13	64,52	54,66	106,57	36,73	42,16

<: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

Το ποσοστό του SiO₂ θα κατέτασσε το πέτρωμα στα υπερβασικά. Ωστόσο, οι χαμηλές περιεκτικότητες σε MgO, Ni και Cr, καθώς και η συνολική χημική σύσταση, συνηγορούν υπέρ της κατάταξης του ως μέλος μιας σωρειτικής γαββρικής ακολουθίας (Liati et al. 2002). Ο σωρειτικός χαρακτήρας του και η ύπαρξη σωρειτικών συνδρόμων ορυκτών μπορεί να μοντελοποιηθεί με βάση τον λόγο TiO₂/Gd. Σε ένα βασαλτικής σύστασης πέτρωμα, το οποίο αποτελείται από ένα μίγμα κλινοπυ-

ρόξενου, πλαγιόκλαστου και ολιβίνη, το Ti και το Gd έχουν τον ίδιο συντελεστή κατανομής μόνο στον κλινοπυρόξενου και όχι στο πλαγιόκλαστο και τον ολιβίνη. Ωστόσο, η παρουσία ιλμενίτη και τιτανιούχου μαγνητίτη, αυξάνουν αρκετά την αναλογία TiO_2/Gd καθώς έχουν υψηλό συντελεστή κατανομής για το Ti και χαμηλό για το Gd. Η τιμή της αναλογίας $TiO_2/Gd=0,5$ έχει καθοριστεί ως όριο για τον χαρακτηρισμό ενός πετρώματος που έχει σωρευτικά οξειδία (Coogan et al. 2001). Ο σκαπολιθικός αμφιβολιτωμένος εκλογίτης της Σμιγάδας παρουσιάζει λόγο $TiO_2/Gd>1,12$ και επομένως ανήκει στη κατηγορία των γάββρων με σωρευτικά οξειδία σε αντίθεση με τους γρανατούχους αμφιβολίτες στους οποίους ο λόγος TiO_2/Gd κυμαίνεται από 0,13-0,30.

Συγκρίνοντας τις απόλυτες τιμές (Πιν. 2) και τα διαγράμματα κατανομής των σπανίων γαιών, μεταξύ των γρανατούχων αμφιβολιτών και του σκαπολιθικού αμφιβολιτωμένου εκλογίτη, προκύπτει ότι ο δεύτερος ενδεχόμενα να αποτελεί σωρείτη ενός μητρικού μάγματος με παρόμοια σύσταση του μάγματος από το οποίο προήλθαν οι πρωτόλιθοι των γρανατούχων αμφιβολιτών (Beard et al. 1996).

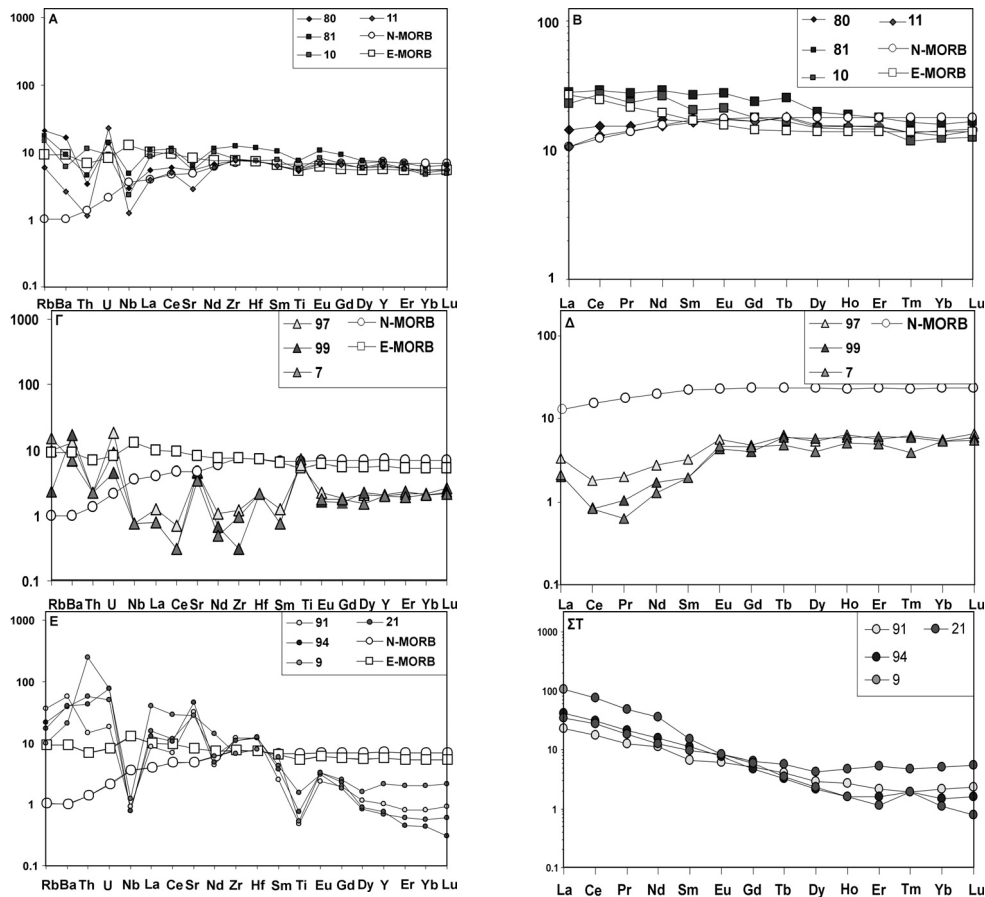
4.3 Τοναλίτες - Τροντιεμίτες

Τα όξινα φλεβικά πετρώματα παρουσιάζουν εύρος τιμών του SiO_2 από 65-75%, με επικρατέστερες μεταξύ 72-75%. Ακολουθώντας τα κριτήρια του Barker (1979) χαρακτηρίζονται ως τοναλίτες-τροντιεμίτες. Τα περισσότερα από τα δείγματα που αναλύθηκαν είναι τροντιεμίτες με υψηλή περιεκτικότητα σε Al. Παρουσιάζουν $Al_2O_3>15\%$ για SiO_2 ίσο με 70%, υψηλό Sr (>130 ppm), χαμηλό Y (<8,2 ppm) και Nb (<10 ppm) και χαμηλό λόγο Rb/Sr (<0,15%).

Τα διαγράμματα των ιχνοστοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τον πρωταρχικό μανδύα (Σχ. 3E) παρουσιάζουν αρνητική κλίση και χαρακτηρίζονται από έντονο εμπλουτισμό στα περισσότερα ευκίνητα στοιχεία. Έχουν αρνητικές ανωμαλίες στο Nb και Ti και θετικές στο Sr και Eu. Τα προαναφερθέντα συμφωνούν με τη γένεση των τηγμάτων αυτών σε ηπειρωτικό περιβάλλον με το πλαγιόκλαστο να μην αποτελεί υπολειμματική φάση. Παρουσιάζουν όμοιες κατανομές των REE, κανονικοποιημένες ως προς το χονδρίτη (Σχ. 3ΣΤ). Χαρακτηρίζονται από έντονο εμπλουτισμό σε ελαφριές σπάνιες γαίες [(La/Yb)N=10,3-28], χαμηλή περιεκτικότητα σε βαριές σπάνιες γαίες και μικρή θετική ανωμαλία Eu ($Eu/Eu^*=1,05-1,10$), με εξαίρεση το δείγμα 9 στο οποίο παρατηρείται μικρή αρνητική ανωμαλία Eu ($Eu/Eu^*=0,86$). Τα διαγράμματα κατανομής των σπανίων γαιών παρουσιάζουν είτε συνεχή αρνητική κλίση είτε αλλαγή στην κλίση από το Tb μέχρι και το Lu καθώς επίσης και μια θετική ανωμαλία του Tm.

Είναι γενικά αποδεκτό, τα τοναλιτικά - τροντιεμιτικά πετρώματα να προέρχονται από μια πηγή βασαλτικής σύστασης χαμηλής σε K, είτε μέσω κλασματικής κρυστάλλωσης (Singer et al. 1992), είτε μέσω μερικής τήξης ενός υπαλκαλικού μεταβασαλτικού πρωτολίθου. Τα όξινα φλεβικά πετρώματα τα οποία τέμνουν τους μεταβασίτες της περιοχής Οργάνης-Κύμης χαρακτηρίζονται από χαμηλές περιεκτικότητες σε K_2O και Rb, οι οποίες δείχνουν ότι προήλθαν από μια πηγή φτωχή σε K. Οι μέσες έως υψηλές τιμές του λόγου Sr/Y (64-300) και οι εξαιρετικά χαμηλές τιμές του Y και των HREE αποκλείουν, γενικά, τη γένεση των τροντιεμιτών με κλασματική κρυστάλλωση ενός μητρικού μάγματος μαφικής σύστασης (Martin 1987, Barnes et al. 1996). Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγεί και η ασθενής συσχέτιση του SiO_2 με τα υπόλοιπα μη ανταγωνιστικά στοιχεία.

Τήγματα τα οποία προκύπτουν από την τήξη της υποβυθιζόμενης πλάκας (αδακίτες) χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές Sr/Y (>100), υψηλό ποσοστό Al_2O_3 , από κλασματωμένα διαγράμματα REE και χαμηλό βαθμό μερικής τήξης (<5%) (Kay et al. 1993), αφήνοντας ένα γρανατούχο υπόλειμμα (εκλογίτης ή γρανατούχος αμφιβολίτης). Επίσης, έχουν υψηλές τιμές σε MgO, Ni και Cr (Kay et al. 1993), λόγω της αλληλεπίδρασης των ρευστών με το υπερκείμενο μανδουακό πρίσμα. Τα τοναλιτικά - τροντιεμιτικά πετρώματα της περιοχής Οργάνης-Κύμης έχουν ορισμένα από τα χαρακτηριστικά γένεσης των αδακιτών. Ωστόσο η χαμηλή τους περιεκτικότητα σε MgO, Ni, Cr και Eu αποκλείουν το ενδεχόμενο να σχηματίστηκαν τα τήγματα των φλεβικών αυτών πετρωμάτων με ένα τέτοιο μηχανισμό.



Σχήμα 3. Διαγράμματα ιχνοστοιχείων κανονικοποιημένα ως προς τον πρωταρχικό μανδύα και REE κανονικοποιημένα ως προς τον χονδρίτη, των αναλυθέντων δειγμάτων από τη περιοχή Οργάνης-Κύμης, στην Ανατολική Ροδόπη. (Α και Β) Γρανατούχοι αμφιβολίτες συγκρινόμενοι με τις τιμές των N-MORB και E-MORB. (Γ και Δ) Σκαπολιθικός αμφιβολιτωμένος εκλογίτης με τον σωρευτικό χαρακτήρα. (Ε και ΣΤ) Τροντιεμικές φλέβες που τέμνουν τους γρανατούχους αμφιβολίτες. Για την κανονικοποίηση των αναλύσεων χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των Sun & McDonough (1989).

Ο υψηλός βαθμός κλασμάτωσης των REE, η χαμηλή περιεκτικότητα σε HREE (μέχρι 3,7X του χονδρίτη) και οι θετικές ανωμαλίες του Eu και Sr, συνηγορούν υπέρ της γένεσης των τοναλιτικών – τροντιεμικών μαγμάτων από μερική τήξη μιας πηγής που περιέχει ως υπολειμματική φάση γρανάτη και αμφιβολο. Η αρνητική ανωμαλία Eu και ο χαμηλός λόγος Sr/Y στο δείγμα 9 δείχνει ότι σε ορισμένες περιπτώσεις στις υπολειμματικές φάσεις συμπεριλαμβάνεται και πλαγιόκλαστο. Σύμφωνα με θεωρητικά μοντέλα μερικής τήξης, από μια θολεϊτικής σύστασης πηγή με υπόλειμμα εκλογιτικής σύστασης, θα προέκυπτε τήγμα με ελάττωση των HREE σε μεγαλύτερο βαθμό (λόγω κατακράτησης τους από τον γρανάτη) και θα απαιτείτο υψηλό ποσοστό μερικής τήξης (>50%) (Martin 1987). Ταυτόχρονα θα έπρεπε οι τιμές του λόγου Sr/Y να είναι πολύ υψηλότερες με ταυτόχρονη μείωση του Y (Drummond & Defant 1990) κάτι που δεν συμβαίνει. Το προτεινόμενο μοντέλο για την γένεση των τροντιεμικών τηγμάτων είναι σύμφωνο με τη γένεση των φλεβικών πετρωμάτων της Κύμης με μερική τήξη (10-30%) μιας βασικής σύστασης πηγής φτωχής σε K, η οποία αφήνει ως υπόλειμμα γρανάτη και αμφιβολο (Martin 1987).

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο τεκτονομεταμορφικό σύμπλεγμα της Κύμης, στην ανατολική Ροδόπη, στο οποίο ορισμένες λιθολογίες διατηρούν υπολείμματα μεταμόρφωσης υπέρ-υψηλών πιέσεων (π.χ. μικροδιαμάντια ε-

γκλεισμένα σε γρανάτες μεταπηλιτών), αμφιβολιτωμένοι εκλογίτες τέμνονται από λευκοκρατικές φλέβες τροντιεμικής σύστασης. Στους αμφιβολιτωμένους εκλογίτες η μεταμόρφωση των υπέρ-υψηλών πιέσεων τεκμηριώνεται με εγκλείσματα χαλαζία σε γρανάτη σε ψευδομόρφωση κατά κοεσίτη και με απομίξεις χαλαζία σε κλινοπυρόξενο. Η αμφιβολιτώση, η οποία έλαβε χώρα κατά την εκταφή σε θερμοκρασίες μεταξύ 650 και 790°C αλλοίωσε τις παραγενέσεις του εκλογιτικού σταδίου και μετέτρεψε τους πρώην εκλογίτες σε γρανατούχους αμφιβολίτες.

Η γεωχημεία των κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων δείχνει ότι οι πρωτόλιθοι των γρανατούχων αμφιβολιτών ήταν γάββροι που κρυσταλλώθηκαν από θολεϊτικής σύστασης βασαλτικό μάγμα σε περιβάλλον διεύρυνσης. Οι μεταξύ τους χημικές διαφορές αποδίδονται σε διαδικασίες διαφοροποίησης με κλασματική κρυστάλλωση και όχι σε διαφορετικό βαθμό μερικής τήξης της ίδιας πηγής ή σε μερική τήξη διαφορετικών πηγών. Τα γεωχημικά χαρακτηριστικά του σκαπολιθικού αμφιβολιτωμένου εκλογίτη δείχνουν ότι ο πρωτόλιθος του ήταν ένας πλούσιος σε σίδηρο σωρευτικός γάββρος. Οι τροντιεμίτες με ορυκτολογικό άθροισμα $Qtz+Pl+Ms+Czo\pm Bt\pm Grt$ έχουν γεωχημικά χαρακτηριστικά τα οποία δείχνουν ότι κρυσταλλώθηκαν από μάγμα που προήλθε από μερική τήξη φτωχών σε Κ μεταβασιτών με υπολειμματικές φάσεις κυρίως γρανάτη και αμφιβολο. Ως πιθανές πηγές αποτελούν οι αμφιβολιτωμένοι εκλογίτες του συμπλέγματος Κύμης. Η συνύπαρξη μαγματικού κλινοζοϊσίτη με μοσχοβίτη, χαλαζία και πλαγιόκλαστο (An 15-20%) τεκμηριώνει κρυστάλλωση του τροντιεμικού μάγματος σε βάθος ~32-36 km (9-10 kbar).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία έγινε στα πλαίσια του Προγράμματος Πυθαγόρας Ι που συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (75%) και από Εθνικούς Πόρους (25%).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Barker F. 1979. Trondhjemite: definition, environment and hypotheses of origin. In: Barker (ed.): Trondhjemites, dacites, and related rocks (Developments in Petrology 6). Elsevier, Amsterdam, 1-12.
- Barnes C.G., Petersen S.W., Kistler R.W., Murray R. & Kays M.A. 1996. Source and tectonic implications of tonalite-trondhjemite magmatism in the Klamath Mountains. *Con.Min.Pet.*, 123, 40-60.
- Beard B.L., Fraracci K.N., Taylor L.A., Snyder G.A., Clayton R.A., Mayeda T.K. & Sobolev N.V. 1996. Petrography and geochemistry of eclogites from the Mir kimberlite, Yakutia, Russia. *Con.Min.Pet.*, 125, 293-310.
- Christiansen E.H. & Keith J.D. 1996. Trace element systematics in silicic magmas: a metallogenic perspective. In: Wyman D.A. (ed): Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for massive sulphide exploration. *Geol.Soc.Can., Short Course Notes*, 12, 115-151.
- Coogan L.A., MacLeod C.J., Dick H.J.B., Edwards S.J., Kvassnes A., Natland J.H., Robinson P.T., Thompson G. & O'Hara M.J. 2001. Whole-rock geochemistry of gabbros from the Southwest Indian Ridge: constraints on geochemical fractionations between the upper and lower oceanic crust and magma chamber processes at (very) slow-spreading ridges. *Chem.Geol.*, 178, 1-22.
- David K., Schiano P. & Allegre C.J. 2000. Assessment of the Zr/Hf fractionation in oceanic basalts and continental materials during petrogenetic processes. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 178, 285-301.
- Drummond MS. & Defant M. 1990. A model for trondhjemite-tonalite-dacite genesis and crustal growth via slab melting: Archean to modern comparisons. *J.Geophys.Res.* 95, 21503-21521.
- Ellis D.J. & Green D.H. 1979. An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Con.Min.Pet.*, 71, 13-22.
- Kay S.M., Ramos V.A. & Marquez M. 1993. Evidence in Cerro Pampa volcanic rocks for slab-melting prior to ridge-trench collision in southern South America. *J.Geol.*, 101, 703-714.
- Kretz R. 1983. Symbols for rock-forming minerals. *Am.Miner.*, 68, 277-279.
- Krohe A. & Mposkos E. 2002. Multiple generations of extensional detachments in the Rhodope Mountains (N.Greece): evidence of episodic exhumation of high-P rocks. In: Blundell D.J., Neubauer G. & Von Quant A. (eds.): The timing and location of major ore deposits in an evolving orogen. *Geol.Soc.Spec.Publ.*, London, 204, 151-178.
- Liatl A., Gebauer D. & Wysoczanski R. 2002. U-Pb SHRIMP-dating of zircon domains from UHP garnet-rich mafic rocks and late pegmatoids in the Rhodope zone (N Greece); evidence for Early Cretaceous crystallization and Late Cretaceous metamorphism. *Chem.Geol.*, 184, 281-299.

- Liou J.G., Zhang R.Y., Ernst W.G., Rumble D. III & Maruyama S. 1998. High-pressure minerals from deeply subducted metamorphic rocks. In: Hemley R.J. (ed.): Ultra-high-pressure Mineralogy. *Rev.Mineral.*, 37, 33-96.
- Martin H. 1987. Petrogenesis of Archaean trondhjemites, tonalities and granodiorites from Eastern Finland: Major and trace element geochemistry. *J.Petrol.*, 28(5), 921-953.
- Mposkos E. & Wawrzenitz N. 1995. Metapegmatites and pegmatites bracketing the time of HP-metamorphism in polymetamorphic rocks of the E-Rhodope: Petrological and geochronological constraints. *Geol.Soc.Spec.Publ.*, Greece., 2 (4), 602-608.
- Mposkos E. & Kostopoulos D. 2001. Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 192, 497-506.
- Mposkos E. 2002. Petrology of the Ultra-high pressure metamorphic Kimi complex in Rhodope (N.E. Greece): A new insight into the alpine geodynamic evolution of the Rhodope *Geol.Soc.Greece.*, XXXIV/6, 2169-2188
- Perraki M., Proyer A., Mposkos E., Kaindl R., Baziotis I. & Hoinkes G. 2004. Raman microspectroscopy on diamonds from the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. 32nd Int.Geol.Con., Abs, 1 [18-13], 105.
- Rollinson H. 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation interpretation. Longman Group UK Ltd., Oxford, 352p.
- Singer B.S., Myers J.D. & Frost C.D. 1992. Mid-Pleistocene lavas from the Seguan volcanic center, central Aleutian arc: closed-system fractional crystallization of a basalt to rhyodacite eruptive suite. *Con.Min.Pet.*, 110, 87-112.
- Song S., Yang J., Liou J.G., Wu C., Shi R. & Xu Z. 2003. Petrology, geochemistry and isotopic ages of eclogites from the Dulan UHPM Terrane, the North Waidam, NW China. *Lithos*, 70, 195-211.
- Sun S.S. & McDonough W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalt: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A.D., Norry M.J. (eds.): *Magmatism in the Ocean Basins*. *Geol.Soc.Spec.Publ.*, London, 42, 313-345.
- Wawrzenitz N. & Mposkos E. 1997. First evidence for Lower Cretaceous HP/HT metamorphism in the Eastern Rhodope, North Aegean Region, North-East Greece. *Eur.J.Mineral.*, 9, 659-664.
- Wolf M.B. & Wyllie P.J. 1994. Dehydration-melting of amphibolite at 10 kbar: the effects of temperature and time. *Con.Min.Pet.*, 155, 369-383.

ABSTRACT

PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY OF AMPHIBOLITIZED ECLOGITES AND TRONDHJEMITIC DYKES FROM ORGANI-KIMI AREA OF EASTERN RHODOPE

Mposkos E. and Baziotis I.

Department of Geological Sciences, School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, 9 Heroon Polytechniou Str., 157 80, Zografou, Athens, mposkos@metal.ntua.gr, baziotis@metal.ntua.gr

In the UHP metamorphic Kimi complex of the Rhodope zone, in N Greece, low-K pegmatitic and aplitic rocks, with an intrusion age of 65-63Ma intersect all metamorphic lithologies. Throughout the Kimi complex boudins and layers of amphibolitized eclogites (garnet amphibolites, scapolite-bearing amphibolitized eclogite) occur. The total mineral assemblage of the amphibolitized eclogites $Grt+Cpx\pm Ky\pm Rt\pm Hbl+Pl+Qtz+Czo\pm Scp\pm Kfs\pm Ttn$. The pegmatites and aplites consist of $Pl+Qtz+Ms+Czo\pm Bt\pm Kfs\pm Grt$. The association of magmatic clinozoisite with muscovite, quartz and plagioclase (An 14-20%) indicates magma crystallization at pressures ~10 kbar. The garnet amphibolites have gabbroic protoliths with SiO_2 ranging from 47.59-51.98% and Al_2O_3 from 14.78-19.44%. REE patterns and trace element contents can be attributed to magmatic fractionation processes of a tholeiitic magma in an extension environment. The Scapolite-bearing amphibolitized eclogite is rich in iron and poor in magnesium, nickel and chromium. It shows LREE depletion and slightly lower HREE contents than the garnet amphibolites. The REE patterns and contents of scapolite-bearing amphibolitized eclogite are consistent with an iron rich oxide cumulate formed from a magma similar in composition to that of the garnet amphibolites. The acidic dykes have tonalitic and trondhjemitic compositions. They exhibit characteristics of a high-Al trondhjemite, including LREE enrichment, low Y, Nb and Rb/Sr and high Al_2O_3 and Sr. The fractionated REE patterns, low HREE contents (~ 4 X chondrite) and positive anomalies of Sr and Eu are consistent with an origin by partial melting of a low-K tholeiitic source with residual garnet and amphibole.

ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΑΛΜΥΡΟΥ (Ν. ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ)

Μπουζίνος Α.¹, Χρηστάνης Κ.¹ και Βαλσαμής-Jones Ε.²

¹ Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 265.00 Πάτρα, a.mrouzinos@upatras.gr, christan@upatras.gr

² Department of Mineralogy, Natural History Museum, Cromwell Road, SW7 5BD Λονδίνο, evj@nhm.ac.uk

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η γεωχημική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Αλμυρού, καθώς και ο καθορισμός του τρόπου σύνδεσης των στοιχείων στους διαφορετικούς λιθότυπους με χρήση της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R. Σε 6 δείγματα ξυλιτικού λιθότυπου (Δυτικός τομέας) και 6 δείγματα matrix λιθότυπου (Ανατολικός τομέας) προσδιορίστηκαν 55 στοιχεία με τη μέθοδο φασματομετρίας μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-MS). Από τα αποτελέσματα προέκυψε, ότι στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα τα στοιχεία Se, As, Bi, U, Mo, Ga, Sb και Te εμφανίζουν αυξημένες περιεκτικότητες ως προς αυτές του φλοιού της Γης, ενώ ο λιγνίτης του Ανατολικού τομέα είναι εμπλουτισμένος στα στοιχεία Se, As, U, Sb, Mo, Ga, Te, Cd και Ge. Τα στοιχεία Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (εκτός Lu), Th, Ti, Y και Zr εμφανίζουν ισχυρή αργιλοπυριτική σύνδεση, ενώ τα Ba, Cs, Ga, Li, P, Sc, Sn, Sr, U και Zn παρουσιάζουν ασθενέστερη σύνδεση στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα. Αντίστοιχα, στο λιγνίτη του Ανατολικού τομέα, κυρίως αργιλοπυριτική σύνδεση παρουσιάζουν τα στοιχεία Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn και Zr, ενώ τα Cr, Ge, Li, Mn, P, Sc, Th, Te, Tl, U και V έχουν ασθενέστερη σύνδεση. Τα στοιχεία As, Co, Cu, Ge, Ni και Se εμφανίζουν μικτή σύνδεση (οργανική και θειούχα) στους λιγνίτες του Αλμυρού. Τα ιχνοστοιχεία Sb, Te, Tl και V συνδέονται με το οργανικό μέρος στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα, ενώ στο λιγνίτη του Ανατολικού τομέα οργανική σύνδεση εμφανίζει ο κασσίτερος.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

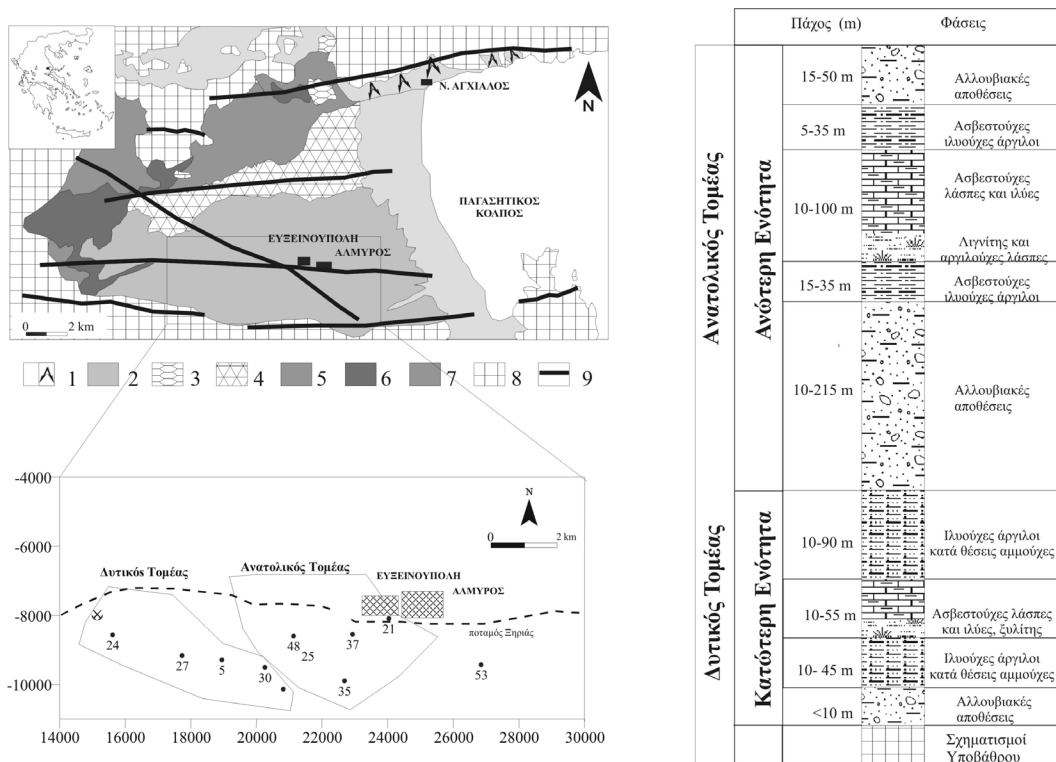
Η στοιχειακή σύσταση των λιγνιτών αποτελεί από πολλές πλευρές μια καθοριστική παράμετρο, γιατί είναι δυνατόν να αντληθούν πληροφορίες, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για τον καθορισμό του περιβάλλοντος σχηματισμού τους, όσο και κατά το στάδιο αξιοποίησης και χρήσης τους. Χαρακτηριστικά περιβάλλοντα διακρίνονται είτε από την παρουσία είτε από τη διαφορετική συγκέντρωση στοιχείων, τα οποία είναι δυνατόν να δείχνουν χημική συγγένεια με το οργανικό ή/και με το ανόργανο μέρος των λιγνιτών (Raask, 1985, Swaine and Goodarzi, 1995). Σύμφωνα με τον Swaine (2000) ιχνοστοιχεία όπως As, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, B, Cl, F, Mn, Mo, Ni, Be, Cu, P, Th, U, V, Zn, Ba, Co, Sb, Sn και Tl εμφανίζουν ιδιαίτερο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον. Επιπλέον τα στοιχεία As, Be, Cd, Cl, Cr, Co, F, Pb, Hg, Mn, Ni, Sb, Se και U θεωρούνται ως επικίνδυνοι ιχνορυπαντές για τη βιόσφαιρα.

Τα τελευταία χρόνια αρκετές ερευνητικές εργασίες έχουν εστιάσει στη μελέτη της χημικής και ορυκτολογικής σύστασης των λιγνιτών και γενικότερα για την εκτίμηση της συμπεριφοράς τους κατά την καύση (Foscolos et al. 1989, Filippidis et al. 1996, Georgakopoulos 2001, Georgakopoulos et al. 2002, Iordanidis 2002).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η γεωχημική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Αλμυρού. Αντικείμενο της εργασίας είναι ο καθορισμός του τρόπου σύνδεσης των στοιχείων που προέρχονται από διαφορετικούς λιθότυπους με χρήση της παραγοντικής ανάλυσης τύπου R (Factor analysis).

2 ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ – ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η περιηπειρωτική λεκάνη Αλμυρού εντοπίζεται στο Νομό Μαγνησίας, στο νοτιοανατολικό άκρο της ευρύτερης Θεσσαλικής λεκάνης και καταλαμβάνει έκταση περίπου 250 km². Κατά το χρονικό διάστημα 1987-92, το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (Ι.Γ.Μ.Ε.) ερευνώντας για λιγνίτη στη Θεσσαλία εντόπισε ένα κοιτάσμα στο νότιο τμήμα της λεκάνης Αλμυρού. Σύμφωνα με τη μελέτη των Γιακκούπη και Αραπογιάννη (1997) το κοιτάσμα χωρίστηκε σε δύο τομείς, τον Δυτικό και τον Ανατολικό.



Σχήμα 1. Συνοπτικός σχηματικός γεωλογικός χάρτης της λεκάνης Αλμυρού (από Γαλανάκη 1997 τροποποιημένος) και σχηματική λιθολογική στήλη του λιγνιτικού κοιτάσματος. 1: Αλλουβιακές αποθέσεις, πλευρικά κορήματα, 2: Κροκαλοπαγή ασβεστολιθικής προέλευσης μέτριας συνεκτικότητας, 3: Βασαλτικές λάβες, 4: Κροκαλοπαγή και άργιλοι καστανέρυθρου χρώματος μέτριας συνεκτικότητας, 5: Λατυποπαγή συνεκτικά, αργιλοαμμούχα ιζηήματα και πάγκοι κροκαλολατυποπαγών, 6: Μάργες με λιγνιτικά στρώματα, 7: Κροκαλολατυποπαγή και αργιλοαμμούχα υλικά, 8: Προ-Νεογενές υπόβαθρο, 9: Ρήγμα.

Η γεωλογική δομή του προ-Νεογενούς υποβάθρου στην ευρύτερη περιοχή έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές, όπως οι Μαρίνος κ.ά. (1957,1965), Κατσικάτσος κ.ά. (1983,1986). Το υπόβαθρο και τα βόρεια και δυτικά περιθώρια της λεκάνης του Αλμυρού ανήκουν στην ισοπική ζώνη της Πελαγονικής, ενώ τα νότια περιθώρια ανήκουν στους σχηματισμούς της Υποπελαγονικής ζώνης (Σχ. 1). Οι Νεογενείς σχηματισμοί που διατρήθηκαν χωρίστηκαν σε δύο ενότητες. Η καθεμία χαρακτηρίζει έναν ιζηματολογικό κύκλο. Τα ιζήματα που πληρούν τη λεκάνη έχουν αποτεθεί σε αλλουβιακά, λιμνοδελταϊκά, λιμνοτελματικά και λιμναία περιβάλλοντα. Η κατώτερη ενότητα εντοπίζεται κυρίως στο Δυτικό τομέα, ενώ η ανώτερη εμφανίζεται κυρίως στον Ανατολικό τομέα (Σχ.1). Τα λιγνιτικά στρώματα εντοπίζονται στη βάση των λιμνοτελματικών σχηματισμών και εναλλάσσονται συνήθως με ασβετούχες και αργιλούχες λάσπες και ασβετούχες ιλύες. Οι λιγνίτες του Δυτικού τομέα είναι κυρίως του ξυλιτικού λιθότυπου, ενώ του Ανατολικού τομέα είναι του matrix λιθότυπου.

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Από τους πυρήνες που διέθετε το Ι.Γ.Μ.Ε. επιλέχθηκαν συνολικά 6 δείγματα από 4 γεωτρήσεις του Δυτικού τομέα (#591, #2449, #2456, #2777, #2778, #30100) και 6 δείγματα από 6 γεωτρήσεις του Ανατολικού τομέα (#2145, #2559, #35106, #37125, #48219, #53247), τα οποία αντιπροσωπεύουν και τους δύο τομείς του κοιτάσματος (Σχ.1). Τα δείγματα των λιγνιτών αρχικά ξηράνθηκαν, κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκου $\varnothing < 250 \mu\text{m}$ και στη συνέχεια ομογενοποιήθηκαν. Στην συνέχεια προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα της τέφρας με βάση τα ASTM D3174-93. Επιπλέον, για τους προσδιορισμούς των περιεκτικότητων του οργανικού άνθρακα, του πηκτικού και ανόργανου θείου χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής C-H-N-S EAGER 200 της Carlo Erba, του Εργαστήριου Ενόργανης Ανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών.

Για τον ορθό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασής τους, το στάδιο της διάσπασης των δειγμάτων λιγνίτη είναι μέγιστης σημασίας. Οι διασπάσεις πραγματοποιήθηκαν με την επίδραση διαφόρων οξέων, σε αυτόκλειστα θερμαινόμενα δοχεία, έτσι ώστε να διαλυθεί πλήρως τόσο το οργανικό υλικό, όσο και το ανόργανο τμήμα του δείγματος. Σε ειδικά δοχεία Teflon τοποθετήθηκαν αρχικά 0,2 g δείγματος κονιοποιημένου υλικού, στη συνέχεια 10 ml πυκνού HNO_3 (69-70%) και 1 ml πυκνού HF (48-52%). Η διάσπαση των δειγμάτων έγινε με φούρνο μικροκυμάτων MARS5 της εταιρίας CEM και πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια: α) 200 psi 180°C, ramp 3,3 min, hold 2 min και β) 600 psi 250°C, ramp 3,3 min, hold 15 min. Μετά την ολοκλήρωση των διασπάσεων προέκυψαν διαυγή διαλύματα που αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 25 ml περιεκτικότητας 40% HNO_3 . Τα στοιχεία Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ba, Cr, Mn, P, Sr, Ti, V, Zn και Zr προσδιορίστηκαν στα παραπάνω διαλύματα με φασματομετρία οπτικής εκπομπής επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry). Τα στοιχεία As, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Li, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, Y και Yb προσδιορίστηκαν με φασματομετρία μάζας επαγωγικού ζεύγους πλάσματος (ICP-MS) με φασματόμετρο VG Plasma Quad3. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια του Τμήματος Ορυκτολογίας του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου.

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Προσεγγιστική και Άμεση Ανάλυση

Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και της άμεσης ανάλυσης δίνονται συνοπτικά στον πίνακα 1. Η περιεκτικότητα της τέφρας επί ξηρού στα δείγματα του Δυτικού τομέα κυμαίνεται από 8,0 έως 16,80%, ενώ στα δείγματα του Ανατολικού τομέα κυμαίνεται από 12,40% έως 35,60%.

Η περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα (επί ξηρού και άνευ τέφρας) τόσο στα δείγματα του Δυτικού όσο και σε αυτά του Ανατολικού τομέα κυμαίνεται από 55% έως 62%. Αντίστοιχα, η περιεκτικότητα του πηκτικού θείου στα δείγματα του Δυτικού τομέα είναι από 1,30% έως 4,40%, ενώ στα δείγματα του Ανατολικού τομέα φθάνει μέχρι 1,30%. Επιπλέον, η περιεκτικότητα του θείου στην τέφρα κυμαίνεται από 0,40% έως 1,60% στα δείγματα του Δυτικού τομέα, ενώ στα δείγματα του Ανατολικού τομέα κυμαίνεται από 0,80% έως 2,90%.

4.2 Στοιχειακή Ανάλυση

Τα στοιχεία, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους διακρίνονται σε **κύρια** (>1.000 mg/kg), **δευτερεύοντα** (100-1.000 mg/kg) και **ιχνοστοιχεία** (<100 mg/kg). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται συνοπτικά στους πίνακες 1 και 2.

Στα δείγματα του Δυτικού τομέα οι περιεκτικότητες των κυρίων στοιχείων κυμαίνονται ως εξής: Al (0,15-0,61%), Ca (1,60-4,40%), Fe (0,74-2,41%), Mg (0,16-0,3%), K (0,04-0,23%) και Na (0,02-0,12%). Ανάλογα, για τον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα, οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων κυμαίνονται ως εξής: Al (0,16-1,70%), Ca (3,10-5,60%), Fe (0,2-4,15%), Mg (0,24-0,63%), K (0,45-0,06%) και Na (0,03-0,07%).

Για τα δείγματα του Δυτικού τομέα τα δευτερεύοντα στοιχεία είναι τα: Ba (36-293 mg/kg), Ni (13-163 mg/kg), P (25-126 mg/kg), Sr (59-237 mg/kg), Ti (116-508 mg/kg) και V (24-156 mg/kg). Αντίστοιχα, τα ιχνοστοιχεία, των οποίων οι περιεκτικότητες κυμαίνονται από 10-100 mg/kg, είναι τα εξής: As, Bi, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mn, Mo, Rb, Se, U, Zn, Zr, ενώ αυτά που παρουσιάζουν τιμές <10

mg/kg, είναι: Be, Ce, Cs, Dy, Er, Ga, Gd, Hf, La, Li, Mn, Nb, Nd, Pb, Pr, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Tm, Y, Yb. Αντίστοιχα, για τα δείγματα του Ανατολικού τομέα τα δευτερεύοντα στοιχεία είναι τα Ba (55-201 mg/kg), Cr (28-351 mg/kg), P (129-885 mg/kg), Sr (129-295 mg/kg), Ti (179-1341 mg/kg) και V (48-211 mg/kg). Ακολουθούν τα στοιχεία που οι περιεκτικότητες κυμαίνονται μεταξύ 10 – 100 mg/kg και τα οποία είναι: As, Ce, Cu, Ga, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Rb, Se, U, Zn, Zr, ενώ κάτω από 10 mg/kg παρουσιάζονται τα Be, Bi, Cd, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pb, Pr, Sb, Sc, Sn, Ta, Te, Th, Tl, Tm, Y και Yb.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα προσεγγιστικής και άμεσης ανάλυσης και συγκεντρώσεις κύριων στοιχείων των λιγνιτών του Αλμυρού (Μ.Τ.: Μέγιστη τιμή, Ε.Τ. Ελάχιστη τιμή, Μ.Ο.: Μέσος όρος, n= αριθμός δειγμάτων).

	Δυτικός Τομέας (n=6)			Ανατολικός τομέας (n=6)		
	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.
Τέφρα (%)	16,80	8,00	12,38	35,60	12,40	21,47
C _{org} (%)	61,80	59,10	60,59	61,90	55,10	58,41
S _{ππ} (%)	4,40	1,30	2,46	1,30	0,00	0,60
S _{τεφ} (%)	1,60	0,40	1,08	2,90	0,80	1,80
Al (%) ^(α)	0,61	0,15	0,47	1,70	0,16	0,70
Ca (%) ^(α)	4,40	1,60	2,50	5,60	3,10	4,18
Fe (%) ^(α)	2,41	0,74	1,40	4,15	0,20	1,14
Mg (%) ^(α)	0,30	0,16	0,24	0,63	0,24	0,39
K (%) ^(α)	0,23	0,04	0,14	0,45	0,06	0,21
Na (%) ^(α)	0,12	0,02	0,06	0,07	0,03	0,06

Οι μέσες περιεκτικότητες των παραπάνω στοιχείων σε όλα τα δείγματα (βλ. πίν. 2) βρίσκονται μέσα στα όρια των τιμών που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία για τους γαιάνθρακες απ' όλον τον κόσμο (Clarke & Sloss 1992). Στα δείγματα του Δυτικού τομέα παρατηρούνται ελαφρά αυξημένες περιεκτικότητες στο Bi και το Mo, ενώ στο Ανατολικό τομέα εμφανίζονται στα στοιχεία Ta, U και V. Κατά ανάλογο τρόπο στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα τα στοιχεία Se, As, Bi, U, Mo, Ga, Sb και Te εμφανίζουν αυξημένες περιεκτικότητες ως προς αυτές του φλοιού της Γης, ενώ ο λιγνίτης του Ανατολικού τομέα είναι εμπλουτισμένος στα στοιχεία Se (x183), As (x27), U (x15), Sb (x8), Mo και Ga (x6,7), Te (x5,4), καθώς και στα Cd και Ge (x2).

4.3 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μια από τις μεθόδους πολυμεταβλητής ανάλυσης, η ανάλυση παραγόντων (factor analysis). Οι παράγοντες που προκύπτουν, συγκροτούνται από μεταβλητές που σχετίζονται μεταξύ τους και καθένας από αυτούς εκφράζει μια συγκεκριμένη γεωχημική διεργασία. Η παραγοντική ανάλυση εφαρμόστηκε σύμφωνα με τα στάδια ανάλυσης που αναφέρονται από τον Davis (1986).

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε πίνακας, ο οποίος περιλαμβάνει τις περιεκτικότητες τέφρας επί ξηρού, οργανικού άνθρακα (C_{org}), πτητικού θείου (S_{ππ}), θείου στην τέφρα (S_{τεφ}), καθώς και τις περιεκτικότητες 55 στοιχείων που προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο ICP-OES/MS σε 6 δείγματα «ως έχει» από κάθε τομέα. Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας αντικατοπτρίζουν τη χημική σύσταση των δειγμάτων που έχουν αναλυθεί με τη μέθοδο ICP-OES/MS. Τα συνοπτικά αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης παρατίθενται στον πίνακα 3.

4.3.1. Δυτικός Τομέας

Για τα δείγματα ξυλιτικού λιθότυπου του Δυτικού τομέα, το μοντέλο της παραγοντικής ανάλυσης που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια εφαρμογής αυτής της μεθόδου και δίνει τις περισσότερες πληροφορίες περιλαμβάνει 4 παράγοντες και καλύπτει το 95% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών.

Πίνακας 2. Σύσταση λιγνιτών Αλμυρού (περιεκτικότητες σε mg/kg, όπου δεν δίνονται αλλιώς, ^(α): Προσδιορισμός μέσω ICP-OES, τα υπόλοιπα μέσω ICP-MS, ^(β): τιμές από Clarke and Sloss (1992), Μ.Τ.: Μέγιστη τιμή, Ε.Τ. Ελάχιστη τιμή, Μ.Ο.: Μέσος όρος, Σ.Ε.: μέσος συντελεστής εμπλουτισμού, n= αριθμός δειγμάτων, κοα: κάτω από το όριο ανίχνευσης).

	Δυτικός Τομέας (n=6)				Ανατολικός Τομέας (n=6)				Φλοιός	Γαϊάν/κες
	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.	Σ.Ε.	Μ.Τ.	Ε.Τ.	Μ.Ο.	Σ.Ε.		
As	52,11	3,49	22,66	22,66	87,72	3,28	27,59	27,59	1,00	0,5-80
Ba ^(α)	292,94	35,91	156,50	0,37	201,16	55,41	123,22	0,29	425,00	20-1000
Be	0,60	0,17	0,38	0,13	0,83	0,09	0,47	0,16	3,00	0,1-15
Bi	11,02	0,01	1,86	9,28	0,10	0,03	0,04	0,22	0,20	<0,1
Cd	κοα	κοα	κοα	0,00	0,80	0,03	0,41	2,06	0,20	0,1-3
Ce	6,34	0,98	4,46	0,07	17,13	5,28	9,53	0,16	60,00	2-70
Co	13,59	1,97	5,40	0,22	7,35	2,28	3,81	0,15	25,00	0,5-30
Cr ^(α)	72,32	33,45	57,15	0,57	350,94	28,64	136,03	1,36	100,00	0,5-60
Cs	1,03	0,24	0,60	0,20	1,98	0,30	0,85	0,28	3,00	0,3-5
Cu	14,25	4,11	7,93	0,14	22,09	3,75	10,06	0,18	55,00	0,5-50
Dy	0,51	0,08	0,40	0,13	1,43	0,39	0,76	0,25	3,00	0,5-4
Er	0,28	0,04	0,22	0,07	0,84	0,21	0,43	0,14	3,00	0,5-3
Eu	0,11	0,08	0,10	0,03	0,35	0,08	0,17	0,06	2,90	0,1-2
Ga	13,86	2,43	7,85	6,54	12,97	3,00	8,07	6,73	1,20	1-20
Gd	0,59	0,08	0,45	0,03	1,59	0,46	0,87	0,06	15,00	0,4-4
Ge	17,37	1,84	4,85	3,24	6,43	0,67	3,19	2,13	1,50	0,5-50
Hf	0,24	0,06	0,18	0,12	0,73	0,20	0,37	0,25	1,50	0,4-5
Ho	0,06	0,04	0,05	0,02	0,23	0,04	0,10	0,03	3,00	0,1-2
La	3,12	0,47	2,29	0,08	9,03	2,75	4,82	0,16	30,00	1-40
Li	7,49	0,57	4,29	0,21	21,49	1,41	9,17	0,46	20,00	1-80
Lu	0,03	0,00	0,01	0,02	0,10	0,01	0,05	0,10	0,50	0,03-1
Mn ^(α)	29,30	9,82	19,83	0,02	94,44	25,81	58,95	0,06	950,00	5-300
Mo	15,52	4,60	11,99	7,99	15,05	2,81	10,04	6,69	1,50	0,1-10
Nb	1,69	1,04	1,35	0,07	3,14	1,20	2,05	0,10	20,00	1-20
Nd	3,03	0,48	2,22	0,08	8,05	2,49	4,48	0,16	28,00	3-30
Ni	162,90	12,50	49,87	0,66	44,12	6,06	23,43	0,31	75,00	0,5-50
P ^(α)	125,66	25,50	78,66	0,08	885,36	129,45	387,29	0,39	1000,00	10-3000
Pb	2,19	0,58	1,76	0,14	7,41	0,98	3,40	0,26	13,00	2-80
Pr	0,75	0,09	0,54	0,07	2,07	0,61	1,12	0,14	8,20	1-10
Rb	10,66	2,01	6,38	0,07	17,81	3,14	8,63	0,10	90,00	2-50
Sb	3,57	0,31	1,03	5,16	2,84	0,19	1,64	8,20	0,20	0,05-10
Sc ^(α)	2,32	0,60	1,65	0,07	3,85	0,09	2,09	0,09	22,00	0,05-10
Se	15,76	2,35	6,83	136,57	18,31	3,06	9,14	182,82	0,05	1-10
Sm	0,61	0,07	0,44	0,07	1,59	0,46	0,88	0,14	6,00	0,5-10
Sn	1,38	1,05	0,62	0,31	2,23	1,44	1,71	0,85	2,00	1-10
Sr	237,04	59,10	142,77	0,38	294,74	129,51	194,17	0,52	375,00	15-500
Ta	1,31	1,31	1,31	0,65	2,04	2,04	2,04	1,02	2,00	0,1-10
Tb	0,05	0,04	0,05	0,05	0,22	0,03	0,10	0,11	0,90	0,1-1
Te	0,06	0,02	0,04	4,35	0,08	0,04	0,05	5,42	0,01	<0,1
Th	1,07	0,20	0,77	0,11	3,32	0,10	1,31	0,18	7,20	0,5-10
Ti ^(α)	508,08	116,34	386,60	0,09	1341,24	179,75	626,58	0,14	4400,00	10-2000
Tl	0,25	0,10	0,15	0,80	0,80	0,09	0,37	1,97	0,19	<1
Tm	0,03	0,00	0,01	0,02	0,10	0,01	0,05	0,10	0,50	<0,1
U	37,62	6,34	17,41	9,67	47,09	6,63	26,77	14,87	1,80	0,5-10
V	156,04	24,63	60,44	0,45	210,94	47,57	133,96	0,99	135,00	2-100
Y	2,59	0,58	2,03	0,06	7,92	1,67	3,90	0,12	33,00	2-50
Yb	0,27	0,04	0,21	0,06	0,76	0,17	0,38	0,11	3,40	0,3-3
Zn ^(α)	22,73	11,14	17,00	0,24	16,61	4,22	10,41	0,15	70,00	5-300
Zr ^(α)	10,92	4,74	8,82	0,05	24,05	1,60	12,07	0,07	165,00	5-200

Ο πρώτος παράγοντας (F_Δ-1) εκφράζει το 46,3% των δεδομένων και είναι διπολικός. Στο θετικό πόλο εμφανίζονται η τέφρα (0,52) και τα κύρια στοιχεία Al (0,75) και K (0,53) και μαζί τους ομαδοποιούνται και αρκετά δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία. Τα στοιχεία Hf, Pb, Th, Y, Zr και REE (εκτός του Lu) εμφανίζουν υψηλές παραγοντικές φορτίσεις (>0,8) και ακολουθούν τα Nb, Ti και Sc

με μέτρια παραγοντικά φορτία (0,6-0,8), ενώ τα στοιχεία Ba, Be, Cs, Ga, Rb και Sr παρουσιάζουν χαμηλές τιμές (0,4-0,6). Ο αρνητικός πόλος εκφράζεται από το πτητικό θείο (-0,64), τον οργανικό άνθρακα (-0,40) και τα στοιχεία Co, Cu, Ge, Ni, Sb, Se, Te, Tl και V (<-0,8) που εμφανίζουν υψηλά παραγοντικά φορτία και ακολουθούν με χαμηλότερα παραγοντικά φορτία το As (-0,47) και το Cr (-0,40). Ο δεύτερος παράγοντας (**F_{Δ-2}**) εκφράζει το 19,2% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και είναι διπολικός. Στο θετικό πόλο εμφανίζεται ξανά η τέφρα (0,67) με υψηλότερο παραγοντικό φορτίο και τα κύρια στοιχεία Al (0,52), K (0,75) και Na (0,83). Επιπλέον υψηλές παραγοντικές φορτίσεις (>0,7) παρουσιάζουν τα στοιχεία Be, Mn, Rb και Zn, μέτριες (0,5-0,7) εμφανίζουν τα στοιχεία Ba, Li, Sc, Sn και U, ενώ χαμηλές παραγοντικές φορτίσεις (0,4-0,5) τα στοιχεία P, Pb, Sr, Ti, Y, Dy, Ho, Er και Yb. Στον αρνητικό πόλο, υψηλές παραγοντικές φορτίσεις παρουσιάζει ο οργανικός άνθρακας (-0,76).

Στους δύο θετικούς πόλους των παραπάνω παραγόντων παρατηρείται διαφοροποίηση ως προς την κατανομή των παραγοντικών φορτίων των στοιχείων. Στον πρώτο F_{Δ-1} (+) κυριαρχεί το Al και ακολουθεί το K, το οποίο πιθανά χαρακτηρίζει κυρίως την παρουσία των αργιλικών στα δείγματα, ενώ στον άλλο πόλο F_{Δ-2} (+) κυριαρχούν το K, το Na και ακολουθεί το Al, που πιθανά να υποδηλώνει την παρουσία αργιλοπυριτικών ορυκτών, που προέρχονται από άλλη πηγή τροφοδοσίας.

Πίνακας 3. Αποτελέσματα παραγοντικής ανάλυσης και τρόπος σύνδεσης των στοιχείων στους λιγνίτες Αλμυρού

Παράγοντες	Πόλος	Δυτικός Τομέας (Ξυλιτικός λιθότυπος)	Τρόπος Σύνδεσης		Ανατολικός Τομέας (Matrix λιθότυπος)
F₁	+	Αργιλοπυριτική	Τέφρα, Al, K, Hf, Pb, Th, Zr, REE (εκτός Lu), Nb, Ti, Sc, Ba, Be, Cs, Ga, Rb, Sr.	Αργιλοπυριτική	Τέφρα, Al, K, Na, Ba, Be, Bi, Cu, Cs, Ga, Hf, Nb, Pb, Rb, REE, Y, Zr, Cr, Li, Ni, P, Sc, Tl, Ti, V, Zn, Ge, Mn, Se, Te, U
	-	Οργανική	S _{ππ} , C _{οργ} , Co, Cu, Ge, Ni, Sb, Se, Te, Tl, V, As, Cr.	Θειική	Mg, S _{τεφ} , Sn
F₂	+	Αργιλοπυριτική	Τέφρα, Al, K, Na, Be, Mn, Rb, Zn, Ba, Li, Sc, Sn, U, P, Pb, Sr, Ti, Y, Dy, Ho, Er, Yb	Θειική - Φωσφορική	Τέφρα, Mg, K, S _{τεφ} , P, Sb, Se, Sr, Te, Tl, Cr, Li, Ba, Be, Bi, Cu, Ga, Mo, Ni, Pb, Tl
	-		C _{οργ}	Οργανική	C _{οργ} , Fe, Sn
F₃	+	Θειική - Φωσφορική	Τέφρα, S _{τεφ} , Ca, P, Sr, U, Ba, Ga, Cs, Cr	Θειούχα	S _{ππ} , Fe, As, Co, Ge, Mn, Mo, U, Zn, Sc, Ni, Ba, Be
	-	Θειούχα	Fe, As, S _{ππ} , Co, Ni	Θειική	Ba, S _{τεφ}
F₄	+	Αγνωστη	Mo, Sn, Mg, Cr, Nb, Se		
	-	Αγνωστη	Tm, Lu, Bi, Mn		

Ο τρίτος παράγοντας (**F_{Δ-3}**) είναι και αυτός διπολικός και εκφράζει το 15,9% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων. Στο θετικό πόλο, η τέφρα (0,49) εμφανίζει χαμηλές παραγοντικές φορτίσεις. Υψηλές παραγοντικές φορτίσεις παρουσιάζουν το θείο της τέφρας (0,93), το Ca (0,88), ο P (0,77), το Sr (0,7) και το U (0,68), ενώ ακολουθούν με χαμηλές παραγοντικές φορτίσεις τα στοιχεία Ba (0,49), Ga (0,48), Cs (0,47) και Cr (0,45). Αυτός ο πόλος περιγράφει κυρίως την παρουσία των φωσφορικών και θειικών ορυκτών. Στον αρνητικό πόλο, υψηλές παραγοντικές φορτίσεις εμφανίζουν τα στοιχεία Fe (-0,89), As (-0,86), πτητικό θείο (-0,70) και ακολουθούν τα Co (-0,51) και Ni (-0,47). Η ομαδοποίηση των στοιχείων στον αρνητικό πόλο εκφράζει τον αυθιγενή σχηματισμό των θειούχων ορυκτών. Επιπλέον, ο τέταρτος παράγοντας (**F_{Δ-4}**) εκφράζει το 13,86% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών, είναι διπολικός και παρουσιάζει υψηλές θετικές παραγοντικές φορτίσεις στα στοιχεία Mo (0,85), Sn (0,81), Mg (0,73) και Cr (0,72) και ακολουθούν με χαμηλές παραγοντικές

τιμές τα Nb (0,47) και Se (0,43), ενώ αρνητικές φορτίσεις εμφανίζουν τα στοιχεία Tm και Lu (-0,98), το Bi (-0,94) και το Mn (-0,52).

4.3.2. Ανατολικός Τομέας

Η ανάλυση τύπου R εφαρμόστηκε και για τα δείγματα του Ανατολικού τομέα και επιλέχθηκε το τριπλό μοντέλο, που ικανοποιεί όλα τα κριτήρια εφαρμογής της μεθόδου και καλύπτει το 100% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων.

Αναλυτικότερα, ο πρώτος παράγοντας (F_{AN-1}) εκφράζει το 53,3% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων και παρουσιάζει θετικές παραγοντικές φορτίσεις στην τέφρα (0,59) και στα κύρια στοιχεία Al (0,89), K(0,78) και Na (0,90). Τα δευτερεύοντα στοιχεία και ιχνοστοιχεία, που σχετίζονται με την τέφρα και τα κύρια στοιχεία, είναι τα Ba, Be, Bi, Cu, Cs, Ga, Hf, Nb, Pb, Rb, REE, Y και Zr, που εμφανίζουν υψηλές παραγοντικές φορτίσεις (>0,8). Ακολουθούν με μέτριες παραγοντικές φορτίσεις (0,5-0,8) Cr, Li, Ni, P, Sc, Ti, Tl, V και Zn και με χαμηλές (0,4-0,5) τα στοιχεία Ge, Mn, Se, Te και U. Σε αυτόν τον πόλο περιγράφεται η παρουσία των αργιλικών ορυκτών. Στον αρνητικό πόλο, το Mg (-0,62), το θείο της τέφρας (-0,60) και ο κασσίτερος (-0,80). Ο δεύτερος παράγοντας (F_{AN-2}) εκφράζει το 24,8% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών και είναι διπολικός. Στον θετικό πόλο συγκεντρώνεται η τέφρα (0,67), που συνδέεται με τα κύρια στοιχεία Mg (0,78), K (0,61) και τμήμα του θείου της τέφρας (0,59). Τα δευτερεύοντα στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία που παρουσιάζουν υψηλές θετικές παραγοντικές φορτίσεις (>0,80), είναι ο P, το Sb, Se, Sr, Te, Tl και ακολουθούν με μέτριες τα Cr (0,73) και Li (0,77) και με χαμηλές τα Ba, Be, Bi, Cu, Ga, Mo, Ni, Pb και Tl. Επιπλέον, στον αρνητικό πόλο, ο οργανικός άνθρακας (-0,92) εμφανίζει υψηλά παραγοντικά φορτία και ακολουθούν με χαμηλά ο σίδηρος (-0,40) και ο κασσίτερος (-0,49). Ο τρίτος παράγοντας (F_{AN-3}) εκφράζει το 21,9% της ολικής διακύμανσης των μεταβλητών και είναι διπολικός. Στον θετικό πόλο, το πτητικό θείο ($S_{πτ}$) και τα Fe, As, Co, Ge, Mn, Mo, U, Zn και Sc εμφανίζουν υψηλά παραγοντικά φορτία (>0,7) και ακολουθούν με χαμηλές φορτίσεις τα Ni (0,52), Ba (0,48) και Be (0,49) και το θείο ($S_{τέφ}$) της τέφρας (0,55), τα οποία εκφράζουν μέρος της τέφρας (0,44). Η ομαδοποίηση των στοιχείων $S_{πτ}$, Fe, As, Co, Ge, Mn, Mo, U, Zn, Sc και Ni εκφράζει την παρουσία των θειούχων ορυκτών, ενώ τα στοιχεία Ba και $S_{τέφ}$ υποδηλώνουν την παρουσία θειικών ορυκτών (π.χ. βαρύτης).

4.4 Τρόπος σύνδεσης των στοιχείων

Τα κύρια στοιχεία των γαιανθράκων συνδέονται κατά κανόνα με το ανόργανο μέρος και συνιστούν τα βασικά στοιχεία των ορυκτών (Raask 1985, Foscolos et al. 1989, Spears & Zheng 1999, Karayigit et al. 2000).

Τα δευτερεύοντα στοιχεία και τα ιχνοστοιχεία συνδέονται είτε με το οργανικό είτε με το ανόργανο μέρος, ενώ αρκετές φορές εμφανίζουν μικτή σύνδεση (Clarke & Sloss 1992). Στο οργανικό μέρος τα στοιχεία σχηματίζουν συνήθως οργανομεταλλικές ενώσεις, ενώ στο ανόργανο μέρος μπορεί να εμφανιστούν σε εποξισιδή ορυκτά, σε αντικαταστάσεις ιόντων μέσα στα ορυκτά ή προσροφημένα στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών.

Τα περισσότερα στοιχεία που προσδιορίστηκαν στους λιγνίτες Αλμυρού συνδέονται με το ανόργανο μέρος. Τα στοιχεία συνδέονται κυρίως με αργιλοπυριτικά ορυκτά (π.χ. αργιλικά και άστριοι), θειούχα, ανθρακικά ή θειικά ορυκτά και σε μικρότερο βαθμό σχετίζονται με φωσφορικά ορυκτά και οξειδία. Αρκετά στοιχεία όμως εμφανίζουν οργανική σύνδεση, ενώ άλλα εμφανίζουν μικτή.

Στον λιγνίτη του Δυτικού τομέα, τα στοιχεία Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (εκτός Lu), Th, Ti, Y και Zr εμφανίζουν ισχυρή αργιλοπυριτική σύνδεση, ενώ τα Ba, Cs, Ga, Li, P, Sc, Sn, Sr, U και Zn παρουσιάζουν ασθενέστερη σύνδεση. Αντίστοιχα στον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα κύρια αργιλοπυριτική σύνδεση παρουσιάζουν τα στοιχεία Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn και Zr, ενώ τα Cr, Ge, Li, Mn, P, Sc, Th, Te, Tl, U και V έχουν ασθενέστερη σύνδεση.

Γενικότερα, τα Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Cs, Ga, Hf, Li, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Ta, Th, Ti, V, Y, Zn και Zr, καθώς και οι σπάνιες γαίες, είναι δυνατό να συνδέονται με τα αργιλοπυριτικά και ειδικότερα με τα αργιλικά και τους αστρίους (Querol et al. 1997, Karayigit et al. 2000). Επίσης οι Kortenski and Sotirov (2002) διαπίστωσαν ότι σε λιγνίτες πολλών κοιτασμάτων της Βουλγαρίας, τα αργιλοπυριτικά ορυκτά συνδέονται με τα στοιχεία Bi, Sn, Tl, Rb, Zn, Th, Zn, Th, Sr, Cr και τις σπάνιες γαίες, ενώ οι Clarke & Sloss (1992) μελετώντας διάφορους γαιάνθρακες των Η.Π.Α. κατέληξαν σε ανάλογο συμπέρασμα για τα στοιχεία Be, Co, Cr, Cs, Li, Ni, Rb, Sc, Ti και V.

Τα ιχνοστοιχεία Sb, Te, Tl και V σχετίζονται με τον στοιχειακό άνθρακα και το πτητικό θείο (το οποίο έχει οργανική προέλευση) και υποδηλώνουν κυρίως σύνδεση με το οργανικό μέρος στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα, ενώ στο λιγνίτη του Ανατολικού τομέα ο Sn δείχνει οργανική σύνδεση. Τα στοιχεία As, Co, Cu, Ge, Ni και Se εμφανίζουν μικτή σύνδεση (οργανική και θειούχα) και στους δύο τομείς, ενώ τα Mn, Mo και Zn παρουσιάζουν αυτή τη μικτή σύνδεση μόνο στον Ανατολικό τομέα. Επιπλέον τα ιχνοστοιχεία Cr και Cu στον λιγνίτη του Δυτικού τομέα, καθώς και τα Sc και U στον Ανατολικό τομέα συνδέονται εν μέρει με το οργανικό μέρος. Τα προηγούμενα στοιχεία σχετίζονται κυρίως με αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ το ουράνιο μπορεί να συνδέεται και με φωσφορικά ορυκτά.

Οι Kortenski & Sotirov (2002) μελετώντας λιγνίτες της Βουλγαρίας διαπίστωσαν οργανική σύνδεση στα στοιχεία As, Co, Ge, Mo, Sb, Sc, Pb, Ni, V, Y και Zr. Όσον αφορά στον τρόπο σύνδεσης των στοιχείων Sb και Te υπάρχουν λίγες πληροφορίες στη διεθνή βιβλιογραφία. Επιπλέον το Tl έχει αναγνωριστεί μέσα στον σιδηροπυριτή (Alastuey et al. 2001) και μέσα σε αργιλικά ορυκτά (Karayigit et al. 2000).

Το βανάδιο συνδέεται με το οργανικό μέρος ή και μικτά. Οι Premovic et al. (1997) μελετώντας γαιάνθρακες στο Western Kentucky των Η.Π.Α. διαπίστωσαν ότι το βανάδιο συνδέεται με καρβοξυλικές/φαινολικές ομάδες, ενώ ο Nicholls (1968) διαπίστωσε την ανόργανη σύνδεση και υποστηρίζει την προσρόφηση αυτού στην επιφάνεια αργίλων. Στον Ανατολικό τομέα το βανάδιο συνδέεται με αργιλοπυριτικά ορυκτά, ενώ στο Δυτικό τομέα εμφανίζει οργανική σύνδεση.

Οι Spears et al. (1999) μελετώντας τους σιδηροπυριτές σε γαιάνθρακες της Βρετανίας προσδιόρισαν τα στοιχεία As, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se και Zn, ενώ μέρος της περιεκτικότητας συνδέεται και με το οργανικό μέρος του (Karayigit et al. 2000). Το Co συνδέεται συνήθως με αργιλικά ορυκτά (Clarke & Sloss 1992), αλλά μπορεί να εμφανίζεται σε θειούχα ορυκτά και στο οργανικό μέρος (Swaine & Goodarzi 1995). Τα στοιχεία Cu και Zn συνήθως συνδέονται με αργιλικά ορυκτά (Karayigit et al., 2000), ενώ άλλες εργασίες αναφέρουν σύνδεση με θειούχα ορυκτά (van der Flier-Keller & Fyfe 1987).

Ο τρόπος σύνδεσης του Ni δεν είναι σαφής. Μπορεί να συνδέεται τόσο με το οργανικό, όσο και με το ανόργανο μέρος, κύρια με θειούχα ορυκτά (Swaine & Goodarzi 1995). Αντίστοιχα το Se στους περισσότερους γαιάνθρακες συνδέεται με το οργανικό μέρος (Crowley et al. 1997), ενώ έχει αναγνωριστεί και σε θειούχα ορυκτά (Swaine & Goodarzi 1995).

Το μαγγάνιο συνήθως απαντάται στα ανθρακικά ορυκτά, σε μικρότερο βαθμό εντοπίζεται σε αργίλους ή ακόμα και στον σιδηροπυριτή (Clarke & Sloss 1992). Στα ανθρακικά ορυκτά το Mn αντικαθιστά τον Fe, ενώ σε λιγνίτες συνδέεται με τις καρβοξυλικές ομάδες (Swaine 1990).

Το U και το Mo εμφανίζουν συνήθως οργανική σύνδεση (Raask 1985). Οι Spears & Zheng (1999) διαπίστωσαν σε υποβιτομεινούχους γαιάνθρακες στην Βρετανία, ότι το μολυβδαίνιο συνδέεται με θειούχα ορυκτά, ενώ οι Querol et al. (1997) υποστηρίζουν την αργιλοπυριτική σύνδεση για το ουράνιο.

Σύμφωνα με τους Clarke & Sloss (1992) και Swaine & Goodarzi (1995) το χρώμιο δείχνει μικτή σύνδεση, δηλαδή τόσο οργανική, όσο και ανόργανη. Κυρίως σχετίζεται με την ύπαρξη των αργιλικών ορυκτών.

Το στρόντιο μπορεί να συνδέεται με τα ανθρακικά ορυκτά στους γαιάνθρακες (Raask 1985, Querol et al. 1997), τα αργιλικά ορυκτά και τους αστρίους (Querol et al. 1995) ή ακόμη και με φωσφορικά ορυκτά όπως ο απατίτης (Spears & Zheng 1999, Alastuey et al. 2001). Το βάριο εμφανίζεται συνήθως στον βαρύτη και τους αστρίους (Raask 1985), ενώ έχει διαπιστωθεί και οργανική σύνδεση με καρβοξυλομάδες των γαιανθράκων (Swaine & Goodarzi 1995). Ακόμα ο φωσφόρος βρίσκεται κυρίως σε ορυκτά, όπως απατίτη, μοναζίτη, ξενοτίμη, καθώς και αργιλικά ορυκτά (Querol et al. 1995).

Σχετικά με τα στοιχεία Bi και Tm οι πληροφορίες που υπάρχουν είναι πολύ λίγες. Το Bi σε λιγνίτες και ξυλίτες των Σερβίων παρουσιάζει ανόργανη σύνδεση (Georgakopoulos 2001). Παρόμοια σύνδεση φαίνεται να εμφανίζει και στον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα στοιχεία Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (εκτός Lu), Th, Ti, Y και Zr εμφανίζουν ισχυρή αργιλοπυριτική σύνδεση, ενώ τα Ba, Cs, Ga, Li, P, Sc, Sn, Sr, U και Zn παρουσιάζουν ασθενέστερη σύνδεση στον λιγνίτη του Δυτικού τομέα. Αντίστοιχα στον λιγνίτη του Ανατολικού τομέα κυρίως αργιλοπυριτική σύνδεση παρουσιάζουν τα στοιχεία Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb,

Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn και Zr, ενώ τα Cr, Ge, Li, Mn, P, Sc, Th, Te, Tl, U και V έχουν ασθενέστερη σύνδεση.

Τα στοιχεία As, Co, Cu, Ge, Ni και Se εμφανίζουν μικτή σύνδεση (οργανική και θειούχα) στους λιγνίτες του Αλμυρού. Τα ιχνοστοιχεία Sb, Te, Tl και V συνδέονται με το οργανικό μέρος στο λιγνίτη του Δυτικού τομέα, ενώ ο λιγνίτης του Ανατολικού τομέα οργανική σύνδεση εμφανίζει ο κασσίτερος.

Τέλος, ο ξυλιτικός λιθότυπος Δυτικού τομέα είναι εμπλουτισμένος σε As, Bi, Se, U, Mo, Ga, Sb και Te, ενώ ο matrix λιθότυπος του Ανατολικού τομέα είναι εμπλουτισμένος σε As, Se, U, Sb, Mo, Ga, Te, Cd και Ge και σε περίπτωση καύσης του λιγνίτη πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς τα παραπάνω ιχνοστοιχεία συμβάλλουν σημαντικά στην ατμοσφαιρική ρύπανση.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τους Ι. Μπρουσουλή και Π. Γιακκούπη[†], γεωλόγους του Ι.Γ.Μ.Ε. για τη διάθεση των δειγμάτων. Το Δ. Βαχλιώτη, του Εργαστηρίου Ενόργανης Ανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών, Πανεπιστημίου Πατρών, για την τεχνική βοήθειά τους στις αναλύσεις των δειγμάτων Τον Vic Din, τη Dr. T. Jeffries από το Τμήμα Ορυκτολογίας του Μουσείου Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, για τη σημαντική βοήθειά τους στις αναλύσεις και τις εποικοδομητικές συζητήσεις. Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος «Improving Human Research Potencial/ Access to Research Infrastructures».

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γαλανάκης Δ. 1997. Νεοτεκτονική δομή και στρωματογραφία των Νεογενών – Τεταρτογενών ιζημάτων της λεκάνης του Αλμυρού - Παγασητικού, Πηλίου, Διαύλου Ωρέων - Τρικεριού και Μαλιακού. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 258 σ.
- Γιακκούπης Π. & Αραπογιάννης Ε. 1997. Κοίτασμα Λιγνίτη Αλμυρού: Γεωλογική - Κοιτασματολογική Μελέτη. Ι.Γ.Μ.Ε., 116 σελ.
- Κατσικάτσος Γ., Μυλωνάκης Ι., Τριανταφύλλης, Μ., Παπαδέας Γ. & Ψώνης Κ. 1983. Γεωλογικός χάρτης, κλ. 1:50.000, τ.φ. «Βελεστίνο», Ι.Γ.Μ.Ε.
- Κατσικάτσος Γ., Μυλωνάκης Ι., Βιδάκης Μ., Hecht, J. & Παπαδέας Γ. 1986. Γεωλογικός χάρτης, κλ. 1:50.000, τ.φ. «Βόλος», Ι.Γ.Μ.Ε.
- Μαρίνος Γ., Αναστόπουλος Ι., Μαράτος Γ., Μελιδώνης Ν. & Ανδρονόπουλος, Β. 1957. Γεωλογικός χάρτης κλ. 1:50.000, τ.φ. «Ανάβρα», Ι.Γ.Μ.Ε.
- Μαρίνος Γ., Αναστόπουλος Ι., Μαράτος Γ., Μελιδώνης Ν. & Ανδρονόπουλος, Β. 1965. Γεωλογικός χάρτης, κλ. 1:50.000, τ.φ. «Αλμυρός». Ι.Γ.Μ.Ε.
- Alastuey A., Jiménez A., Plana F., Querol X. & Suárez-Ruiz I. 2001. Geochemistry, mineralogy, and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano basin, Spain. *Int. J. Coal Geol.*, 45: 247-265.
- A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials) 1996. D 3174-93, Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. In: *Annual Book of ASTM Standards. Part 26. Gaseous Fuels, Coals and Coke.*
- Clarke L.B. & Sloss L.L. 1992. Trace elements-emissions from coal combustion and gasification. *IEA Coal Research*, 49: 111 pp.
- Crowley S.S., Warwick P.D., Ruppert L.F. & Pontolillo J. 1997. The origin and distribution of HAPs elements in relation to maceral composition of the A1 lignite bed (Paleocene, Calvert Bluff Formation, Wilcox Group), Calvert mine area, east-central Texas. *Int. J. Coal Geol.*, 34: 327-343.
- Davis J.C. 1986. *Statistics and data analysis in geology.* Wiley & Sons, New York, 646 pp.
- Filippidis A., Georgakopoulos A., Kassoli-Fournaraki A., Misaelides P., Yiakkoupis P. & Broussoulis J. 1996. Trace element contents in composited samples of three lignite seams from the central part of the Drama lignite deposit, Macedonia, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, 29/4: 219-234.
- Foscolos A.E., Goodarzi F., Koukouzas C.N. & Hatzilyannis G. 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. *Chem. Geol.*, 76, 107-130.
- Georgakopoulos A. 2001. Trace elements in the Lava Xylite/Lignite deposit, Servia basin, Northern Greece. *Energy Sources*, 23:143-156.
- Georgakopoulos A., Filippidis A., Kassoli-Fournaraki A., Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F. & Mousty F. 2002. Leachability of major and trace elements of fly-ash from Ptolemais power station, Northern Greece. *Energy Sources*, 24: 103-113.

- Hart R.J., Leahy R. & Falcon R.M. 1982. Geochemical investigation of the Witbank coalfield using instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 71: 285-297.
- Iordanidis A. 2002. Geochemical aspects of Amynnton lignites, Northern Greece. *Fuel*, 81/13: 1723-1732.
- Karayigit A.I., Spears D.A. & Booth C.A. 2000. Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun coals, Turkey. *Int. J. Coal Geol.*, 42: 297-314.
- Kortenski J. & Sotirov A. 2002. Trace and major element content and distribution in Neogene lignite from the Sofia Basin, Bulgaria. *Int. J. Coal Geol.*, 52: 63-82.
- Nicholls G.D. 1968. The geochemistry of coal-bearing strata. In: Murchison, D.G. and Westoll, T.S. (eds), *Coal and coal-bearing strata*. Oliver and Boyd, London, 269-307.
- Premović P.I., Nikolić N.D., Pavlović M.S., Jovanović L.J.S. & Premović M.P. 1997. Origin of vanadium in coals: parts of the Western Kentucky (USA) No 9 coal rich in vanadium. In: Gayer, R. and Pešek (eds), *European Coal Geology and Technology*, Geological Society Special Publication No 125: 273-286.
- Querol X., Alastuey A., López-Soler A., Plana F., Fernández-Turiel J.L., Zeng R., Xu W., Zhuang X. & Spiro B. 1997. Geological controls on the mineral matter and trace elements of coals from the Fuxin basin, Liaoning Province, northeast China. *Int. J. Coal Geol.*, 34: 89-109.
- Querol X., Fernández-Turiel J.L. & López-Soler A. 1995. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel*, 74/3: 331-343.
- Raask E. 1985. The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 11: 97-118.
- Spears D.A., Manzanares-Papayanopoulos L.I. & Booth C.A. 1999. The distribution and origin of trace elements in a UK coal: the importance of pyrite. *Fuel*, 78: 1671-1677.
- Spears D.A. & Zheng Y. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *Int. J. Coal Geol.*, 38: 161-179.
- Swaine D.J. 1990. *Trace elements in coal*. Butterworths, London, 278 pp.
- Swaine D.J. 2000. Why trace elements are important. *Fuel Proc. Technol.*, 65/66: 21-33.
- Swaine D.J. & Goodarzi F. 1995. *Environmental aspects of trace elements in coal*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 313 pp.
- van der Flier-Keller & Fyfe. W.S. 1987. Geochemistry of two Cretaceous coal-bearing sequences: James Bay lowlands, northern Ontario, and Pearce River basin, northeast British Columbia. *Can. J. Earth Sci.*, 24: 1038-1052.

ABSTRACT

GEOCHEMICAL STUDY OF ALMYROS LIGNITE DEPOSIT (MAGNESIA COUNTY)

Bouzinou A.¹, Christanis K.¹ and Valsami-Jones E.²

¹ *Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 26500, Rio-Patras*
a.mpouzinou@upatras.gr, christanis@upatras.gr

² *Department of Mineralogy, Natural History Museum, Cromwell Road, SW7 5BD London,*
evj@nhm.ac.uk

The aim of the present study is to determine the trace element content of different lignite lithotypes (xylite and matrix). The data set was evaluated using factor analysis in order to define the mode of their distribution in the lignites. Six samples from each lithotype were selected and analyzed for 55 trace elements using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Compared to crustal abundance, the xylite lithotype samples are enriched in Se, As, Bi, Br, U, Mo, Ga, Sb and Te, while the matrix lithotype samples are enriched in Se, Br, As, U, Sb, Mo, Ga, Te, Cd and Ge. The elements Be, Cr, Cu, Ga, Hf, Nb, Mn, Pb, Rb, REE (except Lu), Th, Ti, Y and Zr show strong aluminosilicate affinity in xylite lithotype, while in matrix lithotype such affinity is shown by Ba, Be, Bi, Cs, Cu, Ga, Hf, Nb, Ni, Pb, Rb, REE, Sc, Se, Ti, Y, Zn and Zr. Furthermore As, Co, Cu, Ge, Ni and Se have mixed affinity (sulphide and organic) in all samples. The elements Sb, Te, Tl and V show organic affinity in xylitic samples, while only Sn has organic affinity in matrix samples.

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΟΥ (III) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΩΝ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΗΣ Β. ΕΛΛΑΔΑΣ

Μπουρλίβα Α.¹, Μιχαηλίδης Κ.¹, Σικαλίδης Κ.² και Τρώντσιος Γ.¹

¹Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 54124, Θεσσαλονίκη, annab@geo.auth.gr, trontzos@geo.auth.gr

²Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ., 54124, Θεσσαλονίκη, sikalidi@eng.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα χρήσης βερμικουλιτών από τις περιοχές Ασκός και Γερακινή της Β.Ελλάδας, ως προσροφητικού μέσου για την απομάκρυνση Cr(III) από υδατικά διαλύματά του. Οι βερμικουλίτες αυτοί αποτελούνται κυρίως από μικτές αργιλικές φάσεις. Τα υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν συγκέντρωσης από 100 έως 2000mg/L. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με αυτά τα φυσικά υλικά έδειξαν υψηλή δεσμευτική ικανότητα Cr(III) από τα υδατικά του διαλύματα. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του Cr(III) προσδιορίστηκε σε 99,2% και 96,2% για τον βερμικουλίτη Ασκός και Γερακίνης, αντίστοιχα για συγκεντρώσεις Cr(III) 100mg/L. Το γεγονός αυτό καθιστά το βερμικουλίτη, ένα χαμηλής αξίας βιομηχανικό ορυκτό, ως ένα κατάλληλο φυσικό υλικό για εξυγίανση υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με Cr(III). Ο συντελεστής κατανομής KD δείχνει ότι η απομάκρυνση είναι υψηλότερη από υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης μικρότερης των 500mg/L. Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου (22±2oC) και τα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθούν το μοντέλο της ισόθερμης του Freundlich. Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο που εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και μπορεί να αποδοθεί σε διάφορους μηχανισμούς όπως είναι η ιοντοανταλλαγή, η προσρόφηση και η καθίζηση.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη στη σημερινή εποχή έχει προκαλέσει σε αρκετές περιπτώσεις πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα υγρά απόβλητα ορισμένων βιομηχανικών μονάδων περιέχουν επιβλαβή στοιχεία (βαρέα μέταλλα) σε υψηλές συγκεντρώσεις, συχνά πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια. Αυτά μεταφέρονται σε φυσικά τρεχούμενα νερά είτε άμεσα, είτε έμμεσα μέσω του αποχετευτικού συστήματος, χωρίς καμία περαιτέρω επεξεργασία.

Το χρώμιο είναι στοιχείο συνηθισμένο σε βιομηχανικά λύματα όπως των βυρσοδεφείων, των χημικών βιομηχανιών και βιομηχανιών χρωμάτων (Nieboer et al. 1988). Το χρώμιο εμφανίζεται με εξασθενή (Cr⁶⁺) αλλά και τρισθενή (Cr³⁺) οξειδωτική βαθμίδα. Το Cr⁶⁺ είναι γνωστό για την τοξικότητά του και για τις σοβαρές επιπτώσεις που προκαλεί τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο (Singh et al. 1992).

Η παλιότερη και πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης του Cr(III) από υγρά απόβλητα είναι η καθίζηση (Guo et al. 2005, Song et al. 1999). Παρόλο που η μέθοδος αποδείχτηκε αποτελεσματική, τα σοβαρά μειονεκτήματά της έκαναν τους διάφορους ερευνητές να στραφούν σε αναζήτηση νέων προσροφητικών υλικών. Σήμερα υπάρχει σημαντική αύξηση στη χρήση φυσικών προσροφητικών υλικών όπως είναι τα αργιλικά ορυκτά (Alvarez-Ayuso et al. 2003, Chakir et al. 2002, Khan et al. 1995), οι ζεόλιθοι (Barros et al. 2004, Loizidou et al. 1995), ο ενεργός άνθρακας (Lyva-Ramos et al. 1995, Morozova et al. 1995) και άλλα για την απομάκρυνση και δέσμευση του Cr(III).

Οι εκτεταμένες εμφανίσεις βερμικουλίτη που βρέθηκαν πρόσφατα στις περιοχές Ασκός και Γερακίνης αποτελούν σημαντική πηγή του συγκεκριμένου φυσικού υλικού. Στην περιοχή του Ασκός, Ν. Θεσσαλονίκης, ο βερμικουλίτης εμφανίζεται στην επαφή σερπεντινιωμένων υπερβασικών πετρωμάτων με διμαρμαρυγικούς γνεύσιους (Tsirambides & Michailidis 1999, Νταμπτίτζιας & Κου-

γκούλης 1994, Νταμπίζιας & Περδικάσης 1990), ενώ στη Γερακινή, Ν. Χαλκιδικής στην επαφή πηγματιπικών ή γαββροπηγματιπικών φλεβών και υπερβασικών πετρωμάτων (Zhalyaskona-Papayotona et al. 1992). Πρόκειται για εύθρυπτο υλικό που αποτελείται από μεγάλα φύλλα, μερικές φορές μέχρι 3cm σε διάμετρο. Ο χαρακτηρισμός του ως βερμικουλίτη στηρίχθηκε στην ιδιότητα που παρουσιάζει να διογκώνεται με τη θέρμανση. Οι Νταμπίζιας & Περδικάσης (1991) μέτρησαν βαθμό διόγκωσης 7 στους 870°C για το βερμικουλίτη του Ασκού και αναφέρουν ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες θα πρέπει να αυξάνει. Η λεπτομερής έρευνα με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξε ότι τα φύλλα του βερμικουλίτη προέκυψαν από μία σταδιακή μετατροπή (φύλλο προς φύλλο) αρχικού βιοτίτη, κατά τη διάρκεια μιας υπεργενούς διεργασίας, όπως έδειξαν οι οξυγονοϊσοτοπικές αναλύσεις (Tsirambides & Michailidis 1999)

Ο βερμικουλίτης είναι ένα από τα ορυκτά της αργίλου που παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλή ιοντοανταλλακτική ικανότητα (~160meq/100g) και ισχυρή προσροφητική ικανότητα. Γι'αυτό, θεωρείται ένα από τα φυσικά υλικά που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την εξυγίανση υγρών αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας αξιοποίησης των βερμικουλιτών από τις περιοχές Ασκού και Γερακινής στην απομάκρυνση του Cr(III) από υδατικά του διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Ορυκτολογία και χημική σύσταση βερμικουλίτη.

Τα δείγματα βερμικουλίτη που χρησιμοποιήθηκαν είναι φυσικά δηλαδή δεν έχουν υποστεί καμία θερμική και χημική κατεργασία. Αφού ξηράνθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, κονιοποιήθηκαν σε γουδί αχάτη και σε όλη την πορεία της έρευνας χρησιμοποιήθηκε υλικό κοκκομετρίας μικρότερης των 63μm.

Η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων βερμικουλίτη έγινε με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X κόνεως με χρήση περιθλασίμετρου Philips PW 1710 με συνθήκες λειτουργίας 35kV, 25mA, ταχύτητα σάρωσης 1,2°/sec, ταχύτητα καταγραφικού 1cm/min και περιοχή σάρωσης 3-63°2θ και ακτινοβολία X από αντικάθοδο Cu με μήκος κύματος 1,54184Å και φίλτρο Ni 0,0170mm. Πριν από την ακτινογράφιση έγινε έλεγχος της ευαισθησίας και της ακρίβειας του περιθλασίμετρου με ειδικό πρότυπο καθαρού πυριτίου. Η απόκλιση των τιμών d είναι ±0,0002Å και των τιμών 2θ είναι ±0,005°. Χρησιμοποιήθηκαν, τόσο τυχαία, όσο και παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα. Η αναγνώριση των ενδοστρωματωμένων φάσεων καθώς και ο ημιποσοτικός προσδιορισμός έγινε σύμφωνα με τα διαγράμματα και τη μεθοδολογία των Moore and Reynolds (1997).

Οι χημικές αναλύσεις των ορυκτολογικών φάσεων έγιναν με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης τύπου JEOL JSM-840 εφοδιασμένου με αναλυτικό σύστημα LINK-AN 10000 EDS. Οι συνθήκες λειτουργίας ήταν: 15kV τάση επιτάχυνσης, 3nA ρεύμα δείγματος σε πρότυπο κοβάλτιο, διάμετρος δέσμης ηλεκτρονίων 1μm και χρόνος μέτρησης 100sec. Το λογισμικό σύστημα επεξεργασίας ήταν ZAF-4/FLS της LINK. Για τη ρύθμιση του συστήματος ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα φυσικά ή συνθετικά ορυκτά και καθαρά μέταλλα.

2.2 Πειραματική διαδικασία

Η μέγιστη ιοντοανταλλακτική ικανότητα (C.E.C.: cation exchange capacity) των δειγμάτων βερμικουλίτη έγινε σύμφωνα με την μέθοδο που αναφέρεται από τους Alexiades and Jackson (1966).

Προετοιμάστηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης χρωμίου (III) 100, 500, 1000 και 2000 mg/L με την διάλυση συγκεκριμένης ποσότητας CrCl₃·6H₂O σε απιονισμένο νερό. Το pH των συγκεκριμένων διαλυμάτων μετρήθηκε με πεχάμετρο Metrohm Herisau E510.

Η διαδικασία που εφαρμόστηκε στο πειραματικό μέρος (Sikalidis et al. 1988) είναι η εξής: 0,1g δείγματος βερμικουλίτη τοποθετούνται σε φυγοκεντρική φιάλη 70ml. Προστίθενται 50ml υδατικού διαλύματος χρωμίου (III) συγκεκριμένης αρχικής συγκέντρωσης και γίνεται ανάδευση για χρονικό διάστημα 45min σε θερμοκρασία δωματίου (22±2°C). Ο χρόνος των 45min θεωρείται ικανοποιητικός για την επίτευξη ισορροπίας ιοντοανταλλαγής των διαφόρων ιοντικών ειδών του χρωμίου με τα ανταλλάξιμα ιόντα του βερμικουλίτη. Στην συνέχεια, μετά από φυγοκέντρηση, γίνεται προσδιορισμός του χρωμίου (III) φασματοφωτομετρικά στο υπερκείμενο διαυγές διάλυμα με χρήση φασματο-

φωτόμετρου Perkin Elmer 901A. Η αναλογία υγρής φάσης προς στερεή είναι 500:1. Μετρίεται το pH του διαλύματος μετά την επίτευξη της ισορροπίας. Το ποσό του χρωμίου (III) που απομακρύνθηκε προσδιορίζεται από την διαφορά μεταξύ της αρχικής γνωστής συγκέντρωσης (C_0) και της τελικής συγκέντρωσης σε κατάσταση ισορροπίας (C_{Eq}) (Εξίσωση 1).

$$C_{\text{Απομάκρυνσης}} = C_0 - C_{Eq} \quad (1)$$

Η ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(III) από το βερμικουλίτη εκφράστηκε τόσο με το συντελεστή κατανομής K_D όσο και με το ποσοστό απομάκρυνσης (%).

Ο συντελεστής κατανομής K_D δίνεται από τον τύπο (2):

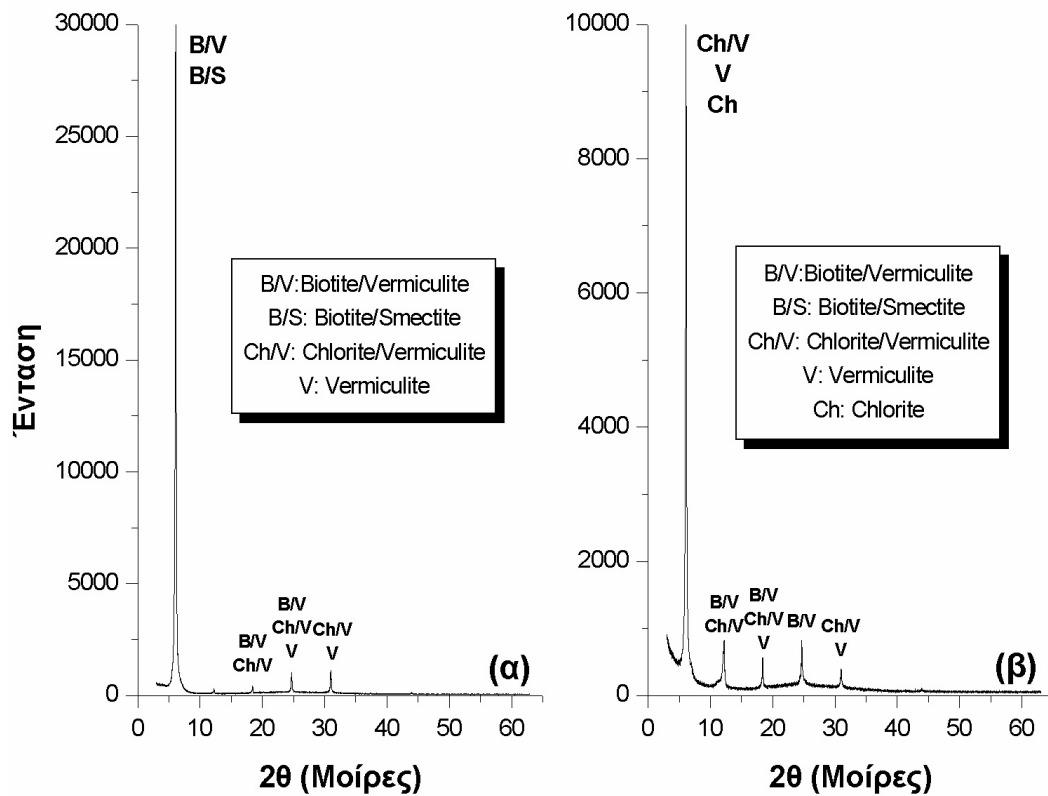
$$K_D = (C_0 - C_{Eq}) \cdot V / C_{Eq} \cdot m \quad (\text{ml/g}) \quad (2)$$

όπου C_0 και C_{Eq} είναι η αρχική συγκέντρωση και η συγκέντρωση ισορροπίας των κατιόντων του μετάλλου αντίστοιχα, V είναι ο όγκος του διαλύματος σε ml και m είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού σε g.

Το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται με βάση τον τύπο (3):

$$\text{Απομάκρυνση (\%)} = (C_0 - C_{Eq}) \cdot 100 / C_0 \quad (3)$$

όπου C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση και C_{Eq} η συγκέντρωση ισορροπίας των κατιόντων του μετάλλου.



Σχήμα 1. Περιθλασιογράμματα ακτίνων-Χ των δειγμάτων βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

2.3 Ισόθερμες Προσρόφησης

Για την ποσοτική έκφραση της δυνατότητας απομάκρυνσης του Cr(III) από το βερμικουλίτη τα αποτελέσματα των πειραμάτων δόθηκαν με τις ισόθερμες προσρόφησης και αναλύθηκαν με βάση τα μοντέλα των Freundlich και Langmuir.

Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι γραμμικές μορφές των ισόθερμων Freundlich και Langmuir που δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις, αντίστοιχα:

$$\log X = \log K_f + 1/n \log C_{Eq} \quad (4)$$

$$C_{Eq}/X = 1/K_L X_m + C_{Eq}/X_m \quad (5)$$

όπου X είναι το ποσό του προσροφημένου μετάλλου ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού (mg/g), C_{Eq} είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου μετάλλου σε κατάσταση ισορροπίας (mg/L) και K_f , K_L , X_m είναι σταθερές.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή των δειγμάτων βερμικουλίτη Ασκού (1-6) και Γερακινής (7-12).

ΔΕΙΓΜΑ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	37,87	36,72	36,56	38,39	37,34	37,87	38,22	39,17	39,96	37,54	38,68	39,68
TiO ₂	1,10	0,91	0,38	1,65	2,36	1,55	1,51	2,01	0,79	0,75	0,88	1,81
Al ₂ O ₃	12,54	12,39	19,93	15,41	14,89	15,55	14,68	15,62	14,62	13,97	16,46	16,14
Cr ₂ O ₃	0,16	0,09	b,d,	0,05	0,08	b,d,	0,19	b,d,	1,28	0,23	0,04	b,d,
Fe ₂ O _{3t} ^{*1}	10,08	10,5	10,10	9,68	10,95	9,70	10,91	9,38	5,39	9,61	10,35	9,42
MnO	0,04	0,02	0,09	0,10	0,06	0,16	b,d,	0,10	0,01	b,d,	0,10	0,09
MgO	19,79	22,27	17,57	20,19	22,35	24,96	23,54	24,39	27,12	29,84	20,34	26,02
NiO	b,d, ^{**2}	0,12	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	0,04	0,15	0,44	0,23	0,01	0,15
CaO	0,16	0,36	b,d,	b,d,	b,d,	0,18	0,02	0,16	0,26	0,42	0,13	0,13
Na ₂ O	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	b,d,	0,13	0,37
K ₂ O	0,10	0,19	6,58	5,20	2,99	0,34	1,76	0,31	0,01	0,08	6,98	0,21
ΣΥΝΟΛΟ	81,84	83,57	91,21	90,67	91,02	90,31	90,87	91,29	89,88	92,67	94,1	94,02

^{*1} ολικός σίδηρος ως τρισθενής

^{**2} κάτω από το όριο ανίχνευσης του μικροαναλυτή

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Χαρακτηρισμός του βερμικουλίτη

Η ορυκτολογική ανάλυση με τη χρήση των ακτίνων X επιβεβαίωσε (Σχ.1) τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών (Tsirambides & Michailidis 1999) για την περιοχή Ασκού ότι τα δείγματα βερμικουλίτη αποτελούνται κυρίως από μικτές αργιλικές φάσεις όπως βιοτίτης/βερμικουλίτης (υδροβιοτίτης), βιοτίτης/σμεκτίτης, χλωρίτης/βερμικουλίτης, βερμικουλίτης/σμεκτίτης αλλά και μικρό ποσοστό αμιγών αργιλικών φάσεων βιοτίτη και βερμικουλίτη. Από τα ακτινογραφήματα κοκκομετρικού κλάσματος 2-20 μ m και με βάση τη μέθοδο των Moore & Reynolds, υπολογίστηκε ότι ποσοστό >40% του υλικού αποτελείται από μικτές φάσεις βιοτίτη/βερμικουλίτη, όπου το ποσοστό του βιοτίτη κυμαίνεται μεταξύ 50-85%.

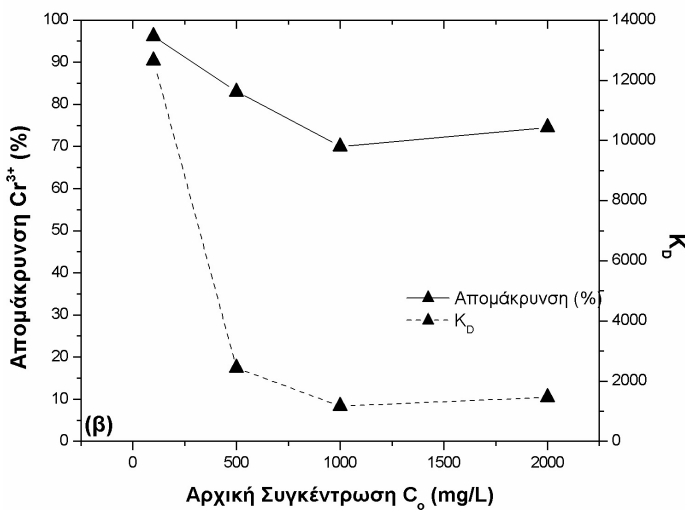
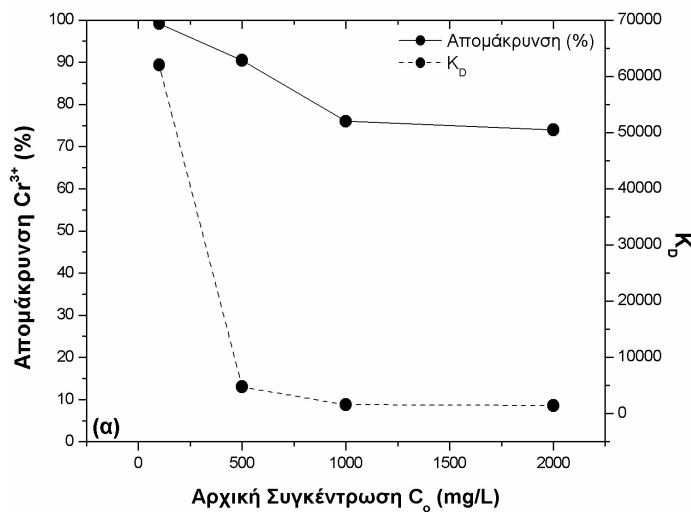
Στον Πίνακα 1 δίνονται τα αποτελέσματα αντιπροσωπευτικών αναλύσεων με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή του βερμικουλίτη των περιοχών Ασκού και Γερακινής, από όπου γίνεται φανερό ότι υπάρχει μεγάλη ομοιότητα στη σύσταση των βερμικουλιτών από τις δύο περιοχές. Οι αναλύσεις με υψηλές τιμές K αντιπροσωπεύουν μικτές φάσεις βιοτίτη/βερμικουλίτη.

Οι τιμές CEC που προσδιορίστηκαν είναι 148meq/100g και 143meq/100g για τον βερμικουλίτη του Ασκού και της Γερακινής, αντίστοιχα.

3.2 Πειράματα απομάκρυνσης χρωμίου (III)

Στον Πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(III) από υδατικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης, με τη χρήση βερμικουλίτη. Από τον Πίνακα αυτό γίνεται φανερό ότι το % ποσοστό απομάκρυνσης επηρεάζεται έμμεσα από την αρχική συγκέντρωση του Cr(III) στο διάλυμα και μάλιστα με σαφή τάση ελάττωσης, όσο αυξάνει η συγκέντρωση του

στοιχείου. Έτσι, η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρείται στα διαλύματα με συγκέντρωση Cr(III) 100mg/L με ποσοστά 99,2% και 96,2% για το βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής, αντίστοιχα (Σχ. 2α,β). Από τα αποτελέσματα είναι φανερό ότι ο βερμικουλίτης των περιοχών αυτών έχει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης Cr(III) από τα υδατικά του διαλύματα. Από ανάλογα πειράματα που έγιναν με καθαρό πρότυπο βερμικουλίτη του Kent (Μπουρλίβα 2001) διαπιστώθηκε ότι η ικανότητα απομάκρυνσης Cr(III) ήταν συγκριτικά χαμηλότερη (μέχρι 77%). Θα πρέπει λοιπόν η υψηλή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση Cr(III) του βερμικουλίτη των περιοχών Ασκού και Γερακινής να αποδοθεί πιθανόν στην παρουσία των μικτών αργιλικών φάσεων από τις οποίες αποτελούνται.



Σχήμα 2. Συντελεστής κατανομής K_D και ποσοστό απομάκρυνσης Cr(III) (%) σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση χρωμίου (III) για τα δείγματα βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(III) από υδατικά διαλύματα με χρήση βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

(α)

C_o (mg/L)	pH_o	C_{Eq} (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	K_D (ml/g)	pH_{Eq}
100	3,65	0,80	99,20	20333,33	7,40
500	3,40	47,50	90,50	2188,17	3,90
1000	3,65	240,00	76,00	1139,34	3,80
2000	3,60	520,00	74,00	1627,66	3,40

(β)

C_o (mg/L)	pH_o	C_{Eq} (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	K_D (ml/g)	pH_{Eq}
100	3,65	3,80	96,20	1696,703	6,10
500	3,40	85,00	83,00	1311,594	3,90
1000	3,65	300,00	70,00	1166,667	3,90
2000	3,60	510,00	74,50	1285,714	3,45

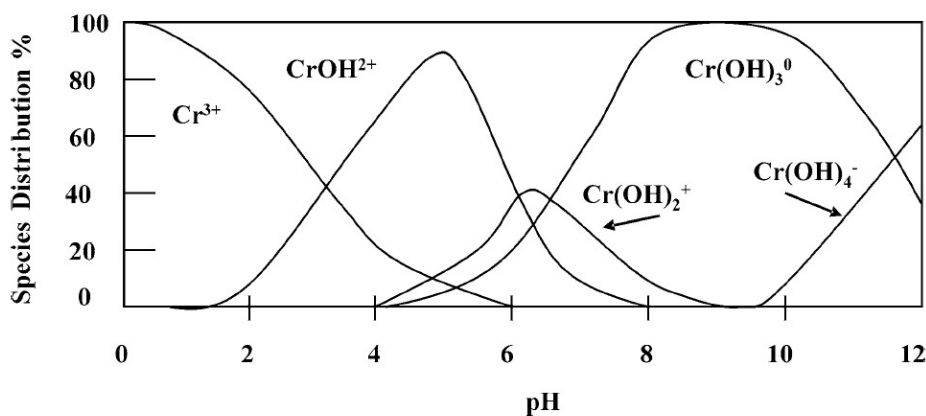
C_o : Αρχική Συγκέντρωση Cr(III) (mg/L)

C_{Eq} : Συγκέντρωση Ισορροπίας Cr(III) (mg/L)

pH_o : Αρχικό pH

pH_{Eq} : Τελικό (σε κατάσταση ισορροπίας) pH

Σύμφωνα με το συντελεστή κατανομής K_D , η απομάκρυνση του Cr(III) από το βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής είναι συγκριτικά μεγαλύτερη για υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης μικρότερης των 500mg/L (Σχ. 2). Η σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης χρωμίου σε τιμές pH μεγαλύτερες από 5 οφείλεται σε φαινόμενα υδρόλυσης και καταβύθισης του χρωμίου (Σχ. 3) και όχι μόνο σε προσρόφηση (Bradl 2004, Khan et al. 1995).



Σχήμα 3. Χημική ισορροπία των ιοντικών ειδών του Cr(III) με τη μεταβολή του pH.

Ο προσδιορισμός φασματοφωτομετρικά των στοιχείων K, Na, Ca, Mg, Fe και Al στο διαυγές διάλυμα μετά την επίτευξη ισορροπίας (Πίν. 3) υποδεικνύει ότι το χρώμιο ιοντοανταλλάσσεται κατά ένα ποσοστό με άλλα κατιόντα που βρίσκονται στη δομή του βερμικουλίτη ως ανταλλάξιμα. Συγκεκριμένα, το τρισθενές χρώμιο ανταλλάσσεται κυρίως με το ιόν του μαγνησίου Mg^{2+} και στην συνέχεια με K^+ , Na^+ και Ca^{2+} .

Η μέχρι σήμερα έρευνα έχει αποδείξει ότι η απομάκρυνση κατιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση προσροφητικών μέσων είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο και επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες. Η απομάκρυνση οφείλεται σε διάφορες διαδικασίες όπως είναι η ιοντοανταλλαγή, η προσρόφηση και η καταβύθιση (Stumm 1992, Davis et al. 1990).

Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις των κατιόντων K, Na, Ca, Mg, Fe και Al στο διαυγές διάλυμα μετά την επίτευξη ισορροπίας κατά την απομάκρυνση του Cr(III) από υδατικά διαλύματα με χρήση των δειγμάτων βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

(α)

C_o (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)
100	1,01	18,5	<O.A*	<O.A	1,14
500	1,07	37,5	<O.A	<O.A	2,19
1000	0,94	32,0	<O.A	1,1	2,08
2000	1,05	25,5	0,21	2,0	1,03

(β)

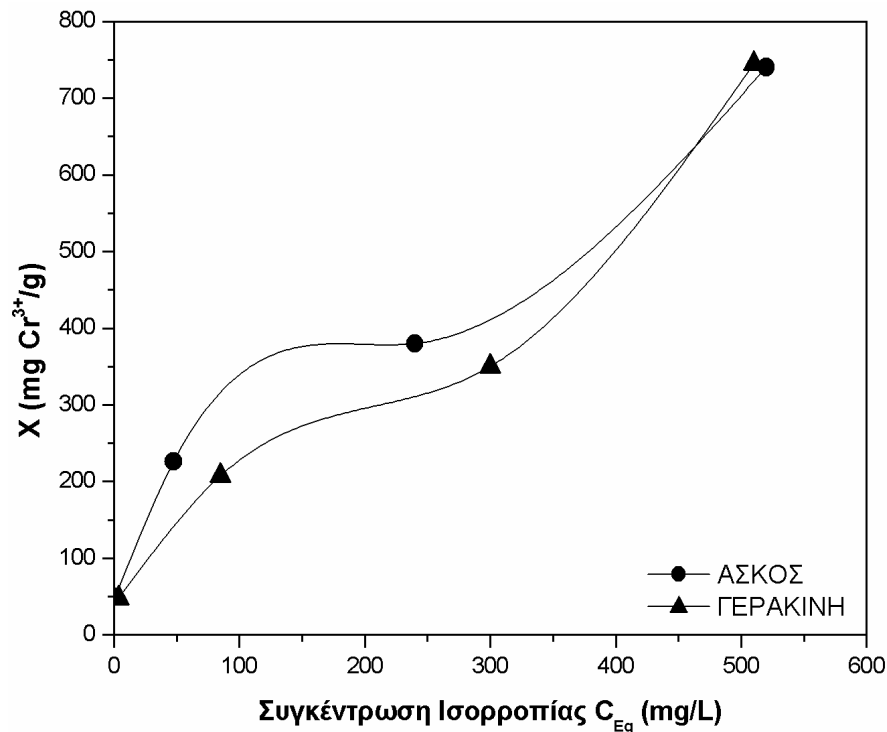
C_o (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)
100	0,45	12,5	<O.A	<O.A	3,08	0,87
500	0,51	18,5	<O.A	<O.A	2,05	0,82
1000	0,61	26,0	<O.A	1,39	1,57	1,27
2000	0,51	20,5	0,19	2,58	0,92	1,12

C_o : Αρχική Συγκέντρωση Χρωμίου (mg/L)

<O.A: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

3.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης για την απομάκρυνση του Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 100 έως 2000mg/L φαίνονται στο Σχήμα 4. Η αρχική κλίση των ισόθερμων, με βάση και τα αποτελέσματα του Πίνακα 1, δείχνουν ότι η προσθήκη του βερμικουλίτη προκαλεί σημαντική μεταβολή του pH προς το ουδέτερο γεγονός που προκαλεί καθίζηση Cr(OH)₃ (Σχ.3).

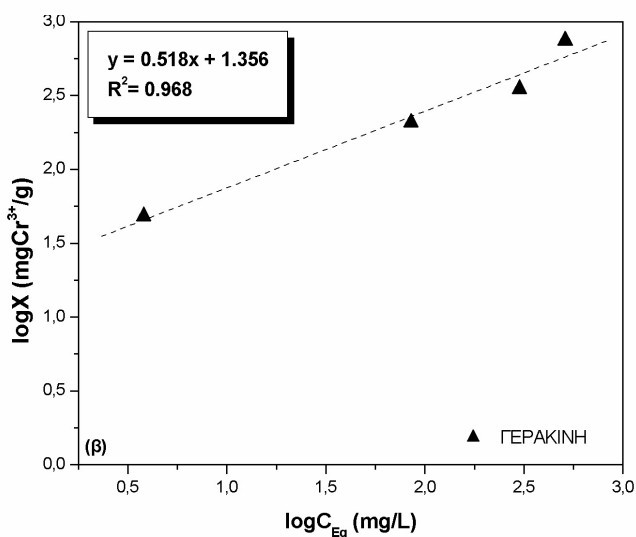
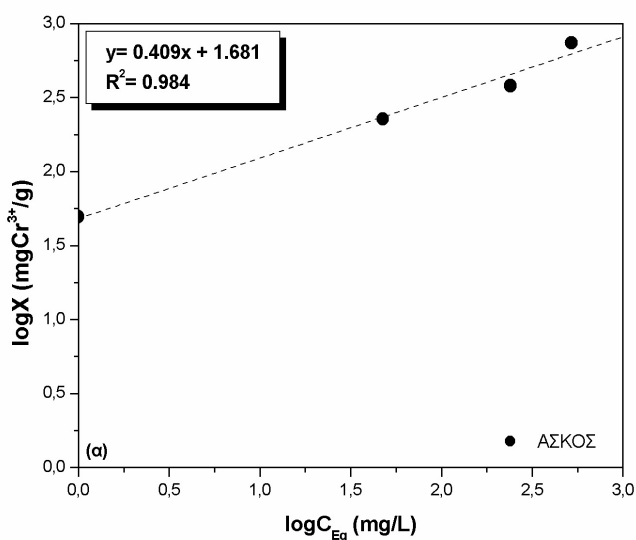


Σχήμα 4. Ισόθερμες προσρόφησης Cr(III) για τα δείγματα βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης Cr(III) από υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης από 100 έως 2000mg/L ακολουθούν την ισόθερμη του Freundlich όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5. Η γραφική παράσταση του $\log X$ σε σχέση με το $\log C_{Eq}$ μας δίνει ευθεία γραμμή όπου η κλίση και η διαφορά ύψους με τον οριζόντιο άξονα αντιστοιχούν στο $1/n$ και στο $\log K_f$, αντίστοιχα.

Η γραμμή τάσης έχει κλίση <1 γεγονός που υποδηλώνει την αλληλεξάρτηση της συγκέντρωσης με την απομάκρυνση του Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη για το εύρος των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν. Οι τιμές του K και n υπολογίστηκαν με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και βρέθηκαν να είναι 47,97 και 2,44 για τον βερμικουλίτη Ασκού και 22,70 και 1,93 για τον βερμικουλίτη Γερακινής, αντίστοιχα. Καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση C_0 αυξάνεται και ο συντελεστής K γεγονός που αποδεικνύει ότι η απομάκρυνση του Cr(III) δεν οφείλεται μόνο σε προσρόφηση αλλά και σε άλλους μηχανισμούς.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης δεν ακολουθούν την ισόθερμη του Langmuir.



Σχήμα 5. Ισόθερμες Freundlich κατά την απομάκρυνση Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη α) Ασκού και β) Γερακινής.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα φυσικά δείγματα βερμικουλιτών Ασκού και Γερακινής που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ως προσροφητικό μέσο παρουσίασαν αξιόλογη δυνατότητα απομάκρυνσης του Cr(III) από υδατικά διαλύματα. Η μέγιστη απομάκρυνση προσδιορίστηκε σε 99,2% για το βερμικουλίτη Ασκού και σε 96,2% για το βερμικουλίτη Γερακινής για συγκεντρώσεις Cr(III) 100mg/L. Επομένως, οι βερμικουλίτες των παραπάνω περιοχών, που αποτελούνται κυρίως από μικτές αργιλικές φάσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως έχουν, για την εξυγίανση υγρών αποβλήτων βιομηχανικών μονάδων πλούσιων σε Cr(III). Σύμφωνα με το συντελεστή κατανομής K_D η απομάκρυνση του Cr(III) είναι μεγαλύτερη από υδατικά διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης μικρότερης των 500mg/L. Η δραστική αύξηση της απομάκρυνσης του χρωμίου σε τιμές pH μεγαλύτερες του 5 οφείλεται σε καθίζηση. Τα πειράματα απομάκρυνσης διενεργήθηκαν στις ίδιες συνθήκες και σε θερμοκρασία δωματίου ($22\pm 2^\circ\text{C}$) και τα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθούν το μοντέλο της ισόθερμης του Freundlich. Η απομάκρυνση του Cr(III) από τα δείγματα βερμικουλίτη Ασκού και Γερακινής αποδεικνύεται πειραματικά ένα σύνθετο και πολύπλοκο φαινόμενο που βασίζεται σε διάφορους μηχανισμούς όπως είναι η απορρόφηση, η προσρόφηση, η ιοντοανταλλαγή και η καθίζηση.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η κ. Μπουρλίβα ευχαριστεί θερμά το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική υποστήριξη των μεταπτυχιακών της σπουδών μέρος των οποίων είναι και η παραπάνω έρευνα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Μπουρλίβα Α. 2001. Μελέτη εμφανίσεων βερμικουλίτη σε περιοχές της Βόρειας Ελλάδας. Δυνατότητα χρήσης του βερμικουλίτη στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, Διατριβή Ειδίκευσης, Θεσσαλονίκη.
- Νταμπίτζιας Σ. & Κουγκούλης Χ. 1994. Το κοίτασμα τάλκη βερμικουλίτη στο σερπεντινιτικό σώμα Τ6 περιοχής Ασκού, Θεσσαλονίκης. Πρακτικά 7^{ου} Επιστημονικού Συνεδρίου ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, τομ.ΧΧΧΙ, σελ.567-580.
- Νταμπίτζιας Σ. & Πεردιάκτσης Β. 1990. Εμφανίσεις βερμικουλίτη με οικονομικό ενδιαφέρον στην περιοχή Ασκού, Ν.Θεσσαλονίκης. Πρακτικά 5^{ου} Επιστημονικού Συνεδρίου ΕΓΕ, Θεσσαλονίκη, τομ.ΧΧV/2, σελ.355-367.
- Alvarez-Ayuso E. & Garcia-Sanchez A. 2003. Removal of heavy metals from wastewaters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clays and Clay Minerals*, 51(5), 475-480.
- Alexiades C.A. & Jackson M.L. 1966. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments, *Clays and Clay Minerals*, 14, 35-52.
- Barros M., Silva E.A., Arroyo P.A., Tavares C.R.G., Schneider R.M., Suszek M. & Sousa-Aguiar E.F. 2004. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science*, 59, 5959-5966.
- Bradl H.B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, In Press.
- Chakir A., Bessiere J., Kacemi K.E. & Marouf B. 2002. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B95, 29-46.
- Davis J.A. & Kent D.B. 1990. Surface complexation modelling in aqueous geochemistry. *Mineral Water Interface Geochemistry*, MSA Reviews in Mineralogy, 23, 177.
- Guo Z., Zhang G., Fang J. & Dou X. 2005. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. *Journal of Cleaner Production*, In Press.
- Khan S.A., Rehman R. & Khan M.A. 1995. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), 271-282.
- Loizidou M., Haralambous K.J., Loukatos D. & Dimitrakopoulos D. 1992. *J. Environ. Sci. Health*, A27(7), 1759-1769.
- Lyva-Ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. & Mendoza-Barron J. 1995. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 64-67.
- Moore D.M. & Reynolds R.C. 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. New York, Oxford University Press.
- Morozova A.A. 1995. *Russian J. Appl. Chem.*, 68, 673-676.
- Nieboer E. & Jusys A.A. 1988. Chromium in the natural and human environments. New York, Wiley, 25.
- Sikalidis C.A., Misaelides P. & Alexiades C.A. 1988. Cesium selectivity and fixation by vermiculite in the presence of various competing cations. *Environmental Pollution*, 52, 67-79.

- Singh D.B., Rupainwar D.C. & Prasad G. 1992. Studies on the removal of Cr(VI) from wastewater by feldspar. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 53, 127-131.
- Song Z., Williams C.J. & Edyvean R.G.J. 2000. Sedimentation of tannery wastewater. *Wat. Res.*, 34(7), 2171-2176
- Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*. New York, Wiley.
- Tsirambides A. & Michailidis K. 1999. An X-ray, EPMA, and oxygen isotope study of vermiculitized micas in the ultramafic rocks at Askos, Macedonia, Greece. *Appl. Clay Science*, 14, 121-140.
- Zhelyaskova-Panayotova M., Laskou M., Economou M. & Stefanov D. 1992. Vermiculite occurrences from the Vavdos and Gerakini areas of the W. Chalkidiki Peninsula, Greece. *Chem. Erde* 52, 41-48.

ABSTRACT

REMOVAL OF CHROMIUM (III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY VERMICULITES FROM N. GREECE AREAS

Bourliva A.¹, Michailidis K.¹, Sikalidis C.² and Trontsios G.¹

¹*Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, annab@geo.auth.gr, trontzos@geo.auth.gr*

²*Department of Chemical Engineering, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, sikalidi@eng.auth.gr*

The use of vermiculites from Askos and Gerakini areas (N. Greece) as a sorbent for the removal of Cr(III) from aqueous solutions was studied using a batch type method. Askos and Gerakini vermiculites are mainly consisted of mixed layer phyllosilicates. The concentration of the solutions used varied between 100 and 2000mg/L. The experimental results showed that the studied vermiculite samples exhibited a significant capacity for removing Cr(III) from its aqueous solutions. The maximum chromium removal from solutions containing 100mg/L, was found to reach 99,2% and 96,2% for the Askos and Gerakini vermiculite, respectively. Thus, this low-cost industrial mineral may offer a solution for purifying heavy metal wastewaters. The uptake distribution coefficient (K_d) showed that the relative Cr(III) removal is higher for initial concentrations below 500mg/L. Batch adsorption experiments conducted at room temperature (22±2°C) showed that the adsorption patterns followed the Freundlich isotherm model. The Cr(III) removal is a rather complicated phenomenon related both to the aqueous chemistry of the elements and the nature of the utilized materials. The removal procedure can be attributed to different processes such as ion exchange, adsorption, and precipitation.

ΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ ΦΛΕΒΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ ΣΤΟ Δ.Μ. ΒΑΒΔΟΥ Ν. ΧΑΛΚΙΔΙΚΗΣ. ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΤΗ

Νταμπίτζιας Σ.

ΙΓΜΕ, Φράγκων 1& Μοσκόφ 10, 546 26 Θεσσαλονίκη, sdabiz@thes.igme.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

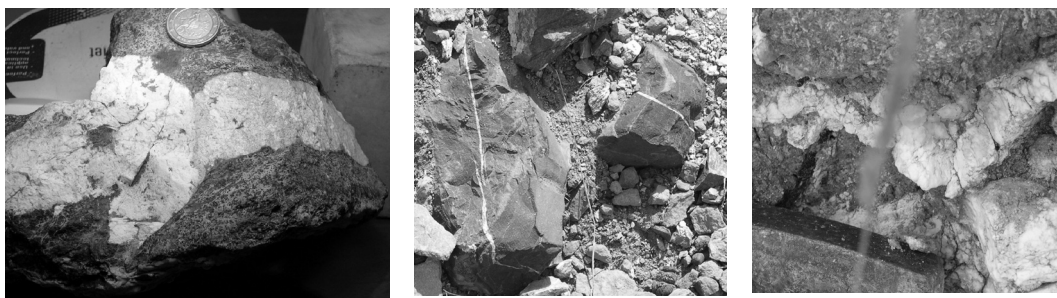
Διάφορες απόψεις έχουν δημοσιευθεί για την γένεση των κοιτασμάτων κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη σε υπερβασικά πετρώματα αλλά σε μερικές μόνον από τις μελέτες αυτές γίνεται αναφορά στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φλεβών του μαγνησίτη ή γενικότερα στα γεωλογικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων με αποτέλεσμα να εκφράζονται απόψεις ακόμη και «περί μετασωματικής προέλευσης των φλεβών». Απότομες επαφές μεταξύ των φλεβών του μαγνησίτη και των ξενιστών τους, ευδιάκριτη σειρά απόθεσης μαγνησίτη και δολομίτη στα κοιτάσματα, έλλειψη κόκκων χρωμίτη από τις φλέβες, ταίριασμα των τοιχωμάτων (matching walls), φλέβες μαγνησίτη σε πυροξενίτη, χρωμίτη και boudinaged φλέβες όξινης έως και βασικής σύστασης μαγματιτών είναι μερικά από τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων που συνηγορούν υπέρ της άποψης ότι ο μαγνησίτης αποτέθηκε σε ανοιχτές ρωγμές. Γωνιώδη τεμάχια του ξενιστή στις φλέβες, λατυποπαγούς υφής μαγνησίτης και ινώδους/πινολιτικής/κονδυλοειδούς μορφής μαγνησίτης υποδηλώνουν ένα όχι και τόσο ήρεμο περιβάλλον απόθεσης κάτι που με την σειρά του είναι κατά της άποψης περί συντεκτονικής απόθεσης του μαγνησίτη.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τα τεράστια σε όγκο οφιολιθικά συμπλέγματα της Αλπικής ορογένεσης ένα πολύ μικρό μέρος τους φιλοξενεί φλεβικού τύπου κοιτάσματα κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη. Στην Αυστρία για παράδειγμα, απαντούν στις ανατολικές Άλπεις (περιοχή Kraubath), στην πρώην Γιουγκοσλαβία στις εσωτερικές Δυναρίδες, στην Ελλάδα στην Χαλκιδική, την Εύβοια και την Λήμνο, στην Τουρκία κυρίως στην περιοχή του Eskisehir-Kutahya (Harben & Bates 1984), ενώ υπάρχουν ασαφείς βιβλιογραφικές αναφορές για παρόμοια κοιτάσματα και ανατολικότερα (στο Πακιστάν και την Ινδία). Αντίθετα, στα τεράστια σε όγκο οφιολιθικά συμπλέγματα των εξωτερικών Δυναρίδων, της Πίνδου, του Βούρινου, της Όθρυος, του Ομάν κ.λ.π. δεν παρατηρείται ούτε ίχνος μεταλλοφορίας μαγνησίτη.

Πολλές απόψεις έχουν διατυπωθεί για την γένεση αυτών των κοιτασμάτων αλλά σε μερικές μόνον εργασίες γίνεται αναφορά και χρήση των μορφολογικών χαρακτηριστικών των φλεβών του μαγνησίτη ή γενικότερα των γεωλογικών χαρακτηριστικών των κοιτασμάτων για την εξαγωγή των συμπερασμάτων/απόψεων αυτών. Στις υπόλοιπες εργασίες η εξαγωγή των συμπερασμάτων που αφορούν στην γένεση φαίνεται ότι είναι αποκλειστικά και μόνον αποτέλεσμα εργαστηριακών αναλύσεων και εργασίας γραφείου. Γιατί, πώς αλλιώς θα μπορούσε να δικαιολογηθεί το συμπέρασμα/άποψη μερικών ότι οι φλέβες μαγνησίτη είναι προϊόν μετασώματωσης του ξενιστή της μεταλλοφορίας όταν η επαφή των φλεβών με τον ξενιστή είναι απότομη, όταν φλέβες μαγνησίτη κόβουν χρωμίτη (Φωτ.1), χαλαζιακό διορίτη (Φωτ.2), πλαγιογρανίτη ή και πυροξενίτη (Φωτ.3), όταν οροφή και πάτωμα των φλεβών ταιριάζουν (matching walls) κ.λ.π.

Παρακάτω γίνεται μια σύντομη αναφορά στα γεωλογικά, κυρίως τα μακροσκοπικά, χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων του Βάβδου Ν. Χαλκιδικής, ακολουθεί συζήτηση για τις διάφορες δημοσιευμένες απόψεις για την γένεση των κοιτασμάτων αυτών και τέλος προτείνεται μηχανισμός απόθεσης του μαγνησίτη βασιζόμενος, κυρίως, στο μοντέλο των Bodenlos (1950) και Dabitzius (1977,1980, 1983).



Φωτ.1 (αριστερά), 2 και 3 (δεξιά): Φλέβες μαγνησίτη σε χρωμιτίτη (1), λεπτόκοκκο χαλαζιακό διορίτη (2) και σε πυροξενίτη (3).

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ

Μορφολογία. Φλέβες μαγνησίτη στα κατώτερα τμήματα του κοιτάσματος (Φωτ.4) που βαθμιαία (ενδιάμεσο τμήμα - Φωτ.5) μεταβαίνουν σε stockwork τύπου (Φωτ.6) μεταλλοφορία είναι μια ιδεατή εικόνα των κοιτασμάτων. Σε πολλές θέσεις η stockwork τύπου μεταλλοφορία καλύπτεται από ένα έντονα πυριτωμένο(χαλκηδόνιος, χαλαζίας), δολομιτωμένο πέτρωμα με υπολείμματα σερπεντίνη και μικροφλεβίδια δολομίτη και μαγνησίτη ενώ σε άλλες θέσεις παρατηρείται μόνο το φλεβικό τμήμα της μεταλλοφορίας. Στα διάφορα μέτωπα εξόρυξης στο κοιτάσμα του Βάβδου η εκμετάλλευση προχώρησε σε βάθος 70-80 μέτρα η οποία όμως, όπως έδειξαν ερευνητικές γεωτρήσεις για ολιβινίτη που έγιναν από το ΙΓΜΕ(Νταμπίτζιας κ.α 2000), συνεχίζεται για τουλάχιστον 70 ακόμη μέτρα. Στον Βάβδο, στο καθαρά φλεβικό τμήμα του κοιτάσματος το ποσοστό της μεταλλοφορίας δεν υπερβαίνει το 6% και το πάχος των φλεβών σπάνια είναι μεγαλύτερο του ενός μέτρου. Στην ενδιάμεση ζώνη, που είναι το κύριο τμήμα εκμετάλλευσης, υπάρχουν φλέβες μαγνησίτη με πάχος έως και 2 μέτρα ενώ το ποσοστό της μεταλλοφορίας αυξάνεται σημαντικά και σε μερικά μέτωπα εξόρυξης υπερβαίνει το 15%. Στην stockwork μεταλλοφορία το πάχος των φλεβών είναι συνήθως μικρότερο των 15 εκατοστών του μέτρου και το ποσοστό της μεταλλοφορίας κυμαίνεται μεταξύ 25 και 40%. Στην βιβλιογραφία (Griffis 1972, Petrascheck 1972, Vacanjac et al. 1984 – όπως αναφέρεται στους Zachmann and Johannes 1989) αναφέρονται φλέβες μήκους μεγαλύτερου του ενός χιλιόμετρου, πάχους 20 μέτρων και βάθος μεταλλοφορίας 350 μέτρα.



Φωτ. 4 (αριστερά),5 και 6 (δεξιά): Φλέβες μαγνησίτη σε δουνίτη/χαρζουργίτη (4) και σε ελαφρά εξαλλοιωμένοι δουνίτη/χαρζουργίτη (5). Stockwork μεταλλοφορία (6).

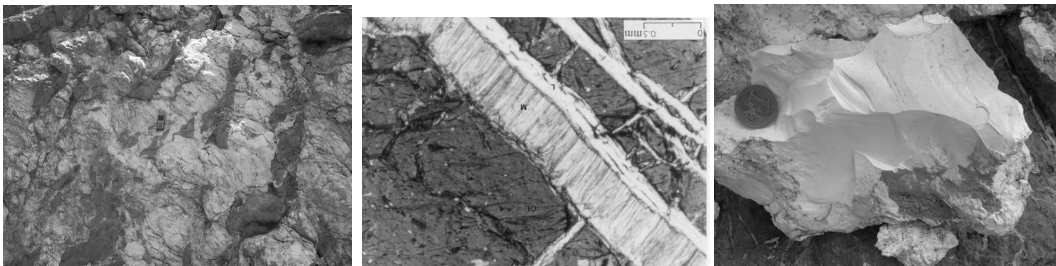
Ξενιστές της μεταλλοφορίας. Υγιείς (0% σερπεντίνης) έως έντονα εξαλλοιωμένοι(50-60% σερπεντίνης) δουνίτες/χαρζουργίτες είναι οι ξενιστές της μεταλλοφορίας. Φλεβίδια μαγνησίτη απαντούν επίσης σε boudinaged, μέσα σε δουνίτες, φλέβες πλαγιόγρανίτη και διορίτη ενώ stockwork τύπου φλέβες μαγνησίτη παρατηρήθηκαν σε χρωμιτίτες καθώς και σε πυροξενίτες στην επαφή με δουνίτες/χαρζουργίτες (βλ. Φωτ. 1,2 και 3).

Ορυκτολογία/ορυκτοχημεία του μαγνησίτη. Στο κατώτερο, το φλεβικό, τμήμα των κοιτασμάτων στις φλέβες αποτέθηκε σχεδόν αποκλειστικά μαγνησίτης. Στο ενδιάμεσο τμήμα και στην stockwork μεταλλοφορία το ποσοστό του δολομίτη μπορεί να φθάσει το 2-3 και 6% αντίστοιχα. Πολύ σπάνια εμφανίζονται και φλεβίδια ασβεστίτη. Γωνιώδη τεμάχια του ξενιστή στις φλέβες του μαγνησίτη δεν είναι σπάνιο φαινόμενο (Φωτ.7- βλ. επίσης Φωτ.1) και σε αυτά οφείλεται η παρουσία FeO

και μέρους του SiO_2 στις χημικές αναλύσεις του εξορυσσόμενου μαγνησίτη. Το υπόλοιπο SiO_2 οφείλεται σε πληρώσεις ή επιφλοιώσεις μικρών διαστάσεων και διαφόρων σχημάτων κοιλοτήτων στις φλέβες από οπάλιο ή και χαλκηδόνιο.

Από την μελέτη ενός μεγάλου αριθμού μικροαναλύσεων στον κρυπτοκρυσταλλικό μαγνησίτη (Dabitzias 1977,1983) προκύπτει ότι ο μαγνησίτης δεν φιλοξενεί στο πλέγμα του Ca, Fe, Mn κλπ. Οι μικρές έως μηδενικές τιμές SiO_2 , CaO, FeO και MnO στις μικροαναλύσεις αυτές οφείλονται στην παρουσία δολομίτη και άμορφων, πιθανόν ένυδρων, πυριτικών φάσεων.

Ιστός/υφές της μεταλλοφορίας. Ο μαγνησίτης έχει λευκό χρώμα (για τον λόγο αυτό επεκράτησε στα ελληνικά το όνομα λευκόλιθος), είναι κρυπτοκρυσταλλικός (με εξαίρεση πολύ λεπτά φλεβίδια στα κατώτερα τμήματα των κοιτασμάτων όπου είναι συνήθως μικροκοκκώδης ή και ινόμορφος- Φωτ. 8) και έχει κογχώδη θραυσμό (Φωτ. 9). Οι φλέβες είναι γεμισμένες με συμπαγή μαγνησίτη ενώ κατά θέσεις παρατηρείται και κονδυλοειδής (πινολιτική) ανάπτυξη του μαγνησίτη με τους κονδύλους κάθετους προς τα τοιχώματα των φλεβών (Φωτ.10). Σε αρκετές έως πολλές φλέβες παρατηρείται επίσης μαγνησίτης με κουνοπιδοειδές σχήμα(Φωτ.11). Γραμμωμένες(slickenslided) κυρτές επιφάνειες στο υλικό πλήρωσης των φλεβών (Φωτ.12) καθώς και γωνιώδη τεμάχια μαγνησίτη συγκολλημένα με μεταγενέστερο μαγνησίτη (β. Φωτ.12) δεν είναι σπάνια φαινόμενα στο κοίτασμα.



Φωτ. 7 (αριστερά),8 και 9 (δεξιά): Φλέβα μαγνησίτη πάχους $>1\mu$. με γωνιώδη εγκλείσματα του ξενιστή (7). Μικροφωτογραφία φλεβιδίου πληρωμένου με ινώδη μαγνησίτη (8). Λευκόλιθος με κογχώδη θραυσμό (9).



Φωτ. 10 (αριστερά), 11 και 12 (δεξιά): Κονδυλοειδής/πινολιτική ανάπτυξη μαγνησίτη (10). Κουνοπιδοειδής μαγνησίτης (11). Μαγνησίτης με γραμμώσεις και γωνιώδη τεμάχια μαγνησίτη(βλέπε βέλη) συγκολλημένα με νεώτερης γενιάς μαγνησίτη(12).

Εξαλλοιώσεις του ξενιστή της μεταλλοφορίας. Διάφορα ένυδρα πυριτικά ορυκτά του Mg όπως τάλκη, χλωρίτης, τρεμολίτης, σερπεντίνη και σεπιόλιθος απαντούν στα τοιχώματα των φλεβών του μαγνησίτη στο κατώτερο και το κύριο τμήμα της μεταλλοφορίας. Με εξαίρεση τον σεπιόλιθο, φλεβίδια σερπεντίνη –χλωρίτη, τακκη-χλωρίτη-τρεμολίτη/ακτινόλιθο και τάλκη –χλωρίτη, αφθονούν στους ξενιστές της μεταλλοφορίας άσχετα με το εάν φιλοξενούν ή όχι μεταλλοφορία. Σε τεράστιους όγκους(ζώνες) χαρζβουργίτη στο Δ.Μ Βάβδου το σύνολο σχεδόν του ενσταντίτη έχει εξαλλοιωθεί σε τάλκη+ τρεμολίτη/ακτινόλιθο. Το πιθανότερο είναι ότι τα ορυκτά αυτά δεν έχουν καμία σχέση με την απόθεση του μαγνησίτη. Το πάχος της εξαλλοίωσης αυτής είναι μηδαμινό σε σχέση με το πάχος των φλεβών μαγνησίτη στις οποίες απαντούν και σε καμία περίπτωση δεν αρκεί για να προσφέρει το απαιτούμενο Mg για τον σχηματισμό της φλέβας του μαγνησίτη. Για παράδειγμα σε μια φλέβα πάχους ενός(1) μέτρου το πάχος της εξαλλοίωσης είναι της τάξης των μερικών mm έως 1-2 cm.

Στο ανώτερο τμήμα του κοιτάσματος, την stockwork μεταλλοφορία, λείπει από τα τοιχώματα των φλεβών η προαναφερθείσα εξαλλοίωση. Στο σύνολό της όμως η ορυκτολογική σύσταση του ξενιστή, με εξαίρεση τον χρωμίτη και μεγάλο μέρος του σερπεντίνη, έχουν εξαλλοιωθεί σε δολομίτη+ χαλαζία+ ιδιγκσίτη και πιθανόν και άλλες πυριτικές φάσεις. Συχνά οι εξαλλοιώσεις αυτές σχηματίζουν ψευδόμορφους κατά ολιβίνη. Χημικές αναλύσεις σε απορρίμματα stockwork τύπου μεταλλοφορίας (Νταμπίτζιας κ.α 2003) έδωσαν τιμές MgO =30-40%, SiO₂ =30-35%, FeO= 8-12%, CaO=3-10%, υπόλοιπα=1-3% και L.O.I.=5-20%. Αν δε σε αυτή την τιμή του MgO προστεθεί και το MgO των φλεβών μαγνησίτη που ανακτήθηκε κατά την εκμετάλλευση, τότε το συνολικό MgO στην stockwork μεταλλοφορία δεν φαίνεται να υπολείπεται της μέσης τιμής του MgO στους ξενιστές της μεταλλοφορίας που είναι 44% περίπου. Αντίθετα στο τμήμα αυτό της μεταλλοφορίας φαίνεται ότι προστέθηκαν μεγάλες ποσότητες CaO καθόσον στους δουνίτες η τιμή του CaO είναι μηδενική και στους χαρζβουργίτες σπάνια υπερβαίνει το 1%.

Ηλικία των κοιτασμάτων. Όπως προαναφέρθηκε, στην βιβλιογραφία αναφέρονται φλέβες μαγνησίτη μήκους ενός(1) χιλιομέτρου και βάθους 350 μέτρων την στιγμή που όλο το οφιολιθικό σύμπλεγμα είναι έντονα τεκτονικά καταπονημένο. Σε όλες τις εμφανίσεις stockwork μεταλλοφορίας τα φλεβίδια μαγνησίτη έχουν πάντα οριζόντια ανάπτυξη (βλ.Φωτ.6). Κλασικά τεμάχια μαγνησίτη αφθονούν (σε μερικές περιπτώσεις μάλιστα σχηματίζουν εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις άριστου, ποιοτικά, μαγνησίτη) στα ανώτερα στρώματα Νεογενών ιζημάτων που συνορεύουν με τα κοιτάσματα. Σαν συμπέρασμα προκύπτει ότι ο μαγνησίτης αποτέθηκε μετά την τοποθέτηση των οφιολίθων στην παρούσα τους θέση και πολύ πιθανόν στο τέλος του Νεογενούς.

3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΕΠΙ ΤΩΝ ΑΠΟΨΕΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΓΕΝΕΣΗ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ

Ανερχόμενα διαλύματα, κατερχόμενα διαλύματα, ανερχόμενα και κατερχόμενα (που αναμιγνύονται στην θέση απόθεσης του μαγνησίτη) διαλύματα, κατερχόμενα και στην συνέχεια ανερχόμενα(ανακυκλούμενα) διαλύματα, θερμά(300-400 °C), ψυχρά(επιφανειακά) ή χαμηλής θερμοκρασίας (<100 °C) διαλύματα, Mg που ξέπλυναν τα διαλύματα από τα υπερβασικά σε μεγάλο βάθος και το απέθεσαν κοντά στην επιφάνεια ή το πήραν από την επιφάνεια και το απέθεσαν σε βαθύτερους οριζόντες ή ακόμη το πήραν από τα πετρώματα σε επαφή με τις φλέβες, μαγματικό CO₂, οργανικής προέλευσης CO₂, θερμικής διάσπασης ανθρακικών CO₂, ανάμικτης προέλευσης CO₂ (τελευταίες μοντέρνες!!! απόψεις) , απόθεση του μαγνησίτη σε ανοιχτές ρωγμές ή ρωγμές που ανοίγουν ταυτόχρονα με την απόθεση ή ακόμη σχηματισμός των φλεβών από μετασμάτωση των πετρωμάτων που τις φιλοξενούν και κάθε δυνατός συνδυασμός των ανωτέρω είναι οι διάφορες απόψεις που έχουν διατυπωθεί για την γένεση των κοιτασμάτων κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη από τις αρχές του 20ου αιώνα (Holland 1900) μέχρι και πρόσφατα (Γκάρτζος 2004).

Το κύριο πρόβλημα όμως, όπως θα δούμε παρακάτω, δεν είναι τόσο οι πολλές και διαφορετικές απόψεις όσο η διατύπωση τους χωρίς να λάβουν καθόλου υπόψη τους ούτε βασικά μακροσκοπικά χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων. Από τους βασικούς κανόνες στην γεωλογία είναι ότι στην μετασμάτωση υπάρχει πάντα μια βαθμιαία ζώνη μετάβασης από το υλικό που μετασματώνεται προς το καινούργιο υλικό που σχηματίζεται, ότιγωνιώδη μετασματούμενα υλικά στρογγυλοποιούνται, ότι το ταίριασμα οροφής και πατώματος σε μετασωματική φλέβα είναι απαγορευτικό φαινόμενο, ότι η μετασμάτωση διαφορετικών πετρωμάτων από ένα συγκεκριμένο διάλυμα θα δώσει διαφορετικά προϊόντα, ότι ο χρωμίτης δεν είναι ευκολοδιάλυτο ορυκτό κ.λ.π.

Ένα όμως από τα πιο χαρακτηριστικά γνωρίσματα των φλεβών του μαγνησίτη σε όλα τα κοιτάσματα, που φαίνεται μάλιστα και από πολύ μακριά, είναι η απότομή τους επαφή με τον ξενιστή τους. Από λίγο πιο κοντά βλέπουμε την παρουσία γωνιωδών τεμαχίων του ξενιστή μέσα στις φλέβες και το ταίριασμα οροφής και πατώματος φλεβιδίων. Η απουσία κόκκων χρωμίτη ή προϊόντων εξαλλοίωσης του από τις φλέβες(ας σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν δουνίτες και χαρζβουργίτες στον Βάβδο χωρίς τουλάχιστον 0,5-1% κόκκους διάσπαρτου χρωμίτη) και η παρουσία φλεβών μαγνησίτη σε πυροξενίτη, σε χρωμιτίτες και σε πλαγιογρανίτες και βασικής σύστασης φλεβικά πετρώματα (μέσα σε δουνίτες) είναι επίσης δύο από τα πιο βασικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα αυτού του τύπου των κοιτασμάτων (βλ.Φωτ.1,2,3,7). Παρόλα αυτά δεν είναι λίγοι αυτοί που διατύπωσαν απόψεις/προτάσεις « περί μετασωματικών φλεβών κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη σε περιδοτίτες».

Μια δεύτερη ομάδα υποστηρίζει ότι οι φλέβες μαγνησίτη είναι προϊόν πλήρωσης ρωγμών με υλικό (Mg) που προήλθε από τον ξενιστή στην άμεση γειτονία με τις φλέβες. Το να βρούμε ένα φλε-

βίδιο μαγνησίτη με τον ξενιστή του να έχει απώλεια σε Mg όσο το περιεχόμενο του φλεβιδίου και να προτείνουμε γενετικό μοντέλο παραβλέποντας όλο το υπόλοιπο κοίτασμα (π.χ βλ. Φωτ.1,2,3,4) είναι κάτι που δεν επιδέχεται, πιστεύω, σχολιασμό. Εδώ θα πρέπει να προστεθεί ότι ένα πυκνό σύστημα διακλάσεων διατρέχει τους ξενιστές της μεταλλοφορίας και ως εκ τούτου ακόμη και τα βαθύτερα τμήματα του κοιτάσματος είναι προσβάσιμα από μετεωρικό νερό.

Πλήρωση ρωγμών με μαγνησίτη από κατερχόμενα ή από ανερχόμενα διαλύματα είναι οι δύο απόψεις με τους περισσότερους υποστηρικτές. Στην πρώτη περίπτωση μετεωρικό νερό με ατμοσφαιρικό CO₂ αντέδρασε με τα πλούσια σε Mg υπερβασικά πετρώματα και απέθεσε μαγνησίτη (MgCO₃) σε ανοιχτές ρωγμές σε βαθύτερους ορίζοντες. Στην δεύτερη περίπτωση πλούσια σε CO₂ διαλύματα αντέδρασαν με τα υπερβασικά στο βάθος και ανερχόμενα απέθεσαν κοντά στην επιφάνεια μαγνησίτη σε ανοιχτές ρωγμές ή ρωγμές που άνοιγαν ταυτόχρονα με την απόθεση λόγω απώλειας CO₂ από το σύστημα.

Το σχετικά μικρό βάθος των κοιτασμάτων, η καθαρότητα των φλεβών μαγνησίτη, το κουνουπιδοειδές σχήμα του μαγνησίτη σε μερικές φλέβες και η παρουσία πανομοιότυπων κοιτασμάτων σε γεωγραφικά απομακρυσμένες περιοχές (Αυστρία, πρώην Γιουγκοσλαβία, Ελλάδα, Τουρκία, κ.λ.π) είναι, σύμφωνα με τους εκφραστές αυτής της άποψης, ισχυρά αποδεικτικά στοιχεία για τον σχηματισμό των κοιτασμάτων από επιφανειακά διαλύματα. Όσον αφορά στα πρώτα τρία αποδεικτικά στοιχεία, τα ίδια χαρακτηριστικά θα περίμενε κανείς και από ανερχόμενα διαλύματα τα οποία αποθέτουν μαγνησίτη, λόγω απότομης απώλειας CO₂ από το σύστημα, κοντά στην επιφάνεια. Αν δε λάβουμε υπόψη ότι το CO₂, ακόμη και σε σχετικά μικρές ποσότητες, δεν επιτρέπει την παρουσία SiO₂ σε διαλύματα, τότε είναι πολύ πιο εύκολο να φανταστούμε τον σχηματισμό μονόρυκτων φλεβών ανθρακικών από ανερχόμενα διαλύματα (πλούσια σε CO₂) από ότι από κατερχόμενο (φτωχό σε CO₂) μετεωρικό νερό. Πιο λογικό επίσης φαίνεται να έχουμε κουνουπιδοειδείς σχηματισμούς μαγνησίτη λόγω απότομου υπερκορεσμού των ανερχόμενων διαλυμάτων από ότι από την αργή διαδικασία απόθεσής του από κατερχόμενο μετεωρικό νερό. Όσον δε αφορά στο τέταρτο αποδεικτικό στοιχείο, την παρουσία δηλαδή πανομοιότυπων κοιτασμάτων, λόγω ειδικών κλιματικών συνθηκών (Lesko 1972), σε Αυστρία - πρώην Γιουγκοσλαβία - Ελλάδα - Τουρκία - Πακιστάν - Ινδία, το ερώτημα που αμέσως τίθεται είναι γιατί κοιτάσματα μαγνησίτη στην Εύβοια και όχι στα υπερβασικά της Όθρυος μερικά χιλιόμετρα δυτικότερα ή ακόμη καλύτερα γιατί στο ίδιο κοίτασμα π.χ. στον Βάβδο ένα μεγάλο μέρος των δουνιτών/χαρζβουργιτών δεν έχουν ούτε ίχνος μαγνησίτη; Δεν είναι πιο λογικό να προσπαθήσουμε να συσχετίσουμε την ύπαρξη αυτών των κοιτασμάτων σε μια τεράστια σε μήκος αλλά πολύ μικρή σε πλάτος οφιολιθική ζώνη με γεγονότα που σχετίζονται είτε με την τοποθέτηση των οφιολίθων στην παρούσα τους θέση (συγκεκριμένο γεωτεκτονικό περιβάλλον) ή μετέπειτα συμπιεστικές/εφελκυστικές τάσεις στην συγκεκριμένη ζώνη;

Λαμβάνοντας επίσης υπόψη την σχεδόν μηδενική παρουσία Ca στους ξενιστές της μεταλλοφορίας, η ύπαρξη πολύ μεγάλων ποσοτήτων δολομίτη στα ανώτερα τμήματα του κοιτάσματος είναι αδύνατο να ερμηνευτεί με την προαναφερθείσα άποψη. Η περίπτωση να ήρθε από αλλού, κάτι που αναφέρεται από πολλούς υποστηρικτές αυτής της άποψης, απαιτεί τουλάχιστον την συνεχή παρουσία της ίδιας πηγής (προφανώς ασβεστόλιθοι) κατά μήκος όλης της μεταλλοφόρας ζώνης (Αυστρία έως Ινδία). Το μεγαλύτερο όμως πρόβλημα με αυτή την θεωρία φαίνεται να είναι η δημιουργία του χώρου τον οποίο καταλαμβάνουν οι φλέβες του μαγνησίτη. Οι Burgath et al. (1980) θεωρούν ότι η δύναμη κρυστάλλωσης (force of crystallization) είναι η αιτία δημιουργίας του χώρου, κάτι που είναι πολύ δύσκολο να γίνει αποδεκτό καθόσον θα περίμενε κανείς να εκτονωθεί η δύναμη αυτή προς την «ευκολότερη» διεύθυνση δηλ. παράλληλα προς το επίπεδο της ρωγμής/φλέβας και όχι κάθετα προς αυτό απομακρύνοντας έτσι τα τοιχώματα. Συνεχώς, έντονη σεισμική δραστηριότητα στην συγκεκριμένη ζώνη αναφέρθηκε πρόσφατα (Gartzos 2004) σαν μια πιθανή αιτία δημιουργίας του απαιτούμενου για την δημιουργία των φλεβών χώρου. Και τέλος η αφυδάτωση κάθε ένυδρου ορυκτού του ανθρακικού μαγνησίτη (υδρομαγνησίτης, νεσκουενίτης, λανσφορδίτης, αρτινίτης) που αποτέθηκε, σύμφωνα με τους υποστηρικτές αυτής της άποψης, αρχικά στις ρωγμές θα είχε σαν συνέπεια την δραστική μείωση του όγκου (από 35 έως και >70%) του αρχικού υλικού πλήρωσης. Κάτι τέτοιο βέβαια δεν αντανάκλαται στα κοιτάσματα. Το σύνολο των ανοιχτών χώρων στις φλέβες (πορώδες του μαγνησίτη + ακανόνιστου σχήματος χώροι πληρωμένοι με χαλκήδονιο, χαλαζία, σεπιόλιθο) σε κανένα σημείο του κοιτάσματος δεν υπερβαίνουν το 3-5%.

Η προέλευση των μεταλλοφόρων διαλυμάτων και κυρίως του CO₂ ήταν, και συνεχίζει να είναι, το μεγάλο ερώτημα όσον αφορά στην γένεση αυτών των κοιτασμάτων. Μαγματικής προέλευσης

CO₂ ή γενικότερα ότι τα μεταλλοφόρα διαλύματα προήλθαν από νεώτερα όξινα μαγματικά πετρώματα φαίνεται ότι ήταν η επικρατούσα άποψη της ομάδας των υποστηρικτών της υπόγειας προέλευσης μέχρι το τέλος τις δεκαετίας του 50. Η άποψη αυτή, που επαναδιατυπώθηκε ελάχιστες φορές μετά την δεκαετία του 50 (Ilich 1968), έτυχε ισχυρής κριτικής αφενός μεν λόγω της απουσίας μαγματικών διεισδύσεων από μεγάλα κοιτάσματα (π.χ. Βάβδος, Εύβοια) και αφετέρου λόγω των τεραστίων ποσοτήτων CO₂ που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό αυτών των κοιτασμάτων. Εξ άλλου, όπως θα δούμε παρακάτω, δεν είναι απαραίτητη η παρουσία των σαν μηχανισμού «πυροδότησης» των όποιων διαδικασιών έναρξης σχηματισμού των κοιτασμάτων.

Στην δεκαετία του 80 άρχισαν μετρήσεις ισοτόπων C και O σε μαγνησίτη στόχος των οποίων βέβαια ήταν η προέλευση του CO₂. Από ένα μεγάλο αριθμό μετρήσεων σε δείγματα από διάφορα κοιτάσματα της πρώην Γιουγκοσλαβίας, της Ελλάδας, της Τουρκίας, κ.α. (Zachmann and Johnstone 1989, Vacanjac et al. 1984, - βλ. Kralik et al. 1989) προέκυψε ότι ο μαγνησίτης σε όλα τα κοιτάσματα χαρακτηρίζεται από ελαφρύ άνθρακα ($\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ από -6‰ έως -18‰) και βαρύ οξυγόνο ($\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ από +22‰ έως +29‰). Βασίζόμενοι στα αποτελέσματα αυτά οι Kralik et al. (1989) συμπέραναν ότι τα κοιτάσματα αυτά σχηματίστηκαν σε επιφανειακή (ή κοντά στην επιφάνεια) θερμοκρασία και ότι το CO₂ προήλθε από την οξειδωση οργανικού άνθρακα με κάποια συνεισφορά εδαφικού (ανθρακικά) και ατμοσφαιρικού CO₂. Αργότερα οι Fallick et al. (1991) και Zedef et al. (2000) βρήκαν παρόμοιες τιμές σε δείγματα από την πρώην Γιουγκοσλαβία και την Τουρκία αντίστοιχα και συμπέραναν ότι το CO₂ προήλθε από την οξειδωση πλούσιων σε οργανική ύλη, υποκείμενων των κοιτασμάτων, ιζημάτων. Βρήκαν όμως και δείγματα με πολύ υψηλό $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ (από 0 έως +1,5‰ περίπου) για τα οποία συμπέραναν ότι το CO₂ προήλθε από την διάσπαση ανθρακικών με μια μικρή συνεισφορά από μαγματικό CO₂. Τα συμπεράσματα των Fallick et al. (1991) και Zedef et al. (2000) βασίζονται σε δύο προϋποθέσεις: α) η παραγωγή CO₂ από τα πλούσια σε οργανική ύλη ιζήματα αρχίζει σε θερμοκρασία 70-75 °C και β) τα μεταλλοφόρα διαλύματα προήλθαν, σε γενικές γραμμές, από μετεωρικό νερό με $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ ίσο με -5‰ περίπου. Τέλος ο Gartzos (2004) από τα σχεδόν πανομοιότυπα, με τα προαναφερθέντα, αποτελέσματα ισοτόπων C και O από την Χαλκιδική, την Εύβοια και την Λέσβο συμπεραίνει ότι τα μεταλλοφόρα διαλύματα ήταν κρύο μετεωρικό νερό με μια μικρή συνεισφορά από πλούσια σε CO₂ ανερχόμενα διαλύματα.

4 ΠΡΟΤΑΣΗ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΩΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΩΝ

Απόθεση του μαγνησίτη σε ανοιχτές ρωγμές (ή /και ρωγμές που άνοιγαν ταυτόχρονα με την απόθεση) από ανερχόμενα διαλύματα πλούσια σε CO₂ τα οποία αντέδρασαν με τα υπερβασικά σε βάθος και εμπλουτίστηκαν σε Mg είναι σε γενικές γραμμές η πρόταση για την δημιουργία των κοιτασμάτων του μαγνησίτη. Βασίζόμενος στο ότι ο μαγνησίτης και ο δολομίτης αποτέθηκαν με διαφορετική σειρά, πρώτα (στα κατώτερα τμήματα) ο μαγνησίτης και μετά ο δολομίτης και στο ότι οι επαφές μαγνησίτη με τον ξενιστή είναι πάντα απότομες ο Bodenlos (1950) έγραψε: Υπόγεια νερά εμπλουτισμένα σε CO₂ από κάποια πηγή στο βάθος αντιδρούν με σερπεντίνη λαμβάνοντας μαγνήσιο και πυρίτιο το οποίο μεταφέρουν προς τα επάνω σε μια ζώνη (πιθανόν σε μικρό βάθος) όπου λόγω ελάττωσης της επιμέρους πίεσης του CO₂ υπερκορέγγονται και αποθέτουν πρώτα μαγνησίτη και μετά οπάλιο, χαλκηδόνιο και ένυδρα πυριτικά του μαγνησίου. Τα παρακάτω αναφερόμενα βασίζονται κυρίως στον Dabitzias (1977, 1983).

Δημιουργία των μεταλλοφόρων διαλυμάτων. Με την τοποθέτηση του οφιολιθικού τεμάχου της Δ. Χαλκιδικής στα ιζήματα του ηπειρωτικού περιθωρίου (σχηματισμός Σβούλας) το απελευθερούμενο νερό των ιζημάτων (connate, interstitial water) ή και νερό από οποιαδήποτε άλλη πηγή εμπλουτίζεται σε CO₂ πιθανόν λόγω οξειδωσης της οργανικής ύλης των ιζημάτων ή/και των τεραστίων σε μέγεθος συγκεντρώσεων κρυσταλλικών υδρογονανθράκων (methane, ethane, propane etc hydrates-clathrates) που αφθονούν στα ηπειρωτικά περιθώρια. Ένα τέτοιο περιβάλλον ίσως είναι η απάντηση στο ερώτημα γιατί τέτοια κοιτάσματα δεν σχηματίστηκαν και στα άλλα οφιολιθικά συμπλέγματα της Αλπικής ορογένεσης.

Ανεξάρτητα με το αν η βάση του οφιολιθικού αυτού τεμάχου ήταν ακόμη ζεστή ή όχι η αντίδραση του CO₂ με ολιβίνη ή σερπεντίνη είναι έντονα εξώθερμη (π.χ ολιβίνης + CO₂ = μαγνησίτης + SiO₂ + 64 kJ/mole) και ως εκ τούτου κάθε μια από τις δυνατές ορυκτολογικές συγκεντρώσεις (μαγνησίτης + χαλαζίας, μαγνησίτης + τάλκης, μαγνησίτης + τάλκης + χαλαζίας – Johannes 1969) μπορεί να σχηματισθεί. Η παρουσία και άλλων στοιχείων στο σύστημα (Al, Fe, S,) θα έχει, προφα-

νώς, σαν αποτέλεσμα ένα μεγάλο φάσμα ορυκτολογικών συγκεντρώσεων. Ανεξάρτητα όμως με το ποια ορυκτολογική παραγένεση(εις) ήταν το αποτέλεσμα, η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε Mg και Si εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από την περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε CO₂. Σε γενικές γραμμές όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των διαλυμάτων σε CO₂ τόσο μεγαλώνει και η συγκέντρωση του μαγνησίου στο διάλυμα ενώ αντίθετα μειώνεται δραστικά αυτή του πυριτίου. Η θερμοκρασία έχει ακριβώς την αντίθετη επίδραση από αυτήν του CO₂ ενώ η συνολική πίεση αυξάνει τις συγκεντρώσεις και των δύο.

Με βάση τα παραπάνω θα πρέπει στην βάση του οφιολιθικού συμπλέγματος να υπάρχουν συγκεντρώσεις / κοιτάσματα μαγνησίτη με χαλαζία ή και τάλκη. Τέτοια κοιτάσματα πράγματι αναφέρονται στην βιβλιογραφία σε σερπεντινίτες ή σερπεντινιομένους περιδοτίτες κρατονικών ασπίδων (π.χ στο Thetford Mines στο Quebec του Καναδά η παραγένεση είναι 60% μπρουνερίτης+ 30% χαλαζίας ή 60% τάλκης+ 40% μπρουνερίτης— Hebert & Pare 1990).

Έναρξη κυκλοφορίας των διαλυμάτων. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ακόμη και οι μεγαλύτερες φλέβες μαγνησίτη μήκους εκατοντάδων έως χιλιάδων μέτρων δεν παρουσιάζουν μετατόπιση και ότι τα φλεβίδια μαγνησίτη στα μέτωπα της stockwork μεταλλοφορίας έχουν πάντα σταθερή-σχεδόν οριζόντια, διεύθυνση, θα πρέπει να δεχτούμε ότι από την τοποθέτηση του οφιολιθικού τεμάχου πάνω στα ιζήματα του ηπειρωτικού περιθωρίου μέχρι τουλάχιστον την τοποθέτησή στην παρούσα του θέση τα μεταλλοφόρα διαλύματα παρέμεναν παγιδευμένα στην ή κοντά στην επαφή οφιολιθιοιζήματα. Για πιο λόγο έμειναν παγιδευμένα για ένα τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα (π.χ από το Παλαιόκαινο έως το Μειόκαινο) είναι μια ερώτηση που επιδέχεται πλήθος απαντήσεων. Θα μπορούσε, για παράδειγμα, να οφείλεται σε πλαστική συμπεριφορά της σόλας του οφιολιθικού τεμάχου ή ακόμη στην απουσία πολύ βαθέων ρηγμάτων που να διασχίζουν όλο το οφιολιθικό τεμάχος; Και αν είναι έτσι ποια είναι η αιτία δημιουργίας των αρχικών ρωγμών που πυροδότησαν την ανοδική πορεία των διαλυμάτων αυτών ή ακόμη επέτρεψαν την συμμετοχή διαλυμάτων και από άλλες πηγές; Είναι η αλλαγή συμπεριφοράς της σόλας σε παραμόρφωση λόγω ψύξης της σε κάποιο στάδιο της τεκτονικής της τοποθέτησης στην παρούσα της θέση, είναι η έντονη συμπίεστική τεκτονική καταπόνηση όλων των σχηματισμών στο τελικό κλείσιμο του ωκεανού (continent-continent collision) ή είναι η εφελκυστική τεκτονική (extensional orogen collapse) που ακολούθησε;

Με την δημιουργία των πρώτων διόδων τα διαλύματα άρχισαν να κινούνται ανοδικά χωρίς να υφίστανται σημαντικές αλλαγές στα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά προφανώς λόγω ισορροπίας του συστήματος. Οι όποιες σημαντικές αλλαγές επήλθαν με την μεταβολή της συγκέντρωσης ενός εκ των συστατικών του και στην προκειμένη περίπτωση την διαφυγή σημαντικών ποσοτήτων CO₂.

Διεύρυνση των φλεβών. Οι απότομες επαφές των φλεβών με τον ξενιστή τους, η απουσία κόκκων χρωμίτη από τις φλέβες καθώς και άλλα μακροσκοπικά και μικροσκοπικά χαρακτηριστικά των φλεβών (π.χ βλ. Φωτ. 1,3,7,10,12) μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο μαγνησίτης αποτέθηκε σε ανοιχτές ρωγμές ή/και ρωγμές που άνοιξαν ταυτόχρονα με την απόθεσή του.

Η πίεση των ατμών και κυρίως η επιμέρους πίεση του CO₂ ενός πλούσιου σε CO₂ διαλύματος είναι τεράστια και προτάθηκε πολλές φορές σαν ο υπεύθυνος μηχανισμός διεύρυνσης ρωγμών σε άλλους τύπους κοιτασμάτων. Στην προκειμένη περίπτωση προτείνεται ότι όταν τα μεταλλοφόρα διαλύματα έφθασαν σε ένα τέτοιο επίπεδο από την επιφάνεια όπου η πίεση των ατμών έγινε μεγαλύτερη από το άθροισμα της λιθοστατικής πίεσης και της αντοχής του ξενιστή σε εφελκυσμό (tensile strength) άρχισαν να δημιουργούνται χώροι στους οποίους αποτέθηκε ο μαγνησίτης. Η παρουσία γωνιωδών τεμαχίων του ξενιστή στις φλέβες καθώς και γωνιωδών τεμαχίων μαγνησίτη συγκολλημένων με νεότερο μαγνησίτη σε συνδυασμό με τις κάθε δυνατές μορφής δομές πλαστικής παραμόρφωσης του υλικού των φλεβών συνηγορούν υπέρ της προαναφερθείσας πρότασης ότι δηλαδή ο μαγνησίτης δεν αποτέθηκε σε «ήρεμο» περιβάλλον

Αν και δεν μπορεί να αποκλεισθεί, η πιθανότητα απόθεσης του μαγνησίτη σε χώρους που δημιουργήθηκαν εξ αιτίας της τεκτονικής τοποθέτησης των οφιολίθων είναι μικρή. Η εικόνα των κοιτασμάτων είναι τέτοια που δεν δικαιολογεί έναν τέτοιο μηχανισμό διεύρυνσης των φλεβών. Οι φλέβες του μαγνησίτη για παράδειγμα δεν έχουν καμιά γεωμετρία εκατέρωθεν κύριων τεκτονικών ασυνέχειών δεν βλέπουμε δηλαδή feather joint ή open gashes δομές πληρωμένες με μαγνησίτη εκατέρωθεν μεγάλων φλεβών. Συντεκτονική απόθεση είναι επίσης μια πολύ αργή διαδικασία πράγμα που έρχεται σε αντίθεση με τους γρήγορους ρυθμούς σχηματισμού των φλεβών του μαγνησίτη.

Απόθεση του μαγνησίτη. Από ανερχόμενα, πλούσια σε CO₂ διαλύματα, η απότομη απόθεση ανθρακικών είναι δυνατή **μόνον** όταν CO₂ φεύγει από το σύστημα. Ανάμειξη τέτοιων διαλυμάτων με άλλα χαμηλότερης θερμοκρασίας ή/και φτωχότερα σε CO₂ δεν είναι δυνατό να προκαλέσει απόθεση και πολύ πιθανόν θα έχει αντίθετο αποτέλεσμα. Από την άλλη πλευρά ένα τέτοιο διάλυμα δεν είναι δυνατό να περιέχει αξιόλογες ποσότητες πυριτίου γιατί το CO₂ δρα σαν «δηλητήριο» στην διαλυτότητα του SiO₂.

Τα σε χημική ισορροπία με μαγνησίτη + χαλαζία ή μαγνησίτη + τάλκη ή μαγνησίτη + χαλαζία + τάλκη διαλύματα στην πηγή τους δεν υφίστανται σχεδόν καμία μεταβολή κατά την ανοδική τους πορεία μέσα στα υπερβασικά επειδή το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία. Η όποια ελάττωση της θερμοκρασίας κατά την ανοδική τους πορεία δεν αναμένεται να επιφέρει σημαντικές αλλαγές (μαγνησίτης + χαλαζίας είναι η σταθερή φάση στο σύστημα ακόμη και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C).

Η υδραυλικής φύσης διεύρυνση των ρωγμών από τα ίδια τα διαλύματα θα έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική πτώση της συνολικής πίεσης του συστήματος με συνέπεια τον βρασμό των διαλυμάτων και άρα την διαφυγή σημαντικών ποσοτήτων CO₂ και H₂O. Η συμπύκνωση του διαλυμάτων λόγω απώλειας H₂O αλλά κυρίως η ελάττωση της περιεκτικότητας των σε CO₂ θα έχει σαν αποτέλεσμα τον υπερκορεσμό των διαλυμάτων σε μαγνησίτη και τον ταυτόχρονο υποκορεσμό τους σε SiO₂. Η σημαντική, πιθανόν, πτώση της θερμοκρασίας των διαλυμάτων λόγω βρασμού δεν μπορεί να αντισταθμίσει το αντίθετο αποτέλεσμα που έχει η σημαντική ελάττωση του CO₂ (η διαλυτότητα των ανθρακικών αυξάνεται ελαττούμενης της θερμοκρασίας). Το αποτέλεσμα θα είναι η απότομη απόθεση **μόνον** κρυπτοκρυσταλλικού μαγνησίτη.

Στην πηγή τους, τα μεταλλοφόρα διαλύματα αναμένεται να περιείχαν και σημαντικές ποσότητες Ca είτε από τα ιζήματα στα οποία ήταν εγκλωβισμένα είτε από την μετέπειτα αντίδρασή τους με πυροξενίτες. Σύμφωνα με τους Rosenberg et al. (1967) ο λόγος Ca/Mg καθορίζει το είδος του ανθρακικού που θα αποτεθεί από τα διαλύματα. Ακόμη και σε υψηλές τιμές αυτού του λόγου δηλ ακόμη και αν η συμμετοχή του Mg είναι πολύ μικρότερη του Ca θα αποτεθεί μαγνησίτης κάτι που αντανακλάται πολύ καλά στα κοιτάσματα. Στο φλεβικό τμήμα της μεταλλοφορίας αποτέθηκε σχεδόν αποκλειστικά μαγνησίτης ενώ σημαντικές ποσότητες δολομίτη αποτέθηκαν στο stockwork τμήμα και πυριτιομένο / δολομιτιομένο κάλυμμα της μεταλλοφορίας.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Νταμπιτζίας Σ., Βεράνης Ν., Χιώτης Ε., Πεφάνη Β., Αγάλος Δ., Κακλαμάνης Ν., Μαυρογιάννης Ι. & Μήσιου Κ. 2000. Μελέτη βιωσιμότητας Δ.Μ. Βάβδου. Δημοσίευτη έκθεση ΙΓΜΕ, 200σ.
- Νταμπιτζίας Σ., Μαλιζάρης Φ., Κακλαμάνης Ν. & Ηλιάδης Α. 2003. Έργο ΕΠΙΑΝ 7.3.1.III: Καινοτόμες Τεχνολογίες- Τεχνικές Καταγραφής και Αξιοποίησης Απορριμμάτων Μεταλλευτικής και Μεταλλουργικής Βιομηχανίας και Εγκαταλεημένων Δημοσίων Μεταλλείων. Πιλοτικές Εφαρμογές(Απογραφική Φάση). Λευκόλιθος: Μεταλλευτικό Κέντρο Δ. Χαλκιδικής. Δημοσίευτη Έθεση του ΙΓΜΕ.
- Bodenlos A. 1950. Geology of the Red Mountain magnesite district, Santa Clara and Stanislauscounties, California. Cal. Jour. Min. and Geol., v.46, p. 223-278.
- Burgath K., Grisseman Ch., Herr W., Johannes W., Jung D., Knolke H., Kockel F., Makris J., Mohr M., Mussalam K. & Raschka H. 1980. On the genesis of magnesite deposits in northern Greece.Proc. Int. Symp. On the metallogeny of mafic and ultramafic complexes: Athens, October 9-11.
- Dabitzias S. 1977. Petrology and genetic model of the Vavdos cryptocrystalline magnesite deposits, Chalkidiki peninsula, northern Greece. M.Sc. thesis, Queens University, Kingston, Ontario, Canada.
- Dabitzias S. 1980. Petrology and genesis of the Vavdos cryptocrystalline magnesite deposits. Chalkidiki peninsula, northern Greece. Econ. Geology, v.75, p.1138-1151.
- Dabitzias S. 1983. Geology and environment of ore deposition in the Vavdos and Troupi magnesite districts, Greece. Ph.D. thesis. Leicester University, Leicester, U.K.
- Fallick A., Ilich M. & Russel M. 1991. A stable isotope study of the magnesite deposits associated with the Alpine-type ultramafic rocks of Yugoslavia. Econ. Geol., v. 86, p.847-861.
- Griffis R. 1972. Genesis of a magnesite deposit, Deloro Twp., Ontario. Econ. Geol., v. 67, p.63-71.
- Gartzos E. 2004. Comparative stable isotopes study of the magnesite deposits of Greece. 10th G.S.G. Congress. 15-17 April, Thessaloniki, Greece. Abstracts p.400.
- Harben P. & Bates R. 1984. Geology of the nonmetals. Metal Bulletin Inc. U.K. 392p.
- Hebert y. & Pare C. 1990. Les ressources en minerais de magnesium et leur utilisation au Quebec. Ministere de l Energie et des ressources du Quebec. M.B 90-31, 66p.

- Holland H., 1900. Geology in the neighbourhood of Salem, Madras Pres., India Geol. Survey Mem., v.30, p.103-169.
- Ilich M. 1968. Problems on the genetic classification of magnesite deposits. Geologicky Zbornik-Geologica Carpathica XIX, Bratislava, v.1 p.149-160.
- Johannes W. 1969. An experimental investigation of the system MgO – SiO₂ – H₂O – CO₂. Am. J. Sci., v.267, p.1083-1104.
- Kralik M., Aharon E., Schroll E. & Zachmann D. 1989. Carbon and oxygen isotope systematics of magnesianites: a review. *in* Monograph Series on Mineral Deposits. Gebrauder Borntraeger, Berlin- Stuttgart. p. 197-223.
- Lesko I. 1972. Über die bildung von magnesitlagerstätten. Min. Deposita, v.7, p.61-72.
- Petrascheck E. 1972. Beziehungen zwischen kryptokrystallinem und spatigem magnesit. Radex-Rdsch., Berlin. v.5, 339-350
- Rosenberg E., Burt M. & Holland D. 1967. Calcite-Dolomite-Magnesite stability relations in solution: the effect of ionic strength. Geochem. and Cosmochem. Acta, v.31, p.391-396.
- Vacanjac B., Petrovic B., Tomanec R. & Starostin V. 1984. The hydrothermal – metamorphic formation of vein magnesite deposits associated with ultramafic complexes. Proc. Quadrenn.6th IAGOD symp., Schweizerbart. P.225-230.
- Zachmann D. & Johannes W. 1989. CryprocrySTALLINE magnesite. *in* Monograph Series on Mineral Deposits. Gebrauder Borntraeger, Berlin- Stuttgart. p. 15-28.
- Zedef V., Russel M. & Fallick A. 2000. Genesis of vein stockwork and sedimentary magnesite and hydromagnesite deposits in the ultramafic terranes of southwestern Turkey: A stable isotope study. Econ. Geol., v.95, p.429-446.

ABSTRACT

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THE VAVDOS VEIN MAGNESITE DEPOSITS. MAGNESITE DEPOSITION MECHANISM

Dabitziias S.

I.G.M.E., Frangon 1 & Moskof 10 str. 546 26 Thessaloniki, Greece, sdabiz@thes.igme.gr

Even though many opinions have been cited on the origin of the cryptocrystalline magnesite deposits in ultramafics, only in a few of them reference is made to the morphological characteristics of the veins or in general to the geological characteristics of the deposits resulting thus to propositions like "the metasomatic origin of the veins". Vein-host rock sharp contacts, distinct sequence of magnesite and dolomite deposition, absence of chromite grains in the veins, matching walls, magnesite veins in chromitites, pyroxenites and in boudinaged acid to basic vein-type intrusives are some of the macroscopic characteristics of the deposits which are in favor of deposition of magnesite in open fractures. Angular host-rock fragments within the veins, brecciated magnesite and fibrous to pinolitic magnesite textures suggest a "not so calm" environment of magnesite deposition something that is against a syntectonic environment of deposition.

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΤΟΥ ΠΛΟΥΤΩΝΙΤΗ ΤΗΣ ΜΑΡΩΝΕΙΑΣ, ΘΡΑΚΗ

Παπαδοπούλου Λ., Χριστοφίδης Γ., Σολδάτος Τ., Κορωνάιος Α. και Ελευθεριάδης Γ.
*Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24
Θεσσαλονίκη, lambrini@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr,
koroneos@geo.auth.gr, gelefthe@geo.auth.gr*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας αποτελείται από τρεις πετρογραφικές ομάδες: βασική, ενδιάμεση και όξινη. Οι ορυκτές παραγενέσεις και η ορυκτοχημεία τους υποστηρίζουν ίδια διαδικασία διαφοροποίησης και επομένως σχηματισμό κάτω από παρόμοιες συνθήκες κρυστάλλωσης για τις δύο πρώτες ομάδες. Η πίεση κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη υπολογίστηκε σε 3,2-4,5 kbar όπως προκύπτει από τη σύσταση των κλινοπυροξένων και των αμφιβόλων. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης υπολογίστηκε σε περίπου 1.100°C με βάση τις συστάσεις των πυροξένων και του μεσοπερθητικού καλιούχου αστρίου. Τα γεωθερμόμετρα αμφιβόλου-πλαγιοκλάστου και μαγνητίτη-ιλμενίτη έδωσαν θερμοκρασίες 725°C και 700°C, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές πιθανόν υποδηλώνουν ότι τα παραπάνω ορυκτά συνέχιζαν να εξισορροπούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή σε συνθήκες στερεάς κατάστασης, όπως συμβαίνει με τα οξειδία Fe-Ti. Σε κάποιο στάδιο ψύξης του μάγματος αυξάνεται η μερική πίεση νερού (περιεκτικότητα σε νερό >4 κ.β.%) με παράλληλη αύξηση της μερικής πίεσης οξυγόνου προς το ρυθμιστικό διάλυμα μαγνητίτη-αιματίτη (MH).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας αποτελεί ένα μικρό, υψηλού-K, μαγματικό όγκο κοντά στην αρχαία Μαρώνεια Ροδόπης στη Θράκη. Η εξέλιξή του, εκτός από τις διαδικασίες διαφοροποίησης, εξαρτάται σημαντικά και από τις επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας καθώς και από άλλες φυσικοχημικές συνθήκες. Το τι αντιπροσωπεύει το σημερινό πέτρωμα και ποια ήταν η εξελικτική του πορεία είναι συνάρτηση σε μεγάλο βαθμό των συνθηκών αυτών. Στην παρούσα μελέτη γίνεται προσπάθεια να βρεθούν οι συνθήκες κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη με βάση τις ορυκτολογικές του παραγενέσεις και την ορυκτοχημεία τους με τη χρήση διαφόρων γεωθερμομέτρων και γεωβαρομέτρων πυριγενών πετρωμάτων.

2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Οι αναλύσεις των ορυκτών συστατικών των πετρωμάτων έγιναν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης συνδεδεμένο με φασματοσκόπιο ενεργειακής διασποράς (SEM-EDS) στο Εργαστήριο Σαρωτικής Μικροσκοπίας του Α.Π.Θ. Οι μετρήσεις έγιναν με τάση επιτάχυνσης 20kV και χρόνο μέτρησης 80sec.

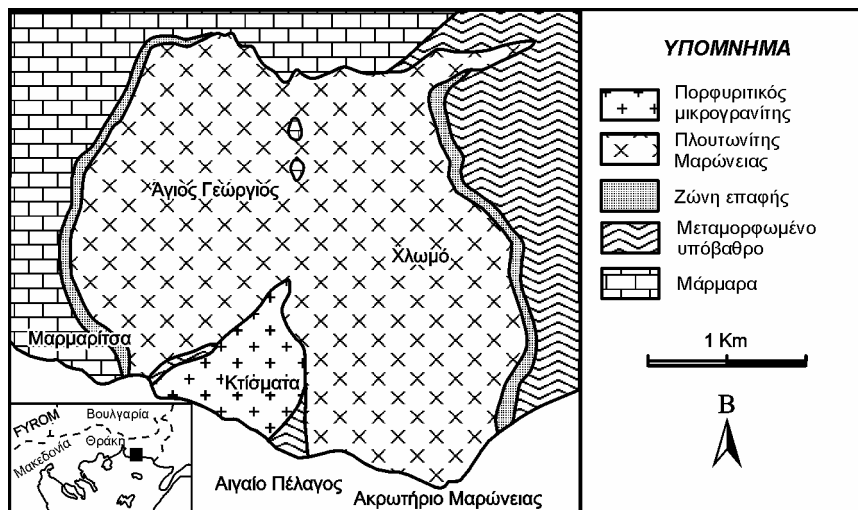
Ο FeO προσδιορίζεται από τη μικροανάλυση σαν ολικός δισθενής. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Fe₂O₃ των πυροξένων και του μαγνητίτη χρησιμοποιήθηκε η υπολογιστική μέθοδος του Droop (1987), ενώ για τον ποσοτικό προσδιορισμό του Fe₂O₃ των αμφιβόλων χρησιμοποιήθηκε η υπολογιστική μέθοδος του Schumacher (Appendix 2, Leake et al. 1997). Τέλος, ο Fe₂O₃ των βιοτιτών προσδιορίστηκε ογκομετρικά στο Εργαστήριο Γεωχημείας του Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας με τη χρήση διαλύματος NH₄VO₃.

3 ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Ο πλουτωνίτης της Μαρώνας διεισδύει στην ενότητα Μάκρης της Περιοδοπικής ζώνης (Σχ. 1). Ειδικότερα ανατολικά και βορειοανατολικά διεισδύει σε μία μεταμορφική ακολουθία αποτελούμενη από φυλλίτες, πρασινοσχιστόλιθους και γνευσίους, με την οποία σχηματίζει έντονα φαινόμενα θερμομεταμόρφωσης (κερατίτες) ενώ βόρεια και δυτικά διεισδύει σε μάρμαρα, σχηματίζοντας μια αρκετού εύρους ζώνη μεταμόρφωσης εξ επαφής (Δορυφόρου 1990). Ο πλουτωνίτης έχει ηλικία Ολιγοκαίνου και θεωρείται ο νεότερος των Τριτογενών πλουτωνιτών της Θράκης (Del Moro et al. 1988, Παπαδοπούλου 2003).

Με βάση τη χημική ταξινόμηση, τα ορυκτολογικά και ιστολογικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων, καθώς και τον τρόπο με τον οποίο εμφανίζονται αυτά στο ύπαιθρο, αναγνωρίστηκαν τρεις κύριες πετρογραφικές ομάδες: α) η βασική, β) η ενδιάμεση και γ) η όξινη ομάδα (Παπαδοπούλου 2003).

α) *Βασική ομάδα*: Αποτελείται από σκουρόχρωμο, μεσόκοκκο γάββρο (Γβ), που συνίσταται από πλαγιόκλαστο, κλινοπυρόξενο, βιοτίτη και οξείδια Fe-Ti. Ολιβίνης και ορθοπυρόξενος είναι σπάνιοι ενώ εμφανίζεται κατά θέσεις και ορθόκλαστο.



Σχήμα 1. Πετρογραφικός χάρτης του πλουτωνίτη της Μαρώνας.

β) *Ενδιάμεση ομάδα*: Αποτελείται από μονζογάββρο (ΜΓ), χαλαζιακό μονζογάββρο (ΧΜΓ), μονζονίτη (ΜΖ), χαλαζιακό μονζονίτη (ΧΜΖ), πορφυριτικό μικρομονζονίτη και μικροκοκκώδη εγκλείσματα. Ο μονζογάββρος και ο χαλαζιακός μονζογάββρος μοιάζουν μακροσκοπικά αλλά διαφέρουν στα ποσοστά των φεμικών συστατικών και του χαλαζία. Το ίδιο ισχύει και για το μονζονίτη και το χαλαζιακό μονζονίτη. Ο πορφυριτικός μικρομονζονίτης εμφανίζεται υπό μορφή φλεβικής διείσδυσης, πάχους περίπου 60 cm. Τα εγκλείσματα έχουν σύσταση μονζογάββρου. Τα πετρώματα της ομάδας αυτής αποτελούνται από πλαγιόκλαστα, καλιούχο άστρο, λίγο χαλαζία, πυρόξενους, βιοτίτη και \pm αμφίβολο. Αδιαφανή ορυκτά (μαγνητίτης, ιλμενίτης, σιδηροπυρίτης), απατίτης, τιτανίτης, ζirkόνιο και δευτερογενή ορυκτά (ασβεστίτης, χλωρίτης, ακτινόλιθος, επίδοτο, σερικίτης) απαντούν ως επουσιώδη.

γ) *Όξινη ομάδα*: Αποτελείται από γρανίτη, πορφυριτικό μικρογρανίτη και απλιτικές φλέβες. Ο γρανίτης έχει ως φεμικό βιοτίτη και κατά θέσεις και μοσχοβίτη. Τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά του είναι χαλαζίας, καλιούχος άστρος, πλαγιόκλαστα, βιοτίτης ενώ επουσιωδώς εμφανίζονται ζirkόνιο, ρουτίλιο, τιτανίτης, απατίτης και δευτερογενώς χλωρίτης, επίδοτο και ασβεστίτης. Σε ορισμένες θέσεις εμφανίζεται μοσχοβίτης. Ο πορφυριτικός μικρογρανίτης αποτελεί μία νεότερη διείσδυση στο νότιο τμήμα του πλουτωνίτη. Είναι έντονα υδροθερμικά εξαλλοιωμένος, τεκτονισμένος και συνδέεται με μεταλλοφορία πορφυριτικού Cu-Mo (Melfos et al. 2002). Τα όρια του με τον πλουτωνίτη και με τα μεταμορφωμένα πετρώματα είναι σαφή. Φαινοκρύσταλλοι χαλαζία, καλιούχου αστρού, πλαγιόκλαστου και βιοτίτη, σε μία αστριοχαλαζιακή μικροκρυσταλλική μάζα αποτελούν το πέτρωμα.

Ως επουσιώδη ορυκτά εμφανίζονται απατίτης, τιτανίτης, ζirkόνιο, αδιαφανή ορυκτά και ως δευτερογενή χλωρίτης, επίδοτο, ρουτίλιο, σερικήτης και καολίνης.

Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας δεν εμφανίζει φαινόμενα μεταμόρφωσης. Οι παρόμοιες ορυκτολογικές παραγενέσεις και συστάσεις υποδηλώνουν την ίδια διαδικασία διαφοροποίησης για τα πετρώματα της βασικής και ενδιάμεσης ομάδας κι επομένως παρόμοιες συνθήκες κρυστάλλωσης. Τα περισσότερα ορυκτά συστατικά τους παρουσιάζουν χημική ομοιογένεια γεγονός που δείχνει ότι εξισορρόπησαν σε μαγματικές συνθήκες. Εξαιρέση παρουσιάζουν τα πλαγιόκλαστα που εμφανίζονται τόσο σε ζωνώδη όσο και σε μη ζωνώδη μορφή.

4 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ

Ακολούθως περιγράφονται συνοπτικά τα ορυκτά συστατικά των πετρωμάτων του πλουτωνίτη της Μαρώνειας. Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις των ορυκτών παρατίθενται στον πίνακα 1.

4.1 Πυρόξενοι

Οι πυρόξενοι αποτελούν τα κύρια φεμικά συστατικά των βασικών πετρογραφικών τύπων και διακρίνονται σε κλινοπυροξένους και ορθοπυροξένους. Οι ορθοπυρόξενοι εμφανίζονται ως ομογενείς, μεμονωμένοι κρύσταλλοι. Από τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις φαίνεται ότι είναι το πρώτο ουσιώδες ορυκτό που κρυσταλλώνεται. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά τη μετάβαση από το μονζογάβρο στο μονζονίτη, ο ορθοπυρόξενος εξαφανίζεται σταδιακά, ενώ παράλληλα αυξάνει η κρυστάλλωση της αμφιβόλου και του καλιούχου αστρίου. Οι κλινοπυρόξενοι εμφανίζονται ως μεμονωμένοι αναλλοίωτοι κρύσταλλοι. Είναι άχρωμοι και εγκλείουν ορθοπυρόξενο, απατίτη, βιοτίτη και μαγνητίτη. Οι ορθοπυρόξενοι είναι πλούσιοι σε μαγνήσιο και έχουν σύσταση ενστατίτη σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Morimoto (1989). Η τιμή X_{Mg} κυμαίνεται από 0,54-0,72%. Τα Al_2O_3 , TiO_2 και MnO κυμαίνονται αντίστοιχα από 0,44-1,3 κ.β.%, 0,14-0,43 κ.β.% και 0,51-1,1 κ.β.%. Οι κλινοπυρόξενοι έχουν σύσταση αυγίτη και τα Al_2O_3 , TiO_2 και MnO κυμαίνονται αντίστοιχα από 0,26-3 κ.β.%, 0-0,88 κ.β.% και 0,12-0,74 κ.β.%. Η τιμή X_{Mg} κυμαίνεται από 0,65-0,75%. Οι συστάσεις των πυροξένων δεν παρουσιάζουν μεταβολή μεταξύ των διαφόρων πετρογραφικών τύπων.

4.2 Αμφίβολος

Η αμφίβολος, με τη μορφή της κερροσίλβης, εμφανίζεται σε ορισμένα δείγματα του Μζ και του ΜΓ σε μικρότερα πάντα ποσοστά από τους πυροξένους και το βιοτίτη. Στους ίδιους πετρογραφικούς τύπους σχηματίζεται και δευτερογενώς αμφίβολος από τη μετατροπή των πυροξένων. Οι αμφίβολοι ανήκουν στην ομάδα των ασβεσταμφιβόλων και έχουν σύσταση μαγνησιοκεροσίλβης (Leake et al. 1997). Οι αμφίβολοι που προκύπτουν δευτερογενώς από τη μετατροπή των πυροξένων έχουν σύσταση ακτινολίθου.

4.3 Βιοτίτης

Ο βιοτίτης εμφανίζεται σε όλους τους πετρογραφικούς τύπους και αποτελεί ένα από τα κύρια ορυκτολογικά τους συστατικά. Η σύστασή του είναι σχεδόν σταθερή σε όλους τους πετρογραφικούς τύπους. Η πιο μαγνησιούχος σύσταση (φλογοπίτης) απαντάται στους γάββρους και σε ένα δείγμα μονζογάββρου ενώ στους υπόλοιπους πετρογραφικούς τύπους είναι αννίτης. Ο λόγος $Mg/(Mg+Fe_{\text{ολ}})$ κυμαίνεται από 0,55 έως 0,76. Το ποσοστό του TiO_2 φτάνει το 6,5 κ.β.% με μέσο όρο 4,9 κ.β.%.

4.4 Άστριοι

Τα πλαγιόκλαστα εμφανίζονται τόσο με ζωνώδη όσο και με μη ζωνώδη δομή. Τα μη ζωνώδη πλαγιόκλαστα έχουν σύσταση που κυμαίνεται από An_{45} έως An_{59} . Τα ζωνώδη πλαγιόκλαστα εμφανίζονται σε όλους τους πετρογραφικούς τύπους. Η σύσταση του πυρήνα κυμαίνεται από An_{46} έως An_{80} ενώ η σύσταση της περιφέρειας φτάνει έως An_{29} .

Πίνακας 1. Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις των ορυκτών του πλουτωνίτη της Μαρώνας.

ΚΛΙΝΟΠΥΡΩΞΕΝΟΙ						ΟΡΘΟΠΥΡΩΞΕΝΟΙ					
	Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ		Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ
	MP-12	MP-36	MP-11	MP-62	MP-65		MP-12	MP-36	MP-11	MP-62	MP-65
SiO ₂	52.66	51.02	52.11	53.62	52.01	SiO ₂	54.19	52.37	51.91	53.34	51.73
TiO ₂	0.21	0.88	0.37	0.00	0.52	TiO ₂	0.17	0.28	0.22	0.14	0.38
Al ₂ O ₃	1.51	3.00	1.84	0.65	1.91	Al ₂ O ₃	0.47	1.30	0.91	0.85	0.54
Cr ₂ O ₃	0.06	0.14	0.00	0.00	0.19	Cr ₂ O ₃	0.00	0.06	0.05	0.00	0.00
FeO	9.06	10.10	11.10	9.74	9.46	FeO	18.58	20.29	23.66	21.31	25.80
MnO	0.36	0.31	0.42	0.31	0.25	MnO	0.77	0.63	0.59	0.75	0.92
MgO	14.75	14.99	14.19	15.02	13.96	MgO	24.88	22.97	20.46	23.10	19.36
CaO	21.78	19.30	20.00	21.16	21.42	CaO	1.00	1.85	1.62	0.87	1.25
Na ₂ O	0.00	0.60	0.51	0.14	0.27	Na ₂ O	0.00	0.72	0.42	0.00	0.03
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σύνολο	100.39	100.35	100.55	100.67	100.00	Σύνολο	100.06	100.47	99.83	100.36	100.00

ΒΙΟΤΙΤΕΣ						ΑΜΦΙΒΟΛΟΙ					
	Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ		Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ
	MP-12	MP-36	MP-11	MP-62	MP-65		MP-55	MP-36	MP-11	MP-62	MP-65
SiO ₂	39.43	37.17	37.96	37.80	39.38	SiO ₂	52.81	50.04	48.00	48.61	48.71
TiO ₂	4.93	2.87	3.74	5.15	4.67	TiO ₂	0.70	0.51	0.90	0.82	1.08
Al ₂ O ₃	14.09	13.92	13.48	13.56	12.60	Al ₂ O ₃	4.37	5.62	6.21	5.34	5.84
Cr ₂ O ₃	0.00	0.09	0.02	0.00	0.00	Cr ₂ O ₃	0.00	0.05	0.02	0.00	0.15
FeO	10.59	15.74	13.34	12.90	12.96	FeO	9.78	12.79	15.38	15.04	14.75
Fe ₂ O ₃	1.97	2.96	4.93	4.85	3.12	MnO	0.47	0.45	0.42	0.43	0.22
MnO	0.00	0.15	0.06	0.17	0.15	MgO	17.15	14.43	13.96	14.13	13.84
MgO	17.59	13.07	13.75	13.57	15.21	CaO	12.10	12.19	11.10	11.30	10.95
CaO	0.00	0.09	0.02	0.09	0.21	Na ₂ O	0.54	0.72	1.68	1.20	1.18
Na ₂ O	0.00	0.46	0.80	0.62	0.38	K ₂ O	0.41	0.57	0.70	0.48	0.67
K ₂ O	9.20	8.94	9.18	8.58	9.16	Σύνολο	98.33	97.37	98.38	97.35	97.40
Σύνολο	97.80	95.37	97.28	97.29	97.84						

ΠΛΑΓΙΟΚΛΑΣΤΑ						Κ-ΑΣΤΡΙΟΙ					
	Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ		Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ
	MP-55	MP-57	MP-14	MP-62	MP-76		MP-55	MP-57	MP-21	MP-62	MP-76
SiO ₂	53.58	53.88	55.10	56.80	47.88	SiO ₂	64.20	65.60	64.91	65.74	65.32
TiO ₂	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	TiO ₂	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	29.12	28.84	28.11	27.34	32.69	Al ₂ O ₃	18.99	18.53	19.00	18.71	18.41
FeO	0.68	0.40	0.01	0.27	0.54	FeO	0.19	0.14	0.11	0.11	0.35
CaO	11.99	11.44	10.40	9.46	16.10	CaO	0.66	0.00	0.50	0.12	0.00
Na ₂ O	4.72	4.89	5.39	6.28	2.22	Na ₂ O	1.61	2.21	2.51	2.36	1.65
K ₂ O	0.09	0.25	0.30	0.00	0.05	K ₂ O	13.88	13.81	12.73	13.50	14.48
BaO	0.00	0.00	0.14	0.00	0.14	BaO	0.36	0.00	0.42	0.15	0.39
Σύνολο	100.18	99.77	99.46	100.16	99.62	Σύνολο	99.90	100.47	100.20	100.68	100.60

ΜΕΣΟΠΕΡΘΙΤΙΚΟΙ Κ-ΑΣΤΡΙΟΙ									
	Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ	
	MP-55	MP-70	MP-70	MP-21	MP-21	MP-62	MP-62	MP-62	
	Kfs μεσοπερ.			Kfs μεσοπερ.			Kfs μεσοπερ.		
SiO ₂	64.37	61.99	63.91	53.32	63.36	67.20	63.50	55.22	
Al ₂ O ₃	19.16	23.11	18.75	29.71	19.68	19.77	19.70	28.62	
FeO	0.11	0.16	0.15	0.18	0.01	0.22	0.13	0.19	
CaO	0.37	3.97	0.16	12.17	0.67	0.44	0.83	10.87	
Na ₂ O	1.86	8.49	1.59	4.51	2.59	10.28	2.79	5.33	
K ₂ O	13.52	0.76	13.86	0.22	11.83	1.56	11.47	0.23	
BaO	1.29	1.66	1.45	0.12	2.10	0.66	1.99	0.01	
Σύνολο	100.67	100.14	99.87	100.22	100.24	100.14	100.41	100.47	

ΜΑΓΝΗΤΙΤΕΣ			ΙΛΜΕΝΙΤΕΣ			
	Γβ	ΜΓ	Μζ	Γβ	ΜΓ	Μζ
	MP-55	MP-26	MP-14	MP-55	MP-26	MP-14
SiO ₂	0.09	0.08	0.18	SiO ₂	0.10	0.31
TiO ₂	0.24	0.77	3.10	TiO ₂	46.91	50.52
Al ₂ O ₃	0.06	0.86	1.09	Al ₂ O ₃	0.00	0.10
Cr ₂ O ₃	0.18	0.16	0.67	Cr ₂ O ₃	0.07	0.00
FeO	88.38	89.21	87.05	FeO	48.35	47.49
MnO	0.14	0.00	0.10	MnO	3.99	1.58
MgO	0.00	0.00	0.07	MgO	0.21	0.19
ZnO	0.00	0.00	0.00	CaO	0.16	0.01
Σύνολο	89.09	91.08	92.26	Σύνολο	99.78	100.19

ΒΑΣΙΚΗ ΟΜΑΔΑ

Γβ: Γάββρος

ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ ΟΜΑΔΑ

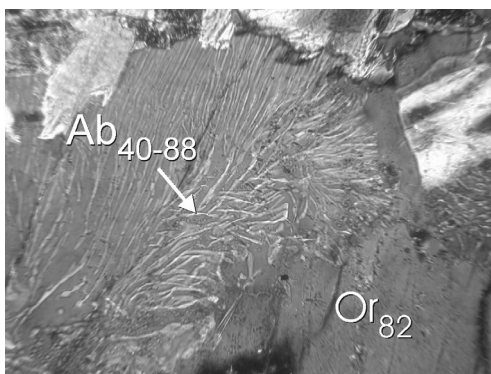
ΜΓ: Μονζογάββρος

Μζ: Μονζονίτης

ΧΜΓ: Χαλαζιακός μονζογάββρος

ΧΜζ: Χαλαζιακός μονζονίτης

Ο καλιούχος άστριος είναι αλλοτριόμορφος και καταλαμβάνει το χώρο μεταξύ των άλλων ορυκτών υποδηλώνοντας έτσι ότι σχηματίστηκε στα τελευταία στάδια της κρυστάλλωσης. Παρατηρήθηκαν δύο είδη καλιούχων αστρίων. Ο πρώτος χωρίς διαμεικτικά φαινόμενα εμφανίζεται σε όλους τους κύριους πετρογραφικούς τύπους. Είναι ορθόκλαστο με σύσταση Or_{65} έως Or_{85} και με BaO σε ποσοστό <1 κ.β.%. Ο δεύτερος εγκλείεται στον προηγούμενο ή αποτελεί το μοναδικό καλιούχο άστρο, κυρίως του μονζογάββρου. Κύριο χαρακτηριστικό του είναι η παρουσία σκληρόμορφων διαμεικτικών σωμάτων με συστάσεις που κυμαίνονται από Ab_{88} έως Ab_{40} και που χαρακτηρίζονται ως μεσοπερθίτες. Ο καλιούχος αυτός άστριος περιγράφεται από τους Fuhman & Lindsley (1988) ως "τριαδικός άστριος" και θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τον αρχικό άστρο του πετρώματος, που έχει υποστεί στη συνέχεια διάμειξη όπως φαίνεται στη φωτογραφία του σχήματος 2. Έχει μέση σύσταση $An_1Ab_{17}Or_{82}$ και περιεκτικότητα σε $BaO >1$ κ.β.%.



Σχήμα 2. Τριαδικός άστριος στον οποίο διακρίνονται τα σκληρόμορφα διαμεικτικά σώματα. Η μεγάλη διάσταση της φωτογραφίας αντιστοιχεί σε 1,1mm.

4.5 Αδιαφανή ορυκτά

Όλοι οι πετρογραφικοί τύποι περιέχουν κατά βάση μαγνητίτη και σε ορισμένες περιπτώσεις ιλμενίτη. Ο μαγνητίτης εμφανίζεται σε μεμονωμένους κρυστάλλους που εγκλείονται σε πυροξένους και βιοτίτη. Συναντάται επίσης με διαμεικτικά εγκλείσματα ιλμενίτη σε μορφή πλακιδίων. Τέλος, βρίσκεται υπό μορφή συμπλεκτίτη μαζί με ορθοπυρόξενο. Οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι του μαγνητίτη έχουν περιεκτικότητα σε TiO_2 έως 5 κ.β.%, Al_2O_3 έως 1 κ.β.%, Cr_2O_3 έως 0,7 κ.β.% και MnO 0,1 κ.β.%. Ο ιλμενίτης εμφανίζεται σε λίγες περιπτώσεις, τόσο ως μεμονωμένος κρύσταλλος όσο και ως πλακίδια στο μαγνητίτη χωρίς να εμφανίζει σημαντικές συστασιακές διαφορές. Η μεγαλύτερη διακύμανση παρατηρείται στο MnO (0,9-4,5 κ.β.%). Περιέχει 3-12 κ.β.% Fe_2O_3 , και 0,07-1,45 κ.β.% MgO .

4.6 Ολιβίνης

Κρύσταλλοι ολιβίνης, συστάσεως $For_{58}Fa_{41}Tr_1$, διαπιστώθηκαν μόνο σε ένα δείγμα. Εμφανίζονται αλλοιωμένοι περιφερειακά και μετατρέπονται σε χλωροφαΐτη.

5 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

Με βάση τις ορυκτολογικές παραγενέσεις και την κρυσταλλοχημεία τους έγινε προσπάθεια να υπολογιστούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες κρυσταλλώθηκε ο πλουτωνίτης. Ιδιαίτερα διερευνήθηκε η πίεση, η θερμοκρασία, η μερική πίεση νερού και η μερική πίεση οξυγόνου.

5.1 Πίεση κρυστάλλωσης

Για την εύρεση της πίεσης χρησιμοποιήθηκαν τα γεωβαρόμετρα του κλινοπυροξένου και της κερροσίλβης. Ο Nimis (1999) θεώρησε ότι η πίεση είναι η κύρια φυσική μεταβλητή που ελέγχει τη χημική συμπεριφορά ενός κλινοπυροξένου σε μαγματικό περιβάλλον. Οι μέσες πιέσεις για κάθε πε-

τρογραφικό τύπο του πλουτωνίτη της Μαρώνιας δίνονται στον πίνακα 2. Η μέση πίεση που βρέθηκε για τη βασική και ενδιάμεση ομάδα είναι 4,5 kbar. Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της πίεσης είναι 950°C, η οποία αντιπροσωπεύει τη μέση θερμοκρασία κρυστάλλωσης που βρέθηκε από το γεωθερμόμετρο των δύο πυροξένων που θα συζητηθεί στη συνέχεια. Η περιεκτικότητα της αμφιβόλου σε αργίλιο είναι γραμμική συνάρτηση της πίεσης κρυστάλλωσης ενός πλουτωνικού όγκου. Η ανώτερη πίεση κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη της Μαρώνιας βρέθηκε 3,2 kbar με το γεωβαρόμετρο του Schmidt (1992). Γενικά, η πίεση που υπολογίζεται από το γεωβαρόμετρο της κεροσίλβης μπορεί να επηρεάζεται από τις ιοντικές αντικαταστάσεις στο πλέγμα της αμφιβόλου, τη μερική πίεση οξυγόνου, τα πτητικά συστατικά και τη σύσταση του μάγματος. Γι' αυτούς τους λόγους οι τιμές της πίεσης παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση και για αρκετά δείγματα είναι αρνητικές (Πιν. 3). Για τον υπολογισμό της πίεσης με το γεωβαρόμετρο του Anderson & Smith (1995) έγινε δεκτή μία μέση θερμοκρασία 950°C, όπως αυτή βρέθηκε από το γεωθερμόμετρο των πυροξένων και μία μέση θερμοκρασία 725°C, όπως αυτή βρέθηκε με το γεωθερμόμετρο αμφιβόλου-πλαγιόκλαστου.

5.2 Θερμοκρασία κρυστάλλωσης

Για την εύρεση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης χρησιμοποιήθηκαν τα γεωθερμόμετρα των δύο πυροξένων, της αμφιβόλου-πλαγιόκλαστου και των δύο αστρίων. Το γεωθερμόμετρο ορθοπυροξένου και κλινοπυροξένου έχει εφαρμοστεί σε μεταμορφωμένα πετρώματα υψηλής θερμοκρασίας καθώς και σε πολλά ενδιάμεσα και όξινα πυριγενή πετρώματα. Για την εύρεση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του μάγματος χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό πρόγραμμα QUILF (Frost & Lindsley 1992, Lindsley & Frost 1992) για συνυπάρχοντες ορθοπυροξένους και κλινοπυροξένους του πλουτωνίτη της Μαρώνιας. Για την εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου έγιναν οι παραδοχές ότι τα ορυκτά βρισκόταν σε κάποια χρονική στιγμή σε ισορροπία (δεν εμφανίζουν ζώνωση ούτε φαινόμενα εκτόπισης από άλλα ορυκτά), ότι οι συστάσεις τους αντιπροσωπεύουν συνθήκες ισορροπίας, είναι γνωστές με ακρίβεια και προσεγγίζουν το σύστημα FeO-CaO-MgO-SiO₂-TiO₂. Η ανώτερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης βρέθηκε στο μονζογάββρο και είναι περίπου 1100°C (±40°C). Η μέση θερμοκρασία κρυστάλλωσης που υπολογίστηκε από το γεωβαρόμετρο των πυροξένων είναι 950°C (±40°C) και θεωρείται ως η μέση θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη της Μαρώνιας (Πιν. 4).

Οι Blundy & Holland (1990) οδηγήθηκαν στον υπολογισμό ενός ημιεμπειρικού γεωθερμομέτρου που βασίζεται στο ποσοστό του τετραεδρικού αργιλίου (Al^{IV}) της αμφιβόλου, που συνυπάρχει με πλαγιόκλαστο σε πετρώματα κορεσμένα σε διοξείδιο του πυριτίου. Το γεωθερμόμετρο αυτό έδωσε μέση θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη της Μαρώνιας 725°C (Πιν. 5) αρκετά χαμηλότερη από αυτή που έδωσε το γεωθερμόμετρο των πυροξένων (950°C). Η θερμοκρασία αυτή αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασία σχηματισμού των αμφιβόλων και όχι τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του μάγματος. Άλλωστε, όπως προκύπτει και από τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις, οι αμφίβολοι έχουν κρυσταλλωθεί προς το τέλος της διαφοροποίησης του μάγματος μετά την κρυστάλλωση των πυροξένων.

Οι άστριοι είναι κοινό συστατικό πολλών πυριγενών και μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Ο υπολογισμός των ορίων του χάσματος μείξης μεταξύ καλιούχου αστρίου και πλαγιόκλαστου σε σχέση με τη θερμοκρασία και την πίεση μπορεί να δώσει ένα αξιόπιστο θερμόμετρο και βαρόμετρο εφαρμοσμένο σε μεγάλο εύρος πετρωμάτων. Τρία γεωθερμόμετρα αστρίων χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη της Μαρώνιας, των Fuhman & Lindsley (1988), των Elkins & Grove (1990) και των Kroll et al. (1993). Επειδή τα πλαγιόκλαστα παρουσιάζουν τόσο ζωνώδη όσο και μη ζωνώδη δομή, στην εφαρμογή του θερμομέτρου χρησιμοποιήθηκαν τιμές των μη ζωνωδών κρυστάλλων.

Οι υψηλότερες τιμές θερμοκρασιών που βρέθηκαν είναι 1060°C±40°C από τις συστάσεις των διαμεικτικών καλιούχων αστρίων και των μεσοπερθιτών τους. Βρέθηκαν όμως και χαμηλότερες τιμές που κυμαίνονται από 800±60°C έως 900±60°C. Οι θερμοκρασίες αυτές, σε γενικές γραμμές, συμφωνούν με τη μέγιστη και μέση τιμή θερμοκρασιών κρυστάλλωσης που υπολογίστηκαν από το γεωθερμόμετρο των πυροξένων. Τέλος, για κάποια δείγματα βρέθηκαν και πολύ χαμηλότερες τιμές περίπου 650±50°C, που πιθανόν να αντιπροσωπεύουν θερμοκρασίες σχηματισμού των αστρίων σε κάποιο μετέπειτα στάδιο διαφοροποίησης του μάγματος.

Πίνακας 2. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές πίεσης για κάθε πετρογραφικό τύπο του πλουτωνίτη της Μαρώ- νειας με βάση το γεωβαρόμετρο του κλινοπυροξένου.

	Βασική ομάδα		Ενδιάμεση ομάδα			Μέση P (kbar)
	Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ	
P (kbar)	4,8	5,3	5,8	3,3	3,3	4,5
min	4,4	2,9	5,1	2,1	2,0	
max	5,1	10,4	8,2	5,4	5,7	

Πίνακας 3. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές πίεσης για κάθε πετρογραφικό τύπο του πλουτωνίτη της Μαρώ- νειας με βάση τα γεωβαρόμετρα της αμφιβόλου.

	T (°C)	Βασική ομάδα		Ενδιάμεση ομάδα			min	max	Μέση P (kbar)
		Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ			
SCH		0,5	0,5	2,1	0,1	1,8	-2,5	3,2	0,3
A&S	950	-5,5	-5,5	-4,5	-5,7	-4,6	-5,5	-2,6	-3,5
A&S	725	0,1	0,1	1,6	-0,2	1,3	-2,4	1,5	0,3

SCH, Schmidt (1992), A&S, Anderson & Smith (1995)

Πίνακας 4. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές θερμοκρασίας για κάθε πετρογραφικό τύπο του πλουτωνίτη της Μαρώ- νειας με βάση το γεωθερμόμετρο των πυροξένων.

	T (°C)	Βασική ομάδα		Ενδιάμεση ομάδα			min	max	Μέση T (°C)
		Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ			
T (°C)		906	1001	922	904	894			950
min		892	871	856	851	754			
max		973	1103	1002	981	907			

Πίνακας 5. Μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές θερμοκρασίας για κάθε πετρογραφικό τύπο του πλουτωνίτη της Μαρώ- νειας με βάση το γεωθερμόμετρο των αμφιβόλων και για πίεση 4,5 kbar.

	T (°C)	Βασική ομάδα		Ενδιάμεση ομάδα			min	max	Μέση T (°C)
		Γβ	ΜΓ	Μζ	ΧΜΓ	ΧΜζ			
T (°C)		705	695	806	699	785			725
min		628	614	754	636	749			
max		773	741	861	763	805			

5.3 Γεωθερμόμετρο και γεωβαρόμετρο οξυγόνου ιλμενίτη-μαγνητίτη

Ένα από τα γνωστότερα γεωθερμόμετρα στην πετρολογία είναι αυτό των οξειδίων Fe-Ti, ιλμενίτη-μαγνητίτη. Το θερμομέτρο αυτό δίνει τιμές της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης αλλά και της μερικής πίεσης οξυγόνου (f_{O_2}) του μάγματος. Σε αρκετά δείγματα του πλουτωνίτη της Μαρώ- νειας, ιλμενίτης και μαγνητίτης συνυπάρχουν, είτε ως μεμονωμένοι κρύσταλλοι είτε ο ιλμενίτης βρίσκεται με τη μορφή διαμεικτικής πλακιδίων στο μαγνητίτη. Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα QUILF των Lindsley & Frost (1992), έγινε προσπάθεια να βρεθούν η θερμοκρασία και η μερική πίεση οξυγόνου για το τελευταίο στάδιο εξισορρόπησης αυτών των φάσεων.

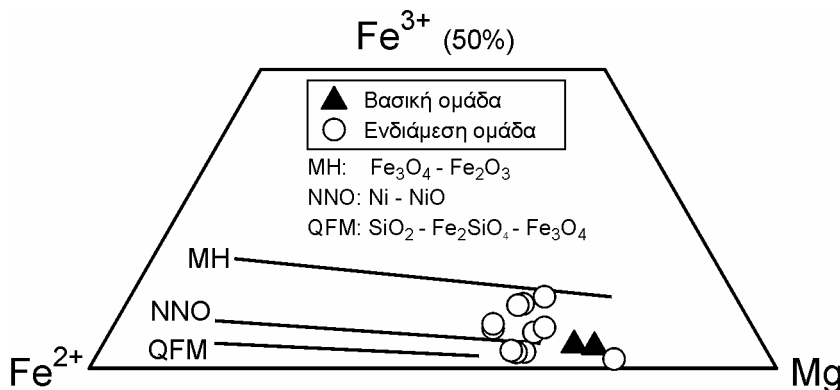
Στη βασική ομάδα πετρωμάτων διαπιστώθηκε η συνύπαρξη του πιο πιθανού χυκού μαγνητίτη, που περιέχει ~15 mol% ουλβοσπινέλλιο, με ιλμενίτη που περιέχει 87,6 mol% ιλμενίτη. Η θερμοκρασία και η μερική πίεση οξυγόνου που παίρνουμε από αυτές τις τιμές είναι 700°C σε 1,79 λογαριθμικές μονάδες πάνω από το ρυθμιστικό σύστημα QFM (χαλαζία-μαγνητίτη-φαυαλίτη). Στην ενδιάμεση ομάδα ο μαγνητίτης περιέχει από 2-9 mol% ουλβοσπινέλλιο και ο ιλμενίτης 88-97 mol% ιλμενίτη. Η θερμοκρασία που βρέθηκε παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις από 415-627°C και η μερική πίεση οξυγόνου από 1,9-2,5 λογαριθμικές μονάδες πάνω από το ρυθμιστικό σύστημα QFM. Οι θερμοκρασίες που υπολογίστηκαν είναι σαφώς χαμηλότερες από αυτές που υπολογίστηκαν από τα γεωθερμόμετρα των πυροξένων και των αστρίων. Επειδή, όπως αναφέρθηκε, κατά τη διαφοροποίηση του μάγματος, τα οξείδια Fe-Ti εξισορροπούνται αργότερα από τα πυριτικά ορυκτά, οι θερμοκρασίες αυτές δεν αντιπροσωπεύουν τις αρχικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης του μάγματος, αλλά συνθήκες εξισορρόπησης του μαγνητίτη και του ιλμενίτη σε στερεή κατάσταση.

Η αύξηση της μερικής πίεσης οξυγόνου ευνοεί την κρυστάλλωση μαγνητίτη προκαλώντας ταυτόχρονα εμπλουτισμό των σιδηρομαγνησιούχων ορυκτών σε Mg (Wones & Eugster 1965, Cornejo & Mahood 1997). Άλλωστε σε συνθήκες πάνω από το ρυθμιστικό σύστημα NNO ο Fe^{2+} είναι αυτός που οξειδώνεται ευκολότερα από το Mn^{2+} , με αποτέλεσμα η αφαίρεση του Fe από τον ιλμενίτη να αυξάνει την περιεκτικότητά του σε Mn (Czamanske & Mihalik 1972, Cornejo & Mahood 1997). Αυτές οι παρατηρήσεις διαπιστώνονται και στις χημικές συστάσεις των ορυκτών του πλουτωνίτη της Μαρώνας (Πίν. 1). Τόσο οι πυρόξενοι όσο και ο βιοτίτης είναι πλούσια σε μαγνήσιο ορυκτά, ενώ ο ιλμενίτης έχει MnO έως 5 κ.β.%

Οι συνθήκες κρυστάλλωσης του πλουτωνίτη, με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, θεωρούνται γενικά οξειδωτικές, με τιμές κοντά και πάνω από το ρυθμιστικό σύστημα νικελίου-οξειδίου του νικελίου (NNO).

5.4 Γεωβαρόμετρο οξυγόνου βιοτίτη

Σύμφωνα με τους Wones & Eugster (1965) προκύπτει ότι η κρυστάλλωση του βιοτίτη μπορεί να οδηγήσει σε εμπλουτισμό του μάγματος σε σίδηρο ή σε μαγνήσιο ανάλογα με τη μερική πίεση οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ψύξης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3, οι τιμές των βιοτιτών του πλουτωνίτη της Μαρώνας προβάλλονται πάνω από τη γραμμή QFM (ρυθμιστικό σύστημα χαλαζία-φαυαλίτη-μαγνητίτη) και οι περισσότερες πάνω από τη γραμμή NNO (ρυθμιστικό σύστημα νικελίου-οξειδίου νικελίου). Τα αποτελέσματα, επομένως, τόσο από τα οξειδία Fe-Ti όσο και από τους βιοτίτες οδηγούν στο ίδιο συμπέρασμα σχετικά με τη μερική πίεση οξυγόνου κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης του μάγματος.



Σχήμα 3. Προβολή των βιοτιτών του πλουτωνίτη της Μαρώνας στο τριγωνικό διάγραμμα Fe^{3+} - Fe^{2+} -Mg (Wones & Eugster 1965).

5.5 Γεωβαρομετρία νερού

Μία άλλη θερμοδυναμική παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στην ιστορία κρυστάλλωσης ενός πλουτωνικού όγκου είναι η μερική πίεση νερού (f_{H_2O}). Χρησιμοποιώντας το γεωβαρόμετρο βιοτίτη-τιτανομαγνητίτη-σανιδίνου (Wones & Eugster 1965) βρέθηκαν τιμές μερικής πίεσης νερού με μεγάλες διακυμάνσεις, από 0,01-2,8 kbar. Αυτές οι διακυμάνσεις των τιμών της μερικής πίεσης νερού είναι πιθανόν να οφείλονται στο γεγονός ότι τα ορυκτά βιοτίτης, καλιούχος άστριος και μαγνητίτης δεν βρισκόταν πάντα σε συνθήκες ισορροπίας, αλλά οι συστάσεις τους σταθεροποιήθηκαν σε διαφορετικά στάδια κρυστάλλωσης του μάγματος.

Από τις μικροσκοπικές παρατηρήσεις αντιπροσωπευτικών δειγμάτων του πλουτωνίτη της Μαρώνας προκύπτει ότι ο βιοτίτης έχει κρυσταλλωθεί πριν από την κερυστίλβη, η οποία σε αρκετές περιπτώσεις απουσιάζει από την παραγένεση του πετρώματος. Με βάση πειραματικά δεδομένα σε πιέσεις 2 kbar, σε θερμοκρασίες 550-1.200 °C και μερική πίεση οξυγόνου μεταξύ των ρυθμιστικών συστημάτων NNO και MH (Naney 1983), εκτιμάται ότι για τον πλουτωνίτη της Μαρώνας η περιεκτικότητα του μάγματος σε νερό θα πρέπει να ήταν χαμηλή, κάτω από 4 κ.β.%. Η κρυστάλλωση της κερυστίλβης στη συνέχεια, με παράλληλη μείωση της σταθερότητας του ορθοπυρόξενου, αποδίδε-

ται στην παρουσία μιας ένυδρης ρευστής φάσης σε κάποιο μετέπειτα στάδιο κρυστάλλωσης του μάγματος. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό, πάνω από 4 κ.β.%, μπορεί να οφείλεται είτε στη διαδικασία διαφοροποίησης του μάγματος - η κρυστάλλωση άνυδρων ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας του νερού στο υπολειμματικό τήγμα - είτε στην αφομοίωση ένυδρων φάσεων γειτονικών πετρωμάτων.

6 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εύρεση των συνθηκών κρυστάλλωσης ενός πλουτωνικού όγκου μπορεί να δώσει στοιχεία που αφορούν την προέλευσή του. Η σχέση των πετρωμάτων στο ύπαιθρο σε συνδυασμό με τα γεωχημικά και τα ισοτοπικά χαρακτηριστικά τους, δηλώνουν ότι η διαδικασία εξέλιξης του πλουτωνίτη Μαρώνειας δεν μπορεί να είναι μία απλή διαδικασία κλασματικής κρυστάλλωσης. Όπως αποδεικνύεται από τα γεωχημικά δεδομένα, η διαδικασία εξέλιξης μεταξύ των μελών της ενδιάμεσης ομάδας μπορεί να περιγραφεί με μία διαδικασία αφομοίωσης και κλασματικής κρυστάλλωσης (AFC), ενώ η βασική ομάδα πιθανόν ν' αντιπροσωπεύει ένα ξεχωριστό μάγμα το οποίο εξισορρόπησε ισοτοπικά με τα αντίστοιχα μέλη της ενδιάμεσης ομάδας (Παπαδοπούλου 2003).

Η διαφορετική εξέλιξη των δύο αυτών ομάδων φαίνεται και από τα αποτελέσματα της γεωθερμοβαρομετρίας. Οι ψηλότερες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας βρέθηκαν στα δείγματα του μονζογάββρου και του μονζονίτη που ανήκουν στην ενδιάμεση ομάδα, ενώ οι αντίστοιχες τιμές στα δείγματα του γάββρου (βασική ομάδα) είναι χαμηλότερες υποδηλώνοντας τη διαφορετική προέλευση και εξέλιξή του.

Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας κρυσταλλώθηκε αρχικά σε πιέσεις 4,5 kbar και σε θερμοκρασίες 1100°C, σε σχετικά άνυδρες συνθήκες (περιεκτικότητα του τήγματος σε νερό <4 κ.β.%) και μερική πίεση οξυγόνου κοντά στο ρυθμιστικό διάλυμα NNO. Στη θερμοκρασία αυτή κρυσταλλώνεται και ο αρχικός "τριαδικός" άστριος. Κατά τη διάρκεια της ψύξης του μάγματος έχουμε αύξηση της μερικής πίεσης νερού που πιθανόν να συνδέεται με την αφομοίωση περιβαλλόντων πετρωμάτων. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό (>4 κ.β.%) οδηγεί στην κρυστάλλωση της κεροσίλβης, στη μείωση της σταθερότητας του ορθοπυροξένου και στην αντίδραση του αρχικού μεσοπεριθητικού αστρίου με τη ρευστή φάση με αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο νέων, ξεχωριστών αστρίων, ενός καλιούχου πλούσιου σε μόριο ορθοκλάστου και ενός πλαγιοκλάστου.

Παράλληλα εμφανίζεται αύξηση της μερικής πίεσης οξυγόνου προς το ρυθμιστικό διάλυμα MH γεγονός που αντικατοπτρίζεται στην περιεκτικότητα του βιοτίτη σε Fe³⁺ και στις συστάσεις των οξειδίων Fe-Ti.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Δορυφόρου Κ. 1990. Ο πλουτωνίτης της Μαρώνειας και η μεταμορφική του επίδραση στα περιβάλλοντα πετρώματα της Φυλλιακής σειράς. Διδακτορική διατριβή. Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, 167σ.
- Παπαδοπούλου Α. 2003. Ισορροπία ορυκτών φάσεων, συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξη του πλουτωνίτη της Μαρώνειας, Θράκη. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 342σ.
- Anderson J.L. & Smith D.R. 1995. The effect of temperature and oxygen fugacity on Al-in-hornblende barometry. *Amer. Mineral.*, 80, 549-559.
- Blundy J.D. & Holland T.J.B. 1990. Calcic amphibole equilibria and a new amphibole-plagioclase geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 104, 208-224.
- Cornejo P.C. & Mahood G.A. 1997. Seeing past the effects of re-equilibration to reconstruct magmatic gradients in plutons: La Gloria Pluton, central Chilean Andes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127, 159-175.
- Czamanske G.K. & Mihalik P. 1972. Oxidation during magmatic differentiation, Finnmarka, Oslo Area, Norway: Part I. The opaque oxides. *J. Petrol.*, 13, 493-509.
- Del Moro A., Innocenti F., Kyriakopoulos C., Manetti P. & Papadopoulos P. 1988. Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. *N. Jb. Miner. Abh.*, 159, 2, 113-135.
- Elkins L.T. & Grove T.L. 1990. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models. *Amer. Mineral.*, 75, 544-559.
- Frost, B.R. & Lindsley, D.H. (1992). Equilibria among Fe-Ti oxides, pyroxenes, olivine and quartz: part II. Application. *Amer. Mineral.*, 77, 1004-1020.
- Fuhrman M.L. & Lindsley D.H. 1988. Ternary feldspar modeling and thermometry. *Amer. Mineral.*, 73, 201-215.

- Kroll H., Evangelakakis C. & Voll G. 1993. Two-feldspar geothermometry: a review and revision for slowly cooled rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 114, 510-518.
- Leake B. E., Wooley A. R., Arps C. E. S., Birch W. D., Gilbert M. C., Grice J. D., Hawthorne F. C., Kato A., Kisch H. J., Krivovichev V. G., Linthout K., Laird J., Mandarino J. A., Maresh W. V., Nickel E. H., Rock N. M. S., Schumacher, J. C., Smith, D. C., Stephenson, N. C., N., Ungaretti, L., Whittaker, E. J. W. & Youzhi, G. 1997. Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Canad. Mineral.*, 35, 219-246.
- Lindsley D.H. & Frost B.R. 1992. Equilibria among Fe-Ti oxides, pyroxenes, olivine and quartz: part I. Theory. *Amer. Mineral.*, 77, 987-1003.
- Melfos V., Vavelidis M., Christofides G. & Seidel E. 2002. Origin and evolution of the Tertiary Maronia porphyry copper-molybdenum deposit, Thrace, Greece. *Mineral. Dep.*, 37, 648-668.
- Morimoto N. 1989. Nomenclature of pyroxenes. *Canad. Mineral.*, 27, 143-156.
- Naney M.T. 1983. Phase equilibria of rock forming ferromagnesian silicates in granitic systems. *Amer. Jour. Sci.*, 283, 993-1033.
- Nimis P. 1999. Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 2. Structural geobarometers for basic to acid, tholeiitic and mildly alkaline magmatic systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 135, 62-74.
- Schmidt M.W. 1992. Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 110, 304-310.
- Wones D.R. & Eugster H.P. 1965. Stability of biotite: experiment, theory and application. *Amer. Mineral.*, 50, 1228-1272.

ABSTRACT

CRYSTALLIZATION CONDITIONS OF THE MARONIA PLUTON, THRACE

Papadopoulou L., Christofides G., Soldatos T., Koroneos A., and Eleftheriadis G.
Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, Greece, lambrini@geo.auth.gr, christof@geo.auth.gr, soldatos@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr, gelefthe@geo.auth.gr

The Maronia pluton consists of three rock groups: basic, intermediate and acid. Mineral compositions and paragenesis suggest that the former two could be part of a single differentiation process and therefore have formed under similar crystallization conditions. The crystallization pressure of the pluton has been estimated at 3.2-4.5 kbar as indicated from the compositions of clinopyroxenes and amphiboles. Magmatic temperatures of approximately 1100°C have been estimated from the compositions of pyroxenes and ternary feldspars. Amphibole-plagioclase and magnetite-ilmenite geothermometers yield temperatures of 725°C and 700°C, respectively. This result possibly indicates that these minerals continued to equilibrate at lower temperatures or under subsolidus conditions, as could be the case for Fe-Ti oxides. At a later stage of magma cooling water fugacity was increased (water content >4 wt%) with concurrent increase of oxygen fugacity towards the MH buffer.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΡΙΝΟΥ – ΚΑΒΑΛΑΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΔΕΙΚΤΩΝ

Πασαδάκης Ν.¹, Κουτσοθεοδώρου Ε.¹, Μανούτσογλου Ε.¹, Παπακωνσταντίνου Κ.², Κιομουρτζή Π.³ και Ζεληλίδης Α.³

¹ Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 73100 Χανιά, pasadaki@mred.tuc.gr

² ΓΕΩΤΕΚ ΕΠΕ Georesources Technology Ltd, Περγιάλι 83, 65201 Καβάλα

³ Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πάτρας, 26500 Πάτρα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δείγματα αργού πετρελαίου από πέντε διαφορετικούς ταμιευτήρες της λεκάνης του Πρίνου-Καβάλας μελετήθηκαν εργαστηριακά με τη βοήθεια μιας σειράς οργανικών γεωχημικών παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των βιοδεικτών. Η συγκριτική εξέταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης ανέδειξε σημαντικές ομοιότητες μεταξύ των πετρελαίων των διαφορετικών ταμιευτήρων, σε σχέση με την προέλευση και το επίπεδο της θερμικής ωριμότητάς τους, αλλά και διαφορές, κυρίως από την ανάλυση των βιοδεικτών, οι οποίες υποδεικνύουν πιθανή ύπαρξη διαφορετικών μητρικών πετρωμάτων. Οι διαφορές που προέκυψαν από τον συνδιασμό των ανωτέρω μεθόδων, μπορεί να αποτελέσουν βάση προβληματισμού και διερεύνησης σχετικά με τη μορφοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Πρίνου – Καβάλας και τις συνοδές ιζηματολογικές διεργασίες πλήρωσής της.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιζηματογενής λεκάνη Πρίνου-Καβάλας είναι ένα ταφρογενετικό βύθισμα, που εξελίχθηκε με ασυνήθη μεγάλη ταχύτητα κατά τη Μεταλπική περίοδο στην περιοχή του σημερινού Βορείου Αιγαίου. Παραμένει ο μοναδικός μορφοτεκτονικός σχηματισμός στον Ελληνικό χώρο, στις Νεογενούς ηλικίας κλαστικές αποθέσεις του οποίου έχουν σχηματισθεί εκμεταλλεύσιμοι ταμιευτήρες πετρελαίου (Lalechos & Savoyat 1977, Proedrou 1979).

Οι σχέσεις έντονων και συνδυαστικών τεκτονικών κινήσεων, ταχύτητας κλαστικής ιζηματογένεσης και παλαιοκλιματικών συνθηκών, πριν και μετά το «Μεσσήνιο Συμβάν», οδήγησαν όχι μόνο στη δημιουργία, αλλά και στην ωρίμανση και παγίδευση υδρογονανθράκων σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες. Η ύπαρξη τουρβιδιτικών ακολουθιών στρωματογραφικά πάνω και κάτω από τη «Μεσσήνια» εβαποριτική ακολουθία, πιθανώς να συνδέεται με μια ουσιαστική αλλαγή στην τροφοδοσία της χερσοτρόφου συμπαρασυρόμενης μητρικής οργανικής ύλης. Το υλικό των τουρβιδιτικών ρευμάτων κάλυψε τις διάφορες υπολεκάνες κατά τη διάρκεια του Νεογενούς, μεταφέροντας πιθανώς κατ' επανάληψη παραπλήσιο «οργανικό σήμα» πάνω και κάτω από τις εβαποριτικές ακολουθίες.

Στόχος της εργασίας αυτής είναι ο γεωχημικός χαρακτηρισμός δειγμάτων πετρελαίων από διαφορετικούς ταμιευτήρες της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας, με στόχο τη διερεύνηση της προέλευσής των (θαλάσσια, χερσαία), την ύπαρξη ή μη κοινού μητρικού πετρώματος και την αξιολόγησή τους σε σχέση με το επίπεδο της θερμικής τους ωριμότητας. Τα αποτελέσματα της παρούσας οργανικής γεωχημικής μελέτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσέγγιση των συνθηκών ιζηματογένεσης στα εξελικτικά στάδια της λεκάνης.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ

Στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου οι μετα-αλπικές ορογενετικές κινήσεις οδήγησαν στην δημιουργία μιας σειράς ταφρογενετικών λεκανών. Η λεκάνη Πρίνου-Καβάλας δημιουργήθηκε στο νότιο άκρο της «Μάζας της Ροδόπης», μεταξύ των νήσων Θάσου-Θασσοπούλας και της ηπειρωτικής χώρας, στη διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ, έχοντας μήκος 38km και πλάτος περίπου 20km. Η περιοχή

παρέμεινε πάνω από τη στάθμη της θάλασσας κατά τη διάρκεια του κύκλου της Τηθύος και η ανάπτυξη της λεκάνης άρχισε στην αρχή του Μέσου Μειοκαινού. Η τεκτονική που προέκυψε από την πλαγιολίσθηση του νότιου τμήματος του ρήγματος της «Ανατολίας» άφησε άθικτη τη λεκάνη του Πρίνου και τις παρακείμενες μειοκαινικής ηλικίας λεκάνες. Η λεκάνη του Πρίνου οριοθετείται από κανονικά ρήγματα με παρατάξεις ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ και διαιρέθηκε σε δύο υπολεκάνες, τη βόρεια και τη νότια, που διαχωρίζονται από ένα ύβωμα. Η νότια υπολεκάνη, που ονομάστηκε υπολεκάνη του Πρίνου, είναι μια μεγάλη βάθους αποθετική λεκάνη, ενώ η βόρεια υπολεκάνη του Νέστου, στο τελικό της εξελικτικό στάδιο εμφανίζει μικρότερα βάθη.

Η ιζηματογένεση στην περιοχή του Πρίνου ξεκίνησε με χερσαίες αποθέσεις του Μέσου Μειοκαινού και συνεχίστηκε με λιμνοθαλάσσια και θαλάσσια ιζήματα. Η παρακείμενη υπολεκάνη του Νέστου καλύφθηκε με θαλάσσια ιζήματα και δημιούργησε μια μεγάλη σε έκταση ηπειρωτική καταφέρεια μικρής γωνίας κλίσης. Στην υπολεκάνη του Πρίνου, η ιζηματογένεση ακολουθούσε το ενεργό τοπογραφικό ανάγλυφο του πυθμένα της λεκάνης, που διαμορφωνόταν από ένα σύστημα ενεργών συζυγών ρηγμάτων με παράταξη ΒΔ-ΝΑ, τα οποία εξελίσσονταν στο νότιο τμήμα του τεκτονικού κέρατος με φορά κίνησης προοδευτικά νοτιοδυτικά προς το κέντρο της λεκάνης. Λόγω της ύπαρξης ενεργών πρηνών μεγάλης γωνίας κλίσης, έλαβαν χώρα φαινόμενα βαρυτικών ρωών και ανάπτυξη τουρβιδιτών. Ο συνδυασμός της δράσης λιστρικών ρηγμάτων με την ύπαρξη εβαποριτικής ακολουθίας οδήγησε στην περαιτέρω μετακίνηση ιζημάτων προς το νοτιότερο και βαθύτερο τμήμα της λεκάνης. Ένα παρόμοιο λιστρικό ρήγμα διέρχεται κάτω από το πεδίο του Πρίνου και κινούμενο στην πρωταρχική εβαποριτική ακολουθία, μετατόπισε τους υπερκείμενους σχηματισμούς προς τα νότια και δημιούργησε το μεγάλο αντίκλινο του Νότιου Πρίνου. Η πλειοψηφία των παγίδων του Πρίνου είναι συνδεδεμένη ως rollover αντίκλινα στο μέτωπο των συγγεντικών ρηγμάτων. Η σταθερή παροχή ιζημάτων υποβοηθούμενη από την ενεργό τεκτονική οδήγησε στη δημιουργία ιζηματογενούς ακολουθίας 5.800 μέτρων πάχους.

Στα πρώτα στάδια της ιζηματογένεσης η λεκάνη Πρίνου-Καβάλας ήταν ανοικτή στο νότο προς τη θάλασσα. Βαθμιαία άρχισε να δημιουργείται μεταξύ της Θάσου και της ηπειρωτικής χώρας μια υποθαλάσσια ράχη, η ράχη της νότιας Καβάλας, δημιουργώντας έναν περιορισμό στην ανοικτή θάλασσα και μετασχηματίζοντας τη λεκάνη σε λιμνοθάλασσα κατά το Μεσσηνίο. Η ράχη, στην βορειοανατολική πλευρά της οποίας βρίσκεται το μικρό νησί της Θασοπούλας, συμμετείχε περιοδικά στην πλήρη απομόνωση της λεκάνης από τη θάλασσα. Την ίδια χρονική περίοδο ένα σύστημα περιβαλλόμενων από ξηρά λεκανών αναπτύχθηκε στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου. Στην υπολεκάνη του Πρίνου κατά τη διάρκεια του Μεσσηνίου αποτέθηκαν μεταξύ των κλαστικών ακολουθιών έξι κύριοι εβαποριτικοί ορίζοντες, ενώ στην υπολεκάνη του Νέστου αποτέθηκαν ανυδρίτες και ασβεστόλιθοι. Η ιζηματογένεση συνεχίστηκε με θαλάσσια πλειοκαινικά ιζήματα.

3 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Πέντε δείγματα αργού πετρελαίου, από γεωτρήσεις διαφορετικών ταμιευτήρων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας, χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Συγκεκριμένα τα δείγματα ΡΑ5 και ΡΑ29 προέρχονται από διαφορετικές ζώνες του κύριου σχηματισμού της λεκάνης, του Πρίνου, το δείγμα ΝΡ από τον ταμιευτήρα του Βόρειου Πρίνου και τα δείγματα Ε1 και Κ1 από τους περιφερειακούς σχηματισμούς του Έπιλον και της Καλιράχης, ΒΔ και ΝΑ του Πρίνου αντίστοιχα. Οι γεωγραφικές θέσεις των σχηματισμών αυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 1.

Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν εις τριπλούν, με βάση πρότυπες διαδικασίες της οργανικής γεωχημείας. Εν συντομία τα δείγματα του πετρελαίου αρχικά αποστάχθηκαν, ώστε να απομακρυνθούν τα συστατικά με σημεία βρασμού <210⁰С. Στη συνέχεια δείγματα από το υπόλειμμα της απόσταξης (περίπου 200mg) υπεβλήθησαν σε διαδικασία απομάκρυνσης των ασφαλτενίων με καταβύθιση σε κανονικό πεντάνιο (1/40 κ.ό.) και τα απασφαλτωμένα δείγματα πετρελαίου διαχωρίστηκαν με χρωματογραφία ανοικτής στήλης σε κλάσματα, που περιείχαν αντίστοιχα τα κορεσμένα, τα αρωματικά και τα πολικά ετεροσυστατικά (NSO). Στο διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε κλίνη οξειδίου του πυριτίου και οξειδίου του αργιλίου σε αναλογία 2/1, ενώ η έκλυση των κλασμάτων έγινε με κανονικό πεντάνιο, κανονικό πεντάνιο-διχλωρομεθάνιο (50/50 κ.ό.) και μεθανόλη αντίστοιχα. Το κορεσμένο κλάσμα αναλύθηκε περαιτέρω, χρησιμοποιώντας μεθόδους αέριας χρωματογραφίας (GC) και αέριας χρωματογραφίας-φασματοσκοπίας μάζας (GC-MS). Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος

Perkin-Elmer 8700 με τριχοειδή στήλη CP-Sil 5CB, 30m×0,32mm×0,25μm (Chrompack), He ως φέρον αέριο και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) στους 300°C. Η εισαγωγή του δείγματος (1/100 σε εξάνιο) έγινε σε εισαγωγή split-splitless στους 250°C, ενώ το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: 35°C και άνοδος στους 300°C με ρυθμό 4°C/min. Για την ανάλυση GC-MS χρησιμοποιήθηκε το σύστημα MD-800 της Fisson με τριχοειδή στήλη DB5-MS, 30m×0,32mm×0,25μm (J&W Scientific), He ως φέρον αέριο και εισαγωγή on-column. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης ήταν: 60°C για 2min και άνοδος στους 300°C με ρυθμό 10°C/min. Ο ιονισμός πραγματοποιήθηκε υπό τάση 70eV και σε θερμοκρασία της πηγής 250°C. Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των χοπανίων και των στερανίων πραγματοποιήθηκε στα χρωματογραφήματα m/z 191 και m/z 217 αντίστοιχα.



Σχήμα 1. Σκαρίφημα της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειραματικά αποτελέσματα, τόσο από τη χρωματογραφία στήλης, όσο και από τον προσδιορισμό των βιοδεικτών αναλύονται παρακάτω με στόχο τη συσχέτιση των δειγμάτων πετρελαίου μεταξύ τους, την αποτίμηση του βαθμού ωρίμανσης τους και τη διερεύνηση της προέλευσής τους.

4.1 Συσχέτιση μεταξύ των πετρελαίων (oil-oil correlation)

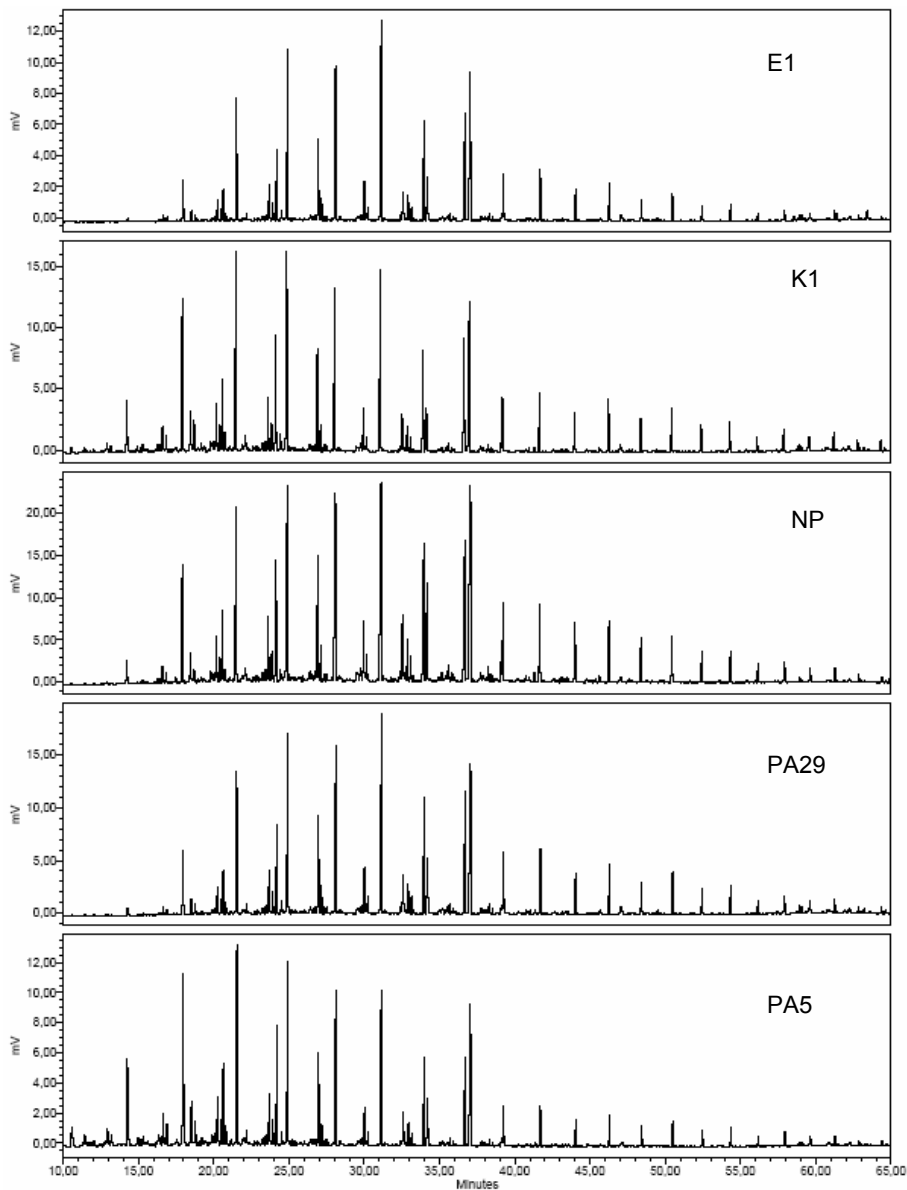
Στη συσχέτιση των πετρελαίων μεταξύ τους χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της χρωματογραφίας στήλης, τα χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος και επιλεγμένοι λόγοι των ισοπρενοειδών, των χοπανίων και των στερανίων. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης με χρωματογραφία στήλης των πετρελαίων της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα της ανάλυσης πετρελαίων με χρωματογραφία στήλης

Δείγμα	Κορεσμένα % κ.β.	Αρωματικά % κ.β.	NSO % κ.β.	RH % κ.β.	Κορεσμένα/αρωματικά
PA29	38,9	49,2	11,9	0,88	0,79
PA5	39,0	48,9	12,1	0,88	0,80
NP	25,5	45,3	29,2	0,71	0,56
K1	38,8	48,2	13,0	0,87	0,81
E1	41,8	48,1	10,1	0,90	0,87

Αν και η γενική χημική σύσταση των δειγμάτων, όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 1, δεν αποτελεί ιδιαίτερα ευαίσθητο δείκτη συσχέτισης, εν τούτοις η συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτών υποδεικνύει ότι μεταξύ των υπό μελέτη πετρελαίων υφίσταται σημαντική ομοιότητα. Μόνο το δείγμα από τον σχηματισμό του Βόρειου Πρίνου διακρίνεται ως βαρύτερο και περισσότερο αρωματικό.

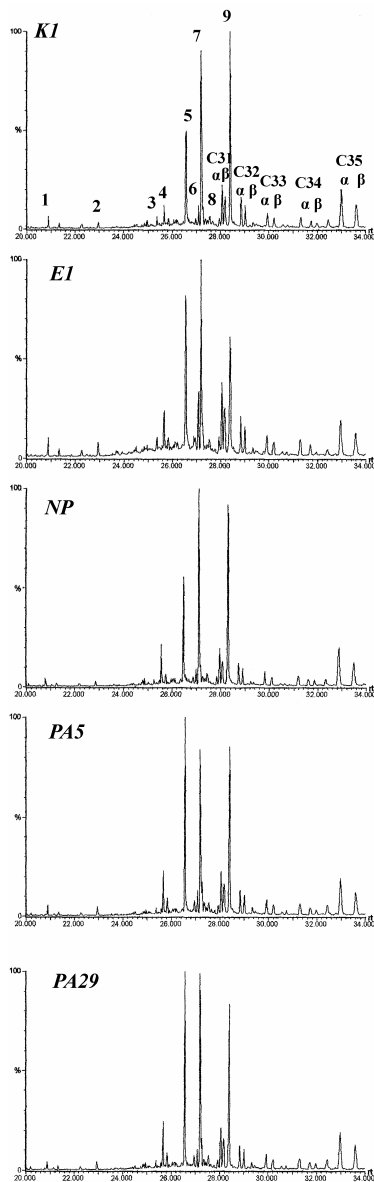
Η ανάλυση της μορφής των χρωματογραφημάτων του κορεσμένου κλάσματος (Σχ. 2) υποδεικνύει ότι τα κύρια συστατικά του κλάσματος αυτού είναι τα κανονικά αλκάνια, γεγονός που αποτελεί ένδειξη μη-βιοαποδόμησης των υπό μελέτη πετρελαίων. Τα χρωματογραφήματα υποδεικνύουν επίσης σημαντική ομοιότητα στη σύστασή τους. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν μονή κατανομή συστατικών, ενώ τα κανονικά αλκάνια C15-C17 παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποδίδονται σε πετρέλαια προερχόμενα κυρίως από θαλάσσια οργανική ύλη. Οι σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις των κανονικών αλκανίων στην περιοχή C21-C35 είναι μια πρόσθετη ένδειξη της θαλάσσιας προέλευσής τους.



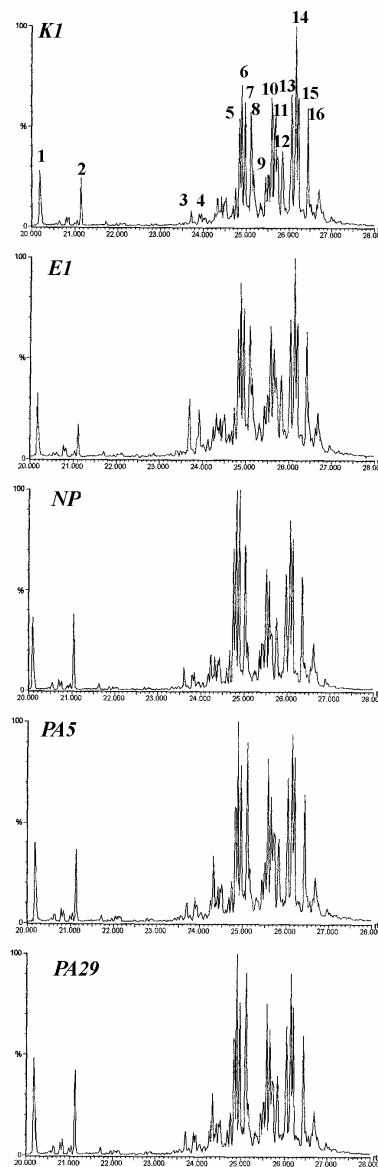
Σχήμα 2. Χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος των πετρελαίων της λεκάνης Πρίνου - Καβάλας

Οι λόγοι πριτανίου προς φυτάνιο (Pr/Ph) για τα πέντε δείγματα πετρελαίου εμφανίζουν όμοια χαμηλές τιμές και μικρότερες του 0,5 (Πίν. 5). Οι τιμές αυτές αποδίδονται γενικά σε πετρέλαια θαλάσσιας προέλευσης. Ο λόγος Pr/Ph χρησιμοποιείται επίσης και ως δείκτης των οξειδοαναγωγικών συνθηκών (Diduk et al. 1978), οι οποίες επικράτησαν στο μητρικό πέτρωμα, αλλά δεν θεωρείται ιδιαίτερα ευαίσθητος, δεδομένου ότι επηρεάζεται ισχυρά από το επίπεδο της θερμικής ωριμότητας του πετρελαίου και από το είδος της αρχικής οργανικής ύλης. Στην παρούσα μελέτη, λαμβάνοντας υπ' όψη ότι τα πετρέλαια εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές του δείκτη CPI (Πίν. 5), δηλαδή έχουν όμοιο επίπεδο θερμικής ωριμότητας, ο δείκτης Pr/Ph μπορεί να αξιολογηθεί ως ένδειξη ανοξικού ή υψηλής αλατότητας (hypersaline) περιβάλλοντος.

Τα χρωματογραφήματα m/z 191 της ανάλυσης GC-MS των πετρελαίων παρουσιάζονται στο σχήμα 3, ενώ στον πίνακα 2 παρουσιάζονται τα συστατικά των τριτερπανίων, τα οποία ανιχνεύθηκαν σε αυτά.



Σχήμα 3. GC-MS m/z 191 χρωματογραφήματα των πετρελαίων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας



Σχήμα 4. GC-MS m/z 217 χρωματογραφήματα των πετρελαίων της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι υπολογισθέντες χαρακτηριστικοί γεωχημικοί λόγοι των χοπανίων για τα υπό μελέτη πετρέλαια. Τα χρωματογραφήματα m/z 191 θεωρούνται ιδιαίτερα χρήσιμα σε μελέτες συσχέτισης μεταξύ πετρελαίων ή πετρελαίων και μητρικών πετρωμάτων. Το κύριο χαρακτηριστικό που εντοπίζεται στα χρωματογραφήματα του σχήματος 3 είναι η παρουσία του γαμακερανίου (gammacerane) σε ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση. Το γαμακεράνιο είναι ένα C30 τριτερπάνιο, το οποίο θεωρείται ως ένδεικτικό περιβάλλοντος γένεσης πετρελαίου με υψηλή αλατότητα. Η ένδειξη αυτή ενισχύει την αξιολόγηση του δείκτη Pr/Ph, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω.

Πίνακας 2. Συστατικά-χοπάνια από τα χρωματογραφήματα m/z 191

Αριθμός συστατικού (Σχήμα 3)	Συστατικό
1	23-tricyclic
2	24-tetracyclic
3	Ts
4	Tm
5	29-norhopane
6	Oleanane
7	30-hopane
8	Moretane
9	Gammacerane

Τα συστατικά που αναφέρονται ως a, b στο σχήμα 3 είναι τα αβ(20S) και αβ(20R) ισομερή των ομοχοπανίων C31-C35 αντίστοιχα.

Ο δείκτης των ομοχοπανίων έχει χρησιμοποιηθεί σε γεωχημικές μελέτες ως ένδειξη του οξειδοαναγωγικού δυναμικού σε θαλάσσια ιζήματα κατά τη διαγένεση (Peters και Moldowan 1991). Συνήθως ο δείκτης αυτός εκφράζεται ως ο λόγος C35/C31-C35. Στα υπό μελέτη πετρέλαια εμφανίζει εξαιρετικά υψηλές τιμές, οι οποίες έχουν συσχετιστεί με θαλάσσια ανθρακικά πετρώματα ή εβαπορίτες (Clark και Philp, 1989), αλλά και με έντονα αναγωγικά περιβάλλοντα (Peter and Moldowan, 1991).

Πίνακας 3. Γεωχημικοί λόγοι των χοπανίων

Λόγος χοπανίων	E1	K1	NP	PA29	PA5
Ts/Tm	0,38	0,44	0,12	0,15	0,13
Ts/(Ts+Tm)	0,27	0,30	0,11	0,13	0,11
C29/hop	0,81	0,54	0,55	1,01	1,19
C32S/(S+R)	0,58	0,58	0,56	0,55	0,57
23tri/hop	0,10	0,07	0,04	0,04	0,06
Hmhop(35)	20	28	31	29	27
C31	39	31	30	32	34
C32	22	23	19	20	20
C33	11	10	11	11	11
C34	9	8	8	8	8
C35/C34	2	4	4	4	3
Ole/C30 hop	0,32	0,11	0,07	0,09	0,14

Η εμφάνιση του ολεανανίου στα πετρέλαια, η οποία συνήθως εκφράζεται με την βοήθεια του δείκτη του ολεανανίου (oleanane/C30-hopane), μπορεί να αποδοθεί σε συμμετοχή χερσαίας οργανικής ύλης. Γενικά το ολεανάνιο έχει συσχετιστεί με οργανική ύλη προερχόμενη από αγγειόσπερμα φυτά και εμφανίζεται σε οργανική ύλη μετά το Κρητιδικό. Στο πετρέλαιο E1 εντοπίζεται εξαιρετικά υψηλότερη τιμή του δείκτη ολεανανίου σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της λεκάνης, γεγονός το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ύπαρξης ενός ξεχωριστού μητρικού πετρώματος για τον συγκεκριμένο ταμειυτήρα.

Τα χρωματογραφήματα m/z 217 της ανάλυσης GC-MS των πετρελαίων παρουσιάζονται στο σχήμα 4, ενώ στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα συστατικά των στερανίων, τα οποία ανιχνεύθηκαν σε αυτά. Τα C27, C28 και C29 τετρακυκλικά στεράνια, τα οποία εκφράζονται συνήθως ως η σχετική συγκέντρωση των επιμέρους ομάδων στο σύνολο τους, θεωρούνται ως δείκτες που χαρακτηρίζουν τα μητρικά πετρώματα. Οι τιμές που λαμβάνουν στα υπό μελέτη πετρέλαια υποδεικνύουν μία σχετικά όμοια σύσταση της οργανικής ύλης όλων των σχηματισμών. Τα C27 στεράνια υπερέχουν στα δείγματα των σχηματισμών του Πρίνου (PA5, PA29) και του Βόρειου Πρίνου (NP), υποδεικνύοντας θαλάσσια οργανική ύλη. Αντίθετα η κατανομή των στερανίων στα δείγματα K1 και E1 παραπέμπουν σε μικτή θαλάσσια/χερσαία προέλευση των πετρελαίων αυτών.

4.2 Αξιολόγηση της θερμικής ωριμότητας των πετρελαίων

Ο όρος “θερμική ωριμότητα” περιγράφει την έκταση και το βάθος των αντιδράσεων οι οποίες οφείλονται στη θερμότητα και οι οποίες μετατρέπουν την οργανική ύλη σε πετρέλαιο (Peters & Moldowan 1991). Ο δείκτης CPI (Πίν. 5) για τα πέντε πετρέλαια είναι της ίδιας τάξης (≈ 1) και επομένως μπορεί να θεωρηθεί σύμφωνα με τους Bray & Evans (1961), ότι τα πετρέλαια εμφανίζουν όμοιο επίπεδο θερμικής ωριμότητας. Οι λόγοι Pr/n-C17 και Ph/n-C18 επίσης παρουσιάζουν τιμές ίδιας τάξης.

Γενικά οι λόγοι αυτοί μειώνονται με την αύξηση της θερμικής ωριμότητας (Tissot et al. 1971), επομένως μπορούν να θεωρηθούν ως μία σχετική ένδειξη της ομοιότητας στη θερμική ωριμότητα για πετρέλαια της λεκάνης της Καβάλας. Αυτό το συμπέρασμα ισχύει υπό την αίρεση ότι η αρχική οργανική ύλη αλλά και οι δευτερογενείς διεργασίες στην περιοχή ήταν σχετικά όμοιες, γεγονός που τεκμηριώθηκε παραπάνω.

Ο λόγος ισομερισμού των στερανίων 20S/20S+20R προσδιορίστηκε με βάση το χρωματογράφημα m/z 217 των C29 στερανίων χρησιμοποιώντας τα ύψη των κορυφών aαα20S και aαα20R (Πίν. 5). Οι τιμές του λόγου αυτού για τα πέντε πετρέλαια είναι περίπου 0,5, γεγονός που υποδεικνύει θερμικά τα ώριμα πετρέλαια (Seifert και Moldowan, 1986). Ο δείκτης ισομερισμού των στερανίων ββ/ββ+αα επίσης βρέθηκε να είναι ίδιας τάξης για όλα τα πετρέλαια (0,58) υποδεικνύοντας επίσης θερμικά ώριμα πετρέλαια. Οι δύο αυτοί χαρακτηριστικοί λόγοι των στερανίων, που χρησιμοποιούνται στην αποτίμηση της θερμικής ωριμότητας, βρίσκονται σε συμφωνία μεταξύ των, όπως ήταν αναμενόμενο.

Πίνακας 4. Συστατικά-στεράνια από τα χρωματογραφήματα m/z 217

Αριθμός συστατικού (Σχήμα 4)	Συστατικό
1	C ₂₀
2	C ₂₁
3	C ₂₇ (20S)-diacholestane
4	C ₂₇ (20R)-diacholestane
5	C ₂₇ aαα(20S)
6	C ₂₇ αββ(20R)
7	C ₂₇ αββ(20S)
8	C ₂₇ aαα(20R)
9	C ₂₈ .aαα(20S)
10	C ₂₈ .αββ(20R)
11	C ₂₈ .αββ(20S)
12	C ₂₈ .aαα(20R)
13	C ₂₉ .aαα(20S)
14	C ₂₉ .αββ(20R)
15	C ₂₉ .αββ(20S)
16	C ₂₉ .aαα(20R)

Αντίθετα ο λόγος των διαστερανίων προς τα κανονικά στεράνια (Πίν. 5) βρέθηκε να εμφανίζει τιμές ίδιας τάξης για όλα τα πετρέλαια (≈ 1) με εξαίρεση το E1, το οποίο εμφανίζει σημαντικά διαφορετική τιμή. Δεδομένου ότι ο λόγος αυτός θεωρείται ότι αντανακλά τόσο το είδος της οργανικής ύλης, όσο και το περιβάλλον απόθεσης, η διαφορά αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ένδειξη ύπαρξης διαφορετικού μητρικού πετρώματος για τον συγκεκριμένο σχηματισμό. Οι χαμηλές τιμές του λόγου για τα υπόλοιπα πετρέλαια υποδηλώνουν δημιουργία πετρελαίου σε πετρώματα με

χαμηλή περιεκτικότητα αργίλων. Τέλος η εξέταση των βιοδεικτών που παρουσιάστηκαν παραπάνω, σε συνδυασμό με τα χρωματογραφήματα του κορεσμένου κλάσματος των, υποδηλώνει ότι όλα τα δείγματα αντιστοιχούν σε μη-βιοαποδομημένα πετρέλαια.

Πίνακας 5. Γεωχημικοί δείκτες βαθμού ωριμότητας των πετρελαίων

Λόγος	E1	K1	NP	PA29	PA5
CPI	0,99	0,98	0,94	0,97	0,97
Pr/Ph	0,40	0,30	0,26	0,32	0,24
20S/20S+20R	0,52	0,53	0,51	0,52	0,53
bb/(aa+bb)	0,56	0,57	0,58	0,57	0,57
diaS/regR	0,42	0,12	0,15	0,11	0,10
C21/C29	0,26	0,41	0,68	0,72	0,58

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα οργανική γεωχημική μελέτη δειγμάτων πετρελαίου από πέντε διαφορετικούς ταμειυτήρες της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας έδειξε ότι τα πετρέλαια είναι ώριμα θερμικά, μη-βιοαποδομημένα και με σημαντικές ομοιότητες στη χημική σύστασή τους. Προέρχονται κυρίως από θαλάσσια οργανική ύλη με μικρή συμμετοχή και χερσογενούς. Το περιβάλλον απόθεσής των προσδιορίζεται ως ανοξικό, έντονα αναγωγικό. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν γενικά με αντίστοιχα προηγούμενων γεωχημικών μελετών (Γεωργακόπουλος, 1998).

Τα πετρέλαια των κοιτασμάτων Πρίνος, Βόρειος Πρίνος και Κ με βάση την ανάλυση των βιοδεικτών μπορούν να συσχετιστούν με ένα κοινό μητρικό πέτρωμα. Αντίθετα το δείγμα από τον ταμειυτήρα Ε (δείγμα Ε1) μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από άλλο μητρικό πέτρωμα. Η διαφορά αυτή, που προέκυψε από τον συνδυασμό των ανωτέρω μεθόδων, μπορεί να αποτελέσει τη βάση προβληματισμού και διερεύνησης σχετικά με τη μορφοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Πρίνου-Καβάλας και τις συνοδές ιζηματολογικές διεργασίες πλήρωσής της, που επηρεάστηκαν όχι μόνο από το τεκτονικό καθεστώς της περιοχής, αλλά και από την ίδια την εξέλιξη της λεκάνης και τους παλαιοκλιματικούς παράγοντες, που επηρέασαν με τη σειρά τους την τροφοδοσία της.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Γεωργακόπουλος Α. 1998. Μελέτη μητρικών πετρωμάτων της πετρελαιοφόρου λεκάνης Πρίνου-Καβάλας με μεθόδους οργανικής Γεωχημείας. 8^ο Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας με έμφαση στην περιβαλλοντική Γεωλογία. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Τόμος XXXII/3, 325-333, Πάτρα.
- Bray E.E. & Evans E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds, *Ceochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Clark L.P. & Philp S.W. 1989. Geochemical characterization of evaporate and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the black Creek Basin, Alberta, *Canadian Petroleum Geologist Bulletin*, 37, 401-416.
- Diduk A., Simoneit B.R.T., Brassell S.C. & Englinton G. 1978. Organic geochemical indication of paleoenvironmental conditions of sedimentation, *Nature*, 272, 216-222.
- Lalechos N. & Savoyat Ed. 1977. VI Colloquium on the Geology of the Aegean Region, 591-603, Athens.
- Peters K.E. & Moldowan J.M. 1991. Effect of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum, *Organic Geochemistry*, 17, 47-61.
- Proedrou P. 1979. The evaporites formation in the Nestos - Prinos graben in the Northern Aegean Sea, *Annales Geologiques Pays Hellenic*, Tome hors serie fasc II, 1013-1020, Athens.
- Seifert W.K. & Moldwan J.M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In R.B. Johns (eds) *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, 261-290.
- Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G. & Oudin J.L. 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris basin, France, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58, 499-506.

ABSTRACT

A COMPARATIVE STUDY OF OILS FROM KAVALA BASIN USING BIOMARKERS ANALYSIS

Pasadakis N. A.¹, Koutsotheodorou E.¹, Manoutsoglou M.¹, Papakonstantinou K.², Kiomourtzi P.³ and Zeligidis A.³

¹ *Mineral Resources Engineering Department, Technical University of Crete, 73100, Chania, Greece, pasadaki@mred.tuc.gr*

² *GEOTEK, Georesources Technology. Ltd, Pergiali 83, 65201, Kavala, Greece.*

³ *Department of Geology, University of Patras, 26500, Patras, Greece*

Five crude oil samples produced offshore from different formations of Prinos - Kavala basin Northern Greece were characterized using a suite of organic geochemical parameters, including biomarkers and non-biomarkers analytical data. The results reveal similarities within the oils in terms of their source and thermal maturity level. Nevertheless, certain differences in biomarkers composition were observed, indicating possible existence of separate source rocks of specific reservoir. The analytical results of the organic geochemical analyses can be correlated with the geological data in order to understand the processes of basin evolution and oil generation and maturation in the Prinos-Kavala basin.

ΜΕΛΕΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Περδικάτης Β., Κιζλάρη Ε., Πασαδάκης Ν. και Πεντάρη Δ.

Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 73100 Χανιά, vperdik@mred.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση του επίπεδου ρύπανσης των εδαφών των θερμοκηπίων από τη χρήση παρασιτοκτόνων. Ο βαθμός ρύπανσης μελετήθηκε σε σχέση με την εδαφολογική και ορυκτολογική σύσταση του εδάφους. Η μελέτη έγινε στην περιοχή Κουντούρα Παλαιόχωρας, νότια του Νομού Χανίων. Αναλύθηκαν 16 δείγματα εδάφους από 4 θερμοκήπια με αέριο χρωματογράφο φασματογράφο μάζας (GC-MS) με στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό 5 φυτοφαρμάκων. Διαπιστώθηκε πως η προσρόφηση φυτοφαρμάκων από τα εδάφη των θερμοκηπίων είναι συνάρτηση του ποσοστού του αργιλικού κλάσματος και της περιεκτικότητας τους σε οργανικό άνθρακα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες η αυξημένη ζήτηση κηπευτικών καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό, έχει συμβάλει στην ραγδαία αύξηση των θερμοκηπιακών καλλιέργειών. Με στόχο την αύξηση των αποδόσεων και των εισοδημάτων γίνεται συχνά υπερβολική χρήση παρασιτοκτόνων. Τα υπολείμματα των παρασιτοκτόνων ρυπαίνουν το έδαφος και τελικά καταλήγουν σε υδατικούς αποδέκτες με αρνητικές συνέπειες στο ευρύτερο περιβάλλον (Oudejans 1991, Νικολάου κ.ά. 1999).

Στόχος της εργασίας είναι η διερεύνηση της ρύπανσης των εδαφών των θερμοκηπίων από τη χρήση παρασιτοκτόνων. Ο βαθμός ρύπανσης μελετήθηκε σε σχέση τόσο με την εδαφολογική-ορυκτολογική όσο και την κοκκομετρική σύσταση του εδάφους.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

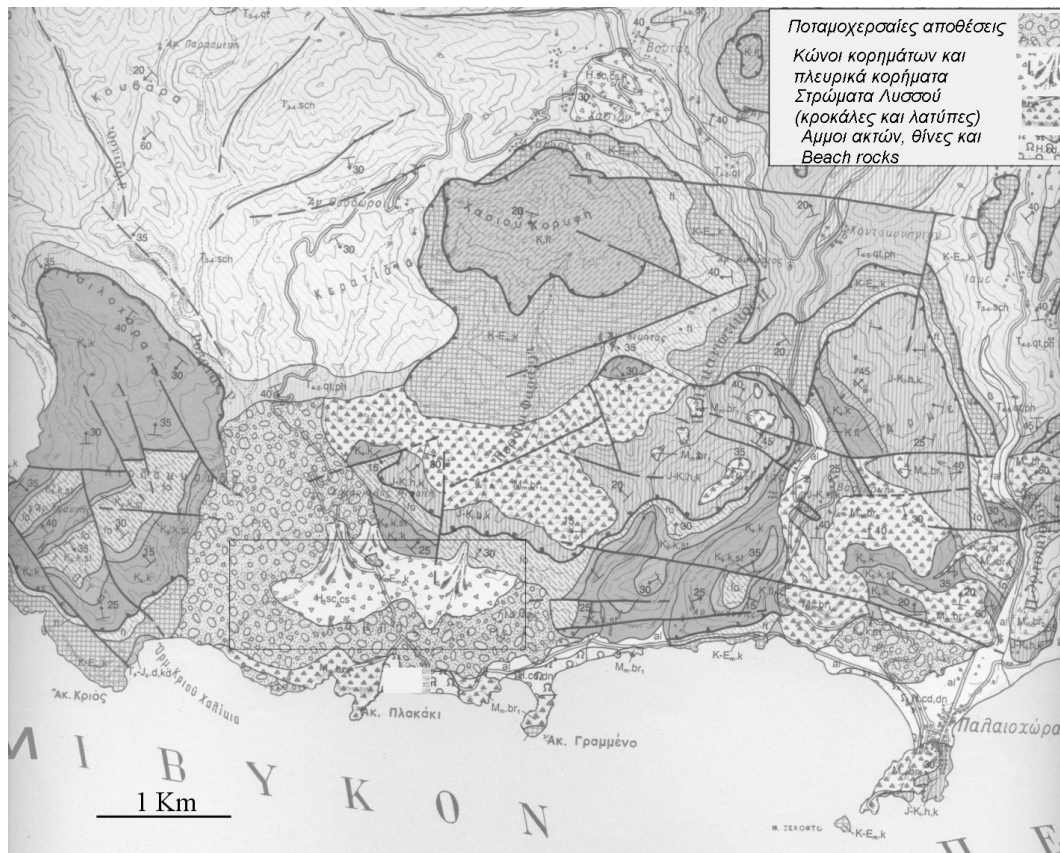
Η μελέτη έγινε στην περιοχή Κουντούρα Παλαιόχωρας, νότια του Νομού Χανίων, όπου υπάρχουν εκτεταμένες θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Κουντούρας. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που παρατηρούνται στην περιοχή μελέτης είναι (ΙΓΜΕ, Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας, φύλλο Παλαιόχωρα, 1:50.000):

1) Τεταρτογενείς αποθέσεις που δημιουργούν κατά θέσεις ένα μικρού πάχους εδαφικό κάλυμμα και αποτελούνται από:

α) Ολοκαινικής ηλικίας άμμους ακτών και συνδεδεμένα κροκαλοπαγή ακτών

β) Αλλουβιακές αποθέσεις που αποτελούνται είτε από αργιλοαμμώδη υλικά και κροκάλες χαλαρής συνεκτικότητας, που εμφανίζονται σε μικρής κλίμακας υπολεκάνες, είτε σχηματίζουν κώνους κορημάτων και πλευρικά κορήματα από τους παράπλευρους λόφους, με λατύπες ποικίλου μεγέθους ανθρακικής και χαλαζιακής σύστασης που είναι αναμειγμένες με ερυθροίλυ, εν μέρη ασύνδετες και εν μέρη χαλαρά συνδεδεμένες.

2) Οι Πλειστοκαινικές ποταμοχερσαίες αποθέσεις είναι ο σχηματισμός που κυριαρχεί, καταλαμβάνοντας την μεγαλύτερη έκταση στην περιοχή μελέτης. Αποτελούνται από κροκάλες και λατύπες ποικίλου μεγέθους και λιθολογικής σύστασης, κατά θέσεις κροκαλοπαγή που εναλλάσσονται με ψαμμίτες, αργίλους και πηλούς, με μέγιστο πάχος τα εκατό περίπου μέτρα.



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Κουντούρας, Ν. Χανίων.

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αναλύσεις εδάφους

Από την περιοχή της Κουντούρας επιλέχθηκαν τέσσερα θερμοκήπια και έγιναν τέσσερις δειγματοληψίες, κατά το διάστημα από την προετοιμασία του εδάφους (Σεπτέμβριος) έως την περίοδο της πρώτης συγκομιδής (Δεκέμβριος) του έτους 2003.

Το θερμοκήπιο 1 καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά, το θερμοκήπιο 2 καλλιεργείται συνεχώς τα 10 τελευταία χρόνια, το θερμοκήπιο 3 καλλιεργείται συνεχώς τα 15 τελευταία χρόνια ενώ το θερμοκήπιο 4 καλλιεργούνταν βιολογικά τα τελευταία 2 χρόνια.

Η αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ορυκτολογικές αναλύσεις εδάφους και αναλύσεις φυτοφαρμάκων. Οι ορυκτολογικές αναλύσεις εδάφους έγιναν στα τέσσερα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας, ενώ οι αναλύσεις φυτοφαρμάκων και στα 16 δείγματα.

Οι αναλύσεις εδάφους περιλαμβάνουν:

- κοκκομετρική ανάλυση
- μέτρηση pH σε νερό/έδαφος, 1:1
- μέτρηση ιοντοεναλλακτικής ικανότητας
- ορυκτολογική ανάλυση διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο κόνεως, τύπου D500 της εταιρείας Siemens, με το λογισμικό Diffrac plus της εταιρείας Socabim. Η ποσοτική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο Rietveld και το λογισμικό Autoquan.
- χημική ανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων-X, τύπου SRS 300 της εταιρείας Siemens.
- προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C με το στοιχειακό αναλυτή C H N.

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του λεπτόκοκκου κλάσματος (<0,063 μm).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική ανάλυση του κλάσματος <0,063 μm.

Ορυκτό	Ποσοστό (%)			
	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Ασβεσίτης	7	15	6	10
Δολομίτης	-	8	-	4
Χλωρίτης	4	-	4	4
Καολινίτης	26	22	11	-
Ιλλίτης	20	24	27	24
Αλβίτης	6	3	4	6
Χαλαζίας	38	28	46	45

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές του pH και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, το ποσοστό του κλάσματος <0,063 mm από την κοκκομετρική ανάλυση, καθώς και τα ποσοστά του οργανικού άνθρακα και των αργιλικών ορυκτών από την ορυκτολογική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών καθορίζουν την ικανότητα ενός εδάφους να προσροφά φυτοφάρμακα.

Από τον πίνακα 2 προκύπτει πως το έδαφος στο θερμοκήπιο 1 έχει το υψηλότερο ποσοστό κλάσματος <0,063 mm (5,8 %), καθώς και το υψηλότερο ποσοστό αργιλικών ορυκτών (50 %). Η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι η δεύτερη υψηλότερη (11,1 meq/100g). Οι διαφορές στα ποσοστά των αργιλικών ορυκτών και του οργανικού άνθρακα αλλά και της ολικής χημικής σύστασης του εδάφους πιθανόν να οφείλονται σε εδαφικά πρόσθετα με στόχο την βελτίωση του εδάφους, όπως προέκυψε από συζητήσεις με καλλιεργητές της περιοχής. Σε ότι αφορά το έδαφος του θερμοκηπίου 3, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (16,3 meq/100g) και το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικού άνθρακα (1,79 %). Τα δύο αυτά θερμοκήπια έχουν και τη μεγαλύτερη ικανότητα για προσρόφηση φυτοφαρμάκων. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για τα τέσσερα δείγματα.

Πίνακας 2. Τιμές των παραμέτρων των τεσσάρων δειγμάτων που καθορίζουν την ικανότητα του κάθε εδάφους να προσροφά φυτοφάρμακα.

Παράμετρος	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Ποσοστό κλάσματος <0,063 mm (%)	5,8	4,7	0,70	1,3
pH	8,0	7,9	7,3	7,6
CEC (meq/100g)	11,1	9,20	16,3	7,90
Ποσοστό αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα <0,063 mm (%)	50	46	42	28
Ποσοστό (%) αργιλικών ορυκτών στο συνολικό δείγμα	2,9	2,2	0,3	0,4
Κανονικοποιημένο ποσοστό αργιλικών ως προς το Θερμοκήπιο 1	100	76	10	14
Οργανικός C (%)	0,41	0,64	1,79	1,49
Κανονικοποιημένο ποσοστό Οργανικού C (%) ως προς το Θερμοκήπιο 3	23	36	100	83

Πίνακας 3. Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων

Δείγμα	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Σύνολο
Θερμ.1	6,7	0,2	0,7	5,4	2,2	58,2	13,0	2,6	0,1	0,8	89,9
Θερμ.2	6,0	0,1	0,7	12,2	2,6	48,9	14,1	5,2	0,2	1,0	91,0
Θερμ.3	8,1	0,3	0,7	2,0	2,6	56,5	13,9	1,4	0,3	0,8	86,6
Θερμ.4	5,1	0,1	0,6	7,8	1,8	64,9	8,4	4,2	0,2	1,0	94,1

3.2 Αναλύσεις φυτοφαρμάκων

Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων στα 16 δείγματα εδάφους πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS). Ως μέθοδος εκχύλισης επιλέχθηκε η μικροεκχύλιση στερεής φάσης, Solid phase microextraction-SPME, (Alpendurada 2000, Hernandez et al. 2000, Zambonin et al. 2002). Ο τύπος της ίνας SPME, η θερμοκρασία ανάλυσης και ο χρόνος της εκχύλισης επιλέχθηκαν σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (Ng et al. 1999, Beltran et al. 2000, Lambropoulou et al. 2000, Lambropoulou & Albanis 2004).

Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος της εταιρίας της εταιρίας FISIONS Instruments GC 8000 series MD 800, με στήλη G & W scientific DB-5MS 30×0,32×0,25 mm, στις ακόλουθες χρωματογραφικές συνθήκες: 250 °C θερμοκρασία του εισαγωγέα, θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου 40 °C (για 2 λεπτά) έως τους 300 °C (για 30 λεπτά) με 20° C/λεπτό. Για την εισαγωγή χρησιμοποιήθηκε splitless mode για 4 λεπτά και μετά split mode με ρυθμό ροής 1/40.

Από τα 18 φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στα 4 θερμοκήπια κατά την περίοδο της δειγματοληψίας επιλέχθηκαν 5 (Πίνακας 4) με βάση τη συχνότητα χρήσης, την τοξικότητά τους και την ποσότητα που χρησιμοποιείται σε μία καλλιεργητική περίοδο.

Τα επιλεχθέντα φυτοφάρμακα ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4. Συγκεκριμένα πρόκειται για τρία μυκητοκτόνα που περιέχουν στο μόριό τους χλώριο (dichlofluanid, triadimefon και vinclozolin), ένα εντομοκτόνο που περιέχει φώσφορο (fenamiphos), καθώς και ένα εντομοκτόνο (pyriproxifen) για το οποίο δεν έχει αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία αναλυτικός προσδιορισμός με αέρια χρωματογραφία. Ο πίνακας 5 παρουσιάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των 5 δραστικών ουσιών που χαρακτηρίζουν την περιβαλλοντική συμπεριφορά τους (Barcelo & Hennion 1997).

Τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου που εφαρμόστηκε είναι ικανοποιητικά χαμηλά και συγκρίσιμα με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, ενώ για πρώτη φορά γίνεται ανάλυση με SPME σε εδαφικά δείγματα με τις συγκεκριμένες δραστικές ουσίες (εξαιρέση αποτελεί το vinclozolin) (Oliva et al. 1999, Soleas et al. 2000, Sandra et al. 2001, Sanchez-Brunete 2002, Stajnbaher & Zurpanic-Kralj 2003, Schellin et al. 2004).

Πίνακας 4. Ιδιότητες επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων

Σκεύασμα	Δραστική ουσία	Ποσοστό συμμετοχής της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα (%)	Μοριακός τύπος	Χημική ομάδα	Χρήση
Euparen	Dichlofluanid	50	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂	Φαινυλ-σουλφαμίδιο	Μυκητοκτόνο-Ακαρεοκτόνο
Nemacur	Fenamiphos	10	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	Οργανοφωσφορικά	Εντομοκτόνο-Νηματοδοκτόνο
Antracol-Bayleton	Triadimefon	2	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	Αζόλες	Μυκητοκτόνο
Admiral	Pyriproxifen	10	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	-	Εντομοκτόνο
Ronilan	Vinclozolin	50	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ NO ₃	Δικαρβοξυμίδιο	Μυκητοκτόνο

Πίνακας 5. Φυσικοχημικές ιδιότητες των δραστικών ουσιών που επιλέχθηκαν.

Δραστική ουσία	Διαλυτότητα ¹ στους 20 °C (g/l)	Τάση ατμών ² στους 20 °C (mPa)	log K _{ow} ³	T _{0,5} ⁴ (ημέρες)	K _{oc} ⁵ (cm ³ /g)
Dichlofluanid	0,0013	0,016	3,7	Μη Διαθέσιμο	1.100
Fenamiphos	0,4	0,12	3,3	16	267
Triadimefon	0,26	<0,1	3,1	40	340
Pyriproxifen	0,0004	0,013	5,4	12	Μη Διαθέσιμο
Vinclozolin	0,0034	1,6 * 10 ⁻⁵	3,0	30	267

¹ Είναι η συγκέντρωση σε g/l μιας χημικής ουσίας που είναι διαλυμένη στο νερό, όταν το νερό βρίσκεται σε επαφή και σε ισορροπία με την καθαρή ουσία.

² Πρόκειται για τη μερική πίεση μιας χημικής ουσίας στην αέρια κατάσταση, όταν αυτή είναι σε ισορροπία με το καθαρό στερεό ή υγρό.

³ Είναι ο λόγος των συγκεντρώσεων ισορροπίας ενός διφασικού συστήματος που αποτελείται από νερό και η-οκτάνιο. Η παράμετρος αυτή είναι χαρακτηριστική της λιποφιλικότητας του μορίου και δίνει μία ένδειξη για την τάση του συστατικού να συσσωρεύεται σε βιολογικές μεμβράνες και ζωντανούς οργανισμούς. Θεωρείται γενικά ότι ουσίες με τιμή $\log K_{ow}$ μεγαλύτερη από 3 μπορεί να παρουσιάσουν βιοσυσσώρευση.

⁴ Ο χρόνος ημιζωής $T_{0,5}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διασκορπιστεί ή να αποδομηθεί η μισή από την αρχική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου.

⁵ Ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα K_{oc} μετράται σε μονάδες cm^3/g . Φυτοφάρμακα με τιμές $K_{oc} < 50$ παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα, αυτά που έχουν τιμές μεταξύ 150 και 500 παρουσιάζουν μέτρια κινητικότητα, ενώ τιμές > 2000 συνεπάγονται μικρή κινητικότητα του φυτοφαρμάκου.

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Την υψηλότερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα παρουσιάζει το δείγμα εδάφους από το θερμοκήπιο 3, που έχει και το υψηλότερο ποσοστό σε οργανικό άνθρακα (πίνακας 2). Στα υπόλοιπα δείγματα η ιοντοεναλλακτική ικανότητα φαίνεται να είναι συνάρτηση των κανονικοποιημένων τιμών των αργιλικών ορυκτών και των κανονικοποιημένων τιμών του οργανικού C.

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια και στις τέσσερις δειγματοληψίες και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των (σε παρένθεση). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στη δειγματοληψία Α, φαίνεται πως συνιστούν μόνιμη ρύπανση του εδάφους, καθώς αυτή πραγματοποιήθηκε κατά την προετοιμασία του εδάφους και πριν την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6, σε 3 δείγματα το dichlofluanid ανιχνεύθηκε σε ποσότητα μεγαλύτερη από το όριο περιβαλλοντικού κινδύνου, που είναι 0,19 ppm (Wezel & van Vlaardingen 2004). Πρόκειται προφανώς για μόνιμη ρύπανση του εδάφους, η οποία σχετίζεται με το ποσοστό του οργανικού άνθρακα αλλά και το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών, δεδομένου ότι το θερμοκήπιο 1 παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό σε αργιλικά ορυκτά (πίνακας 2). Επειδή το θερμοκήπιο 1 καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά, η ρύπανση θα πρέπει να έχει προέλθει από εκπτώσεις προερχόμενες από τα γειτονικά θερμοκήπια με πολυετή χρήση. Η υψηλότερη τιμή του dichlofluanid στο θερμοκήπιο 3 σχετίζεται με την υψηλότερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η οποία όπως αναφέρθηκε οφείλεται στο υψηλό ποσοστό σε οργανικό άνθρακα και λιγότερο στα αργιλικά ορυκτά, τα οποία έχουν πολύ χαμηλή συμμετοχή στο συγκεκριμένο δείγμα. Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι το dichlofluanid έχει μικρή διαλυτότητα και μέτρια κινητικότητα με πιθανή βιοσυσσώρευση, χαρακτηριστικά που εξηγούν την παραπάνω συμπεριφορά του. Η παρουσία του triadimefon σε όλες τις δειγματοληψίες εξηγείται από την σχετικά χαμηλή διαλυτότητά του, τον μεγάλο χρόνο ημιζωής και την μέτρια κινητικότητά του.

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι ψεκασμοί που πραγματοποιήθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν από την κάθε δειγματοληψία.

Πίνακας 6. Φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Δειγματοληψία Α	Dichlofluanid (<2,1 ppm) Triadimefon (<3 ppm)	Dichlofluanid (<2,1 ppm)	Dichlofluanid (5,9 ppm), Triadimefon (<3 ppm)	Triadimefon (<3 ppm)
Δειγματοληψία Β	-	-	Triadimefon (<3 ppm)	Triadimefon (<3 ppm)
Δειγματοληψία Γ	Triadimefon (<3 ppm)	-	Triadimefon (3ppm)	Triadimefon (<3 ppm)
Δειγματοληψία Δ	-	-	Triadimefon (<3 ppm)	Triadimefon (<3 ppm)

Στο θερμοκήπιο 1 πραγματοποιήθηκε ψεκασμός με fenamiphos πριν τη δειγματοληψία Β και με triadimefon πριν τη δειγματοληψία Γ. Η δραστική ουσία triadimefon ανιχνεύεται στην δειγματοληψία Γ. Αντίθετα, το fenamiphos δεν ανιχνεύθηκε. Αυτό αποδίδεται σε δύο λόγους:

1) Το fenamiphos έχει το μικρότερο χρόνο ημιζωής στο έδαφος από τις ουσίες που επιλέχθηκαν (12 ημέρες). Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν εντός δεκαπέντε ημερών από την εφαρμογή των

φυτοφαρμάκων. Τη στιγμή της δειγματοληψίας λοιπόν η μισή ποσότητα του φυτοφαρμάκου είχε ήδη αποδομηθεί.

2) Η κινητικότητα των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (στα οποία ανήκει το fenamiphos) εξαρτάται από το pH, με υψηλές τιμές κινητικότητας σε εδάφη με υψηλές τιμές pH. Το έδαφος στο θερμοκήπιο 1, όπως φαίνεται και στον πίνακα 2 έχει pH ίσο με 8, τιμή μεγαλύτερη από αυτή των υπολοίπων θερμοκηπίων (Barcelo & Hennion 1997).

Στο θερμοκήπιο 2 έγινε ψεκασμός με dichlofluanid, pyriproxyfen και vinclozolin πριν τη δειγματοληψία Γ. Εν τούτοις, ανιχνεύθηκαν ποσότητες dichlofluanid στη δειγματοληψία Α γεγονός που συνηγορεί για μόνιμη ρύπανση του εδάφους του θερμοκηπίου.

Στο θερμοκήπιο 3 έγινε ψεκασμός με triadimefon πριν τη δειγματοληψία Γ. Πράγματι, η ποσότητα αυτή ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται (3ppm). Η δραστική ουσία ανιχνεύεται βέβαια και στις τέσσερις δειγματοληψίες του θερμοκηπίου 3, αλλά στη δειγματοληψία Γ εμφανίζεται με την υψηλότερη συγκέντρωση.

Στο θερμοκήπιο 4 πραγματοποιήθηκε ψεκασμός με pyriproxyfen πριν τη δειγματοληψία Β το οποίο όμως δεν ανιχνεύθηκε (όριο ανίχνευσης - 0,2 ppm), πιθανόν λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής του (12 ημέρες). Αντίθετα ανιχνεύθηκαν ποσότητες triadimefon, με χρόνο ημιζωής 40 ημέρες, σε όλες τις δειγματοληψίες. Συγκρίνοντας τους πίνακες 2 και 6, παρατηρούμε πως τα θερμοκήπια 1 και 3, που έχουν τη μεγαλύτερη ικανότητα για συγκράτηση φυτοφαρμάκων, είναι εκείνα στα οποία εμφανίζεται συστηματική σχέση ανάμεσα στους ψεκασμούς που γίνονται και τις ποσότητες που ανιχνεύονται στο έδαφος.

Τέλος από την ορυκτολογική σύσταση των εδαφών των θερμοκηπίων προκύπτει ότι η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων συνδέεται με το ποσοστό σε αργιλικά ορυκτά και σε οργανικό άνθρακα.

Πίνακας 7. Φυτοφάρμακα με τα οποία έγινε ψεκασμός στα τέσσερα θερμοκήπια και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Δειγματοληψία Α	-	-	-	-
Δειγματοληψία Β	Fenamiphos Triadimefon	- Dichlofluanid	- Triadimefon	Pyriproxyfen -
Δειγματοληψία Γ		Pyriproxyfen Vinclozolin		
Δειγματοληψία Δ	-	-	-	-

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τον Ε.Λ.Κ.Ε. του Πολυτεχνείου Κρήτης για την οικονομική υποστήριξη της συγκεκριμένης μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- ΙΓΜΕ, Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας, φύλλο Παλαιόχωρα, 1:50000.
- Νικολάου Κ., Χριστούλας Δ., Βάρφη Α.Ζ., Κοιμτζόγλου Ι. & Γιαννακούρου Γ. 1999. Το Ανθρωπογενές Περιβάλλον, Πάτρα, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, .
- Alpendurada M. 2000. Solid – phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis, *Journal of Chromatography A*, vol. 889, pp. 3 – 14.
- Barcelo D. & Hennion M.C. 1997. Trace determination of pesticides and their degradation products in water, *Elsevier* .
- Beltran J., Lopez F.J. & Hernandez F. 2000. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis, *Journal of chromatography A*, vol. 885, pp. 389-404.
- Hernandez F., Beltran J., Lopez F.J. & Gaspar J.V. 2000. Use of Solid-Phase Microextraction for the Quantitative Determination of Herbicides in Soil and Water Samples, *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 2313-2322.
- Lambropoulou D.A. & Albanis T.A. 2004. Determination of the fungicides vinclozolin and dicloran in soils using ultrasonic extraction coupled with solid-phase microextraction, *Analytical Chimica Acta*, vol. 514, pp. 125-130.

- Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K. & Albanis T.A. 2000. Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas-chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection, *Journal of chromatography A*, vol. 893, pp. 143-156.
- Ng W.F., Teo M.J.K. & Lakso H.A. 1999. Determination of organophosphorus pesticides in soil by headspace solid-phase microextraction, *Fresenius J Anal Chem*, vol. 363, pp. 673-679.
- Oliva J., Navarro S., Barba A. & Navarro G. 1999. Determination of chlorpyrifos, penconazole, fenarimol, vinclozolin and metalaxyl in grapes, must and wine by on-line microextraction and gas chromatography, *Journal of chromatography A*, vol. 833, pp. 43-51.
- Oudejans J.H. 1991. *Agro-pesticides: properties and functions in integrated crop protection*, Bangkok, United Nations. .
- Sanchez-Brunete C., Miguel E. & Tadeo J.L. 2002. Multiresidue analysis of fungicides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and gas chromatography, *Journal of chromatography A*, vol. 976, pp. 319-327.
- Sandra P., Tienpont B., Vercammen J., Tredoux A., Sandra T. & David F. 2001. Stir bar sorptive extraction applied to the determination of dicarboximide fungicides in wine, *Journal of chromatography A*, vol. 928, pp. 117-126.
- Schellin M., Hauser B. & Popp P. 2004. Determination of organophosphorus pesticides using membrane-assisted solvent extraction combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, vol. 1040, pp. 251-258.
- Soleas G.J., Yan J., Hom K. & Goldberg D.M. 2000. Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection, *Journal of chromatography A*, vol. 882, pp. 205-212.
- Stajnbaher D. & Zupancic-Kralj L. 2003. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, vol. 1015, pp. 185-198.
- Wezel A.P. & Vlaardingen P. 2004. Environmental risk limits for antifouling substances, *Aquatic Toxicology*, vol. 66, pp. 427-444.
- Zambonin C.G., Cilenti A. & Palmisano F. 2002. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the rapid screening of triazole residues in wine and strawberries, *Journal of chromatography A*, vol. 967, pp. 255-260.

ABSTRACT

SOIL POLLUTION STUDY BY THE USE OF PESTICIDES IN GREENHOUSES IN THE PERFECTURE OF CHANIA

Perdikatsis V., Kizlary E., Pasadakis N. and Pentari D.

Technical University of Crete, Department of Mineral Resources Engineering, 73 100, Chania, vperdik@mred.tuc.gr

The aim of this work is the study of the pollution of the soil in greenhouses caused by pesticides. The study was conducted in the region of Kountoura, Palaiochora, situated in the south of the prefecture of Chania. The pollution level was examined with respect to the mineralogical and the pedologic properties of the soil. 16 samples of soil, originated from 4 greenhouses were analyzed. 5 pesticides with organic drastic compounds were selected for analytical determination using GC-MS. It was concluded that the adsorption of pesticides in the soil of greenhouses is connected with the percentage of the clay fraction and the content of organic carbon.

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΕΝΟΣ ΜΗ-ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΙΚΟΥ ΠΟΛΛΑΠΛΟΥ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ ΠΑΛΜΙΚΩΝ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ-ΠΡΟΚΑΤΑΡΚΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Σίδερης Γ.¹, Σωτηρόπουλος Π.¹, Αρβανιτίδης Ν.Δ.², Δημητριάδης Αλ.³, Gaal G.⁴, Rasilainen K.⁴, Buckup K.⁵, Baker J.⁶, Galunov N.⁶, De Meijer R.J.⁷, Christodoulou K.⁸

¹TerraMentor E.E.I.G., Σαρανταπόρου 8, 153 42 Αγ. Παρασκευή, terramen@otenet.gr,

²Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Περιφερειακή Μονάδα Κεντρικής Μακεδονίας, Φράγκων 1, 546 26 Θεσσαλονίκη, narvan@thes.igme.gr,

³IGME, Μεσογείων 70 115 27 Αθήνα, ademetriades@igme.gr

⁴Geological Survey of Finland, PL96, 02151 Espoo., Finland, kalevi.rasilainen@gtk.fi,

⁵DBM - Dr. Buckup, Hohenwarther Str. 2 39126 Magdeburg Germany, dbmbuckup@aol.com,

⁶Selor e.e.i.g., Saffierstraat 101c, 1074 GP Amsterdam, The Netherlands, selor@tiscali.nl,

⁷Kernfysisch Versneller Instituut, Rijksuniversiteit, Groningen Zernikelaan 25, 9747 AA Groningen, The Netherlands, demeijer@kvi.nl,

⁸Wasteman & Envirotech Ltd, 15 E, Arch.Kyprianou Street, 2059 Strovolos, Lefkosia, Cyprus, wastenv@cytanet.com.cy

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος «Promoting Competitive and Sustainable Growth» και του έργου «A non-destructive Pulse Neutron Multiple Detector Tool for use in environmental, hydrocarbon and mineral exploration work (NuPulse)» έχει αναπτυχθεί μία μη-καταστροφική ποσοτική αναλυτική συσκευή, βασισμένη στην τεχνολογία των παλμικών νετρονίων (pulse neutron), για εφαρμογές στην περιβαλλοντική παρακολούθηση και στην κοιτασματολογική έρευνα. Η συσκευή στοχεύει στον επιτόπιο (in-situ) και σε πραγματικό χρόνο ποσοτικό προσδιορισμό μετάλλων και άλλων στοιχείων σε γεωτρήσεις, στην επιφάνεια και εντός των εδαφικών σχηματισμών. Την κοινοπραξία που είναι υπεύθυνη για την υλοποίηση του έργου συνιστούν: το Γεωλογικό Ινστιτούτο της Φινλανδίας, οι ελληνικές εταιρείες TerraMentor ΕΟΟΣ και Τεχνική Προστασίας Περιβάλλοντος, η γερμανική DBM-Dr. Buckup, η ολλανδική Selor eeig, το ολλανδικό ινστιτούτο Rijksuniversiteit Groningen, το βρετανικό πανεπιστήμιο Heriot-Watt University, το Ινστιτούτο Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών (IGME) και η κυπριακή εταιρεία Waste Management & Environmental Technology Ltd. Το πρόγραμμα έχει τους ακόλουθους στόχους:

- Ανάπτυξη για πρώτη φορά ενός πολλαπλού αισθητήρα βασισμένου στην μεθοδολογία των παλμικών νετρονίων για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό μετάλλων και ιχνοστοιχείων, συμπεριλαμβανομένων των στοιχείων Hg, Ni, Cd, Se, Be, B, όπως επίσης Fe, Cu κ.α.
- Χρήση του πολλαπλού αισθητήρα, τόσο για διαγραφίες γεωτρήσεων (logging), όσο και συνεχή και σε πραγματικό χρόνο περιβαλλοντική παρακολούθηση (monitoring).
- Ανάπτυξη ενός εύχρηστου, φιλικού προς τον χρήστη λειτουργικού λογισμικού, που θα διαχειρίζεται τον αισθητήρα και την μετάδοση των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο, όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο, καθώς επίσης και λογισμικού πακέτου επεξεργασίας και ερμηνείας των δεδομένων.
- Αξιολόγηση της απόδοσης του πολλαπλού αισθητήρα σε διαφορετικές εφαρμογές:
 - Ρύπανση από υδρογονάνθρακες (Ελευσίνα, Ασπρόπυργος – Λίμνη Κουμουνδούρου στην Ελλάδα)
 - Μεταλλευτική δραστηριότητα (Au – Orivesi και Zn-Cu – Pyhäsalmi, Φινλανδία; Pb-Zn-Py στο Στρατώνι Χαλκιδικής, Cu-Au στην Ποντοκερασιά Κιλκίς και Cu-Au στις Σκουριές Χαλκιδικής) και
 - Βιομηχανική ρύπανση του εδάφους (Magdeburg, Γερμανία)

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μια κοινοπραξία, αποτελούμενη από εταιρίες εξειδικευμένες στις περιβαλλοντικές εφαρμογές, καθώς και Πανεπιστήμια και Ερευνητικά Ινστιτούτα με προσανατολισμό στην γεωεπιστημονική και πληροφορική έρευνα, συνεργάστηκε για την υλοποίηση ενός ιδιαίτερα πρωτοποριακού ερευνητικού προγράμματος, χρηματοδοτούμενου από την Ε.Ε., με στόχο την ανάπτυξη ενός πολλαπλού αισθητήρα για περιβαλλοντικές και κοιτασματολογικές έρευνες. Το πρόγραμμα συνδυάζει την έρευνα στον τομέα των περιβαλλοντικών τεχνολογιών με στόχο την κατασκευή ενός πρωτότυπου και καινοτόμου πολλαπλού αισθητήρα και την αξιολόγηση του σε διαφορετικές εφαρμογές.

2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ - ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ

Από την βιβλιογραφική έρευνα (Gow & Pollock 1960, Klenke & Flint 1991, Mikhailenko et al. 1993, Kasubuchi & Hasegawa 1994, White et al. 1998, Demetriades & Karmis 2002), που πραγματοποιήθηκε, προέκυψε ότι ελάχιστες παρόμοιες εφαρμογές, βασισμένες στην εκπομπή (μέσω ενός neutron generator) παλμικών νετρονίων, έχουν πραγματοποιηθεί λόγω των περιορισμών που επιβάλλει η χρήση ιοντιζουσών ακτινοβολιών. Μία από τις σημαντικές καινοτομίες του προγράμματος είναι η χρήση «γεννήτριας» παλμικών νετρονίων, (Neutron Source, NS), η οποία αντικαθιστά την πηγή συνεχούς εκπομπής νετρονίων, σε συνδυασμό με τον γραμμικό επιταχυντή, ο οποίος εκπέμπει μόνο αφού ενεργοποιηθεί μηχανικά μέσω της επιφανειακής μονάδας ελέγχου και ηλεκτρονικά μέσω του λειτουργικού λογισμικού. Με τον τρόπο αυτό είναι η πρώτη φορά που η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται με ασφάλεια σε εργασίες πεδίου και όχι μόνο εντός εργαστηρίου (Arvanitidis 1989).

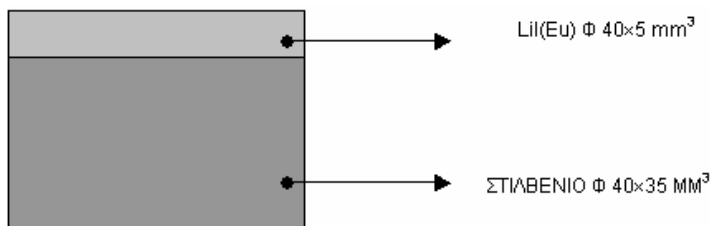
Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα της μεθόδου συνοψίζονται παρακάτω:

- Κάλυψη μεγάλου εύρους περιβαλλοντικών και κοιτασματολογικών εφαρμογών,
- Εκπομπή ακτινοβολίας μόνο κατά την διάρκεια λειτουργίας του αισθητήρα και όχι συνεχώς,
- Ελαχιστοποίηση της επίδρασης του υποβάθρου,
- Τα δεδομένα μετά την επεξεργασία τους και την διαδικασία βαθμονόμησης δύνανται να ερμηνευθούν παρέχοντας πληροφορίες για την ποιοτική και ποσοτική σύσταση του υλικού που ενεργοποιήθηκε από την εκπομπή νετρονίων και
- Ο πολλαπλός αισθητήρας παλμικών νετρονίων δύνανται να χρησιμοποιηθεί τόσο σε γεωτρήσεις σε συνάρτηση με το βάθος, όσο και ως μονάδα συνεχούς παρακολούθησης σε συνάρτηση του χρόνου.

Η τεχνική των παλμικών νετρονίων με μία μόνο αντίδραση Δευτερίου/Τριτίου παράγει νετρόνια με ενέργεια της τάξεως των 14 MeV (Σχ. 1). Για την επίτευξη των καλύτερα δυνατών αποτελεσμάτων απαιτείται υψηλή ενέργεια (fixed energy reference and high neutron output per burst), η οποία σε περιβαλλοντικές εφαρμογές μπορεί να φτάσει τα 10^8 νετρόνια ανά δευτερόλεπτο. Με τη χρήση αυτού του είδους εκπομπής νετρονίων στην ανίχνευση, μπορούν να αναμένονται διαφόρων ειδών αντιδράσεις (high probability of neutron reaction with the environment) με το μέσο:

- ταχεία νετρόνια (fast neutrons, FL, FM)
- επιθερμικά νετρόνια (epithermal neutrons)
- θερμικά νετρόνια (thermal neutrons, TL, TM)
- ακτινοβολία γάμμα από την αντίδραση των ταχέων νετρονίων (γ-rays, PL)

Ο ημι-σημειακός ανιχνευτής (a quasi-point detector with real length of 10 cm) ενός ευαίσθητου κρυστάλλου δύο υλικών, παρέχει νέες δυνατότητες μετρήσεων, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα από 0 έως 2 ms για τα νετρόνια και από 0,5 έως πάνω από 4 ms για την ακτινοβολία γάμμα. Η εφαρμογή του καινοτομικού ανιχνευτή διπλής λειτουργίας παρέχει νέα, ενδιαφέροντα αποτελέσματα (a full spectra approach for all kinds of reactions are presented).



Σχήμα 1. Ανιχνευτής ιοντίζουσας ακτινοβολίας.

Οι ιδιότητες των ανιχνευτών μονοκρυστάλλου (crystal of one material) LiI είναι: Ενεργειακή ανάλυση (Energy resolution) θερμικών νετρονίων ~6%; απόδοση φωτός σε NaI(Tl) κλίμακας γάμμα (relative gamma units) ~35 – 38% (light output in NaI(Tl) gammas scale) (Hendriks et al. 2001).

Πέραν του νέου σωλήνα νετρονίων (neutron tube), αναπτύχθηκαν και νέοι ανιχνευτές υψηλής ευαισθησίας. Αυτή είναι μία εντελώς νέα και καινοτομική προσέγγιση, η οποία συμπεριέλαβε την ακόλουθη βασική έρευνα:

- προσομοίωση της ακτίνας των νετρονίων μέσα στο σωλήνα επιτάχυνσης για διαφορετικά μεγέθη,
- πειράματα με το Δευτέριο/Τρίτιο για την παροχή της απαραίτητης παραγωγής νετρονίων, περίπου 10^8 νετρόνια/δευτερόλεπτο,
- ανάπτυξη μίας μονάδας υψηλής τάσης εύρους από 50 έως 120 kV DC, ανθεκτικής σε θερμοκρασία μέχρι 120°C με περίβλημα εσωτερικής διαμέτρου περίπου 30 mm,
- μελέτη της εξάρτησης της συχνότητας για την παραγωγή νετρονίων και πειράματα διάρκειας ζωής του σωλήνα επιτάχυνσης νετρονίων και
- σύνταξη του απαραίτητου λογισμικού για τη λειτουργία του σωλήνα επιτάχυνσης νετρονίων και τον έλεγχο της ενεργοποίησής τους.

Μετά το σχεδιασμό του πρωτότυπου σωλήνα, δημιουργήθηκαν οι αντίστοιχοι ανιχνευτές.

Συνολικά το σύστημα του αισθητήρα παλμικών νετρονίων συνίσταται από:

- Υπομονάδα ελέγχου του αισθητήρα (PCU),
- Υπομονάδες ανιχνευτών ταχέων νετρονίων (FL, FM),
- Υπομονάδα ανίχνευσης θερμικών νετρονίων (TL, TM),
- Υπομονάδα ανίχνευσης ακτινοβολίας γάμμα NaI(Tl) (PL1, PL2), και
- Υπομονάδα ανίχνευσης ακτινοβολίας γάμμα, gamma-ray module, BGO (Bismuth Germanium Oxide).

Η υπομονάδα ελέγχου του αισθητήρα, από τη μία πλευρά μπορεί να συνδεθεί με τον ακροδέκτη του γεωφυσικού καλωδίου και από την άλλη με οποιαδήποτε υπομονάδα ανιχνευτών. Η PCU ελέγχει τις υπομονάδες των ανιχνευτών και της πηγής νετρονίων, σύμφωνα με τις εντολές που δέχεται από την επιφανειακή μονάδα ελέγχου (SCU), συγκεντρώνει τα δεδομένα από τους ανιχνευτές και τα μεταφέρει στην SCU στο άλλο άκρο του καλωδίου.

Η υπομονάδα ανίχνευσης θερμικών νετρονίων παράγει χρονικά φάσματα θερμικών νετρονίων. Οι υπομονάδες TL1, TL2 και TM1 είναι διαμέτρου 4.3 cm. Το υλικό του κρυστάλλου σπινθηρισμού (scintillation crystal material) σε όλες τις υπομονάδες ανίχνευσης θερμικών νετρονίων είναι ιωδιούχο λίθιο με πρόσμιξη με ευρώπιο (Galunov 1998, Hendriks et al. 2002).

Οι υπομονάδες ακτινοβολίας γάμμα παράγουν ενεργειακά φάσματα ακτίνων γάμμα. Οι υπομονάδες PL1 και PL2 έχουν διάμετρο 4.3 cm, και περιέχουν έναν κρύσταλλο σπινθηρισμού ιωδιούχου νατρίου με πρόσμιξη με θάλλιο.

Η υπομονάδα ανίχνευσης ακτινοβολίας γάμμα BGO παράγει ενεργειακά φάσματα ακτινοβολίας γάμμα. Η υπομονάδα έχει διάμετρο 7.3 cm και περιέχει έναν κρύσταλλο σπινθηρισμού από γερμανικό βισμούθιο ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).

Ο αισθητήρας με την τεχνική των παλμικών νετρονίων υποστηρίζεται από κατάλληλο λογισμικό, το οποίο συμπεριλαμβάνει τα ακόλουθα:

1. Λογισμικό ελέγχου της λειτουργίας του αισθητήρα παλμικών νετρονίων,

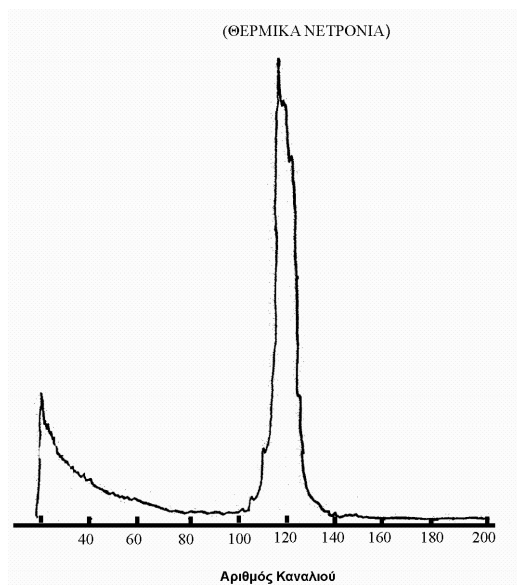
2. Λογισμικό επεξεργασίας των δεδομένων που ελήφθησαν, με ανάλυση φάσματος πλήρους κλίμακας, για πεδίο χρόνου (time domain) ανάμεσα σε 100 και 2000 μs για την εξασθένιση των νετρονίων και για περίπου 1500 μs στο ενεργειακό φάσμα,
3. Λογισμικό για τον έλεγχο της άμεσης επεξεργασίας των δεδομένων και της αποθήκευσής τους για περαιτέρω επεξεργασία και
4. Λογισμικό βασισμένο σε Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφόρησης για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε εύκολα κατανοητή μορφή γραφήματος.

Μία επιφανειακή μονάδα ελέγχου διαχειρίζεται τις καταγραφές που φτάνουν σε αυτήν μέσω γεωφυσικού καλωδίου. Η μονάδα ελέγχου συνδέεται με φορητό ηλεκτρονικό υπολογιστή και αυτός με μονάδα GSM για την μεταφορά των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο, όπου αυτό κρίνεται απαραίτητο.

Παραδοσιακά, η καταγραφή των θερμικών νετρονίων σε γεωλογικές/περιβαλλοντικές εφαρμογές γίνεται μέσω των αναλογικών ανιχνευτών ^3He , διασφαλίζοντας την καταγραφή των καμπύλων εξασθένισης. Για την μέτρηση της ακτινοβολίας γάμμα χρησιμοποιούνται κρύσταλλοι NaI. Και οι δύο μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση διαφόρων ουσιών, ενώ η μέθοδος νετρονίων είναι ευαίσθητη σε οποιοδήποτε υδρογονάνθρακα, όπως επίσης και σε βαρέα μέταλλα (Σχ. 2). Οι μετρήσεις της ακτινοβολίας γάμμα μπορεί να αντιστοιχούν σε ένα μεγάλο αριθμό μεταλλικών στοιχείων, όπως τα Cu, Ni, Cd, Mn, Mg, Au κ.ά. Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαίτερες ιδιότητες διαφορετικών ραδιενεργών συμβάντων, δύο προσεγγίσεις έχουν προταθεί:

- (i) η πρώτη αφορά δύο κανάλια με διαφορετικούς ανιχνευτές σε κάθε κανάλι και
- (ii) η δεύτερη, ενός καναλιού με συνδυασμένο ανιχνευτή.

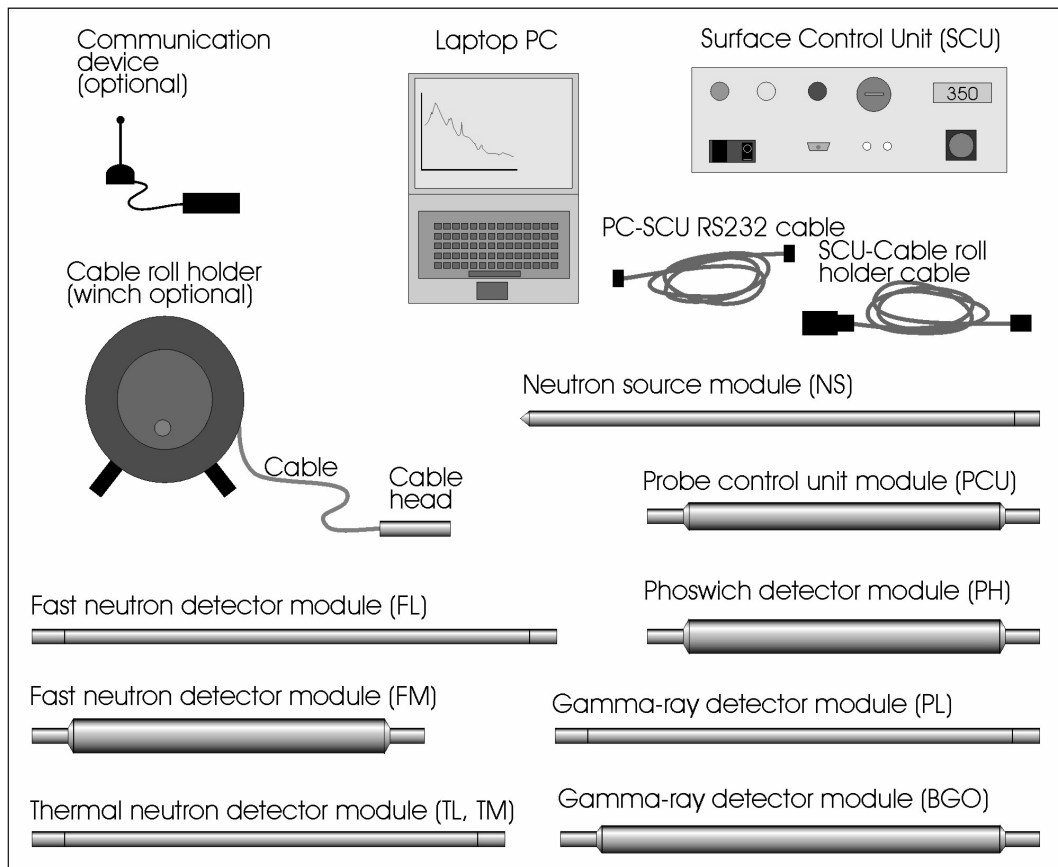
Η πρώτη λύση διευρύνει τις τεχνολογικές δυνατότητες, συμπεριλαμβάνοντας μία πηγή που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ανιχνευτές. Ο αρθρωτός σχεδιασμός διασφαλίζει την ευελιξία. Ο δεύτερος τρόπος είναι πιο απαιτητικός και αποτελεί μια εντελώς νέα προσέγγιση στις τεχνικές και μεθόδους περιβαλλοντικής παρακολούθησης.



Σχήμα 2. Ενεργειακό φάσμα στην έξοδο του συνδυασμένου ανιχνευτή υπό ακτινοβολία με Pu-Be σε σφαίρα παραφίνης (θερμικά νετρόνια).

Ο αισθητήρας αποτελείται από επιμέρους μονάδες. Ο αρθρωτός σχεδιασμός του επιτρέπει τη χρήση διαφόρων συνδυασμών των ανιχνευτών, την ευκολότερη συντήρηση και επισκευή, και τον ανετότερο χειρισμό και μεταφορά. Το σύστημα παρακολούθησης αποτελείται από τη μονάδα επιφάνειας και τον αισθητήρα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ένα καλώδιο (Σχ. 3). Η μονάδα επιφάνειας αποτελείται από τη μονάδα ελέγχου επιφάνειας (Surface Control Unit - SCU) και έναν

φορητό υπολογιστή (laptop). Ένα από τα πρωτότυπα επίσης συμπεριλαμβάνει μία συσκευή επικοινωνίας Siemens TC-35 για την αυτόματη μεταφορά των δεδομένων μέσω δικτύου GSM. Ο αισθητήρας αποτελείται από τη μονάδα ελέγχου του αισθητήρα (Probe Control Unit - PCU), από ένα συνδυασμό ανιχνευτών και μία υπομονάδα πηγής νετρονίων (NS). Κάθε πρωτότυπο σύστημα διαθέτει έναν ακροδέκτη υποδοχής του γεωφυσικού καλωδίου (cable head), η οποία συνδέεται με την υπομονάδα PCU. Όλες οι υπομονάδες, εκτός από το SCU, έχουν αδιάβροχες και ανθεκτικές στην πίεση προστατευτικές θήκες από ανοξείδωτο ασάλι.



Σχήμα 3. Επιμέρους τμήματα της διάταξης παρακολούθησης με την μέθοδο εκπομπής παλμικών νετρονίων.

3 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ – ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΕΔΙΟΥ

Η αξιολόγηση της απόδοσης του πολλαπλού αισθητήρα έγινε σε διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα ώστε να καλυφθούν οι περισσότερες δυνατές περιβαλλοντικές (Daniels et al. 1995) και κοιτασματολογικές εφαρμογές (Nargolwalla et al. 1977). Πιο συγκεκριμένα:

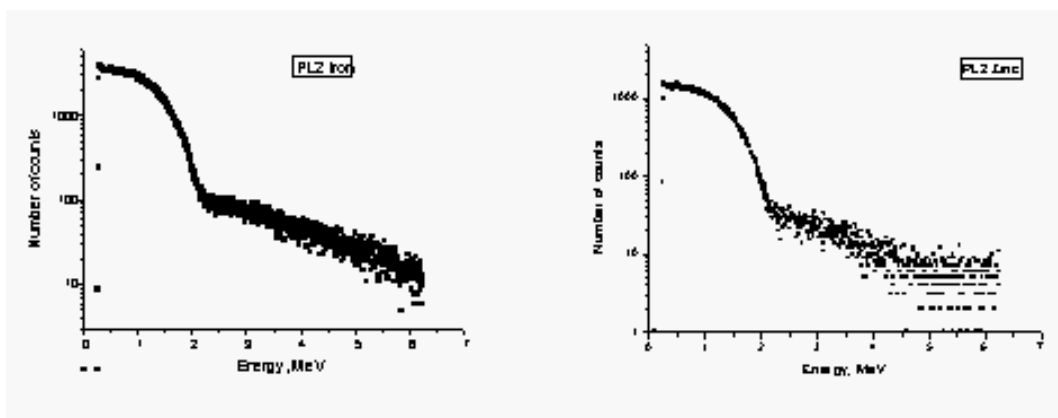
- Ρύπανσης από υδρογονάνθρακες (Ελευσίνα, Ασπρόπυργος – Λίμνη Κουμουνδούρου στην Ελλάδα),
- Κοιτασματολογική δραστηριότητα (Au – Orivesi και Zn-Cu – Pyhäsalmi, Φινλανδία; Zn-Pb Στρατώνι Χαλκιδικής, Cu-Au στην Ποντοκερασιά Κιλκίς και Σκουριές Χαλκιδικής) (Rasilainen & Nurmi 1999, Arvanitidis 2003) και
- Βιομηχανική ρύπανση εδάφους (Magdeburg, Γερμανία).

Παράλληλα με τις μετρήσεις πεδίου έγιναν και μετρήσεις βαθμονόμησης των ανιχνευτών σε υψηλής καθαρότητας χημικά στοιχεία και ανόργανες χημικές ενώσεις, όπως ψευδαργύρου, χαλκού,

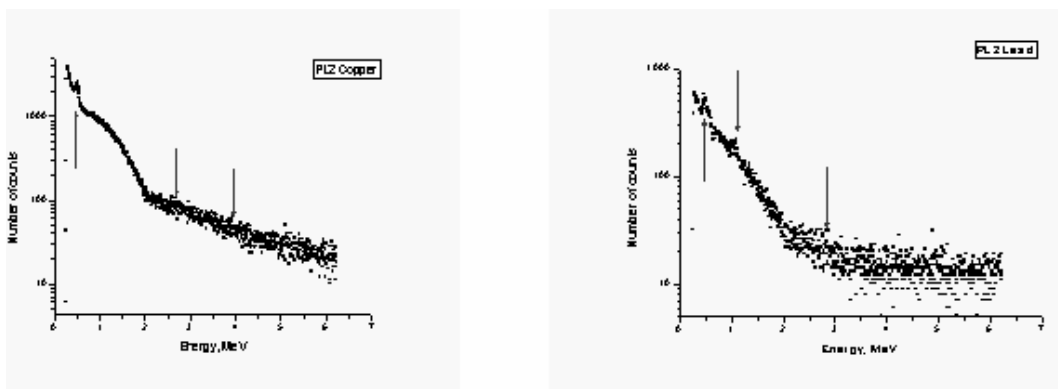
μόλυβδου, θείου, αλουμινίου και πυριτίου (Σχ. 5, 6 και 7) στις εγκαταστάσεις των εταιρειών Χαλκώρ Α.Ε., Σιδενώρ Α.Ε., ΜΕΒΙΟΡ, Ελληνική Βιομηχανία Χημικών Λιπασμάτων και Ελληνικός Χρυσός.



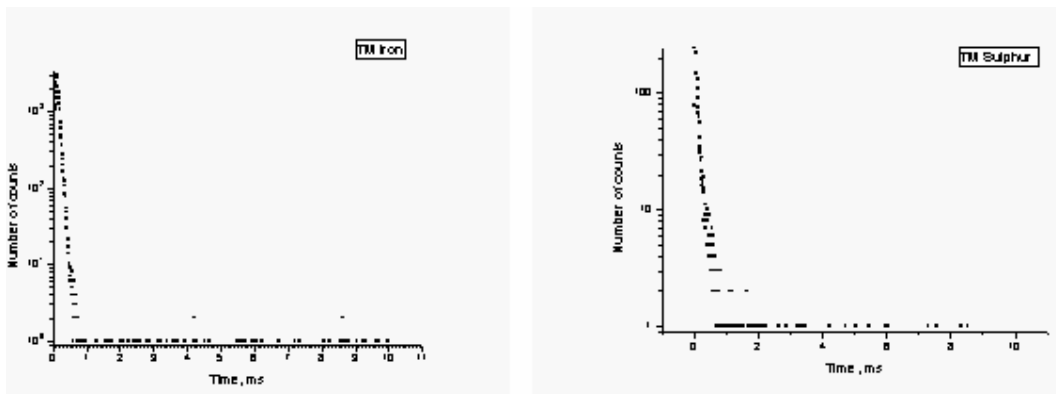
Σχήμα 4. Φωτογραφίες από τη διαδικασία βαθμονόμησης του θείου στις εγκαταστάσεις Βιομηχανίας Χημικών Λιπασμάτων (αριστερά) και μολύβδου στις εγκαταστάσεις Χαλκώρ (δεξιά).



Σχήμα 5. Διάγραμμα του ενεργειακού φάσματος για τον ανιχνευτή γάμμα ακτινοβολίας του σιδήρου (αριστερά) και του ψευδάργυρου (δεξιά).



Σχήμα 6. Διάγραμμα του ενεργειακού φάσματος για τον ανιχνευτή γάμμα ακτινοβολίας του χαλκού (πάνω αριστερά) και του μολύβδου (πάνω-δεξιά).



Σχήμα 7. Διάγραμμα του ενεργειακού φάσματος για τον ανιχνευτή θερμικών νετρονίων ακτινοβολίας του σιδήρου (αριστερά) και του θείου (δεξιά).

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την επεξεργασία και αξιολόγηση των μετρήσεων πεδίου και της βαθμονόμησης προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Είναι εφικτή η ποιοτική αναγνώριση των μετάλλων και άλλων στοιχείων, γεγονός που καθιστά το σύστημα του αισθητήρα παλμικών νετρονίων και των ανιχνευτών πολύτιμο εργαλείο για την κοιτασματολογική και την περιβαλλοντική έρευνα.
- Η ποσοτικοποίηση της πληροφορίας μετά την επεξεργασία των πρωτογενών δεδομένων απαιτεί τη συνέχιση της διαδικασίας βαθμονόμησης με «καθαρά» προϊόντα και εμπλουτίσματα διαφορετικών συγκεντρώσεων.
- Μία πιο αποτελεσματική διάταξη των ανιχνευτών, με αντίστοιχη μείωση του μεγέθους της όλης διάταξης, είναι υπό διερεύνηση και πιθανός στόχος επόμενου προγράμματος.
- Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του αισθητήρα παλμικών νετρονίων σε περιβαλλοντικές εφαρμογές κρίνεται απαραίτητη η εγκατάσταση του για μεγάλο χρονικό διάστημα σε επιβαρυμένες περιοχές και σε λειτουργία συνεχούς καταγραφής.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το έργο *NuPulse* συγχρηματοδοτείται από το 5^ο Πρόγραμμα Πλαίσιο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης της Ευρωπαϊκής Ένωσης (1998-2002) και λήγει το φθινόπωρο του 2005. Ευχαριστούμε τις ελληνικές εταιρείες Βιομηχανία Χημικών Λιπασμάτων, Ελληνικός Χρυσός, ΜΕΒΙΟΡ, ΣΙΔΕΝΩΡ και ΧΑΛΚΩΡ για την πολύτιμη συμπαράσταση και συνεργασία τους.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Arvanitidis N.D. 1989. Methodological notes on multielement (REE) determination by INAA. *Mineral Wealth*, 11-19.
- Arvanitidis N.D. 2003. Gold deposits in Greece: Genetic types and economic perspectives. *Proceed., 7th Biennial SGA meeting on "Mineral Exploration and Sustainable Development"*, Athens, Millpress Rotterdam, 941-943.
- Daniels J.J., Roberts R. & Vendl M. 1995. Ground penetrating radar for the detection of liquid contaminants. *J. of Appl. Geophys.*, 33 (33), 195-207.
- Demetriades A. & Karmis P. 2002. Technologies for the detection of metallic & non-metallic elements and hydrocarbons. *NuPulse WP1 Evaluation of Technologies project. IGME Open File Report*, Athens, 25 pp.
- Galunov N.Z. 1998. New generation of high effective organic scintillators and their process technology. *Trans. of International Technology Transfer Conf. Iowa State Univ. (U.S.A.)*, 124-126.
- Gow J. D. & Pollock H.D. 1960. Development of Compact Evacuated Pulse Neutron Source, *Rew. Sci. Instr.* 31, 312-315.

- Hendriks P.H.G.M., Limburg J. & De Mejer R.J. 2001. Full spectrum analysis of natural γ -ray spectra, *Journal of Environmental Radioactivity*, 53, 365-380.
- Hendriks P.H.G.M., Maucec M. & De Mejer R.J. 2002. MCNP modelling of scintillation – detector γ -ray spectra for natural radionuclides. *App. Radiat. Isot.*, 57, 449-457.
- Kasubuchi T. & Hasegawa S. 1994. Measurement of Spatial Average of field soil water content by the long heat probe method. *Soil science and plant nutrition*, 40 (4), 565.
- Mikhailenko B.V., Gulko V.M. & Yakovlyev K.J. 1993. Compact Neutron Generators for Applied Research. In: International Conference "Physic in Ukraine", Kiev. Proceed., Nuclear Physics, 58-61.
- Nargolwalla S.S., Kung A., Legrady O.J., Strever J., Csillag A. & Seigel H.O. 1977. Nuclear metalog grade logging in mineral deposits. *Nuclear techniques and mineral resources*, IAEA, Vienna.
- Rasilainen K. & Nurmi P.A. 1999. Application of rock geochemistry in exploration at the Kutemajarvi gold deposit, southern Finland. In: C.J. Stanly *et al.* (eds), *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Proceedings of the 5th Biennial SGA Meeting and IAGOD Quadrennial Symposium, London, 1431-1434.
- White A.J., Blamire M.G., Corlett C.A., Griffiths B.W., Martin D.M., Spencer S.B. & Mullock S.T. 1998. Development of a portable time – of- flight membrane inlet mass spectrometer for environmental analysis. *Review of Scientific instruments*, 69 (2), 565-571.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF A NON-DESTRUCTIVE PULSE NEUTRON MULTIPLE DETECTOR TOOL FRO USE IN ENVIRONMENTAL, HYDROCARBON AND MINERAL EXPLORATION WORK-PRELIMINARY RESULTS

Sideris G.¹, Sotiropoulos P.¹, Arvanitidis N. D.², Demetriades A.³ and Gaal G.⁴, Rasilainen K.⁴, Buckup K.⁵, Baker J.⁶, Galunov N.⁶, De Meijer R. J.⁷, Christodoulou K.⁸

¹*TerraMentor E.E.I.G., 8 Sarantaporou & Str. Tompra, Ag. Paraskevi 153 42, Greece, terramen@otenet.gr,*

²*Institute of Geology and Mineral Exploration, Regional Division of Central Macedonia, 1 Fragon, 546 26 Thessaloniki, Greece, narvan@thes.igme.gr,*

³*Institute of Geology and Mineral Exploration, 70 Messoghion, 115 27 Athens, Greece, ademetriades@igme.gr,*

⁴*Geological Survey of Finland, PL96, 02151 Espoo, Finland, kalevi.rasilainen@gtk.fi,*

⁵*DBM - Dr. Backup Hohenwarther Str. 2, 39126 Magdeburg, Germany, dbmbuckup@aol.com,*

⁶*Selor e.e.i.g., Saffierstraat 101c, 1074 GP Amsterdam, The Netherlands, selor@tiscali.nl,*

⁷*Kernfysisch Versneller Insituut, Rijksuniversiteit, Groningen Zernikelaan 25, 9747 AA Groningen, The Netherlands, demeijer@kvi.nl, ,*

⁸*Wasteman & Envirotech Ltd, 15 E, Arch.Kyprianou Street,2059 Strovolos, Lefkosia, Cyprus, wastenv@cytanet.com.cy*

This project conforms to Key action 1, innovative products, processes and organisation, in particular to the Targeted Research Action (TRA) 1.5 "products - services": evolutionary value-added and resource-saving products-services, including miniaturised systems, contributing to the concept of a "product-service", an advanced tool, which through its enhanced universal detection system is able to provide an added value service beyond standard devices. The project has developed a non-destructive analytical device based on neutron technology for use in continuous environmental monitoring and assessment, as well as in hydrocarbon and mineral exploration and processing. Such a device is currently not available on the market. The new device aims at the fast and quantitative detection of elements and compounds in bore holes and on surface and will be a significant contribution to the technology of real time monitoring of environmental pollution and its changes. Existing data on analytical and monitoring techniques, as well as scientific and socio-economic data for the proposed test sites have been collected, compiled and reported. Pulsed neutron sources have been developed and dose rates produced by the neutron sources have been both calculated

and measured. Requirements for appropriate shielding have been calculated and tested and testing and calibration constructions have been prepared. NaI(Tl) and BGO gamma-ray detectors, LiI(Eu) thermal neutron detectors, Stilbene fast neutron detectors and NaI(Tl)+LiI(Eu) Phoswich detectors have been developed and packed into water- and pressure-proof steel housings. The control system for the tool has been designed constructed. The five PNDT prototypes have been completed. Monte Carlo simulations have been carried out to optimize the design of the device, and standard gamma-ray spectra have been produced for a set of elements. Software modules have been developed for the analysis and display of thermal neutron data, for creating log track displays of the obtained data in real time, for controlling the measurements and obtaining the data for the detectors, for storing and transmitting the data. A database has been created for the storage of data received from the tool. Software has been acquired for the analysis of gamma-ray data. Field measurements using two pulsed neutron sources coupled with thermal neutron detectors have been conducted to produce data for both software and method development.

ΤΑ ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΑΓΡΟΚΗΠΙΑΣ-ΜΙΤΣΕΡΟΥ ΝΗΣΟΥ ΚΥΠΡΟΥ ΚΑΙ Η ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΛΑΦΡΟΒΑΡΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ

Σταματάκης Μ.¹, Μαμούχα Ε.², Πολίτη Τ.³ και Μαλιώτης Γ.⁴

¹ Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος ΕΚΠΑ
157 84, Αθήνα, stamatakis@geol.uoa.gr

² Πανιωνίου 91, Καισαριανή Αθήνα, eni_17m@yahoo.com

³ Δουκ. Πλακεντίας 16, Μελίσσια Αθήνα

⁴ Ελληνική Μεταλλευτική Εταιρεία, Κυριάκου Μάτση 1, Τ.Θ. 21510, 1510 Λευκωσία, Κύπρος
G.Maliotis@eme.com.cy

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

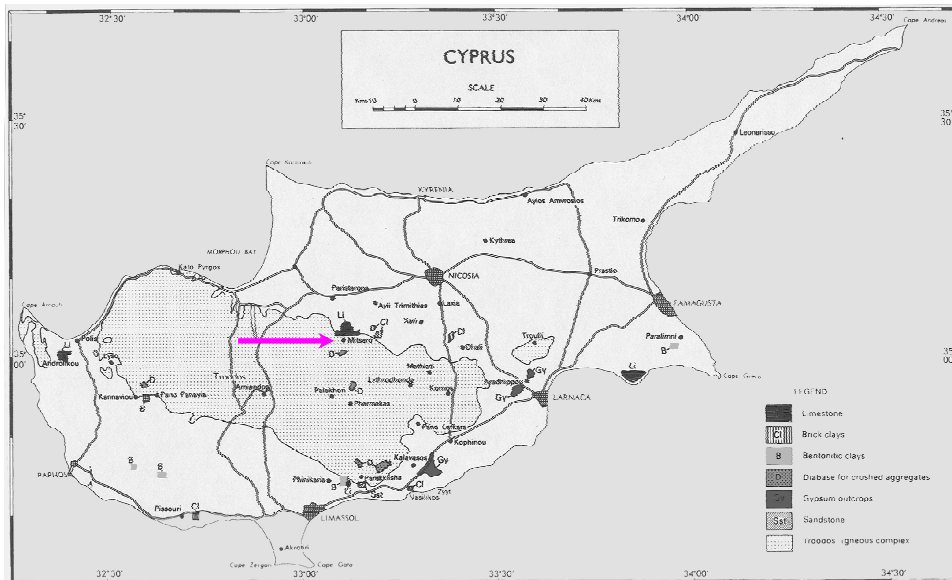
Η εργασία αυτή περιλαμβάνει τη μελέτη μπεντονίτη προέλευσης Κύπρου, ειδικότερα της περιοχής Αγροκηπιάς-Μιτσερού, ως προς την ορυκτολογική του σύσταση καθώς και την έρευνα και δοκιμή του στην παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών (LWA). Παραθέτονται πληροφορίες για τη γεωλογία της περιοχής και χαρακτηρίζεται ορυκτολογικά το υπό μελέτη υλικό. Αναφέρονται οι αναλυτικές μέθοδοι και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση και επεξεργασία των δειγμάτων μπεντονίτη καθώς και τα συμπεράσματα που προέκυψαν. Γενικά διακρίθηκαν δύο μπεντονιτικά υλικά, ένα πτωχό και ένα πλούσιο σε ζεόλιθο και πολύμορφα του πυριτίου. Και τα δύο αυτά υλικά ομογενοποιήθηκαν, αναμείχθηκαν με καύσιμη ύλη και μορφοποιήθηκαν ως σφαιρίδια διαμέτρου <2 εκατοστών, τα οποία φρύχθηκαν σε θερμοκρασία ~1100°C. Μελετήθηκε η ορυκτολογία, η υφή και η δομή των φρυγμένων υλικών. Γενικά, τα προκύπτοντα συνθετικά αδρανή είναι μικρού ειδικού βάρους, κατάλληλης θλιπτικής αντοχής και συγκρίσιμα με αντίστοιχα βιομηχανικά προϊόντα του εμπόριου. Τα ανωτέρω ελαφροβαρή σφαιρίδια θα πρέπει να δοκιμασθούν σε ημι-βιομηχανική κλίμακα, εις τρόπον ώστε να τύχουν βιομηχανικής εφαρμογής.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην Περιοχή Μιτσερού-Αγροκηπιάς (Εικόνα 1) η μεταλλευτική εταιρεία HMC Ltd εξορύσσει μπεντονιτικό υλικό το οποίο κατευθύνεται κυρίως στις αγορές του εξωτερικού ως άμμος υγιεινής, συνδετικό υλικό σφαιροποίησης σιδηρομεταλλεύματος και άλλες εξειδικευμένες χρήσεις. Ο μπεντονίτης αυτής της περιοχής εμφανίζεται σκληρός και με σαφή στρώση στα κατώτερα στρώματα και είναι τοποθετημένος τεκτονικά μεταξύ Μεσοζωικών κοραλλιογενών ασβεστόλιθων και μαξιλαροειδών λαβών. Με κριτήριο τη σκληρότητα, τη στρώση και το χρώμα του υλικού, διακρίνονται δύο μπεντονιτικά υλικά, τα οποία είναι εύκολο να εντοπιστούν και διαχωριστούν στο μέτωπο εξόρυξης. Το κατώτερο στρωματογραφικά υλικό είναι πολύ λεπτόκοκκο και λεπτοστρωματώδες, σχετικά σκληρό με θραυσμό γωνιώδη και εμφανίζεται με πορφυρό, καστανό, κίτρινο και υπόλευκο χρώμα. Αντίθετα, το ανώτερο στρωματογραφικά υλικό εμφανίζεται άστρωτο, γαιώδες, με μεγάλη πλαστικότητα και υδατοαπορροφητικότητα, μικρή σκληρότητα και ομογενές τεφρό-πράσινο χρώμα. Σε σχετικά παλαιές επιφάνειες, εμφανίζει τις κλασικές μορφές ενυδάτωσης/ξήρανσης των πλούσιων σε διογκούμενα ορυκτά μπεντονιτών. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των δύο τύπων μπεντονιτικού υλικού αυτής της περιοχής και η δυνατότητα χρήσης του στην κατασκευή ελαφροβαρών αδρανών (LWA). Τα ελαφροβαρή αδρανή είναι σφαιρίδια μεγάλης αντοχής και μικρού ειδικού βάρους, εξαιτίας του μεγάλου πορώδους που εμφανίζουν. Έχουν πολλές εφαρμογές ιδιαίτερα στον κατασκευαστικό τομέα ως πρώτη ύλη για την κατασκευή ελαφροβαρούς σκυροδέματος (LWC) και για την παραγωγή ελαφρών δομικών λίθων για τοιχοποιία. Εκτός αυτού του τομέα έχει και άλλες χρήσεις ως καθαριστικό φίλτρο, στα δοχεία αποθήκευσης λιπάσματος, ως ελαφρύ κόνιαμα, στη γεωργία κ.α.

2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ

Δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα μπεντονίτη βάρους ~100 Kg το καθένα εξορύχθηκαν από πρόσφατο μέτωπο του υπάρχοντος ορυχείου στην περιοχή Αγροκητιά-Μιτσερό. Το δείγμα LBC (Κατώτερος Μπεντονίτης) αντιπροσωπεύει τις κατώτερες στρωματοειδείς σκληρές αποθέσεις του μπεντονίτη, ενώ το UBC (Ανώτερος Μπεντονίτης) αντιπροσωπεύει τις ανώτερες, τυπικές αποθέσεις του μπεντονίτη. Τα ολικά (αντιπροσωπευτικά) δείγματα θραύστηκαν, ομογενοποιήθηκαν με τη μέθοδο των τεταρτημορίων και ένα μέρος τους κονιοτοποιήθηκε για ορυκτολογική μελέτη με ακτίνες-Χ.



Εικόνα1. Γεωλογικό σκαρίφημα της νήσου Κύπρου όπου φαίνεται η περιοχή μελέτης (βέλος)

Μερικά τεμάχια του θραυσμένου δείγματος λειοτριβήθηκαν και ακτινογραφήθηκαν ξεχωριστά για τη διαπίστωση της ομοιογένειας του υλικού, ενώ άλλα επικαλύφθηκαν με γραφίτη ή χρυσό για παρατήρηση και μικροαναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

2.1 Περίθλαση ακτίνων-Χ

Από τη μελέτη των δειγμάτων με την χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD-SIEMENS D-5005) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM-JEOL JSM-5600, OXFORD LINK™ISIS™) γενικά προέκυψε ότι ο Κατώτερος Μπεντονίτης χαρακτηρίζεται από τη σχετικά άφθονη παρουσία κλινοπιλόλιθου και οπάλιου-CT, ενώ ο Ανώτερος Μπεντονίτης είναι πλούσιος σε σμεκτίτη (Πίνακας 1).

Πίνακας 1 Ορυκτολογική σύσταση αντιπροσωπευτικών δειγμάτων Μπεντονίτη Αγροκητιάς-Μιτσερού

Ορυκτό	UBC	UBC-Z1	UBC-Z2	LBC	LBC-Z3	LBC-Z4
Σμεκτίτης	K	K	K	K	K	K
Κλινοπιλόλιθος	E	E	E	K	K	K
Χαλαζίας	Δ	Δ	Δ	K	K	K
Οπάλιος-CT	--	--	--	Δ	Δ	E
Πλαγιόκλαστο	K	K	Δ	--	E	--
Ασβεστίτης	K	K	Δ	--	--	--
Ιλλίτης	--	--	--	E	E	--
Χλωρίτης	E	E	E	--	--	--

UBC = ανώτερος μπεντονίτης, LBC = κατώτερος μπεντονίτης, K = κύριο ορυκτό, Δ = δευτερεύον ορυκτό, E = επιουσιώδες ορυκτό, Z1-Z4 = θραύσματα δειγμάτων του οικείου οριζόντιου

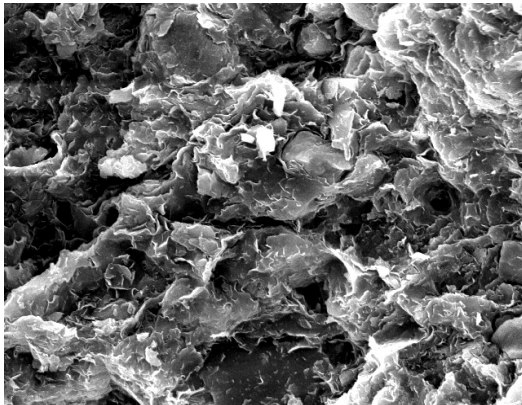
Λεπτομερέστερα, από τη μελέτη των ανωτέρω δύο ολικών δειγμάτων, αλλά και των επί μέρους θραυσμάτων πετρώματος διαπιστώνεται ότι ο εξεταζόμενος μπεντονίτης, εκτός από σμεκτίτη, περιέχει στα κατώτερα τμήματά του κλινοπιλόλιθο και χαλαζία ως κύρια ορυκτολογικά συστατικά, ενώ

κατά θέσεις περιέχει οπάλιο-CT και ιλλίτη. Στα ανώτερα τμήματα συναντάμε σμεκτίτη, πλαγιόκλαστα και ασβεσίτη ως κύρια ορυκτολογικά συστατικά, χαλαζία ως δευτερεύον ορυκτολογικό συστατικό, ενώ ο χλωρίτης και ο κλινοπιλόλιθος είναι επουσίωδη ορυκτά.

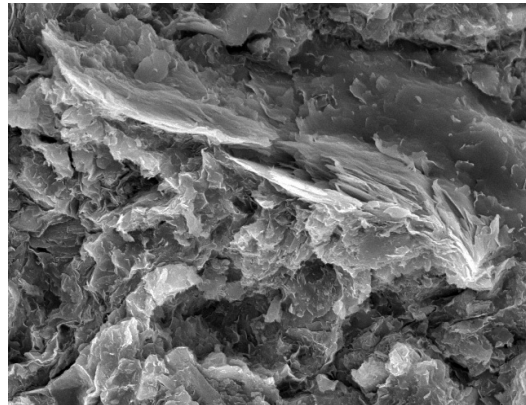
2.2 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Για τη μελέτη της μικροδομής και των ποικίλων αυθιγενών ορυκτών που εντοπίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα (ζεόλιθος, οπάλιος-CT και σμεκτίτες) εξετάστηκαν 4 θραύσματα από καθένα των δύο τύπων μπεντονίτη.

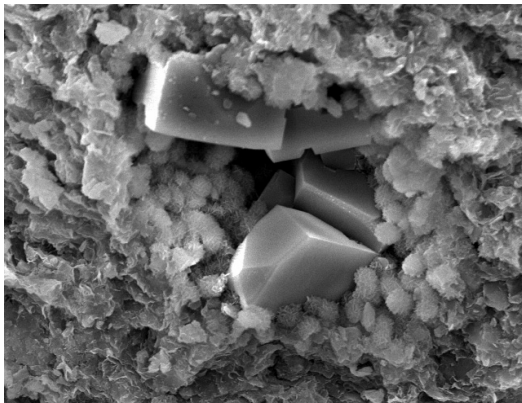
Όπως διαπιστώθηκε, στα ανώτερα στρώματα επικρατούν τα φυλλώδη ορυκτά (σμεκτίτης) (Εικόνες 2 & 3), ενώ στα κατώτερα στρώματα, η παρουσία ολοεδρικών πρισματικών και πινακοειδών κρυστάλλων κλινοπιλόλιθου, και λεπίσφαιρων (συμμετρικές μικρο-σφαίρες με λεπιδοειδείς προεξοχές) οπάλιου-CT είναι σημαντική (εικόνες 4 & 5). Τα ορυκτά αυτά είναι διαγενετικά και σχετίζονται πιθανά με τη μετατροπή αρχικών υελωδών συστατικών στρωμάτων ηφαιστειακής τέφρας η/και ενδο-στρωμάτων βιογενούς SiO_2 σε αυθιγενή ορυκτά, σε ένα αλκαλικό περιβάλλον (Stamatakis et al. 1989, Stamatakis 1989). Η παρουσία ισχυρά διαλυμένων πυριτικών κελυφών είναι ένδειξη παρουσίας βιογενούς οπαλίου (οπάλιος-A) στα αρχικά ιζήματα ο οποίος με διαγενετικές διεργασίες έδωσε ζεόλιθους και οπάλιο-CT (εικόνες 6 & 7) (Stamatakis & Hein 1993, Stamatakis et al. 1996). Μακρο-απολιθώματα απουσιάζουν από τη στρωματογραφική στήλη, ενώ η μελέτη των καλά διατηρημένων κελυφών ραδιολαρίων λόγω του πάχους τους, οδηγεί στο συμπέρασμα περί μιας παράκτιας απόθεσης, Παλαιογενούς ηλικίας (εικόνες 8 & 9) (Δρ. Μ. Τριανταφύλλου, προσωπική πληροφορία). Η διάταξη των στρωμάτων με τα πλούσια σε σμεκτίτη στρώματα να υπέρκεινται στρωμάτων πλούσιων σε ζεόλιθους και οπάλιο-CT και η απουσία εβαποριτικών ορυκτών ηπειρωτικών λεκανών είναι χαρακτηριστικά διαγένεσης σε συνθήκες ανοικτού υδρολογικού συστήματος (Kassoli-Fournaraki et al. 2000, Hall et al. 2000, Stamatakis et al. 1996).



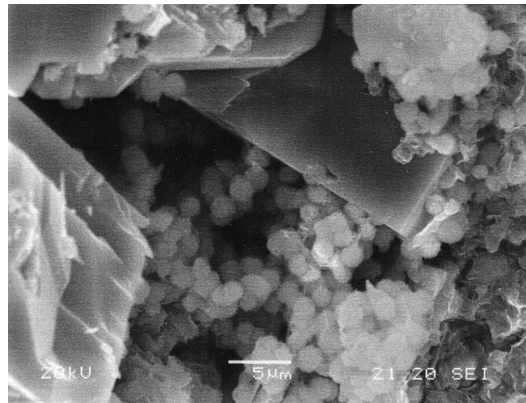
Εικόνα 2. Ανώτερος Μπεντονίτης: Φυλλάκια σμεκτίτη καλύπτουν κλαστικό χαλαζία (κλίμακα: 2 cm = 10 μm)



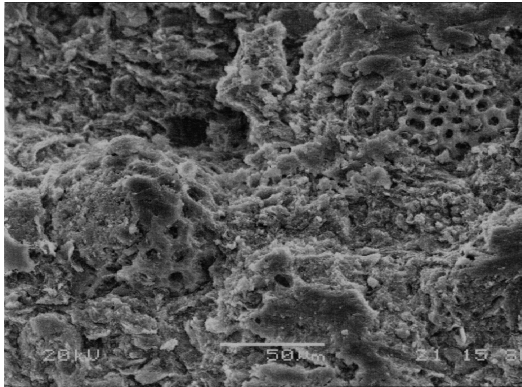
Εικόνα 3. Ανώτερος Μπεντονίτης: Φυλλάκια σμεκτίτη σε πυκνή διάταξη (κλίμακα: 2 cm = 10 μm)



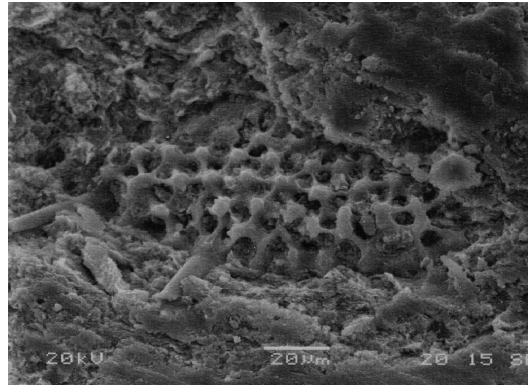
Εικόνα 4. Κατώτερος Μπεντονίτης: Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι κλινοπιλόλιθου οι οποίοι περιβάλλονται από λεπίσφαιρες opal-CT και αναπτύσσονται σε μικροπόρο αργιλικής κύριας μάζας (κλίμακα: 2 cm = 5 μm)



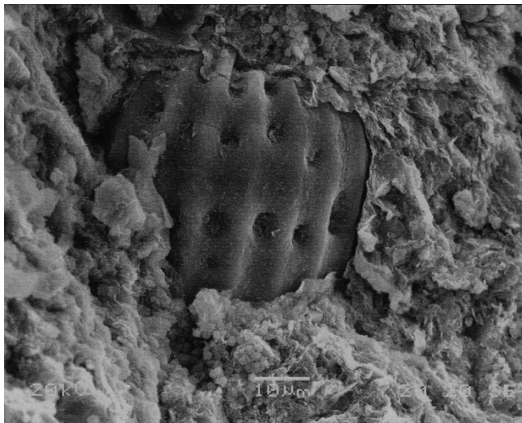
Εικόνα 5. Κατώτερος Μπεντονίτης: Διάκενα μεταξύ κρυστάλλων κλινοπιλόλιθου γεμίζουν με σφαιρικά συσσωματώματα opal-CT



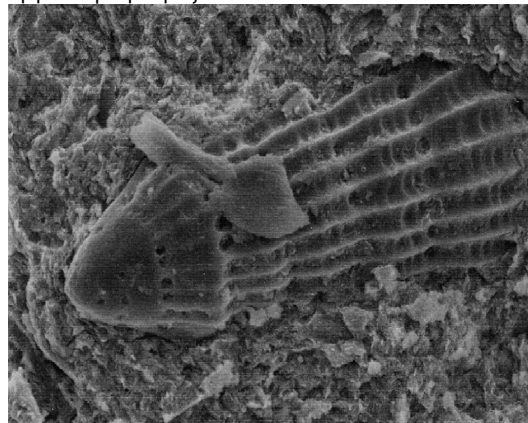
Εικόνα 6. Κατώτερος Μπεντονίτης: Ισχυρώς διαλυμένα κελύφη διατόμων βυθισμένα σε αργιλώδη κύρια μάζα



Εικόνα 7. Κατώτερος Μπεντονίτης: Ίχνη (εκμαγείο) από εντελώς διαλυμένο κέλυφος διατόμου πάνω σε αργιλώδη κύρια μάζα



Εικόνες 8 (αριστερά) και 9 (δεξιά). Καλά διατηρημένα κελύφη ραδιολαρίων Παλαιογενούς ηλικίας εγκλωβισμένα σε αργιλώδη κύρια μάζα



3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

3.1 Στάδια επεξεργασίας των υλικών για την παραγωγή ελαφροβαρών αδρανών (LWA)

Το πρώτο στάδιο περιελάμβανε την προετοιμασία των δύο ολικών δειγμάτων, ήτοι θραύση σε σιαγωννωτό σπαστήρα, ξήρανση του υλικού σε θερμοκρασία 60°C για 24 ώρες και στη συνέχεια κομποποίηση των μπεντονιτικών δειγμάτων σε εργαστηριακό σφαιρόμυλο.

Πραγματοποιήθηκε ανάμιξη των δύο ειδών μπεντονίτη (Ανώτερο και Κατώτερο) με πριονίδι ή ελαιοπυρήνα (καύσιμη ύλη) σε ποσοστά 95/5, ποσοστό που διαπιστώθηκε ότι δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα κατά την φρύξη υλικού παρόμοιας σύστασης (Fragoulis et al. 2003,2004). Έτσι, προέκυψαν τα παρακάτω δείγματα:

- Δείγμα 1^ο : 95% Ανώτερος Μπεντονίτης και 5% πριονίδι
- Δείγμα 2^ο : 95% Ανώτερος Μπεντονίτης και 5% ελαιοπυρήνας
- Δείγμα 3^ο : 95% Κατώτερος Μπεντονίτης και 5% πριονίδι
- Δείγμα 4^ο : 95% Κατώτερος Μπεντονίτης και 5% ελαιοπυρήνας

Ακολούθησε η ανάμειξη του μίγματος με σταδιακή προσθήκη νερού στα τέσσερα παραπάνω δείγματα, με τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται κατάλληλη πλαστικότητα, και στη συνέχεια η μορφοποίησή τους σε σχήμα σφαιριδίων, με διάμετρο 0,5 έως 2 cm.

Για να αποφευχθεί η απότομη αποβολή νερού και αερίων καύσης από τα σφαιρίδια στον εργαστηριακό φούρνο, τα σφαιρίδια θα πρέπει να αποβάλλουν το μεγαλύτερο μέρος της συγκρατούμενης υγρασίας. Έτσι, τα μορφοποιημένα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο σε θερμοκρασία ~80°C επί μία ημέρα, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Σε βιομηχανική κλίμακα, η ξήρανση επιτυγχάνεται στα αρχικά στάδια εισόδου του εύπλαστου μίγματος μπεντονιτικού υλικού-καύσιμης ύλης σε περιστρεφόμενο κλίβανο, ο οποίος στη συνέχεια αναπτύσσει θερμοκρασίες ~1.100 °C, κατάλληλες για τη φρύξη του υλικού.

Ακολούθησε η φρύξη των σφαιριδίων σε εργαστηριακό φούρνο σε θερμοκρασία ~1.150°C. Όπως προέκυψε από παλαιότερες δοκιμές φρύξης, αλλά και παρακολούθηση της διαδικασίας σε βιομηχανική κλίμακα στη Δανία, καταλληλότερος χρόνος παραμονής των σφαιριδίων στο φούρνο είναι ~15'. Για την αποφυγή σχηματισμού κρυσταλλικών φάσεων σε μεγάλη κλίμακα, τα φρυγμένα υλικά πρέπει να ψυχθούν απότομα, ώστε να διατηρηθεί κατά το δυνατόν η υελώδης δομή του υλικού. Αυτό επιτυγχάνεται σε βιομηχανική κλίμακα με τη λειτουργία του περιστροφικού κλιβάνου με κατάλληλη κλίση, έτσι ώστε τα σφαιρίδια να διατρέχουν τη διαδρομή του σε 15 λεπτά και να εξέρχονται από το άκρο του. Σε εργαστηριακή κλίμακα, αυτό επιτυγχάνεται με την άμεση απομάκρυνση από το φούρνο των φρυγμένων σφαιριδίων, με ειδικούς συλλεκτήρες.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας παρασκευής των σφαιριδίων, έγιναν κάποιες παρατηρήσεις που αφορούν κυρίως τα μακροσκοπικά εξωτερικά τους χαρακτηριστικά, η δομή τους σε μικροκλίμακα, καθώς και η μέτρηση φυσικών παραμέτρων όπως η φαινόμενη πυκνότητα, ο φαινόμενος όγκος των δειγμάτων, καθώς και η θλιπτική αντοχή τους (φορτίο θραύσης).

3.2 Μακροσκοπικές παρατηρήσεις επί των φρυγμένων σφαιριδίων

Δείγμα 1^ο: Παρατηρήθηκαν ρωγμές στην εξωτερική επιφάνεια των σφαιριδίων.

Δείγμα 2^ο: Παρατηρήθηκαν, σε μικρό ποσοστό, ρωγμές στην επιφάνεια των σφαιριδίων. Σε μερικά σφαιρίδια παρατηρήθηκαν άσπρα στίγματα χωρίς συνοχή.

Δείγμα 3^ο: Παρατηρήθηκε τήξη των σφαιριδίων και διόγκωσή τους, λόγω δημιουργίας φυσαλίδων από τα εκλυόμενα αέρια κατά την καύση της οργανικής ύλης. Λεία και ομοιόμορφη εξωτερική επιφάνεια.

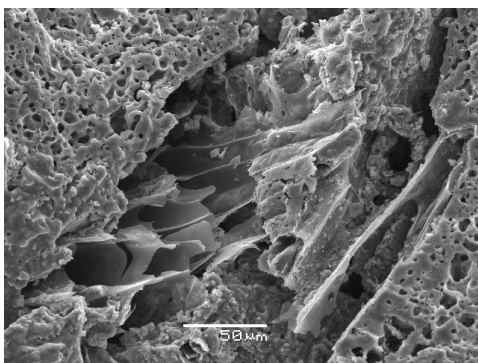
Δείγμα 4^ο: Χαρακτηριστικά όπως το 3^ο δείγμα. Εμφάνιση ρωγμών και ανωμαλιών στην επιφάνεια.

Η ανομοιομορφία των σφαιριδίων που παρασκευάστηκαν με τη χρήση ωμού ελαιοπυρήνα μπορεί να αποδοθεί στην κακή κοκκομετρία του καύσιμου υλικού, καθώς και στη διαφορετική σκληρότητα και σύσταση των κόκκων του.

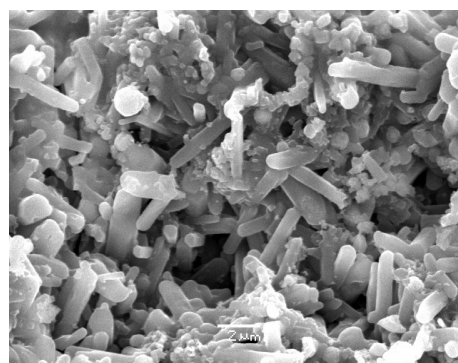
Η εμφάνιση των άσπρων σιγμάτων σε φρυγμένα αργιλώδη υλικά που περιέχουν ασβεστίτη είναι συνήθης ("λύκος") και οφείλεται στη δημιουργία ασβέστου (CaO) κατά την φρύξη, λόγω μη δέσμευσης του ασβεστίου σε νεοσχηματισμένες πυριτικές φάσεις.

3.3 Μικροσκοπικές παρατηρήσεις επί των φρυγμένων σφαιριδίων με τη χρήση SEM

Οι αναλύσεις των δειγμάτων με το SEM έδειξαν ότι όλα τα εξεταζόμενα σφαιρίδια παρουσιάζουν έντονο πορώδες και κυψελοειδή εσωτερική δομή, εξαιτίας της καύσης του πυρήνα και του πριονιδιού κατά τη διάρκεια της φρύξης (Εικόνες 10-13). Τα φρυγμένα σφαιρίδια και των τεσσάρων δειγμάτων παρουσίασαν ομοιομορφία στη σύσταση και τη δομή τους. Κυριαρχούν οι υελώδεις Al/Fe-πυριτικές φάσεις, ενώ σε μερικές περιπτώσεις συναντήθηκαν και σφαιροειδείς συγκεντρώσεις πυριτικής φάσης (Εικόνες 10-13). Εν τούτοις, το 1^ο Δείγμα (Εικόνα 10β), παρουσίασε μετά τη φρύξη λευκά στίγματα, τα οποία στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εμφανίζουν μορφή επιμήκων ράβδων και σύσταση CaO. Οι επιμήκεις κρύσταλλοι είναι χαρακτηριστικοί νεοσχηματισμένης υδρασβέστου σε συνθήκες πεδίου από αρχικά σχηματιζόμενη άσβεστο κατά τη φρύξη, σύμφωνα με την αντίδραση: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$. Επίσης, στο Δείγμα 2 εντοπίστηκαν σπάνιες εξιδρωματικές μορφές πιθανά θειικών ορυκτών του χαλκού (Εικόνα 11β).



α

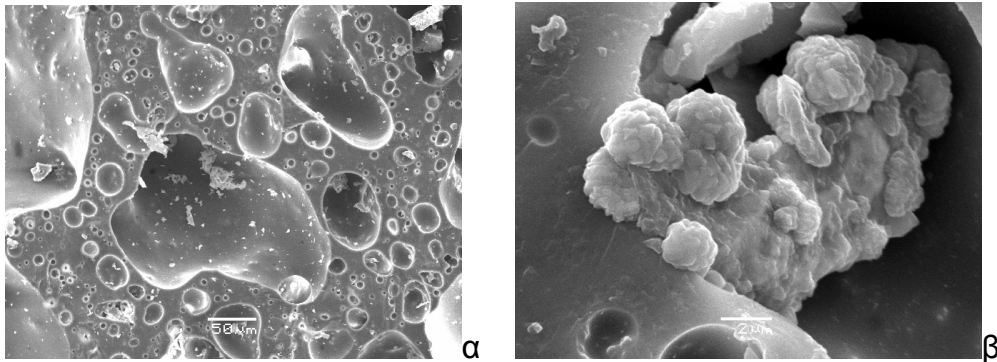


β

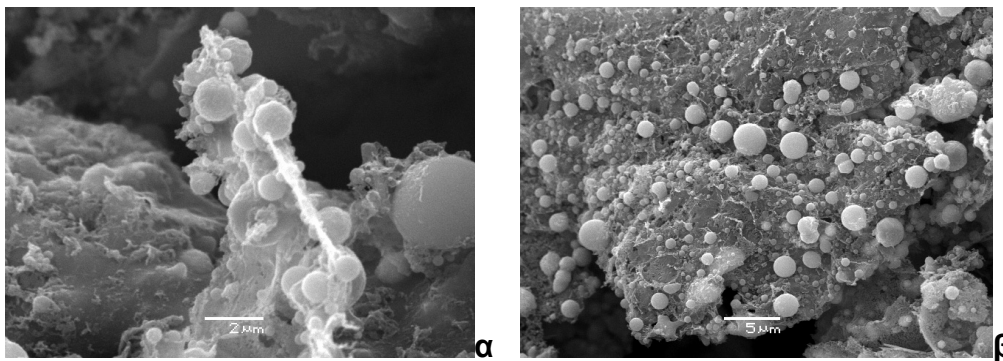
Εικόνες 10 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 1.

α) Κυψελοειδής κύρια μάζα στο εσωτερικό των σφαιριδίων με κύρια συστατικά SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3

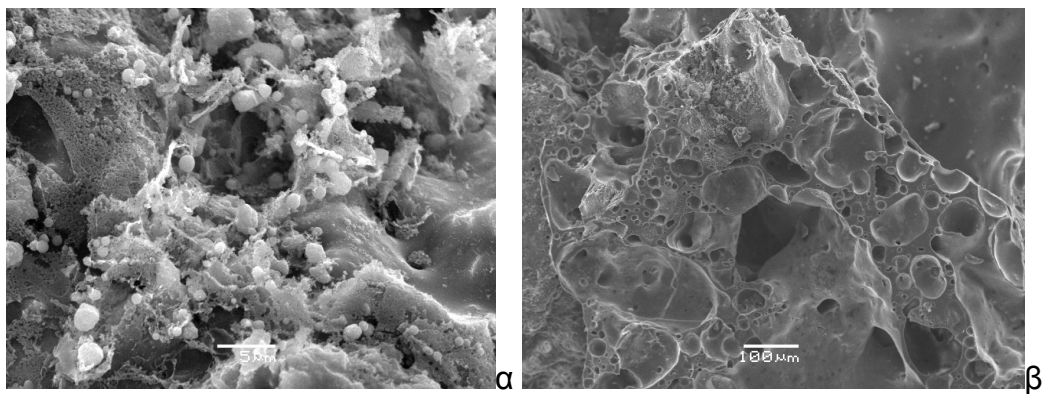
β) Πρισματικοί κρύσταλλοι με σύσταση CaO μέσα σε πυριτική κύρια μάζα, που αντιπροσωπεύουν σχηματισμό $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in situ, λόγω ενυδάτωσης



Εικόνες 11 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 2.
 α) Φυσαλιδωτή υφή στο εσωτερικό των σφαιριδίων. Κύρια μάζα με κύρια συστατικά SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3
 β) Ανάπτυξη κραμβοειδών συσσωματωμάτων με σύσταση Cu & S εγκλωβισμένα σε πόρο κύριας μάζας με σύσταση SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .



Εικόνες 12 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 3.
 α & β) Σφαιρίδια με εξιδρωματική μορφή πυριτικής φάσης αναπτύσσονται πάνω σε κύρια μάζα με σύσταση SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 .



Εικόνες 13 α & β: Φρυγμένα σφαιρίδια, Δείγμα 4.
 α) Σφαιροειδείς πυριτικές φάσεις επικάθονται πάνω σε υελώδη μάζα με κύρια συστατικά SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3
 β) Υελώδης κύρια μάζα με κύρια συστατικά SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και εμφάνιση πόρων διαφόρων διαμέτρων

3.4. Αποτελέσματα αναλύσεων με περιθλαση ακτίνων-X (XRD)

Οι αναλύσεις των φρυγμένων δειγμάτων με το XRD έδειξαν ότι και τα τέσσερα δείγματα αποτελούνται κυρίως από υελώδη μάζα, καθώς και τα πολύμορφα του πυριτίου χριστοβαλίτη και χαλαζία, στοιχείο που συνηγορεί για κοινό αρχικό τοφφικό υλικό το οποίο στη συνέχεια υπέστη διαγενετικές

διεργασίες και διαχωρίστηκε ορυκτολογικά σε δύο κύριους ορίζοντες, χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά η αρχική χημική του σύσταση. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Σημειώνεται ότι η παρουσία ασβέστου σε ολικό δείγμα που ακτινογραφήθηκε είναι μη ανιχνεύσιμη. Εν τούτοις, η ύπαρξη αυτού του συστατικού είναι καθοριστική για την ποιότητα των παραγόμενων σφαιριδίων, μια και με την πάροδο του χρόνου και την εισρόφηση υγρασίας, τα σφαιρίδια που περιέχουν ασβέστο διαρρηγνύονται σε πολλά μικρο-τεμάχια, με αποτέλεσμα το υλικό να καθίσταται ακατάλληλο για βιομηχανική χρήση.

Πίνακας 2. Ορυκτολογική ανάλυση φρυγμένων σφαιριδίων

	1 ^ο Δείγμα	2 ^ο Δείγμα	3 ^ο Δείγμα	4 ^ο Δείγμα
Χαλαζίας	Δ	Ε	Ε	Ε
Χριστοβαλίτης	Δ	Κ	Κ	Κ
Άμορφη μάζα	Κ	Κ	Κ	Κ

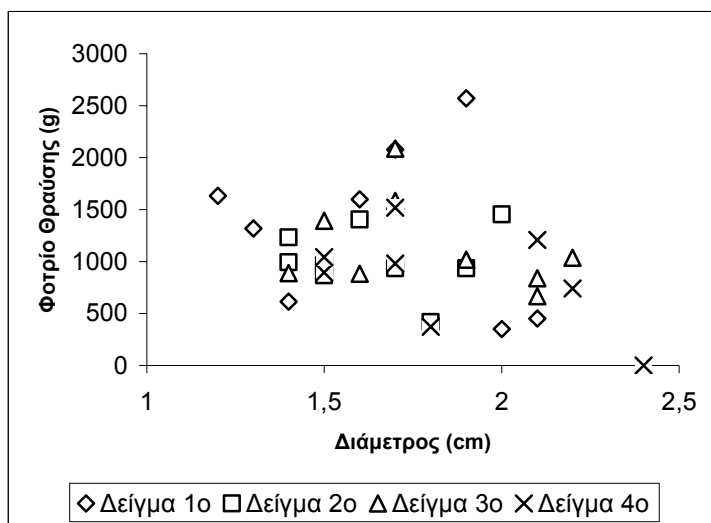
Κ = κύρια φάση, Δ = δευτερεύουσα φάση, Ε = επουσιώδης φάση

3.5. Μέτρηση φαινόμενου όγκου και φαινόμενου ειδικού βάρους

Μετά την παραγωγή ικανού αριθμού σφαιριδίων ανά κατηγορία, μετρήθηκε με τη χρήση κυλίνδρου όγκου 1.000 ml ο φαινόμενος όγκος των υλικών, βάρους 1 κιλού περίπου, καθώς και το προκύπτον φαινόμενο ειδικό βάρος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3. Παρατηρούμε ότι το Δείγμα 3 που παρουσιάζει καλά εξωτερικά χαρακτηριστικά και καλή μικροδομή εμφανίζει το μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος, στοιχείο καθοριστικό για σειρά εφαρμογών του υλικού.

3.6 . Δοκιμές θραύσης – Θλιπτική αντοχή των ελαφροβαρών αδρανών

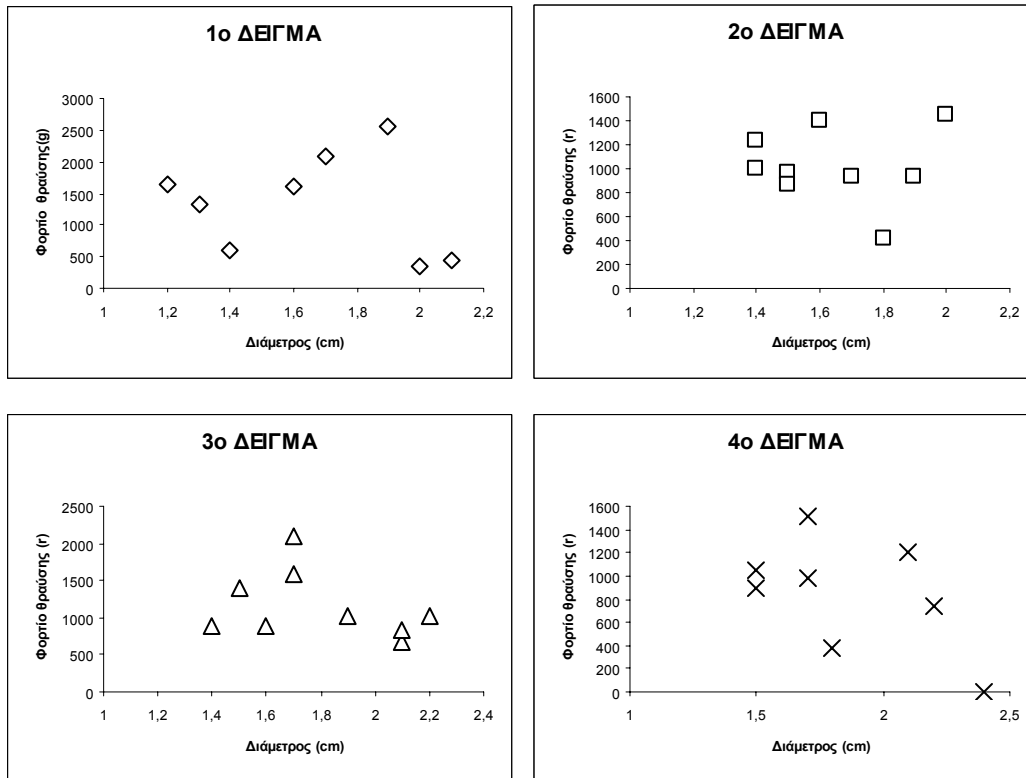
Στο εργοστάσιο της TITAN A.E. στο Καμάρι Βοιωτίας πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θραύσης των ελαφροβαρών αδρανών, με σκοπό να υπολογιστούν τα όρια αντοχής τους. Οι δοκιμές αυτές έγιναν σε έναν ικανό αριθμό σφαιριδίων με διαφορετικές διαμέτρους για κάθε δείγμα χωριστά. Τα αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες και σχήματα.



Σχήμα 1: Συσχέτιση φορτίου θραύσης και διαμέτρου των φρυγμένων σφαιριδίων

Στον Πίνακα 3 παρατηρούμε ότι στα δείγματα 1, 2 και 4 η σχέση πυκνότητας – ορίου θραύσης ακολουθεί μια λογική συνέχεια. Δηλαδή όσο αυξάνεται η πυκνότητα του δείγματος (μικρότερο πορώδες) τόσο πιο ανθεκτικό στη συμπίεση γίνεται αυτό. Το τρίτο δείγμα δεν ακολουθεί τη συνέχεια αυτή. Έτσι ενώ η πυκνότητά του είναι μικρότερη από τα υπόλοιπα δείγματα, παρόλα αυτά παρουσιάζει όριο θραύσης μεγαλύτερο από τα Δείγματα 2 και 4 και σχεδόν παραπλήσια με το δείγμα 1

που είναι αρκετά βαρύτερο, λόγω του μικρού του πορώδους. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην άριστη μικροδομή του, την απουσία μικρο-ρωγματώσεων στην επιφάνειά του, την εσωτερική του ομοιογένεια και την απουσία ασβέστου. Έτσι, συνολικά το Δείγμα 3 που εμφανίζει το μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος και σε συνδυασμό με την ικανοποιητική του θλιπτική αντοχή, μπορεί να χαρακτηριστεί ως το ιδανικότερο μεταξύ των τεσσάρων που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά.



Σχήμα 2. Συσχέτιση φορτίου θραύσης και διαμέτρου των φρυγμένων σφαιριδίων για καθένα από τα 4 δείγματα

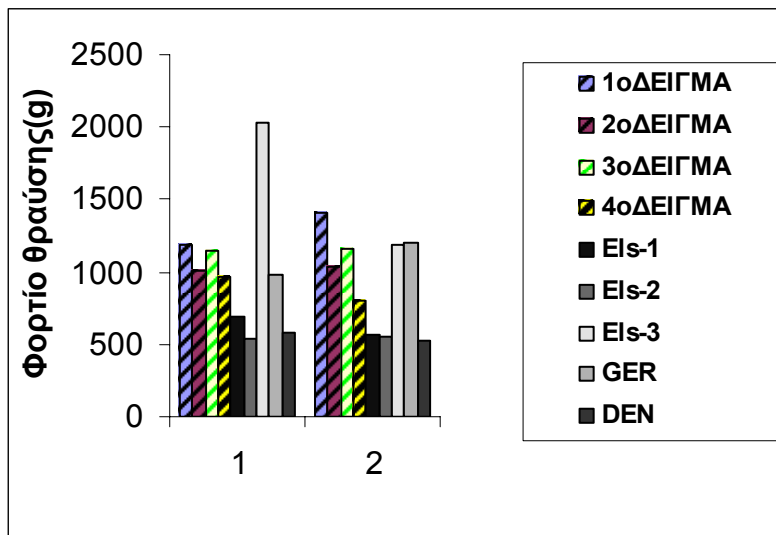
Πίνακας 3. Φαινόμενο ειδικό βάρος και θλιπτική αντοχή (φορτίο θραύσης) των φρυγμένων σφαιριδίων

	Φαινόμενο ειδικό βάρος (g/ml)	Φορτίο θραύσης (μέση τιμή) (g)
1 ^ο Δείγμα	0,483	1326,45
2 ^ο Δείγμα	0,457	1022,23
3 ^ο Δείγμα	0,393	1154,25
4 ^ο Δείγμα	0,421	844,40

Πίνακας 4. Σχέση διαμέτρου σφαιριδίων/αντοχής στη θλίψη (φορτίο θραύσης) των 4 δειγμάτων, καθώς και βιομηχανικών (GER, DEN) και παλαιότερων εργαστηριακών δειγμάτων (ELS-1, 2, 3).

Διάμετρος	1 ^ο Δείγμα	2 ^ο Δείγμα	3 ^ο Δείγμα	4 ^ο Δείγμα		
1-1,5 cm	1188	1014	1141	969		
1,5-2,5 cm	1410	1029	1158	803		
Διάμετρος	Els-1	Els-1	Els-2	Els-3	Ger	Den
1-1,5 cm	690	690	536	2029	986	580
1,5-2,5 cm	560	560	551	1190	1205	524

Προκειμένου να συγκρίνουμε τις αντοχές των τεσσάρων δειγμάτων που μελετήθηκαν με βιομηχανικά δείγματα, αλλά και εργαστηριακά δείγματα τα οποία δοκιμάστηκαν στο παρελθόν, συσχετίστηκαν οι διάμετροι των σφαιριδίων και οι θλιπτικές αντοχές τους. Είναι φυσικό η συνάθροιση των σφαιριδίων με τη μεγαλύτερη διάμετρο να προσδίδει μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος στο δείγμα.



Σχήμα 3. Ραβδόγραμμα συσχέτισης φορτίου θραύσης-διάμετρου σφαιριδίων των 4 δειγμάτων, καθώς και βιομηχανικών δειγμάτων (GER, DEN) και παλαιότερων εργαστηριακών δειγμάτων (ELS-1, 2, 3). Στον άξονα X, η ένδειξη 1 αφορά σφαιρίδια διαμέτρου 1,0-1,5cm και η ένδειξη 2 σφαιρίδια 1,5 – 2,0cm.

Από το παραπάνω Σχήμα 3 γίνεται εμφανές ότι τα σφαιρίδια που συγκεντρώνουν κατάλληλα χαρακτηριστικά είναι αυτά του Δείγματος 3, όπου συνδυάζεται, σταθερή αντοχή ανεξάρτητα από το μέγεθος των σφαιριδίων, το μικρότερο φαινόμενο ειδικό βάρος και βέλτιστη αντοχή για ελαφροβαρή υλικά. Επίσης, το δείγμα αυτό εμφανίζει καλύτερα χαρακτηριστικά από ελαφροβαρή σφαιρίδια του εμπορίου και εργαστηριακά, προέλευσης Θεσσαλίας (Fragoulis et al. 2003,2004).

4 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Οι εργασίες υπαίθρου που έγιναν για τη συλλογή δειγμάτων του μπεντονίτη της Κύπρου, καθώς και οι εργαστηριακές δοκιμές που ακολούθησαν, οδήγησαν στην ανακάλυψη ενός υλικού που είναι ικανό για τη δημιουργία ελαφροβαρών αδρανών.
- Ο μπεντονίτης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των ελαφροβαρών σφαιριδίων αποτελείται κυρίως από σμεκτίτη, κλινοπιλόλιθο και οπάλιο-CT.
- Από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν μετά την δημιουργία των ελαφροβαρών αδρανών με τη βοήθεια του SEM και του XRD, προέκυψε ότι το φρυγμένο υλικό αποτελείται κυρίως από άμορφη φάση και τα πολύμορφα του πυριτίου χριστοβαλίτη και χαλαζία. Σπάνια σε ορισμένα σφαιρίδια που κατασκευάστηκαν με πλούσιο σε σμεκτίτη υλικό που περιέχει ασβεστίτη παρατηρούνται συγκεντρώσεις υδρασβέστου από ενυδάτωση σε φυσικές συνθήκες της σχηματισθείσας κατά τη φρύξη ασβέστου.
- Τα σφαιρίδια παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλο πορώδες λόγω της διόγκωσης που υφίστανται κατά το ψήσιμο, λόγω των εκλυόμενων αερίων κατά τη διάρκεια της καύσης που υφίσταται το πριονίδι και ο ελαιοπυρήνας και της απώλειας του προσροφημένου νερού στους σμεκτίτες στη θερμοκρασία των 1100°C.
- Τα δείγματα που φρύχτηκαν με λεπτόκοκκο πριονίδι παρουσίασαν καλύτερη εξωτερική επιφάνεια και καλύτερα τεχνικά χαρακτηριστικά σε σχέση με αυτά που παρήχθησαν με την καύση ελαιοπυρήνα, αδιαβάθμητου κοκκομετρικά.
- Από τις δοκιμές θραύσης που έγιναν στα δείγματα παρατηρήσαμε ότι το φτωχότερο σε σμεκτίτες υλικό (πλουσιότερο σε ζεόλιθο και οπάλιο) δίνει καλύτερα συνδυαστικά αποτελέσματα ικανοποιητικής αντοχής και μικρού φαινομένου ειδικού βάρους.
- Η σύγκριση αντοχών/φαινομένου ειδικού βάρους των παραγόμενων σφαιριδίων με τα μπεντονιτικά υλικά της Κύπρου σε σχέση με δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν στο παρελθόν εργαστη-

ριακά (αργιλώδεις διατομίτες Θεσσαλίας) και έτοιμα βιομηχανικά προϊόντα προέλευσης Γερμανίας και Δανίας, έδειξε ότι τα πρώτα παρουσιάζουν καλή σχέση φαινόμενου ειδικού βάρους και αντοχής και συγκρίσιμα τεχνικά χαρακτηριστικά με τα βιομηχανικά προϊόντα.

- Προτείνεται η συνέχιση των δοκιμών σε ημι-βιομηχανική κλίμακα με το συγκεκριμένο υλικό για την εφαρμογή του ως LWA.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν από τη θέση αυτή τον Διευθυντή του Ερευνητικού Εργαστηρίου της εταιρείας Τιμμέντων ΤΙΤΑΝ ΑΕ (εργοστάσιο Καμαρίου) κ. Μ. Χανιωτάκη, καθώς και τον τεχνικό Ι. Χαβέλα για τη συνδρομή που παρείχαν με τη διενέργεια σειράς τεχνικών δοκιμών στα εργαστήρια της εταιρείας. Εκφράζονται επίσης ευχαριστίες στους Δρ. Ι. Μήτση και Ε. Μιχαηλίδη, ΕΕΔΙΠ του Γεωλογικού Τμήματος του ΕΚΠΑ για τη συνδρομή τους στις αναλύσεις XRD & SEM.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Fragoulis D., Stamatakis M. G., Chaniotakis E. & Kolumbus G. 2003. The Utilization of Clayey Diatomite in the Production of Lightweight Aggregates and Concrete. *Tile and Brick International*, V. 19, p. 392-397.
- Fragoulis D., Stamatakis M. G., Chaniotakis E. & Kolumbus G. 2004. Characterization of lightweight aggregates produced with clayey diatomite rocks originating from Greece. *Materials Characterization* V. 53, p. 307-316.
- Hall A., Stamatakis M.G. & N. Walsh. 2000. The Pentalofos zeolitic tuff formation: A giant ion-exchange column. *Anall. Geol. Des Pays Hellen.*, V. 38, p. 175-192.
- Kassoli-Fournaraki A., Stamatakis M., Hall A., Filippidis A., Michailidis K., Tsirampides A. & Koutles Th. 2000. The Ca-rich clinoptilolite deposit of Pentalofos, Thrace, Greece. In: *Natural Zeolites for the 3rd Millennium* (C. Colella & F. Mumpton eds.), p. 193-202. De Frede Editore, Napoli, Italy.
- Stamatakis M.G. 1989. Authigenic silicates and silica polymorphs in the Miocene saline-alkaline deposits of the Karlovassi basin, Samos Island, Greece. *Economic Geology*, v. 84, p. 788-798.
- Stamatakis M. & Hein J.R. 1993. Origin of barite in Tertiary marine sedimentary rocks from Lefkas Island, Greece. *Economic Geology*, V. 88, p. 91-103.
- Stamatakis M. G., Hall A. & Hein J.R. 1996. The zeolite deposits of Greece. *Mineralium Deposita*, V. 31, p.473-481, Springer-Verlag.
- Stamatakis M.G., Hein J.R. & Magganas A. 1989. Geochemistry and diagenesis of Miocene lacustrine siliceous sedimentary and pyroclastic rocks, Mytilinii basin, Samos Island, Greece. *Sedimentary Geology*, v. 64, p. 65-78.

ABSTRACT

BENTONITE DEPOSITS OF AGROKIPIA-MITSERO AREA, CYPRUS AND THEIR SUITABILITY AS RAW MATERIALS IN THE PRODUCTION OF LIGHTWEIGHT AGGREGATES

Stamatakis M.¹, Mamoucha E.², Politi T.³ and Maliotis G.⁴

¹ *Section of Economic Geology and Geochemistry, Dept. of Geology & Geoenvironment, NKUA, 157 84, Athens, Greece stamatakis@geol.uoa.gr*

² *Panioniou 91, Kessariani, Athens, Greece, evi_17m@yahoo.com*

³ *Duch. Plakentias 16, Melissia, Athens, Greece*

⁴ *Hellenic Mining Company Ltd, Kyriakos Matsis Ave. 1, P.O. Box. 21510, 1510, Nicosia, Cyprus G.Maliotis@eme.com.cy*

In the present paper, the mineralogy and the technical characteristics of the bentonitic rocks of Agrokipia-Mitsero of Cyprus for the production of lightweight aggregates (LWA) are studied. In general, the rock is divided to an uppermost bentonite-rich deposit and a lowermost zeolite/opal-bearing deposit. For the materials characterization, XRD, SEM and microprobe techniques were used. The raw materials were homogenised, mixed with burnable material, pelletized and burnt at ~1100°C. The fused pellets were mostly composed by Si-Al-Fe amorphous phases and silica polymorphs. Tests and measurements of the fracture load and apparent density showed that the laboratory produced LWA exhibit similar properties to commercial LWA, as well as to previous produced LWA with Greek clayey rocks. The newly produced LWA have to be manufactured and tested for various applications in a pilot-plant scale in order to extract clear ideas on their suitability as competitive products in industrial scale.

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΟΦΙΟΛΙΘΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΙΚΡΟΚΛΕΙΣΟΥΡΑΣ ΓΡΕΒΕΝΩΝ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΑΝΤΙΟΛΙΣΘΗΡΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ ΚΑΙ ΣΚΥΡΩΝ ΒΑΣΗΣ ΣΙΔΗΡΟΤΡΟΧΙΩΝ

Τσικούρας Β., Πομώνης Π., Ρηγόπουλος Ι. και Χατζηπαναγιώτου Κ.

Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 265 00 Πάτρα,

v.tsikouras@upatras.gr, ppomonis@upatras.gr, rigopoul@upatras.gr, k.hatzipanagiotou@upatras.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή αξιολογούνται οι ορυκτοπετρογραφικές, γεωχημικές και φυσικομηχανικές ιδιότητες των δολεριτικών πετρωμάτων της περιοχής Μικροκλεισούρας Γρεβενών για την καταλληλότητα τους ως αντιολισθηρών αδρανών οδοποιίας και σκληρών αδρανών. Τα πετρώματα αυτά ανήκουν στα βασικά μέλη του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου και εμφανίζουν γεωχημικά χαρακτηριστικά βασαλών τύπου N-MORB. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη συμμετοχή αμιαντούχων ορυκτών, τα οποία θεωρούνται επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία, όταν απαντώνται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις. Οι τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη δολεριτών συγκρίθηκαν με ελληνικά και διεθνή πρότυπα, στα οποία αναφέρονται οι τυπικές αποδεκτές οριακές τιμές όσον αφορά στην καταλληλότητά τους για χρήση ως αδρανών. Από τα αποτελέσματα που εξήχθησαν τόσο από την ορυκτοπετρογραφική και γεωχημική μελέτη όσο και από τον προσδιορισμό των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων αυτών των δολεριτών Μικροκλεισούρας Γρεβενών, προκύπτει ότι τα πετρώματα αυτά πληρούν τις προδιαγραφές καταλληλότητας για χρήση τους ως σκληρά αδρανή οδοποιίας και σκύρα για βάση σιδηροτροχιών.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

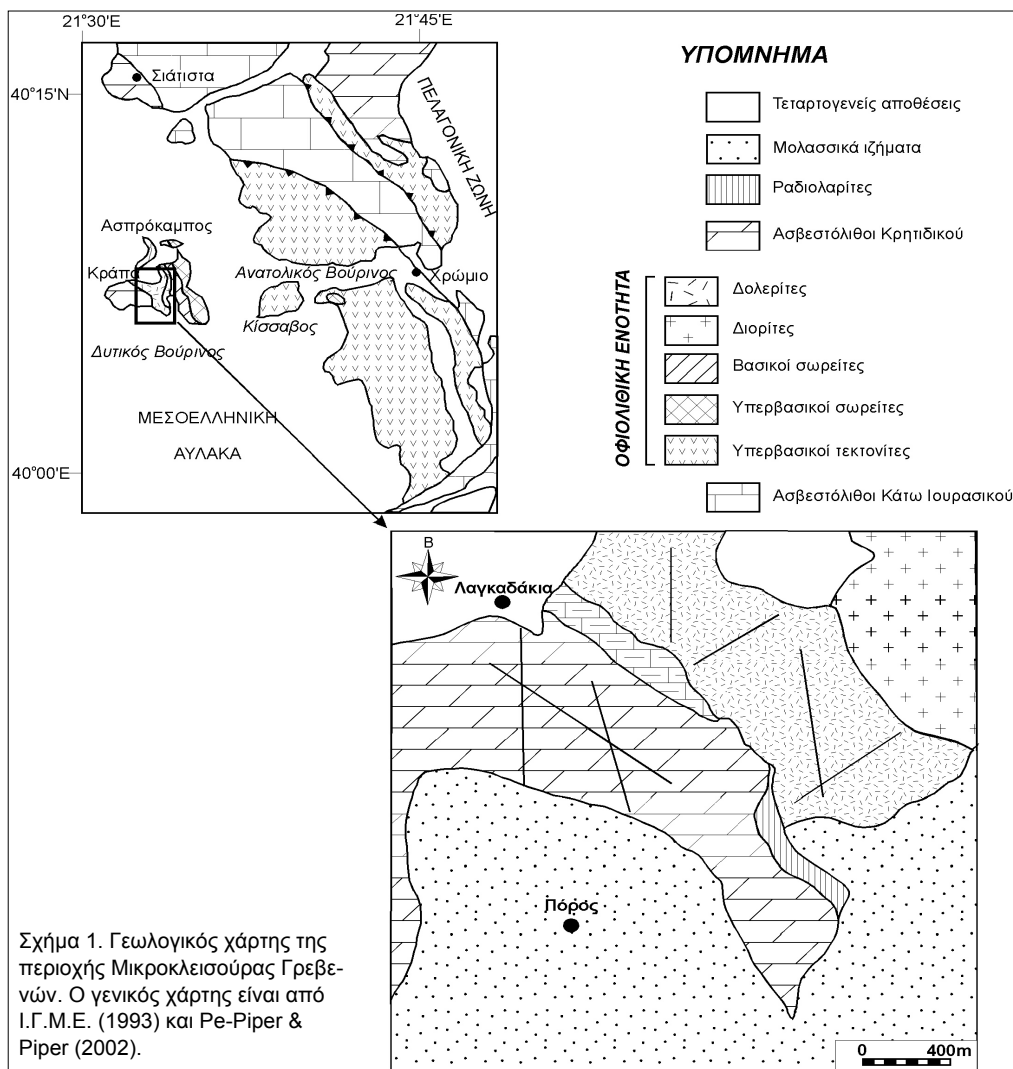
Η μελέτη της πετρογενετικής και γεωτεκτονικής εξέλιξης οφιολιθικών συμπλεγμάτων στις μέρες μας είναι από τα πλέον εξελιγμένα αντικείμενα των γεωεπιστημών. Η εξέλιξη της έρευνας των οφιολιθικών λιθολογιών σε επίπεδο βιομηχανικής εκμετάλλευσής τους, ακολουθεί και αυτή σε παγκόσμιο επίπεδο μια συνεχώς ανερχόμενη πορεία. Οι κορυφαίες χώρες εκμετάλλευσης οφιολιθων σήμερα είναι η Νορβηγία, η Αυστρία και οι Η.Π.Α. και λιγότερο η Ισπανία, η Ιταλία και η Ιαπωνία (π.χ. Ragan 1967, Griffiths 1989, Harben & Bates 1990, Olerud 1995). Στην Ελλάδα η έρευνα για οικονομική εκμετάλλευση οφιολιθων δεν έχει σημαντικούς ρυθμούς ανάπτυξης, παρά το γεγονός ότι έχει σημαντικές εμφανίσεις οφιολιθικών πετρωμάτων ανάμεσα στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Ωστόσο, η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση σκληρών πετρωμάτων σε πολλές εφαρμογές και ιδιαίτερα οι απαιτήσεις σε σκληρά αδρανή, σε πολλά μεγάλα έργα που πραγματοποιούνται σήμερα στον Ελληνικό χώρο, έχει κάνει επιτακτική την ανάγκη αναζήτησης κατάλληλων οφιολιθικών εμφανίσεων που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πηγές αδρανών υλικών για διάφορες χρήσεις.

Σκοπός της μελέτης αυτής είναι η αξιολόγηση ορυκτοπετρογραφικών και φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των δολεριτικών πετρωμάτων της περιοχής Μικροκλεισούρας του Νομού Γρεβενών, για την καταλληλότητά τους ως αντιολισθηρών αδρανών οδοποιίας και σκύρων. Στην περιοχή αυτή λειτουργεί ήδη λατομική μονάδα από την εταιρεία "Λατομεία Βούρκα Α.Β.Ε.Ε."

2 ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ

Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου (Σχ. 1) καλύπτει έκταση περίπου 450 km² και τοποθετείται στα όρια των νομών Κοζάνης-Γρεβενών. Αποτελεί ένα πλήρες αλλά τεκτονικά διαμελισμένο οφιολιθικό σύμπλεγμα, το οποίο είναι επωθημένο σε μια μετα-ιζηματογενή ακολουθία (πιθανά Τρι-αδικής ηλικίας). Η τεκτονική αυτή επαφή εκτίθεται σε πολλά σημεία από το ΝΑ μέχρι το βόρειο τμήμα του οφιολιθικού συμπλέγματος. Το οφιολιθικό σύμπλεγμα του Βούρινου δομείται γεωλογικά από

έντονα τεκτονισμένους περιδοτίτες στη βάση του, ενώ πάνω από αυτούς ακολουθεί μια μερικής διατηρημένη μαγματική ακολουθία από γάβρους, φλέβες πλαγιογρανιτών, σύστημα πολλαπλών φλεβών (φλέβες Ασπρόκαμπου) και μαξιλαροειδείς λάβες. Οι τεκτονισμένοι περιδοτίτες αποτελούνται κυρίως από συμπαγείς χαρτζβουργίτες και δουνίτες πλούσιους σε χρωμικά κοιτάσματα, οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, ενώ πάνω από αυτούς ακολουθούν σωρειτικοί γάββροι και ολιβινικοί κλινοπυροξενίτες (Rassios & Smith 2000). Στην ενότητα της Κράπας, πάνω από τους γάββρους ακολουθούν αμφιβολιτικοί διορίτες, οι οποίοι καλύπτονται από ανδεσίτες και βασάλτες με γεωχημικούς χαρακτήρες θολειτών νησιωτικού τόξου (IAT), ενώ στην ενότητα Ασπρόκαμπου, τα ανώτερα 100 m της σωρειτικής ακολουθίας αποτελούνται από αμφιβολιτικούς διορίτες που καλύπτουν τους γάββρους και οι ίδιοι καλύπτονται από πλαγιογρανίτες, σμήνη φλεβών και λάβες με γεωχημικούς χαρακτήρες IAT και μπονιπιτών (Beccaluva et al. 1984). Ραδιολαρίτες του Άνω Ιουρασικού, επικαλύπτουν το σύμπλεγμα από τα δυτικά, ακολουθούμενοι στρωματογραφικά από επικλυσιγενείς ασβεστολίθους. Οι ανώτεροι στρωματογραφικοί ορίζοντες αποτελούνται από πελαγικά και νηριτικά ιζήματα, που φανερώνουν ένα περιβάλλον ηπειρωτικής κατωφέρειας πριν από την επίκλυση του Άνω Κρητιδικού και την απόθεση της μολάσσας.



Στην περιοχή μελέτης πραγματοποιήθηκε γεωλογική χαρτογράφηση σε κλίμακα 1:5.000 (Σχ. 1). Αυτή ανήκει στο δυτικό τμήμα του οφιολιθικού συμπλέγματος του Βούρινου και συγκεκριμένα στη

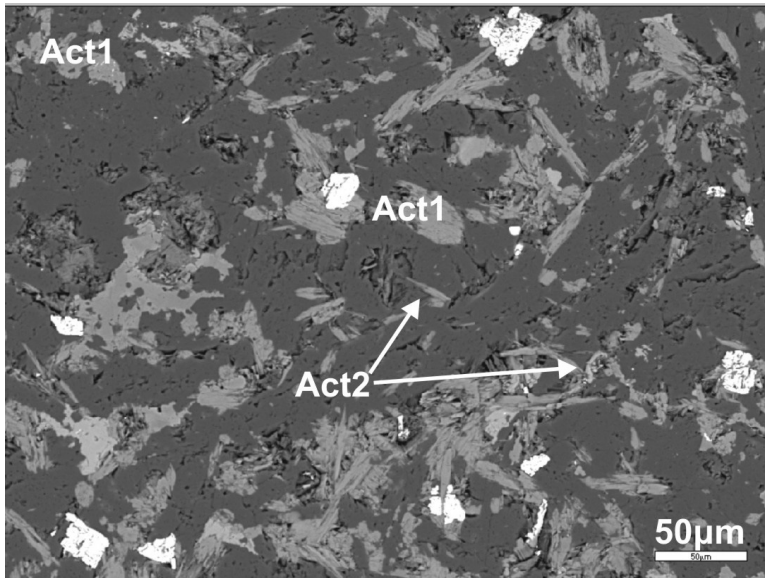
Σειρά Κράπας. Αποτελείται αποκλειστικά από δολερίτες, οι οποίοι συνιστούν το ανώτερο τμήμα της οφιολιθικής ενότητας (Σχ. 1). Οι υγιείς δολερίτες έχουν σκουροπράσινο χρώμα και καλύπτονται σε όλη την έκτασή τους από έναν καστανόχρωμο μανδύα αποσάθρωσης με πάχος που κυμαίνεται από 3 m έως και 8 m. Στα υγιή αυτά δολερίτικα πετρώματα δεν παρατηρήθηκε εξαλλοίωση τύπου Sonnenbrand, ενώ το ορατό πάχος τους στην περιοχή μελέτης ξεπερνά τα 100 m. Η φολίωση των δολερίτων ακολουθεί μια γενική διεύθυνση Β-N και ήπια κλίση (από 20° έως 35° προς τα δυτικά). Η περιοχή μελέτης τέμνεται από δύο αραιές ρηξιγενείς ζώνες, κάθετες στη διεύθυνση της φολίωσης, η μία με διεύθυνση σχεδόν Β-N και κλίση 70° έως 80° προς τα ανατολικά και η δεύτερη, σχεδόν κατακόρυφη, με διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ (Σχ. 1). Στα πρηνή της υπό μελέτη περιοχής συναντώνται επίσης διακλάσεις, οι διευθύνσεις των οποίων τέμνουν σχεδόν κάθετα την κύρια διεύθυνση της φολίωσης. Στατιστική ανάλυση από τις μετρήσεις των διακλάσεων έδειξε ότι η κύρια διεύθυνση που επικρατεί είναι σχεδόν Β-N με αποκλίσεις προς τα ΒΒΔ-NNA και κλίσεις που κυμαίνονται από 70° έως 80° περίπου προς τα ανατολικά, παράλληλα δηλαδή με τις κύριες διευθύνσεις των ρηγμάτων που υπάρχουν στην περιοχή. Οι διακλάσεις είναι συνήθως χαίνουσες και έχουν άνοιγμα μέχρι και 3-4 cm. Επιπλέον, σε αρκετές θέσεις και παράλληλα στις ασυνέχειες της φολίωσης των πετρωμάτων παρατηρούνται ζώνες εξαλλοίωσης και υδροθερμικής απόθεσης ορυκτών, κυρίως ανοιχτοπράσινου επιδότου. Οι ζώνες αυτές έχουν πάχος έως 5 cm και απέχουν μεταξύ τους από περίπου 0,8m έως 1m.

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ

Τα δολερίτικα πετρώματα, που εξετάστηκαν, συλλέχθηκαν από αντιπροσωπευτικές θέσεις από τα διάφορα μέτωπα εξόρυξης του λατομείου, ώστε να είναι υγιή και να αντιπροσωπεύουν καλύτερα τα λατομικά προϊόντα. Αυτά εμφανίζουν μακροσκοπικά σκουροπράσινο χρώμα και συμπαγή ακανόνιστη υφή, ενώ διακρίνονται κρύσταλλοι πλαγιόκλαστων και διάσπαρτοι κόκκοι σιδηροπυρίτη. Η μικροσκοπική τους εξέταση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια πολωτικού μικροσκοπίου στο Τμήμα Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών καθώς και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (S.E.M.) στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας και Μικροανάλυσης της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών. Από τη μελέτη των δειγμάτων προέκυψε ότι πρόκειται για αρκετά λεπτόκοκκα πετρώματα που παρουσιάζουν χαρακτηριστικό υποφειτικό ιστό. Η κύρια ορυκτολογική σύσταση των υπό μελέτη δολερίτων περιλαμβάνει πλαγιόκλαστο σε ποσοστό που κυμαίνεται μεταξύ 30% και 60%. Σε ορισμένα δείγματα παρατηρούνται υπολειμματικοί κρύσταλλοι πυρόξενου σε ποσοστό μικρότερο από 5%, οι οποίοι γεμίζουν τα διάκενα του πλέγματος που σχηματίζουν τα πλαγιόκλαστα στον υποφειτικό ιστό. Συμμετέχει επίσης τιτανίτης ως επουσιώδεις ορυκτό και μεταλλικά ορυκτά (αιματίτης, τιτανομαγνητίτης, μαγνητίτης και σιδηροπυρίτης) σε ποσοστό που κυμαίνεται από 8% μέχρι 15%. Οι χαμηλού βαθμού μεταμορφικές διεργασίες έχουν επηρεάσει σε μεγάλη έκταση τους υπό μελέτη δολερίτες, με αποτέλεσμα να συμμετέχουν τα δευτερογενή ορυκτά χλωρίτης (10-35%), χαλαζίας (3-20%), επίδοτο (2-8%) και τοπικά πρενίτης (έως 2%) και ασβεσίτης (1%-10%). Σε δύο μόνο δείγματα συμμετέχει ακτινόλιθος (20-25%). Η παρουσία του ακτινόλιθου είναι κρίσιμος παράγοντας καταλληλότητας των πετρωμάτων, καθότι όταν αυτός συμμετέχει με την αμιαντούχο μορφή του καθίσταται επικίνδυνος παράγοντας για τη δημόσια υγεία. Για το λόγο αυτό δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην εμφάνιση του ακτινόλιθου όσον αφορά τόσο στην περιεκτικότητα του όσο και στη μορφή του. Διακρίθηκαν δύο γενιές κρυστάλλων ακτινόλιθου όσον αφορά στο μέγεθος της διαμέτρου τους (Σχ. 2). Η πρώτη γενιά, η οποία αποτελεί και τη συντριπτική πλειοψηφία, περιλαμβάνει κρυστάλλους με διάμετρο 3,2 μm έως 326 μm, ενώ η δεύτερη γενιά αντιπροσωπεύεται από κρυστάλλους με αμιαντούχο μορφή, έχοντας διάμετρο 1,6 μm έως 2,9 μm και λόγο μήκους προς διάμετρο >5 (σε ποσοστό κατά μέσο όρο 1,55% επί των δειγμάτων VOLA6 και VOLA7). Λεπτομερείς μετρήσεις στα δύο δείγματα που συμμετέχει ακτινόλιθος, έδειξαν ότι οι κρύσταλλοι της δεύτερης γενιάς συμμετέχουν σε ποσοστό 1,2-1,9%. Το ποσοστό αυτό γίνεται ακόμη μικρότερο στο σύνολο των υλικών εξόρυξης, λαμβάνοντας υπόψη ότι στα περισσότερα δείγματα απουσιάζει ο ακτινόλιθος.

Ο δευτερογενής χαλαζίας κατανέμεται ανομοιογενώς στους δολερίτες της περιοχής μελέτης, εμφανιζόμενος σε μερικά δείγματα σε μικρά ποσοστά ενώ σε άλλα παρουσιάζεται σε υψηλή αναλογία. Συνήθως πληρώνει πόρους και ασυνέχειες, αλλά βρίσκεται και διάσπαρτος στο πέτρωμα, παρουσιάζοντας συχνά κυματοειδή κατάσβεση. Οι υπό μελέτη δολερίτες διαφοροποιούνται σε δύο ομάδες με βάση τη δευτερογενή ορυκτολογική τους σύσταση: Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει δείγ-

ματα πλούσια σε χαλαζία με περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 10% μέχρι και 20%. Όλα τα δείγματα της πρώτης ομάδας έχουν σε γενικές γραμμές την ίδια κύρια ορυκτολογική σύσταση. Στα δείγματα της δεύτερης ομάδας το ποσοστό σε χαλαζία είναι πολύ χαμηλό (3-4%). Επιπλέον μόνο σε ορισμένα δείγματα της ομάδας αυτής εμφανίζεται και ο ακτινόλιθος.



Σχήμα 2. Εικόνα οπίσθιας σκέδασης ηλεκτρονίων (BSEI) από το Δείγμα VOLA6. (Act1: μη αμιαντούχος μορφή ακτινόλιθου, Act2: αμιαντούχος μορφή ακτινόλιθου).

4 ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ

Πραγματοποιήθηκαν 48 σημειακές μικροαναλύσεις ορυκτών, αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα των οποίων δίνονται ομαδοποιημένα κατά τύπο ορυκτού, στον Πίνακα 1.

4.1 Πλαγιόκλαστα

Η στοιχειομετρική κατανομή των δευτερογενών πλαγιοκλάστων που αναλύθηκαν υπολογίστηκε με βάση 8 άτομα οξυγόνου και με την παραδοχή ότι όλος ο σίδηρος είναι τρισθενής (Πιν. 1). Από τον πίνακα των αναλύσεων προκύπτει ότι τα πλαγιόκλαστα των υπό μελέτη δολεριτών είναι δευτερογενή και έχουν σύσταση αλβίτη ($Ab_{89} - Ab_{100}$).

4.2 Πυρόξενοι

Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις από περιοχές υπολειμματικών πρωτογενών κρυστάλλων πυρόξενων, μαζί με τη στοιχειομετρική κατανομή των κατιόντων δίνονται στον Πίνακα 1. Η περιεκτικότητα των αναλυμένων πυρόξενων σε Wo-En-Fs, υποδεικνύει ότι έχουν σύσταση αυγίτη, σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης της I.M.A. (Morimoto et al. 1988).

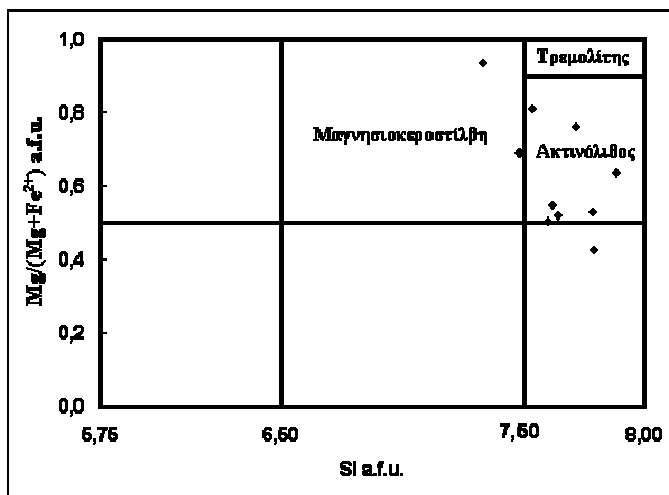
4.3 Αμφίβολοι

Οι αναλύσεις των αμφιβόλων που πραγματοποιήθηκαν σε αντιπροσωπευτικούς κρυστάλλους, μαζί με τη στοιχειομετρία τους, δίνονται στον Πίνακα 1. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη πιθανής ύπαρξης ινωδών (αμιαντούχων) προϊόντων και για το λόγο αυτό ο αριθμός των αναλύσεων ανά τύπο αμφιβόλων δεν είναι αντιπροσωπευτικός της συμμετοχής τους στο πέτρωμα. Οι μικροαναλύσεις των αμφιβόλων προβλήθηκαν στο διάγραμμα ταξινόμησης τους (κατά Leake et al. 1997), απ' όπου και προκύπτει ότι πρόκειται για ακτινόλιθο και μαγνησιοκεροσίλβη (Σχ. 3). Από τα υπόλοιπα

αμφιβολικά, αμιαντούχα ορυκτά, αξιοσημείωτο είναι ότι δεν παρατηρήθηκαν τρεμολίτης, κροκιδόλιθος (αμιαντούχος μορφή του ριβεκίτη) και αμοσίτης (αμιαντούχος μορφή του γκρουνερίτη). Συγκεκριμένα για την παρουσία γκρουνερίτη απαιτούνται οι παράμετροι: $Ca + Na_B < 1,0$, $(Mg, Fe^{+2}, Mn, Li) \geq 1,0$, $Al^{VI} < Fe^{+3}$ και μονοκλινής συμμετρία, ενώ για την παρουσία ριβεκίτη απαιτούνται οι παράμετροι: $Na_B > 1,0$, $(Mg + Fe^{+2} + Mn) \geq 2,5$, $Al^{VI} \text{ ή } Fe^{+3} > Mn^{+3}$, $Mg \text{ ή } Fe^{+2} > Mn^{+2}$ και $Na_A + K_A < 0,5$.

4.4 Χλωρίτης

Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις χλωριτών που πραγματοποιήθηκαν στους υπό μελέτη δολερίτες μαζί με τη στοιχειομετρία τους, δίνονται στον Πίνακα 1. Τα χαμηλά σύνολα που εμφανίζονται σε ορισμένες αναλύσεις οφείλονται πιθανά σε οξειδωση μέρους του Fe από Fe^{+2} σε Fe^{+3} , συνοδευόμενη από απώλεια σε H (Deer et al. 1992). Από το διάγραμμα ταξινόμησης των χλωριτών (κατά Hey 1954), προκύπτει ότι οι κρύσταλλοι χλωρίτη που αναλύθηκαν έχουν σύσταση διαβαντίτη και πυκνοχλωρίτη (δεν παρουσιάζεται).



Σχήμα 3. Διάγραμμα ταξινόμησης αμφιβόλων κατά Leake et al. (1997).

Πίνακας 1. Ορυκτοχημικές αναλύσεις αντιπροσωπευτικών κρυστάλλων πλαγιοκλάστων, πυροξένων, αμφιβόλων και χλωριτών από δείγματα δολεριτών της περιοχής Μικροκλεισούρας Γρεβενών. (*: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας)

Πλαγιόκλαστο			Πυροξένος			Αμφίβολος			Χλωρίτης		
	B3/1	B3/2		VOLA1/1	VOLA1/2		VOLA6/1	VOLA6/2		B3/1	B3/2
SiO ₂	68,92	69,53	SiO ₂	54,49	52,56	SiO ₂	51,15	52,36	SiO ₂	30,90	31,18
TiO ₂	*	*	TiO ₂	*	0,76	TiO ₂	*	0,74	TiO ₂	*	*
Al ₂ O ₃	19,43	19,84	Al ₂ O ₃	2,39	2,87	Al ₂ O ₃	1,12	4,22	Al ₂ O ₃	17,06	18,46
Fe ₂ O ₃	0,54	0,20	FeO ^I	5,55	13,74	FeO ^I	15,80	18,08	FeO ^I	23,43	22,00
MgO	*	*	MnO	*	*	MnO	0,85	0,31	MnO	*	*
MnO	*	*	MgO	15,39	11,15	MgO	6,59	10,78	MgO	15,26	15,28
CaO	0,16	0,49	CaO	21,47	18,74	CaO	21,19	11,14	CaO	*	*
Na ₂ O	10,35	9,83	Na ₂ O	*	*	Na ₂ O	0,32	0,49	Na ₂ O	*	*
K ₂ O	0,54	*	K ₂ O	*	*	K ₂ O	*	*	K ₂ O	0,48	0,43
Σύνολο	99,94	99,89	Cr ₂ O ₃	*	*	Cr ₂ O ₃	*	*	NiO	*	*
			Σύνολο	99,29	99,82	Σύνολο	97,02	98,12	Cr ₂ O ₃	*	*
			Αριθμός ιόντων με βάση 8 άτομα οξυγόνου	Αριθμός ιόντων με βάση 6 άτομα οξυγόνου		Αριθμός ιόντων με βάση 23 άτομα οξυγόνου και άθροισμα κατιόντων Ca-Na-K = 42			Αριθμός ιόντων με βάση 28 άτομα οξυγόνου		
Si	3,010	3,017	Si	1,996	1,977	Si	7,789	7,619	Si	6,428	6,398
Al	0,999	1,014	Al ^{IV}	0,004	0,023	Al ^{IV}	0,201	0,381	Al ^{IV}	1,572	1,602
	4,010	4,030	T	2,000	2,000	T	7,990	8,000		8,000	8,000
Ti	-	-	Al ^{VI}	0,099	0,104	Al ^{VI}	-	0,342	Al ^{VI}	2,610	2,863
Fe ³⁺	0,020	0,007	Fe ³⁺	-	-	Ti	0,010	0,081	Ti	-	-
Mg	-	-	Ti	-	0,021	Fe ³⁺	-	0,265	Cr	-	-
Mn	-	-	Cr	-	-	Cr	-	-	Mg	4,732	4,674
Ca	0,007	0,023	Ni	-	-	Mg	1,496	2,338	Fe	4,076	3,776
Na	0,876	0,827	Mg	0,840	0,625	Fe ²⁺	2,012	1,935	Ni	-	-
K	0,030	-	Fe ²⁺	0,060	0,249	Mn	0,110	0,038	Mn	-	-
	0,913	0,857	Mn	-	-	C	3,607	5,000	Ca	-	-
Ab	95,947	97,294	M1	1,000	1,000	Mg	-	-	Na	-	-
An	0,767	2,706	Mg	-	-	Fe ²⁺	-	-	K	0,127	0,113
Or	3,286	0,000	Fe ²⁺	0,110	0,183	Mn	-	-		11,545	11,426
			Mn	-	-	Ca	2,000	1,737			
			Ca	0,843	0,755	Na	-	0,138			
			Na	-	-	B(M4)	2,000	2,000			
			K	-	-	Ca	1,457	-			
			M2	0,952	0,938	Na	0,094	-			
			En	45,4	34,5	K	-	-			
			Fs	9,2	23,8	A	1,551	-			
			Wo	45,5	41,7						

5 ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

Οι γεωχημικές αναλύσεις σε κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες που πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερα αντιπροσωπευτικά δείγματα δολεριτών, δίνονται στον Πίνακα 2. Παρατηρείται ότι πρόκειται για τυπικά βασικά πετρώματα βασαλτικής σύστασης με ποσοστά SiO₂ που κυμαίνονται από 54,29% έως 56,55%. Από τη χημική σύσταση των δολεριτών παρατηρούμε ότι το ποσοστό σε απώλεια πύρωσης (LOI) είναι αρκετά υψηλό, υποδεικνύοντας σημαντική επίδραση των εξαλλοιωτικών διεργασιών που έχουν λάβει χώρα εξαιτίας της κυκλοφορίας υδροθερμικών διαλυμάτων. Τα δείγματα VOLA1 και VOLA2 παρουσιάζουν υψηλότερα ποσοστά σε LOI σε σχέση με τα VOLA6 και VOLA7, υποδεικνύοντας το μεγαλύτερο βαθμό εξαλλοίωσής τους. Αυτό συμπίπτει με τα πετρογραφικά στοιχεία, αφού στα δείγματα VOLA1 και VOLA2 ο χλωρίτης συμμετέχει σε σημαντικό ποσοστό (~25%). Τα ποσοστά Na, Ca και Al αντικατοπτρίζουν τη συμμετοχή των πλαγιοκλάστων και επιδότη στα πετρώματα αυτά, ενώ το ποσοστό συμμετοχής Fe και Mg αντικατοπτρίζει κυρίως την περιεκτικότητά τους σε χλωρίτη. Από τις προβολές των αναλύσεων στο διάγραμμα Zr/TiO₂ προς Nb/Y (Winchester & Floyd 1977), οι υπό μελέτη δολερίτες εμφανίζουν σύσταση βασαλτών.

Πίνακας 2. Γεωχημικές αναλύσεις αντιπροσωπευτικών δειγμάτων δολεριτών της περιοχής Μικροκλεισούρας Γρεβενών (*: κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας)

	VOLA1	VOLA4	VOLA6	VOLA7
Κύρια στοιχεία (% κ.β.)				
SiO ₂	55,75	54,29	56,55	56,19
TiO ₂	0,67	0,74	0,85	0,80
Al ₂ O ₃	14,07	14,94	13,95	14,84
Fe ₂ O ₃ ^t	10,68	10,41	11,57	10,04
MnO	0,16	0,15	0,17	0,15
MgO	3,93	5,21	4,34	3,82
CaO	5,25	3,84	4,16	5,89
Na ₂ O	5,43	5,68	6,01	6,47
K ₂ O	0,04	0,26	0,12	0,10
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,06	0,06
LOI	3,55	4,39	2,20	1,12
Σύνολο	99,58	99,99	99,97	99,46
Ιχνοστοιχεία (ppm)				
Be	*	*	*	*
Sc	37,50	32	35	33
V	380	334	299	303
Cr	*	*	*	*
Co	29,50	28	30	24
Ni	*	*	*	*
Cu	80,50	93	11	*
Zn	86	99	86	47
Ga	17	17	14	18
Ge	1,40	1,10	1,40	2,30
As	*	*	*	*
Rb	*	1	*	*
Sr	98,50	48	89	150
Y	19,90	19,90	23,30	24,40
Zr	25	27	33	34
Nb	0,60	0,50	0,60	0,50
Mo	*	*	*	*
Ag	*	*	*	*
In	*	*	*	*
Sn	*	*	*	*
Sb	0,95	*	*	*
Cs	*	0,10	*	*
Ba	10	23	10	6
Hf	0,90	1	1,10	1,20
Ta	0,04	0,03	0,02	0,03
W	*	*	*	*
Tl	*	*	*	*
Pb	*	*	*	*
Bi	0,65	0,40	0,30	0,30
Th	0,31	0,33	0,31	0,23
U	0,15		0,15	0,11
Σπάνιες γαίες (ppm)				
La	1,67	1,53	1,83	1,59
Ce	3,97	3,80	4,55	4,24
Pr	0,63	0,62	0,74	0,74
Nd	3,60	3,71	4,51	4,58
Sm	1,32	1,31	1,59	1,57
Eu	0,59	0,59	0,62	0,67
Gd	2,13	2,00	2,35	2,46
Tb	0,39	0,37	0,46	0,47
Dy	2,67	2,52	3,13	3,07
Ho	0,62	0,57	0,69	0,68
Er	1,96	1,87	2,20	2,21
Tm	0,30	0,30	0,33	0,34
Yb	2,11	1,95	2,35	2,37
Lu	0,34	0,30	0,36	0,39

φησης, ο οποίος προσδιορίστηκε μετά από εμποτισμό των δειγμάτων για 24 ώρες, εμφανίζει μεγα-

Οι τιμές των σπάνιων γαίων (REE) των αναλυμένων δολεριτών (βλ. Πίνακα 2) δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων και είναι ανάλογες με τιμές REE από πετρώματα τύπου N-MORB από τα γειτονικά οφιολιθικά συμπλέγματα της Πίνδου (Jones et al. 1991), της Όθρυος (Rassios 1990, Valsami 1990) και του Κόζιακα (Πομώνης 2003).

6 ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Για τον προσδιορισμό του βαθμού καταλληλότητας των δολεριτών Μικροκλεισούρας του Νομού Γρεβενών για χρήση τους ως αδρανών υλικών πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές δοκιμές, οι οποίες αναφέρονται στα φυσικά και μηχανικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων αυτών. Ο προσδιορισμός των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη δολεριτών πραγματοποιήθηκε σε δύο αντιπροσωπευτικά δείγματα, B4 και B5, από τις υποομάδες που διακρίθηκαν πετρογραφικά. Το B4 αντιστοιχεί στην ομάδα που είναι πλούσια σε δευτερογενή χαλαζία, ενώ το B5 στην ομάδα με μικρότερη περιεκτικότητα σε χαλαζία.

6.1 Φυσικές ιδιότητες

Όσον αφορά στις φυσικές ιδιότητες, προσδιορίστηκαν το φαινόμενο ειδικό βάρος, το απόλυτο ειδικό βάρος, η φυσική υγρασία και ο συντελεστής υδαταπορρόφησης. Οι προσδιορισμοί αυτοί έγιναν με βάση διεθνή πρότυπα (AASHTO, ASTM, ISRM), ενώ πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές για κάθε δείγμα και υπολογίστηκε ο μέσος όρος αυτών. Το πορώδες (n) και ο λόγος κενών (e) υπολογίστηκαν αντίστοιχα από τις σχέσεις:

$$n = \frac{\rho_a - \rho_\phi}{\rho_a} \quad \text{και} \quad e = \frac{n}{1 - n}, \quad \text{με } \rho_a$$

και ρ_ϕ το απόλυτο και φαινόμενο ειδικό βάρος αντίστοιχα.

Το δείγμα B5 εμφανίζει μεγαλύτερο φαινόμενο ειδικό βάρος (2490 kg/m³) σε σχέση με το B4 (2620 kg/m³, AASHTO T147). Το απόλυτο ειδικό βάρος προσδιορίστηκε μετά από κονιοποίηση και μέτρηση του απόλυτου όγκου (AASHTO T100-T85, ASTM D 854-83) κι εμφανίζει παραπλήσιες τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 2680 kg/m³ και 2690 kg/m³, με τη μεγαλύτερη τιμή να ανήκει στο δείγμα B5. Η φυσική υγρασία έχει τιμή 0,42% για το δείγμα B4 και είναι μεγαλύτερη από το B5 με τιμή 0,24% (ISRM 1981). Αντίστοιχα ο συντελεστής υδαταπορρό-

λύτερη τιμή (0,699%) στο δείγμα B4 σε σχέση με το δείγμα B5 (0,417%). Επιπλέον το B4 εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές πορώδους (7,09%) και λόγου κενών (0,08) σε σχέση με το δείγμα B5, το οποίο έχει τιμές 2,60% και 0,03 αντίστοιχα.

6.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες προσδιορίστηκαν εργαστηριακά με βάση διεθνή και ελληνικά πρότυπα είναι η φθορά σε αποσάθρωση με χρήση Na_2SO_4 και MgSO_4 , η δοκιμή Los Angeles, ο Καλιφορνιακός λόγος φέρουσας ικανότητας (C.B.R.), η δοκιμή Deval υγρό, η αντοχή σε μοναξονική θλίψη, το ισοδύναμο άμμου, ο προσδιορισμός του δείκτη αντοχής σε στίλβωση (P.S.V.) και ο προσδιορισμός του δείκτη αντοχής σε τριβή (A.A.V.). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν δίδονται στον Πίνακα 3. Ειδικά για τη δοκιμή φθοράς σε τριβή και κρούση ή επικρατέστερα δοκιμή Los Angeles, πραγματοποιήθηκαν δυο κύκλοι δοκιμών στα ίδια δείγματα: μια με 500 στροφές και 12 σφαίρες, όπως απαιτείται για αντιολισθηρά αδρανή (AASHTO T96-65) και μια με 1000 στροφές και 12 σφαίρες, όπως απαιτείται για τα σκύρα βάσης σιδηρότροχιών NEP 18573). Οι τιμές που προέκυψαν, από την πρώτη περίπτωση, είναι 18,70% για το δείγμα B4 και 17,06% για το B5.

Από το δεύτερο κύκλο δοκιμών προέκυψαν τιμές ελαφρά υψηλότερες, που είναι 19,78% και 17,87%, για τα δείγματα B4 και B5 αντίστοιχα. Η δοκιμή φθοράς σε αποσάθρωση με Na_2SO_4 έδωσε τιμή 3,69% για το δείγμα B4 και ελαφρά μικρότερη τιμή 3,41% για το B5 (AASHTO T104-65). Αντίστοιχα, η δοκιμή φθοράς σε αποσάθρωση με MgSO_4 έδωσε τιμή 5,28% για το B4 και 5,12% για το B5 (EN 1367-2). Όσον αφορά στη δοκιμή προσδιορισμού Καλιφορνιακού λόγου φέρουσας ικανότητας (C.B.R.), οι τιμές που προέκυψαν είναι παραπλήσιες στα δύο δείγματα με μεγαλύτερη τιμή 86% για το B5 και ελαφρά χαμηλότερη τιμή 82% για το B4 (E105/86/12). Η δοκιμή Deval υγρό (D_H) έδωσε παραπλήσιες τιμές για τα δύο δείγματα, με τιμή 10,7% για το δείγμα B4 και 10,1% για το B5 (EN 1097-1). Όσον αφορά στη δοκιμή αντοχής σε μοναξονική θλίψη, το δείγμα B5 εμφανίζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα με τιμή 100,6 MPa σε σχέση με το B4, του οποίου η τιμή είναι 94,8 MPa. Από τη δοκιμή ισοδύναμου άμμου (AASHTO T176-65) προέκυψε ότι και τα δύο δείγματα δολεριτών εμφανίζουν παραπλήσιες και υψηλότερες τιμές (66 για το B4 και 67 για το B5) από τις ελάχιστες τιμές (>55) που απαιτούνται για διάφορες εργασίες (ασφαλομίγματα, βάσεις, υποβάσεις ασφαλτικές επαλειψείς κ.λ.π.). Ο προσδιορισμός του δείκτη αντοχής σε στίλβωση (P.S.V.) έδωσε τιμή 58 για το δείγμα B4 και 60 για το B5 (BS 812: Part 114:1989). Οι τιμές αυτές κυμαίνονται στα επιτρεπτά όρια χρήσης αδρανών για αντιολισθηρές στρώσεις. Από τη δοκιμή προσδιορισμού του δείκτη αντοχής σε τριβή (A.A.V.) προέκυψε η τιμή 3,9% για το δείγμα B4 και η ελαφρώς χαμηλότερη τιμή 3,1% για το δείγμα B5.

7 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Καθοριστικοί παράγοντες όσον αφορά στην ποιότητα των αδρανών υλικών αποτελούν η ορυκτολογική σύσταση του πετρώματος, το ποσοστό συμμετοχής και το μέγεθος των διάφορων ορυκτολογικών συστατικών του, η αμοιβαία κατανομή τους στο χώρο, καθώς επίσης το πορώδες, το ποσοστό εξαλλοίωσης και ο βαθμός τεκτονισμού του (Hartley 1974, Ramsay et al. 1974, Lees & Kennedy 1975, Kazi & Al-Mansour 1980, Smith & Collis 2001). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στη συμμετοχή αμιαντούχων ορυκτών στα δολεριτικά πετρώματα από την περιοχή Μικροκλεισούρας Γρεβενών. Με βάση την Ελληνική νομοθεσία (π.χ. Υπουργική Απόφαση 1154/93), ως αμιαντούχα ορυκτά θεωρούνται ο ακτινολίθος, ο τρεμολίτης, ο κροκιδόλιθος, ο αμοσίτης και ο χρυσοσίλης. Τα μεγέθη των κρυστάλλων που θεωρούνται επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία, παρουσιάζουν διάμετρο < 3 μm και μήκος > 5 μm. Ταυτόχρονα ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο θα πρέπει να έχει τιμή > 3. Από τα παραπάνω αμιαντούχα ορυκτά ανιχνεύθηκε μόνο ακτινολίθος. Όπως ήδη αναφέρθηκε, ακτινολίθος συμμετέχει μόνο σε δύο δείγματα. Τα δείγματα αυτά εξετάστηκαν λεπτομερώς με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Πραγματοποιήθηκαν στατιστικά 80 μετρήσεις σε κρυστάλλους ακτινολίθου από όλες τις τάξεις μεγέθους και από όλη την έκταση των τομών. Με βάση αυτές τις μετρήσεις και από τη στατιστική επεξεργασία τους, προκύπτει ότι ακτινολίθος με αμιαντούχο μορφή συμμετέχει σε ποσοστό 1,9% στο σύνολο του πετρώματος στο δείγμα VOLA6 και 1,2% στο σύνολο του πετρώματος στο δείγμα VOLA7. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι περισσότεροι

Πίνακας 3. Αποτελέσματα φυσικομηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων B4 και B5 της περιοχής Μικροκλεισούρας Γρεβενών.

Δείγμα	B4	B5
<i>Πετρογραφικός Τύπος</i>	<i>Δολερίτης</i>	<i>Δολερίτης</i>
Φαινόμενο ειδικό βάρος	2490 kg/m ³	2620 kg/m ³
Απόλυτο ειδικό βάρος	2620 kg/m ³	2690 kg/m ³
Φυσική υγρασία	0,42%	0,24%
Συντελεστής υδαταπορρόφησης	0,699%	0,417%
Πορώδες	7,09%	2,60%
Λόγος κενών	0,08	0,03
Δοκιμή υγείας (Na_2SO_4)	3,69%	3,41%
Δοκιμή Υγείας (MgSO_4)	5,28%	5,12%
Αντοχή σε μοναξονική θλίψη (M.O. 6 δοκιμών)	94,8 MPa	100,6 MPa
Los Angeles (500 στρ.)	18,70%	17,06%
Los Angeles (1000 στρ.)	19,78%	17,87%
Deval υγρό	10,7%	10,1%
C.B.R.	82%	86%
Μέγ. πυκνότητα Proctor/	2269 kg/m ³ /	2267 kg/m ³ /
Βέλτιστη Υγρασία	5,6%	5,4%
Ισοδύναμο άμμου (M.O. 3 δοκιμών)	66,0	67,0
P.S.V.	58	60
A.A.V.	3,9%	3,1%

κρύσταλλοι ακτινολίθου στα παραπάνω δείγματα παρουσιάζονται με μικρό λόγο επιμήκυνσης (=μήκος/διάμετρος) με αποτέλεσμα να μη θεωρούνται επικίνδυνοι για τη δημόσια υγεία.

Οι τιμές του απόλυτου ειδικού βάρους των υπό μελέτη δολεριτών, οι οποίες εξαρτώνται από την ορυκτολογική σύσταση του πετρώματος θεωρούνται μέσες έως υψηλές και κυμαίνονται στα επιτρεπτά όρια καταλληλότητας αδρανών (NBG 1985, Shakoor et al. 1982, Cargill 1989). Ο συντελεστής υδαταπορρόφησης αποτελεί μια άλλη σημαντική ιδιότητα όσον αφορά στην ανθεκτικότητα των διάφορων πετρωμάτων για χρήση τους ως αδρανή υλικά. Πειραματικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι πετρώματα με υδαταπορροφητικότητα μεγαλύτερη από 3% είναι ευπαθή σε απότομες θερμοκρασιακές μεταβολές (Shakoor et al. 1982). Το δείγμα B4 παρουσιάζει υψηλότερο συντελεστή υδαταπορρόφησης (0,699%) σε σχέση με το B5 (0,417%), εξαιτίας του μεγαλύτερου πορώδους (Πίνακας 3) και πιθανά λόγω της συμμετοχής σε αυτό του χλωρίτη σε σημαντικό ποσοστό.

Με τη δοκιμή υγείας προσδιορίζεται η αντοχή ενός αδρανούς υλικού στις μεταβολές του όγκου του, οι οποίες μπορούν να προκληθούν από τις απότομες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις του φυσικού περιβάλλοντος (Smith & Collis 2001). Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διαλύματα με άλατα (Na_2SO_4 ή MgSO_4) τα οποία κρυσταλλώνονται στους πόρους ή στις ασυνέχειες των αδρανών και προκαλούν την αποικοδόμησή τους μετά από κύκλους θέρμανσης-ψύξης και εναλλαγές υγρασίας και ξηρασίας (Bloem 1966). Οι τιμές που προέκυψαν από τις δοκιμές υγείας των δολεριτών Μικροκλεισούρας είναι αρκετά χαμηλότερες από την οριακή τιμή (<18) όσον αφορά στην καταλληλότητα των αδρανών για αντιολισθηρές στρώσεις.

Όσον αφορά στη δοκιμή φθοράς σε τριβή και κρούση (Los Angeles) οι τιμές που προσδιορίστηκαν για τους υπό μελέτη δολερίτες είναι χαμηλότερες από την ελάχιστη οριακή τιμή 24 των προδιαγραφών για σκληρά αδρανή και αντιολισθηρά υλικά του Υ.Π.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. Οι μεγαλύτερες τιμές Los Angeles στο δείγμα B4 (18,70% και 19,78% κατά τις δυο δοκιμές αντίστοιχα) σε σχέση με το B5 (17,06% και 17,87% κατά τις δυο δοκιμές αντίστοιχα), μπορούν να αποδοθούν στο μεγαλύτερο ποσοστό του χλωρίτη στο πρώτο δείγμα.

Από τις μετρήσεις προσδιορισμού του δείκτη αντοχής σε στίλβωση (P.S.V.) προκύπτει ότι τα αδρανή που αντιπροσωπεύονται από το δείγμα B4 θεωρούνται κατάλληλα για χρήση αντιολισθηρών στρώσεων σε συνήθεις θέσεις δρόμων με βαριά ημερήσια κυκλοφορία εμπορικών οχημάτων και σε επικίνδυνες θέσεις δρόμων με μέση ημερήσια κυκλοφορία εμπορικών οχημάτων (Υ.Π.Ε.ΧΩ.Δ.Ε. 1985). Σύμφωνα με τις ίδιες προδιαγραφές το δείγμα B5 θεωρείται οριακά κατάλληλο για χρήση αντιολισθηρών στρώσεων σε συνήθεις θέσεις δρόμων με πολύ βαριά ημερήσια κυκλοφορία και σε επικίνδυνες θέσεις δρόμων με βαριά ημερήσια κυκλοφορία εμπορικών οχημάτων.

8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την πετρογραφική εξέταση των πετρωμάτων, προκύπτει ότι πρόκειται για εξαλλοιωμένα και τεκτονισμένα δολεριτικά πετρώματα με υποφειτικό ιστό. Οι χαμηλού βαθμού μεταμορφικές διεργασίες που τα έχουν επηρεάσει σε μεγάλη έκταση, υποδεικνύεται κατά κύριο λόγο από το μεγάλο ποσοστό συμμετοχής του χλωρίτη σε αυτά. Επιπρόσθετα, διασχίζονται από ασυνέχειες οι οποίες έχουν πληρωθεί με δευτερογενή ορυκτά (επίδοτο, ασβεσίτη και χαλαζία). Τοπικά παρατηρούνται ζώνες κατακερματισμού, υποδεικνύοντας την έντονη τεκτονική καταπόνηση που έχουν υποστεί. Η παρουσία των παραπάνω ορυκτολογικών φάσεων επιβεβαιώθηκε και με τη βοήθεια ηλεκτρονικής μικροανάλυσης. Επίσης, με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στη διερεύνηση αμιαντούχων ορυκτών, όπως ο ακτινολίθος. Προέκυψε, ότι ο ακτινολίθος συμμετέχει σε δυο μόνο δείγματα, όπου κυρίως εμφανίζεται σχετικά αδροκρυσταλλικός. Οι ινώδεις κρύσταλλοι ακτινολίθου, οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως αμιαντούχοι από άποψη μεγέθους, δεν υπερβαίνουν το 1,9%, στο σύνολο του πετρώματος.

Από τις γεωχημικές αναλύσεις αντιπροσωπευτικών δειγμάτων των υπό μελέτη δολεριτών σε κύρια στοιχεία, ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες, προέκυψε ότι έχουν χημισμό ανάλογο με πετρώματα βασικής σύστασης. Συγκεκριμένα οι τιμές των λόγων Zr/TiO_2 και Nb/Y υποδηλώνουν σύσταση βασικών, ενώ οι τιμές των ιχνοστοιχείων συμπεριλαμβανομένων και των σπάνιων γαίων (REE) υποδηλώνουν χαρακτήρες τύπου N-MORB. Οι φυσικομηχανικές δοκιμές που εκτελέστηκαν σε αντιπροσωπευτικά δείγματα υποδεικνύουν ότι πρόκειται για πετρώματα με εξαιρετικές ιδιότητες και αντοχή, κατάλληλα για πολλές εφαρμογές.

Οι εξεταζόμενοι δολερίτες διαφοροποιούνται σε δύο ομάδες με βάση τη δευτερογενή ορυκτολογική τους σύσταση: Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει δείγματα πλούσια σε χαλαζία με περιεκτικότητα που κυμαίνεται από 10% μέχρι και 20%. Όλα τα δείγματα της πρώτης ομάδας έχουν σε γενικές γραμμές την ίδια κύρια ορυκτολογική σύσταση. Στα δείγματα της δεύτερης ομάδας το ποσοστό σε χαλαζία είναι πολύ χαμηλό (3-4%), ενώ σε ορισμένα από αυτά εμφανίζεται και ακτινολίθος, ο οποίος όμως βρίσκεται σε ελάχιστα ποσοστά με την αμιαντούχο μορφή του.

Τα παραπάνω πετρώματα θεωρούνται κατάλληλα για χρήση τους ως σκύρα και αδρανή υλικά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο (ΕΚΤ), Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Εκπαίδευση και Αρχική Επαγγελματική Κατάρτιση (ΕΠΕΑΕΚ II) και ειδικότερα το Πρόγραμμα ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ I, για τη χρηματοδότηση αυτού του έργου. Επίσης ευχαριστούμε θερμά τον Δρ. Σ. Νταμπίτζια και έναν ανώνυμο κριτή για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους που βελτίωσαν το αρχικό κείμενο.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- I.Γ.Μ.Ε. 1993. Γεωλογικός χάρτης, φύλλο Κνίδη. Εκδ. I.Γ.Μ.Ε. Αθήνα.
Πομώνης Π. 2003. Οι οφιόλιθοι της Οροσειράς του Κόζιακα: Γεωλογική μελέτη – Πετρογενετική εξέλιξη – Γεωτεκτονική Ερμηνεία. Διδ. Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 328σ.
- Beccaluna L., Ohnestetter D., Ohnestetter M. & Paupy A. 1984. Two magmatic series with island arc affinities within the Vourinos ophiolites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 85, 253-271.
- Bloem D.L. 1966. Soundness and deleterious substances. Significance of tests and properties of concrete and concrete making materials. ASTM STP 169A, 497-512.
- Cargill J.S. 1989. Evaluation of Empirical Methods of Measuring the Uniaxial Compressive Strength of Rock. Thesis, Department of Geology, Kent State University, Kent, OH, 80 p.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. 1992. Rock-forming minerals, vol. 1A, Orthosilicates (2nd ed.) Longman Group, London, 919 p.
- Griffiths J. 1989. Olivine, volume the key to success. *Ind. Minerals*, 1, 25-36.
- Harben P.W. & Bates R.L. 1990. Industrial minerals, geology and world deposits. London: Industrial Minerals Division, Metal Bulletin Plc, 312p.
- Hartley A. 1974. A review of the geological factors influencing the mechanical properties of road surface aggregates. *Quart. J. Eng. Geol.*, 7, 69-100.
- Hey M.H. 1954. A new review on the chlorites. *Mineral. Mag.*, 224, 277-298.
- ISRM (International Society for Rock Mechanics) 1981. Rock characterization, testing and monitoring: ISRM suggested methods. Brown E.T. (ed.), Pergamon, Oxford, 211p.
- Jones G., Robertson A.H.F. & Cann J.R. 1991. Genesis and emplacement of the Supra-Subduction Zone Pindos Ophiolite, Northwestern Greece. In: *Ophiolite Genesis and Evolution of the Oceanic Lithosphere*, Peters, T.J. et al. (eds.), 771-799.
- Kazi A. & Al-Mansour Z.R. 1980. Influence of geological factors on abrasion and soundness characteristics of aggregates. *Eng. Geol.*, 15, 195-203.
- Leake B. E., Wooley A.R., Arps C.E.S., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V.G., Linthout K., Laird J., Mandarino J., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M.S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C.N., Ungaretti L., Whittaker E.J.W. & Youzhi G. 1997. Nomenclature of amphiboles; report of the Subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Eur. J. Mineral.*, 9, 623-651.
- Lees G. & Kennedy C.K. 1975. Quality, shape and degradation of aggregates. *Quart. J. Eng. Geol.*, 8, 28-35.
- Morimoto N., Fabries J., Ferguson A.K., Ginzburg I.V., Ross M., Seifert F.A., Zussman J., Aoki K. & Gottardi G. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Am. Mineral.*, 73, 1123-1133.
- NBG (Norwegian Group for Rock Mechanics) 1985. Engineering Geology and Rock Engineering. Handbook No.2, 249 p.
- Olerud S. 1995. Norway's industrial minerals. *Ind. Minerals*, 12, 23-31.
- Pe-Piper G. & Piper D.J.W. 2002. The Igneous Rocks of Greece. Borntraeger, Stuttgart, 645p.
- Ragan D.M. 1967. The twin Sisters dunite, Washington. In: *Ultramafic and related rocks*, Wyllie P.J. (ed.), John Wiley, New York, 100-107.
- Ramsay D.M., Dhir R.K. & Spence I.M. 1974. The role of rock and clast fabric in the physical performance of crushed-rock aggregate. *Eng. Geol.* 8, 267-285.
- Rassios A. 1990. Geology and copper mineralization of the Vrinera area, east Othris ophiolite, Greece. *Ofoliti*, 15, 287-304.
- Rassios A. & Smith A.G. 2000. Constraints on the formation and emplacement age of western Greek ophiolites (Vourinos, Pindos, and Othris) inferred from deformation structures in peridotites. *Geol. Soc. Amer. Sp. Pap.*, 349, 473-483.
- Shakoor A., West T.R. & Scholer C.F. 1982. Physical characteristics of some Indiana argillaceous carbonates regarding their freeze-thaw resistance in concrete. *Bull. Ass. Eng. Geol.*, 19, 4, 371-384.
- Smith M.R. & Collis L. 2001. Aggregates: Sand Gravel and Crushed Rock aggregates for Construction Purposes. Geological Society, London Eng. Geol. Sp. Publ. 17, 339p.
- Valsami E. 1990. Mineralogy and petrology of hydrothermal discharge zones in the Pindos and Othris ophiolites. Ph.D. Thesis, University of Newcastle-on-Tyne, 359p.
- Winchester J.A. & Floyd P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chem. Geology*, 20, 325-343.

ABSTRACT

INVESTIGATION FOR THE SUITABILITY OF BASIC OPHIOLITIC ROCKS FROM THE MIKROKLISSOURA GREVENA AREA AS ANTI-SKID AGGREGATE MATERIAL AND RAILROAD BALLAST

Tsikouras B., Pomonis P., Rigopoulos I. and Hatzipanagiotou K.

Section of Earth Materials, Department of Geology, University of Patras, 265 00, Patras v.tsikouras@upatras.gr, ppomonis@upatras.gr, rigopoul@upatras.gr, k.hatzipanagiotou@upatras.gr

The study presented in this paper deals with the suitability of the dolerites from the Mikroklioussa-Grevena area as anti-skid materials. Petrographical, mineralogical, geochemical and physico-mechanical properties were investigated in order to determine the suitability of these dolerites as aggregates resource. These rocks belong to the mafic members of the Vourinos ophiolitic complex and they display N-type MORB geochemical characteristics. Particular accent was given in the determination of fibers of actinolitic asbestos, which are considered dangerous for the public health when they participate in the rock at relatively high concentrations. The values obtained from the physico-mechanical properties were compared with the typical acceptance limits in greek and international standards. All studied doleritic samples were found to be suitable for production of crushed rock anti-skid aggregates for highway base courses and railroad ballast.

Ο ΥΨΗΛΟΣ ΒΑΘΜΟΣ ΕΞΩΣΤΡΕΦΕΙΑΣ ΤΩΝ ΒΑΣΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΤΟΥΣ

Τσιραμπίδου Σ.¹ και Τσιραμπίδης Α.²

¹ Μεταπτυχιακή φοιτήτρια Τμήματος Δασολογίας & Φυσικού Περιβάλλοντος Α.Π.Θ., 546 21 Θεσσαλονίκη, tsiram@uom.gr

² Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας Α.Π.Θ., 546 21 Θεσσαλονίκη, ananias@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο μεταλλευτικός-λατομικός κλάδος της Ελλάδος χαρακτηρίζεται από έντονο εξαγωγικό προσανατολισμό. Η συμμετοχή των επιχειρήσεων εξόρυξης, κατεργασίας, τυποποίησης και παραγωγής ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων από ορυκτές πρώτες ύλες στο Α.Ε.Π. της χώρας ανέρχεται στο 4,5%, ποσοστό ιδιαίτερα σημαντικό. Σε παγκόσμια κλίμακα η Ελλάδα είναι η μοναδική χώρα παραγωγής χουντίτη, δεύτερη χώρα στην παραγωγή κίσηρης, μπεντονίτη και περλίτη και πρώτη στην εξαγωγή μαγνησίτη στη Ε.Ε. Σε αξία εξαγωγών προηγείται ο βωξίτης με τα προϊόντα του (35%) και ακολουθούν το νικέλιο (σε κράμα) (29%), τα μάρμαρα (15%) και ο μπεντονίτης (9%). Η βελτίωση της θέσης της χώρας μας εξαρτάται από τη χρήση νέων τεχνολογιών, την ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής, τη βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων και τη διεξόδυση σε νέες αγορές όπως είναι οι τελευταίες χώρες διεύρυνσης της Ε.Ε.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

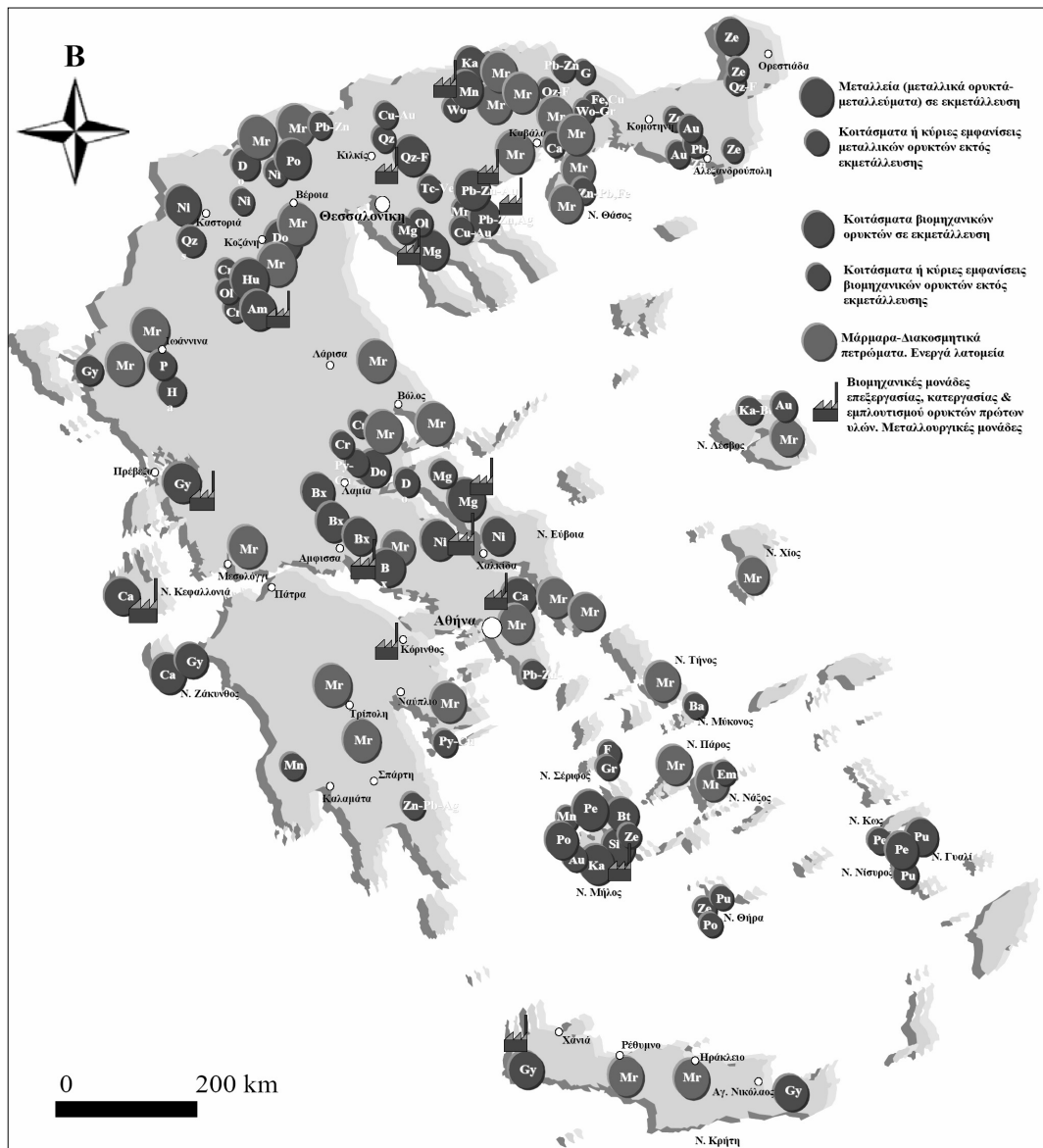
Τα μεταλλεύματα και γενικότερα οι ορυκτές ύλες είναι πλουτοπαραγωγικές πηγές. Είναι εξίσου σημαντικά με τις εύφορες πεδιάδες, τα πυκνά δάση, τα αλιεύματα των θαλασσών και τις καθαρές ακρογιαλιές. Ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Στο σχήμα 1 παρουσιάζονται οι περιοχές της Ελλάδος, όπου εξορύσσονται τα σημαντικότερα βιομηχανικά και μεταλλικά ορυκτά και πετρώματα. Μόνο στη Μακεδονία και Θράκη το 2002 λειτουργούσαν 11 μεταλλεία, 46 λατομεία βιομηχανικών ορυκτών, 70 λατομεία αδρανών υλικών και 250 λατομεία μαρμάρων (Αρβανιτίδης 2002). Στον τομέα των μεταλλευμάτων απασχολούνται ετήσια περίπου 3.000 άτομα, ενώ στον τομέα των βιομηχανικών ορυκτών και διακοσμητικών πετρωμάτων (εξόρυξη, κατεργασία, εμπορία) απασχολούνται περισσότερα από 40.000 άτομα.

Ο μεταλλευτικός - λατομικός κλάδος χαρακτηρίζεται από έντονο εξαγωγικό προσανατολισμό. Η συμμετοχή μόνο του εξορυκτικού τομέα στο Α.Ε.Π. ήταν κατά το διάστημα 1983-1995 κατά μέσο όρο 1,78%. Αν ληφθεί υπόψη και ο μεταποιητικός τομέας, στον οποίο περιλαμβάνονται οι μεταλλουργίες, καθώς και οι επιχειρήσεις κατεργασίας, τυποποίησης και παραγωγής ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων από ορυκτές πρώτες ύλες, υπολογίζεται ότι το παραπάνω ποσοστό συμμετοχής στο Α.Ε.Π. ανέρχεται σε 4,5% που θεωρείται ιδιαίτερα σημαντικό (Σχ. 2) (Ι.Γ.Μ.Ε. 1999). Οι τάσεις αυτές συνεχίζονται και παραμένουν ισχυρές και σήμερα.

Η εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου της χώρας εκτός των άλλων συμβάλλει σημαντικά στην περιφερειακή ανάπτυξη, αφού η εξορυκτική βιομηχανία δραστηριοποιείται κυρίως στην περιφέρεια, απασχολεί σημαντικό αριθμό εργαζομένων από τις τοπικές κοινωνίες και αναπτύσσει διάφορες άλλες εργασίες στην περιφέρεια, υποστηρικτικές του παραγωγικού έργου της μεταλλείας.

Η εξορυκτική βιομηχανία αποτελεί έναν κλάδο άμεσα εξαρτώμενο και επηρεαζόμενο από το διεθνές περιβάλλον. Έτσι, η παγκοσμιοποιημένη δράση των εταιριών αποτελεί πρωταρχική αναγκαιότητα, με προϋπόθεση την άριστη γνώση των ξένων αγορών, αλλά και του διεθνούς ανταγωνισμού. Εκτός λοιπόν από την πολύ σημαντική εξαγωγική δραστηριότητα που υλοποιεί η ελληνική εξορυκτική και μεταλλουργική βιομηχανία, σημαντική παραγωγική και εμπορική παρουσία έχουν αναπτύξει και εκτός της χώρας μεγάλες ελληνικές εταιρίες. Οι διεθνοποιημένες αυτές εταιρίες, έχουν

αξιοποιήσει τα πλεονεκτήματα που έχουν αποκτήσει όπως η τεχνογνωσία, η διαχείριση και η εμπειρία διεθνών δικτύων διανομής, δημιουργώντας θυγατρικές εταιρίες ή συμμετέχοντας με σημαντικά ποσοστά σε εταιρίες του εξωτερικού.



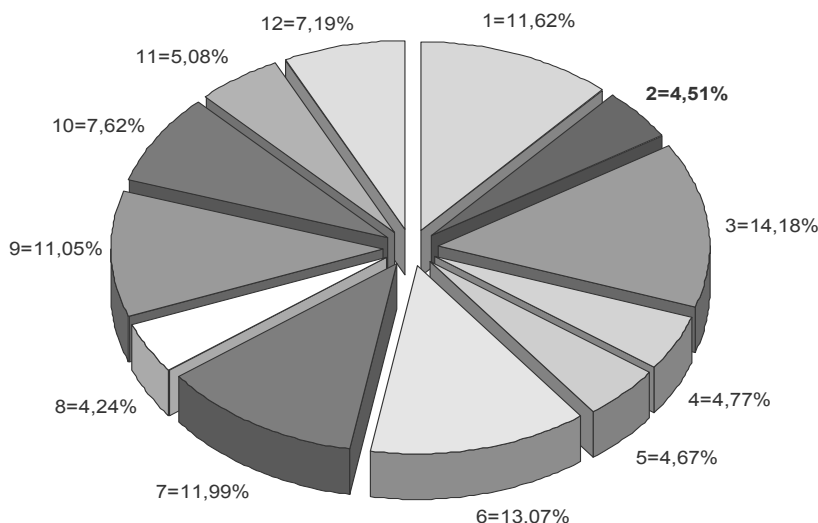
Βιομηχανικά Ορυκτά
 Αμ=Αμίαντος, F=Άστριοι, Βα=Βαρύτης, Βε=Βερμικουλίτης, Wo=Βολαστονίτης, Gr=Γρανάτης, G=Γραφίτης, Gy=Γύψος, Do=Δολομίτης, Ze=Ζεόλιθοι, Κα=Καολίνης, Ρυ=Κίσηρη, Ca=Λευκά άνθρακικά, Mg=Μαγνησίτης, Βτ=Μπεντονίτης, Ολ=Ολιβινίτης, Ηα=Ορυκτό αλάτι, Ρε=Περλίτης, Ρο=Ποζολάνη, Si=Πυριτικό υλικό, Εμ=Σμύριδα, Τc=Τάλκης, Ρ=Φωσφοριτικά, Qz=Χαλαζίας, Qzs=Χαλαζιακή άμμος, Ηυ=Χουντίτης.

Μάρμαρα-Διακοσμητικά πετρώματα
 Mr=Λευκά έως έγχρωμα μάρμαρα, δολομίτες, τραβερτίνες, όνυχες, αλάβαστρο, ηφαιστειακά πετρώματα, σχιστολιθικές πλάκες, ψαμίτες.

Μεταλλεύματα
 Αg=Άργυρος, Βx=Βωξίτης-Αλουμίνιο, Μπ=Μαγγάνιο, Ρb=Μόλυβδος, Νι=Νικέλιο, Fe=Σιδηροεξείδια-Μαγνητίτης, Ργ=Σιδηροπυρίτης, Cu=Χαλκός, Αu=Χρυσός, Cr=Χρώμιο, Ζn=Ψευδάργυρος-Καλαμίνα.

Σχήμα 1. Θέσεις εξόρυξης βιομηχανικών ορυκτών και μεταλλευμάτων (Ι.Γ.Μ.Ε. 1999).

Συνεισφορά στο ΑΕΠ (1995)



Σχήμα 2. Συνεισφορά στο Α.Ε.Π. της χώρας για το 1995 του κλάδου ορυχείων και μεταλλείων (Ι.Γ.Μ.Ε. 1999).

1=Γεωργία-Δάση-Αλιεία, 2=Ορυχεία-Μεταλλεία, 3=Μεταποίηση, 4=Επιχειρήσεις ηλεκτρισμού-αερίου-ύδατος, 5=Κατασκευές, 6=Μεταφορές-Επικοινωνίες, 7=Εμπόριο, 8=Τράπεζες -Ασφάλειες-Κτηματικές επιχειρήσεις, 9=Κατοικίες, 10=Δημόσια διοίκηση και ασφάλεια, 11=Υγεία και εκπαίδευση, 12=Διάφορες υπηρεσίες.

2 Η ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ Σ.Ε.Β.Ε.

Μελέτη με τίτλο «Εφαρμοσμένη Έρευνα για τη Διαμόρφωση Δεικτών Παρακολούθησης των Εξαγωγικών Επιδόσεων της Ελλάδος» πραγματοποίησε στο τέλος του 2004 ο Σύνδεσμος Εξαγωγέων Βορείου Ελλάδος (Σ.Ε.Β.Ε.), με σκοπό να υπολογίσει τους Δείκτες Εξαγωγικής Εξωστρέφειας ή Εξαγωγικούς Δείκτες για όλους τους κλάδους παραγωγής προϊόντων της ελληνικής οικονομίας.

Με βάση αυτή τη μελέτη, οι κλάδοι στους οποίους προτείνεται να επικεντρωθούν κυρίως οι προσπάθειες προώθησης των ελληνικών εξαγωγών, είναι αυτοί που φαίνονται στον πίνακα 1 (μέρος α). Επιπλέον, η ανάλυση των εξαγωγών ανά κλάδο ανάδειξε και κάποιους κλάδους οι οποίοι αποτελούν, προς το παρόν, σχετικά μικρό ποσοστό του συνόλου των ελληνικών εξαγωγών, αλλά οι επιδόσεις τους τα τελευταία χρόνια είναι πάρα πολύ καλές (Πίνακας 1, μέρος β).

Η ανάλυση των κλαδικών εξαγωγών ανά ομάδα χωρών ανάδειξε ευρήματα που αφορούν στις ελληνικές εξαγωγές στην Ευρωζώνη και στην ομάδα των δέκα χωρών της πρόσφατης διεύρυνσης της Ε.Ε. Οι πέντε βασικοί κλάδοι όπως αναφέρονται στον πίνακα 1 (υψηλή αξία εξαγωγών και υψηλός δείκτης εξωστρέφειας), ενώ έχουν να επιδείξουν καλές εξαγωγικές επιδόσεις στις ιδιαίτερα δύσκολες και απαιτητικές αγορές της Ευρωζώνης, έχουν σχετικά χαμηλή εξαγωγική δραστηριοποίηση στις χώρες της διεύρυνσης. Επειδή όμως τα προϊόντα των ελληνικών επιχειρήσεων των κλάδων αυτών δείχνουν να είναι ανταγωνιστικά στις απαιτητικές και δύσκολες αγορές της Ευρωζώνης, η εξαγωγική απουσία τους από τις αγορές των χωρών της διεύρυνσης δεν μπορεί να οφείλεται στο ότι δεν είναι ανταγωνιστικά. Αυτό σημαίνει ότι στις αγορές αυτές, και ιδιαίτερα μετά την ενσωμάτωσή τους στην Ε.Ε., υπάρχουν σημαντικές ευκαιρίες τις οποίες οι ελληνικές εξαγωγικές επιχειρήσεις πρέπει να εκμεταλλευτούν.

Ο προσδιορισμός των παραγωγικών κλάδων οι οποίοι έχουν αντέξει στην επίθεση του “εισαγόμενου” ανταγωνισμού και έχουν κατορθώσει να διατηρήσουν την ανταγωνιστική τους θέση στην εγχώρια αγορά έδειξε ότι κλάδοι όπως η κλωστοϋφαντουργία, οι χημικές ουσίες και προϊόντα, τα βασικά μέταλλα και τα μεταλλικά προϊόντα, οι οποίοι επιδεικνύουν καλούς βαθμούς εξωστρέφειας και

ανταγωνιστικότητας στις διεθνείς αγορές, διατηρούν την ανταγωνιστικότητά τους και στην εγχώρια αγορά.

Με βάση λοιπόν αυτή την έρευνα του Σ.Ε.Β.Ε. παρουσιάζονται στοιχεία που επιβεβαιώνουν τον υψηλό βαθμό εξωστρέφειας των βασικών μετάλλων και των προϊόντων τους.

Πίνακας 1. Κλάδοι με υψηλό βαθμό εξωστρέφειας (Σ.Ε.Β.Ε. 2005).

Κλάδοι	Βαθμός (%) εξωστρέφειας	Χώρες με ανοδική πορεία ή καλές προοπτικές
α. Με σημαντικές εξαγωγές		
Ένδυση και γουναρικά	40,0	Βουλγαρία, Γαλλία, Ρωσία, Κύπρος.
Βασικά μέταλλα	36,6	Ισπανία, ΗΠΑ, Πολωνία.
Χημικές ουσίες και προϊόντα	35,4	Αγγλία, Γερμανία, Ιταλία, Κύπρος.
Κλωστοϋφαντουργία	30,1	Ιταλία, Βουλγαρία, Αγγλία.
Τρόφιμα και ποτά	11,5	Αγγλία, ΗΠΑ, ΠΓΔΜ.
β. Με μικρή αξία εξαγωγών, αλλά μεγάλη εξωστρέφεια		
Ιατρικά όργανα ακριβείας και οπτικά	60,1	Αγγλία, Κύπρος, Βουλγαρία, Γαλλία.
Ηλεκτρικές μηχανές και συσκευές	41,6	Αγγλία, Ιταλία, Βουλγαρία.
Πλαστικά και ελαστικά προϊόντα	36,5	Ιταλία, Γερμανία, Βουλγαρία, Ισπανία.
Μηχανήματα και είδη εξοπλισμού	26,5	Βουλγαρία, Ιταλία, Γαλλία, Ρουμανία.
Αλιεία	16,9	Ιταλία, Ισπανία, Γαλλία, Αγγλία.
Μεταλλικά προϊόντα	15,5	Ρουμανία, Βουλγαρία, ΗΠΑ, Κύπρος.

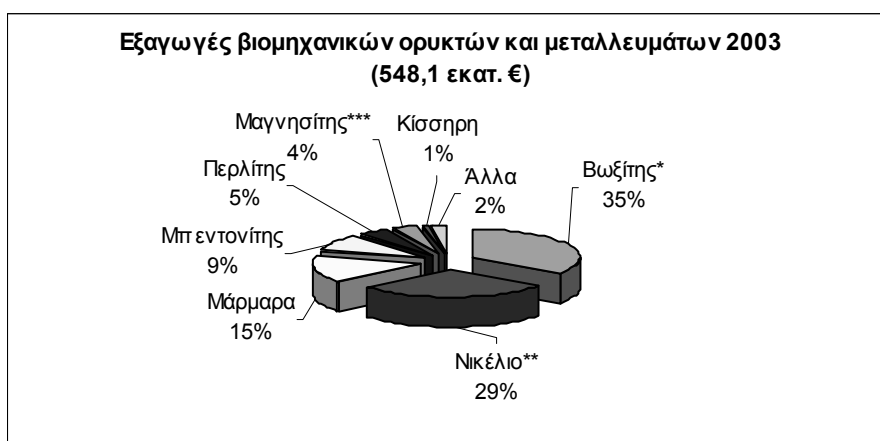
3 ΟΡΥΚΤΟΣ ΠΛΟΥΤΟΣ ΚΑΙ ΕΘΝΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

Εκτός του μαρμάρου, η Ελλάδα παράγει και επεξεργάζεται μια μεγάλη ποικιλία βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων, αλλά και ορισμένων μετάλλων (Πίν. 2). Αυτά τα φυσικά υλικά χρησιμοποιούνται σε παραδοσιακές βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς και σε νέες όπως στην προστασία του περιβάλλοντος. Στον πίνακα 2 παρουσιάζεται και το κύριο ενεργειακό μας πέτρωμα, ο λιγνίτης. Η σπουδαιότητά του στην οικονομική ανάπτυξη της χώρας μας αντικατοπτρίζεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, το 75% της οποίας προέρχεται από την καύση του. Αλλά και στην κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας ο λιγνίτης συμμετέχει με υψηλό ποσοστό, 32%, ενώ το εισαγόμενο πετρέλαιο καλύπτει περίπου το 58% της συνολικής κατανάλωσης. Στο σχήμα 3 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συμμετοχή των εξαγωγών των βιομηχανικών ορυκτών και μεταλλευμάτων του έτους 2003, ενώ στον πίνακα 3 η εξέλιξη αυτών στις εξαγωγές. Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται στατιστικά στοιχεία των κυριότερων βιομηχανικών και μεταλλευτικών προϊόντων για το 2000, ενώ στο σχήμα 4 η ποσοστιαία συμμετοχή των απασχολούμενων στην εξορυκτική δραστηριότητα, για το 2000. Στο σχήμα 5 παρουσιάζεται η παγκόσμια παραγωγή διακοσμητικών πετρωμάτων (κυρίως μαρμάρων και γρανιτών). Τέλος, στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι ανταγωνίστριες παραγωγικές χώρες σε ορυκτά και μεταλλεύματα, κυρίως με εξαγωγικό προσανατολισμό, για το έτος 2003, με βάση την παραγωγή σε χιλ. τόνους. Όπως διαπιστώνεται, σε παγκόσμια κλίμακα η Ελλάδα είναι η μοναδική χώρα παραγωγής χουντίτη, δεύτερη χώρα στην παραγωγή κίσσηρης, μπεντονίτη και περλίτη και πρώτη στην εξαγωγή μαγνησίτη στη Ε.Ε. (Harben 2002, Κολοτούρος 2005, U.S.G.S. 2005). Η εισροή συναλλάγματος και η ενίσχυση της Εθνικής Οικονομίας είναι πολύ σημαντική.

Πίνακας 2. Παραγωγή (χιλ. τόνοι) βιομηχανικών, μεταλλικών και ενεργειακών ορυκτών και πετρωμάτων (Ε.Σ.Υ.Ε. 2003, Σ.Μ.Ε. 2004).

Ορυκτό	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Αδρανή	42.000	46.000	52.000	58.000	61.000	62.000	66.000*
Αλάτι	225	190	265	230	240	235	240
Ανθρ. ασβέστιο+Δολομίτης ¹			176	198	160	170*	200*
Άστριοι			72	80	85	81	79
Αταπουλίτης							4
Βωξίτης	1.823	1.883	1.988	2.052	2.492	2.418	2.444
Αλουμίνα	671	633	690	710	750	763	786
Αλουμίνιο	157	170	168	163	165	166	166
Γύψος	730	690	800	810	890	930	910
Ζεόλιθος			8	3	6	6	5*
Κασλίνης			23	38	41	40	44
Κίσηρη	880	890	850	800	810	890	835
Λιγνίτης	60.910	61.860	64.025	66.650	70.550	69.340	71.900
Μαγνησίτης	698	495	443	483	480	390	415
Καυστική μαγνησία	94	118	110	113	105	97	86
Δίπτυρη μαγνησία	93	38	34	30	46	44	46
Μάρμαρα (χιλ. m ³)	212	274	244	250	210	230	240*
Μικτά θειούχα	247	224	189	335	220	160*	
Γαληνίτης	30	27	22	36	25	15*	
Σφαλερίτης	37	32	32	60	48	30*	
Μπεντονίτης ²	1.150	1.050	1.150	1.260	1.055	1.155	1.185
Μπεντονίτης ³	730	780	850	835	825	840	855
Νικελιούχα Fe-μεταλλεύματα	1.670	1.720	2.395	2.198	2.657	2.632	2.485
Νικέλιο (σε κράμα)	15	14	17	18	19	18	18
Περλίτης ²	660	780	815	840	840	960	1.125
Περλίτης ⁴	510	435	550	550	570	580	630
Ποζολάνη	830	940	935	1.310	1.300	1.115	1.270
Πυριτικό (άμορφο)			111	153	188	134	93
Χαλαζίας			13	11	14	16	16
Χουντίτης-Υδρομαγνησίτης			16	9	18	20	13

¹(+τάλκης), ²ακατέργαστος, ³ενεργοποιημένος, ⁴κατεργασμένος. *εκτίμηση.



*βωξίτης+αλουμίνα+αλουμίνιο, **νικέλιο σε κράμα, ***μαγνησίτης+καυστική+δίπτυρη μαγνησία.

Σχήμα 3. Ποσοστιαία συμμετοχή βιομηχανικών ορυκτών και μεταλλευμάτων στις εξαγωγές του 2003.

Πίνακας 3. Εξαγωγές (χιλ. €) βιομηχανικών ορυκτών και μεταλλευμάτων (Σ.Μ.Ε. 2004).

Ορυκτό ή πέτρωμα	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Ανθρ. ασβέστιο+Δολομίτης ¹			2.700	4.500	4.840	5.320
Άστριοι			995	1.490	1.200	920
Αταπουλίτης						800*
Βωξίτης	15.000	22.000	30.270	29.750	28.400	25.700
Αλουμίνα	61.000	60.000	80.845	80.670	77.260	68.995
Αλουμίνιο	93.000	94.000	148.865	128.215	110.375	95.035
Γαληνίτης	10.000	9.000	9.000	13.000		
Σφαλερίτης	12.000	8.000	8.000	13.000		
Γύψος			275	245	250	650
Ζεόλιθος			330	150	100	
Καολίνης			105		50	
Κίσηρη	4.900	5.500	6.065	5.620	5.365	5.385
Λιγνίτης ²					1.610	3.025
Μαγνησίτης	1.000	1.100	1.160	1.140	1.260	985
Καυστική μαγνησία	15.400	14.200	14.505	14.925	15.540	12.245
Δίπτυρη μαγνησία	7.500	4.600	4.715	5.455	7.900	6.650
Μάρμαρα	70.000	86.000	75.000	95.000	82.000	84.000
Μπεντονίτης	39.000	40.000	48.100	52.830	51.550	50.995
Νικέλιο (σε κράμα)	66.000	81.000	157.150	122.700	149.800	159.095
Περλίτης	11.000	18.000	13.945	15.265	25.560	25.410
Ποζολάνη	70	80	80	135	135	95
Χαλαζίας			305	505	660	415
Χουντίτης-Υδρομαγνησίτης			1.775	1.465	1.935	2.120

¹(+ τάλκης), ²(ξερός & λιγνιτόπλινθοι). *2004.

Πίνακας 4. Στατιστικά στοιχεία των κυριότερων βιομηχανικών και μεταλλευτικών προϊόντων έτους 2000 (Ε.Σ.Υ.Ε. 2003).

Είδος προϊόντος	1	2	3	4	5
Αδρανή	317	2.680	41	19	52.000
Μάρμαρα ¹	342	1.810	43	13	245 ³
Αλάτι	21	450	3	3	265
Βωξίτης	13	370	2	3	1.990
Γύψος	5	130	1	1	800
Λιγνίτης	19	6.160	2	44	64.000
Μαγνησίτης	6	280	1	2	440
Μπεντονίτης ²	21	380	3	3	2.050
Κίσηρη					
Περλίτης } Ποζολάνη	20	530	3	4	3.170
Νικέλιο	9	1040	1	8	2.395

1=αριθμός ορυχείων ή μεταλλείων, 2=μέσος ετήσιος αριθμός απασχολούμενων,

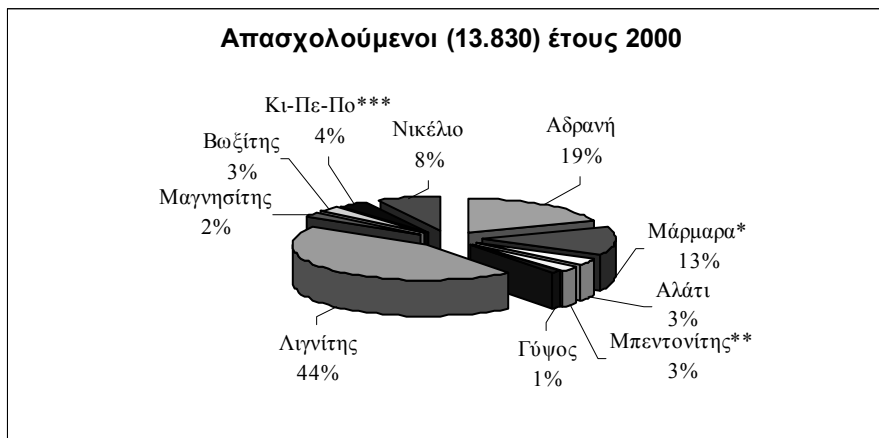
3=ποσοστιαία συμμετοχή ορυχείων ή μεταλλείων στην εξορυκτική δραστηριότητα,

4=ποσοστιαία συμμετοχή απασχολούμενων στην εξορυκτική δραστηριότητα,

5=παραγωγή σε χιλιάδες τόνους,

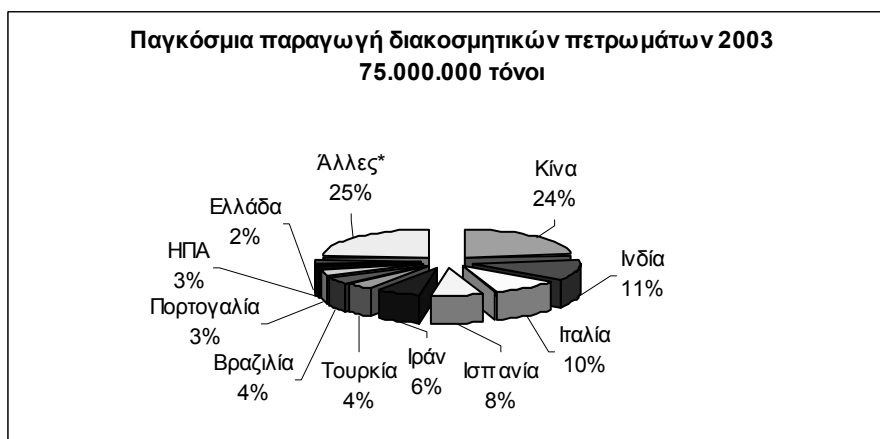
¹περιλαμβάνονται οι δολομίτες και σχιστόλιθοι,

²περιλαμβάνονται ο καολίνης και ο τάλκης, ³χιλιάδες m³.



*περιλαμβάνονται οι δολομίτες και οι σχιστόλιθοι,
 **περιλαμβάνονται ο καολίνης και ο τάλκης,
 ***κίσηρη+περλίτης+ποζολάνη.

Σχήμα 4. Ποσοστιαία συμμετοχή απασχολούμενων στην εξορυκτική δραστηριότητα κατά το 2000.



*περιλαμβάνονται ως επικεφαλής η Γαλλία, Ν. Αφρική, Βέλγιο, Ν. Κορέα, Γερμανία, Μεξικό, Αίγυπτος, Φινλανδία, Νορβηγία, Καναδάς, Αυστρία, Κροατία, Πολωνία, Ρωσία, Σαουδική Αραβία.

Σχήμα 5. Παγκόσμια παραγωγή διακοσμητικών πετρωμάτων έτους 2003 (Κολοτούρος 2005).

Πίνακας 5. Ανταγωνίστριες χώρες στην παραγωγή ορυκτών και μεταλλευμάτων έτους 2003.

Ορυκτό ή μετάλλευμα	Θέση	Ανταγωνίστριες χώρες
Άστριοι	17	Ιταλία, Τουρκία, ΗΠΑ, Ταϊλάνδη, Γαλλία, Γερμανία, Ισπανία, Ν. Κορέα, Τσεχία, Αίγυπτος, Μεξικό, Πολωνία, Ιράν, Βενεζουέλα, Ινδία, Πορτογαλία, Βραζιλία, Νορβηγία.
Βωξίτης	10	Αυστραλία, Γουινέα, Τζαμάικα, Βραζιλία, Κίνα, Ινδία, Βενεζουέλα, Σουρινάμ, Ρωσία, Γουιάνα.
Ζεόλιθοι	15	Κίνα, Ιαπωνία, Ν. Κορέα, ΗΠΑ, Κούβα, Ουγγαρία, Τουρκία, Βουλγαρία, Σλοβακία, Ν. Αφρική, Αυστραλία, Γεωργία, Ν. Ζηλανδία, Καναδάς, Ιταλία, Ινδονησία.
Καολίνη	10	ΗΠΑ, CIS, Τσεχία, Ν. Κορέα, Αγγλία, Γερμανία, Βραζιλία, Μεξικό, Τουρκία, Ιταλία.
Κίσηρη	2	Ιταλία, Ιράν, ΗΠΑ, Χιλή, Τουρκία, Ισπανία, Γερμανία, Γαλλία, Αλγερία, Γουατεμάλα, Γουαδελούπη, Ισημερινός.
Μαγνησίτης	8	Κίνα, Τουρκία, Ρωσία, ΗΠΑ, Β. Κορέα, Σλοβακία, Αυστρία, Αυστραλία, Ινδία, Βραζιλία, Ισπανία.
Μάρμαρα	10	Κίνα, Ινδία, Ιταλία, Ισπανία, Ιράν, Τουρκία, Βραζιλία, Πορτογαλία, ΗΠΑ, Γαλλία, Ν. Αφρική, Βέλγιο.
Μπεντονίτης	2	ΗΠΑ, CIS, Τουρκία, Γερμανία, Ιταλία, Μεξικό, Βραζιλία, Τσεχία, Ιαπωνία, Ουκρανία, Μεξικό, Αυστραλία, Αργεντινή, Βουλγαρία.
Νικέλιο	13	Ρωσία, Αυστραλία, Καναδάς, Ινδονησία, Ν. Καληδονία, Κούβα, Κολομβία, Κίνα, Ν. Αφρική, Δομινικανή Δημοκρατία, Βραζιλία, Μποτσουάνα.
Περλίτης	2	ΗΠΑ, Ιαπωνία, Τουρκία, Ουγγαρία.
Σμύριδα	2	Τουρκία, ΗΠΑ.
Χουντίτης	1	

CIS=Commonwealth of Independent States (Κοινοπολιτεία Ανεξαρτήτων Χωρών) της οικονομικής συνεργασίας κομμουνιστικών χωρών και τ. Ε.Σ.Σ.Δ. εκτός Εσθονίας, Λετονίας και Λιθουανίας.

4 ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΕΞΟΡΥΚΤΙΚΩΝ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΕΩΝ

Σε αντίθεση με τη λαϊκή αντίληψη, οι περισσότερες εξορυκτικές επιχειρήσεις λειτουργούν στις αναπτυσσόμενες χώρες, παρά στις χώρες του τρίτου κόσμου (Σ.Μ.Ε. 2004). Στα πλαίσια ενός ανοικτού διαλόγου, συχνά, εκφράζονται ακραίες θέσεις για την ωφελιμότητα των ορυχείων ή μεταλλείων. Η μια άποψη είναι ότι τα ορυκτά ή μεταλλεύματα αποτελούν κατάρρα για ένα τόπο, εξαιτίας των αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον και γενικότερα στις τοπικές κοινωνίες. Η άλλη άποψη είναι ότι αυτά αποτελούν ευλογία για ένα τόπο και το κλειδί για την οικονομική του ανάπτυξη. Η πραγματικότητα όμως είναι περισσότερο σύνθετη.

Σημαντική ύφεση της εξορυκτικής δραστηριότητας κατά τα τελευταία χρόνια παρατηρείται τόσο σε ελληνικό όσο και σε ευρωπαϊκό επίπεδο. Η παγκοσμιοποίηση των αγορών φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά την ανταγωνιστικότητα των ελληνικών, αλλά και των ευρωπαϊκών εξορυκτικών επιχειρήσεων, σε σχέση με τις αντίστοιχες επιχειρήσεις τρίτων χωρών. Κύριοι παράγοντες είναι η μεγάλη διαφορά στο κόστος εργασίας, στις απαιτήσεις ασφάλειας εργασίας και στις περιβαλλοντικές προφυλάξεις.

Οι νέες προκλήσεις σχετίζονται κυρίως με τον εκσυγχρονισμό της παραγωγής, τη διασφάλιση της ποιότητας και την προστασία του περιβάλλοντος. Κύριοι άξονες ανάπτυξης θεωρούνται η παραγωγή νέων προϊόντων, η βελτίωση των υπαρχόντων, καθώς και η διείσδυση σε νέες αγορές. Οι ορυκτές πρώτες ύλες που συγκεντρώνουν τις καλύτερες προοπτικές τα τελευταία χρόνια, είναι τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα.

Η Ελλάδα κατέχει σήμερα αξιόλογη θέση στην Ευρώπη στον τομέα εξόρυξης - επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών και αυτό παρά τις αντίξοες συνθήκες της τελευταίας 10ετίας που είχαν ως συνέπεια το κλείσιμο σημαντικών επιχειρήσεων του κλάδου (π.χ. μαγγάνιο, χρωμίτης, αμιάντος).

Από την παρατήρηση των εξελίξεων εξάγονται ορισμένα ιδιαίτερα χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη μελλοντική πορεία του κλάδου. Πιο συγκεκριμένα:

- Μέσα στο πλαίσιο που έχει διαμορφωθεί σήμερα, διαφαίνονται θετικές οι προοπτικές για ανάπτυξη κυρίως στον τομέα των βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων, καθώς και των διακοσμητικών πετρωμάτων. Στην περίπτωση των μεταλλικών ορυκτών σημαντικό προβάδισμα έχουν τα πολύτιμα μέταλλα.

- Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην πλήρη αξιοποίηση των ορυκτών φυσικών πόρων με την ανάπτυξη φιλικών περιβαλλοντικά τεχνολογιών/μεθοδολογιών για την αξιοποίηση υλικών "δεύτερης κατηγορίας", φτωχών σε περιεκτικότητα μετάλλων, παραπροϊόντων ή απορριμμάτων.
- Η προστασία του περιβάλλοντος και η βιώσιμη ανάπτυξη υπεισέρχεται συστηματικά σε κάθε νέο έργο είτε με τη μορφή της εξοικονόμησης των ορυκτών φυσικών πόρων είτε με την εξοικονόμηση νερού και ενέργειας είτε με τη βελτίωση της παραγωγικής διαδικασίας.
- Η εγκατάσταση Συστημάτων Διασφάλισης Ποιότητας στη Βιομηχανία και η απόκτηση του σχετικού Πιστοποιητικού, θεωρούνται απολύτως αναγκαία.

5 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΚΑΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Το πλέγμα Νόμων της Ε.Ε., το κοινοτικό κεκτημένο, χωρίς βέβαια να απαγορεύει την εκμετάλλευση του ορυκτού πλούτου, απλά δεν την ενθαρρύνει προτιμώντας εισαγωγές ορυκτών πρώτων υλών από Τρίτες Χώρες π.χ. Κίνα, Ινδία, Καραϊβική, Τουρκία κ.λπ. Στις προθέσεις της Ε.Ε. είναι ο έλεγχος όχι τόσο της παραγωγής, αλλά κυρίως της εμπορίας και διακίνησης των ορυκτών προϊόντων τρίτων χωρών από Ευρωπαϊκές εταιρίες. Η γνώση και οι εφαρμογές της πολυδαίδαλης Νομοθεσίας, ιδιαίτερα της περιβαλλοντικής που πηγάζει από τις σχετικές οδηγίες της Ε.Ε., ξεφεύγει από τις δυνατότητες των μεμονωμένων εταιριών του κλάδου στην Ελλάδα.

Σε αντίθεση με το παρελθόν, σήμερα με τους αυστηρότατους περιβαλλοντικούς κανόνες της Ε.Ε., τις εγγυήσεις που δίνονται και τα τεχνολογικά μέσα που υπάρχουν, η εξόρυξη, αλλά και η επεξεργασία των ορυκτών, περιορίζει τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Η όποια αισθητική αλλοίωση του περιβάλλοντος χώρου από την ανάπτυξη μεταλλείων, μπορεί να αντιμετωπιστεί με συγκεκριμένες περιβαλλοντικές αποκαταστάσεις που κυρίως στο παρελθόν δεν εκτελούνταν.

Είναι σαφές ότι υπάρχει σημαντικό έλλειμμα στην έγκυρη και έγκαιρη ενημέρωση της τοπικής κοινωνίας, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται στρεβλές και αβάσιμες εντυπώσεις σε τμήμα του πληθυσμού. Σε αυτό το σημείο δυστυχώς δεν βοηθούν τα ΜΜΕ. Η πανεπιστημιακή κοινότητα μπορεί να βοηθήσει σημαντικά στη σωστή πληροφόρηση της κοινής γνώμης. Οι εξορυκτικές επιχειρήσεις υποχρεώνονται πλέον να διαθέτουν τα απόβλητα των μονάδων τους σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία COM 319 του 2003. Η εξορυκτική δραστηριότητα μπορεί να συνυπάρχει με άλλες (π.χ. οικιστική ανάπτυξη, γεωργία, τουρισμός κ.ά.) και να αποκαθιστά πλήρως το περιβάλλον μετά την ολοκλήρωση της εκμετάλλευσης.

Υπάρχουν πολλές ασάφειες και συνεχείς αλλαγές στο ελληνικό και ευρωπαϊκό θεσμικό πλαίσιο που προβλέπει την προστασία του περιβάλλοντος. Χρειάζονται απλούστερες και συντομότερες διαδικασίες έγκρισης της αδειοδότησης. Πριν από οποιαδήποτε εξορυκτική επένδυση πρέπει να υπολογίζεται με σαφήνεια το κόστος και το όφελος (π.χ. άδειες ερευνών, εκμετάλλευσης και εγκατάστασης, κόστος λειτουργίας και περιβαλλοντικών αποκαταστάσεων, ενίσχυση της απασχόλησης κ.ά.). Είναι απαράδεκτη η αλληλοεπικάλυψη αρμοδιοτήτων διάφορων υπουργείων και υπηρεσιών.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σε σχέση με την τεχνολογική ανάπτυξη και το διεθνή ανταγωνισμό και παίρνοντας υπόψη τις απαιτήσεις της σύγχρονης κοινωνίας και βιομηχανίας, της κατανάλωσης ενέργειας και της προστασίας του περιβάλλοντος, ο ορυκτός πλούτος της Ελλάδος χρειάζεται να επανεκτιμηθεί και να θέσει νέους στόχους όπως:

- Βελτίωση της ποιότητας των τελικών προϊόντων.
- Ανάπτυξη νέων προϊόντων και εφαρμογών.
- Παραγωγή χαμηλής αξίας προϊόντων από μη εκμεταλλεύσιμες πηγές ή στείρα.
- Χρήση χαμηλού κόστους βιομηχανικών ορυκτών στην προστασία του περιβάλλοντος.
- Χρήση νέων τεχνολογιών και ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών.
- Ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής.
- Διείσδυση σε νέες αγορές που παρουσιάζουν καλές προοπτικές ανάπτυξης.
- Ελαχιστοποίηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.

Περιθώρια μεγαλύτερης ανάπτυξης υπάρχουν πολλά. Οι προϋποθέσεις γι' αυτήν πρέπει να είναι η αναγνώριση του σημαντικού ρόλου που διαδραματίζει ο κλάδος τόσο στην Ελλάδα όσο και στην Ε.Ε., οι σαφέστεροι και ορθολογικοποιημένοι περιβαλλοντικοί κανόνες, η μείωση της γραφειο-

κρατίας και των διαδικασιών αδειοδότησης, τα κίνητρα για έρευνα και ανάπτυξη σε εσωτερικό και εξωτερικό, τα θεσμικά μέτρα για την ισχυροποίηση της ανταγωνιστικότητας του κλάδου και τέλος το πνεύμα αμοιβαίας κατανόησης και συνεργασίας με τις τοπικές κοινωνίες για το κοινό όφελος (Σ.Μ.Ε. 2004).

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Αρβανιτίδης Ν. 2002. Χάρτης της μεταλλείας στη Μακεδονία και Θράκη. Οι στόχοι του ΙΓΜΕ. Πρακτ. Ημερίδας Σ.Μ.Ε. και Σ.Ε.Μ.Μ.Θ., Καβάλα, Β11-30.
- Εθνική Στατιστική Υπηρεσία Ελλάδος 2003. Μεταλλεία – Λατομεία – Αλυκές. Ε.Σ.Υ.Ε., Αθήνα, 52σ.
- Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών 1999. Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδος. Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, 1σ.
- Κολοτούρος Κ. 2005. Διακοσμητικά Πετρώματα. Μάρμαρο, Αθήνα, 20-22.
- Σύνδεσμος Εξαγωγέων Βορείου Ελλάδος 2004. Έρευνα για τη Διαμόρφωση Δεικτών Παρακολούθησης των Εξαγωγικών Επιδόσεων της Ελλάδος. Σ.Ε.Β.Ε., Θεσσαλονίκη, 7σ.
- Σύνδεσμος Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων 2004. Έκθεση δραστηριοτήτων 2004. Σ.Μ.Ε., Αθήνα, 32σ.
- Harben P. 2002. The Industrial Minerals Handy Book. A guide to markets, specifications & prices, 4th ed. Ind. Miner. Inform., Surrey, UK, 412p.
- US Geological Survey 2005. Mineral Commodity Summaries. Reston, VA, 198p.

ABSTRACT

HIGH EXPORT ABILITY OF BASIC METALS AND THEIR PRODUCTS

Tsirambides S.¹ and Tsirambides A.²

¹Postgraduate student, School of Forestry & Natural Environment, A.U.Th., 541 24 Thessaloniki, tsiram@uom.gr

²Dept. Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, A.U.Th., 541 24 Thessaloniki, ananias@geo.auth.gr

The mine-quarry branch of Greece is particularly characterized by strong export orientation. The participation of enterprises of quarrying, processing, standardization and production of intermediate and final products from natural resources in the GDP of Greece is 4.5%, percentage greatly significant. In world scale, Greece is the unique production country of huntite, second country in the production of pumice, bentonite and perlite, and first in the magnesite exports among the E.U. countries. In exports value, bauxite and its products are leading (35%). Nickel (in alloy) (29%), marbles (15%) and bentonite (9%), follow. The improvement of Greece's place depends on the use of new technologies, the minimization of production cost, the quality improvement of final products and the penetration in new markets as are the last countries of E.U. enlargement.

ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΒΩΞΙΤΙΚΩΝ ΦΑΚΩΝ ΣΕ ΣΤΟΕΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΓΕΩΦΥΣΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

Τσούρλος Π.¹, Τσόκας Γ.¹ και Γιαμάς Α.²

¹ Τομέας Γεωφυσικής, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24 Θεσσαλονίκη, tsourlos@geo.auth.gr,
gsokas@geo.auth.gr

² S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε., Α. Μεταξά 15, 145 64 Κηφισιά, Αθήνα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία περιγράφει τον τρόπο διεξαγωγής και τα αποτελέσματα της γεωφυσικής διασκόπησης η οποία πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας ανίχνευσης φακών βωξίτη σε στοές των μεταλλείων βωξίτη Παρνασσού - Γκιώνας σε περιοχή έρευνας και εκμετάλλευσης της εταιρείας S&B Minerals A.E. Σκοπός της έρευνας ήταν να αποτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των γεωφυσικών μεθόδων στο να δώσουν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σε σχέση με την έκταση των φακών βωξίτη μέσα σε υπάρχουσες μεταλλευτικές στοές ώστε να εκτιμηθεί η δυνατότητα εκμετάλλευσής τους. Η γεωφυσική δομή μελετήθηκε κάνοντας χρήση της γεωηλεκτρικής τομογραφίας και της μεθόδου του ραντάρ διασκόπησης υπεδάφους (GPR). Οι γεωφυσικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, ιδιαίτερα η γεωηλεκτρική τομογραφία, έδειξαν ότι μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα στον εντοπισμό βωξίτη κατά την εφαρμογή τους μέσα σε στοές.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο εντοπισμός βωξιτικών κοιτασμάτων με τη χρήση γεωφυσικών μεθόδων θεωρείται γενικά δύσκολος στόχος, λόγω της σχετικά μικρής αντίθεσης των φυσικών ιδιοτήτων του βωξίτη σε σχέση με τα περιβάλλοντα ασβεστολιθικά πετρώματα που τον φιλοξενούν. Αυτό σε συνδυασμό με τυχόν μεγάλο βάθος ταφής του βωξίτη και σχετικά μικρού πάχους του κοιτάσματος, όπως συμβαίνει στην περιοχή μελέτης, καθιστούν τον εντοπισμό φακών βωξίτη με επιφανειακές γεωφυσικές τεχνικές ιδιαίτερα δύσκολη (Drascovic & Simon, 1992). Τα παραπάνω επιβεβαιώθηκαν για την περιοχή των μεταλλείων βωξίτη Παρνασσού-Γκιώνας. Εργαστηριακές μετρήσεις δειγμάτων, όσο και μετρήσεις εμφανίσεων in-situ έδειξαν ότι οι βωξίτες της περιοχής παρουσιάζουν μικρή αντίθεση ιδιοτήτων π.χ. η τυπική ειδική ηλεκτρική αντίσταση του βωξίτη στην περιοχή είναι 500 Ohm-m ενώ η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υπερκείμενου ασβεστολιθικού σχηματισμού είναι περίπου 300 Ohm-m. Αυτή η σχετικά μικρή αντίθεση της αντίστασης, καθιστά τον εντοπισμό βωξιτικών φακών μέσου πάχους 10m σε βάθος >100m με γεωηλεκτρικές μετρήσεις από την επιφάνεια του εδάφους πρακτικά αδύνατη. Αυτό αποδείχτηκε τόσο με μελέτες προσομοίωσης όσο και με δοκιμαστικές μετρήσεις με διάφορες γεωφυσικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν στην επιφάνεια του εδάφους.

Σε αντίθεση με την επιφανειακή διασκόπηση η γεωφυσική έρευνα μέσα στις στοές φαίνεται να είναι εφικτή καθώς λόγω της εγγύτητας του πομπού/δέκτη με το στόχο η αντίθεση των αντιστάσεων μεταξύ του βωξίτη και του περιβάλλοντος πετρώματος (περίπου 2:1) παρουσιάζεται ως επαρκής. Η χρησιμότητα μιας τέτοιας διασκόπησης έγκειται στο ότι δίνει τη δυνατότητα να εκτιμηθούν οι υπολειπόμενες ποσότητες βωξίτη μέσα στη στοά ώστε να προγραμματιστεί πιθανή μελλοντική εκμετάλλευση. Ανάλογες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν μόνο με γεωτρήσεις οι οποίες είναι σαφώς πιο δαπανηρές και χρονοβόρες. Βάσει των παραπάνω αποφασίστηκε η δοκιμαστική χρήση των γεωφυσικών μεθόδων της ηλεκτρικής τομογραφίας και του γεωραντάρ ώστε να αποτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των γεωφυσικών μεθόδων στο να δώσουν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες σε σχέση με την έκταση των φακών βωξίτη μέσα σε υπάρχουσες στοές.

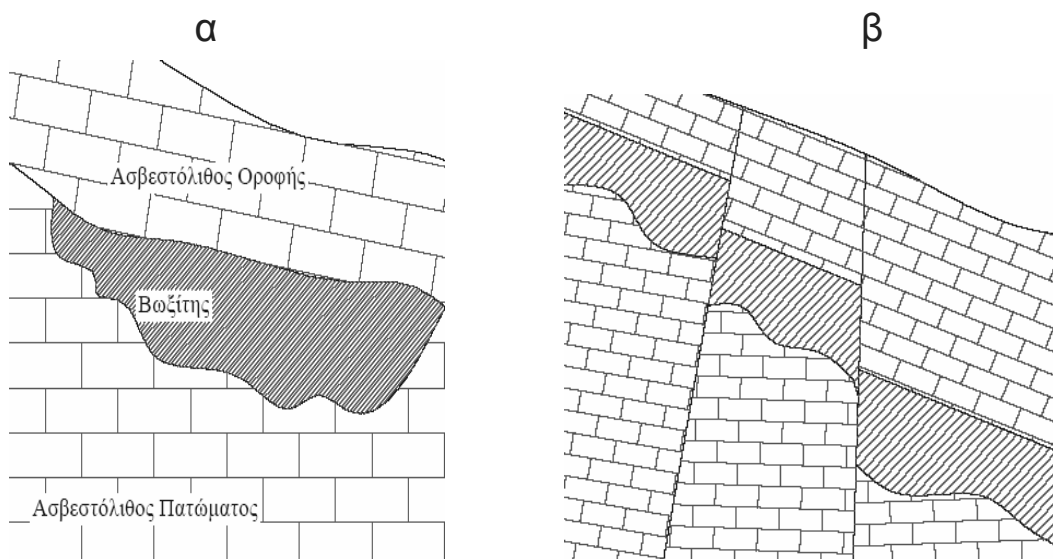
2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Η περιοχή του κοιτάσματος ανήκει στη γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού – Γκιώνας. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που συναντώνται στην περιοχή των μεταλλείων βωξίτη Παρνασσού - Γκιώνας είναι: φλύσχη, συμπαγείς έως και κρυσταλλικοί βιτουμενιούχοι ασβεστόλιθοι του Σενωνίου και Τουρώνιου, ενδιάμεσοι ασβεστόλιθοι του Κενομανίου και Τιθωνίου, σκοτεινόχρωμοι ασβεστόλιθοι του Κενομανίου και Τιθωνίου, και σκοτεινόχρωμοι ασβεστόλιθοι του Κιμεριδίου.

Η σειρά των πετρωμάτων είναι που αφορούν τη περιοχή εκμετάλλευσης είναι:

- α. Φλύσχη (Παλαιογενές).
- β. Λεπτοστρωματώδεις ασβεστόλιθοι (Σενώνιο – Παλαιογενές).
- γ. Συμπαγείς (ή κρυσταλλικοί) βιτουμενιούχοι ασβεστόλιθοι (Τουρώνιο – Σενώνιο).
- δ. Βωξίτης ανώτερου βωξίτικου ορίζοντα.
- ε. Ενδιάμεσοι ασβεστόλιθοι (Τιθώνιο- Κενομάνιο) – (Υποκείμενος ασβεστόλιθος).

Η οροφή των κοιτασμάτων είναι επίπεδη και διαταράσσεται μόνο από τεκτονικές ανωμαλίες, ενώ αντιθέτως το δάπεδο είναι ανώμαλο και παρουσιάζονται σημαντικές εξάρσεις των πατωμάτων εντός του βωξίτη λόγω των καρστικών σχηματισμών.



Σχήμα 1: α) τυπική μορφή (κατακόρυφη τομή κατά μέγιστη κλίση) κοιτάσματος βωξίτη περιοχής Παρνασσού – Γκιώνας, β) τυπική μορφή κοιτάσματος βωξίτη με τεκτονισμούς

Η μορφή που απαντάται συχνότερα είναι αυτή της δολίνας. Το σχήμα της είναι οβάλ έως κυκλικό, σπανιότερα δε με ακανόνιστη περίμετρο. Τα τοιχώματα της δολίνας είναι συνήθως μεγάλης κλίσης (πάνω από 50°) ενώ συχνά εμφανίζονται και κατακόρυφα. Ο πυθμένας της δολίνας είναι ανώμαλος, με τυπικά καρστικά "δόντια" που δίνουν την εντύπωση καναλιών. Μία χαρακτηριστική περίπτωση κοιτάσματος βωξίτη φαίνεται στο Σχ. 1α. Σε πολλές περιπτώσεις η μετάβαση από τον βωξίτη στον ασβεστόλιθο, γίνεται σταδιακά με την παρεμβολή στρωμάτων μικρού συνήθως πάχους "γκρι βωξίτη" που είναι καλής ποιότητας με μεγάλη περιεκτικότητα σε Al_2O_3 και πολύ μικρή περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 . Βωξίτης ανάλογης ποιότητας εμφανίζεται και κοντά σε τεκτονισμούς από τους οποίους έχουν κυκλοφορήσει υπόγεια ύδατα. Οι ποσότητες τέτοιου βωξίτη είναι μικρές, αλλά λόγω της εξαιρετικής ποιότητας δεν αφήνονται ανεκμετάλλευτες.

Η γενική παράταξη των στρωμάτων είναι Α – Δ και η κλίση τους είναι περίπου 20 grad N. Από άποψη τεκτονικής δομής επικρατούν συστήματα επιπτεύσεων με διεύθυνση σχεδόν παράλληλη σε αυτή της παράταξης των στρωμάτων, καθώς και ρήγματα με διεύθυνση κάθετη στη παράταξη και με εμφανείς τάσεις «ψαλιδισμού» παρουσιάζοντας μεγαλύτερο άλμα πτώσης νοτιότερα (Σχ 1β). Γενικά η κατάσταση εξαλλοίωσης των τοιχωμάτων των ασυνεχειών κρίνεται καλή, αν και κατά τόπους

παρουσιάζονται εμφανίσεις ζωνών με πηλούς και αργίλους. Η παρουσία υπόγειου νερού στις επιφάνειες των ασυνεχειών είναι μέτρια, ενώ σποραδικά παρουσιάζεται σχετικά υψηλή.

Η μέθοδος εξόρυξης που εφαρμόζεται είναι η μηχανοποιημένη μέθοδος των θαλάμων και στύλων με λιθογόμωση.

3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΑΣΚΟΠΗΣΗΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

3.1 Μέθοδος τομογραφίας ειδικής αντίστασης

Οι τεχνικές της ηλεκτρικής τομογραφίας είναι καθιερωμένες και ευρέως χρησιμοποιούμενες στην επίλυση πολλών προβλημάτων ανίχνευσης του υπεδάφους (Ward 1989).

Στόχος της μεθόδου τομογραφίας ειδικής αντίστασης είναι η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού στην επιφάνεια λόγω της ροής ρεύματος εντός του εδάφους. Η μετρηθείσα πτώση του δυναμικού αντικατοπτρίζει τη δυσκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να εξαναγκασθεί να ρέει στο έδαφος, δίδοντας έτσι μια ένδειξη της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του εδάφους, η οποία εξαρτάται άμεσα από τον τρόπο με τον οποίο το ρεύμα διαρρέει το υπέδαφος. Εφόσον η ροή του ρεύματος σχετίζεται με τη λιθολογική σύσταση του υπεδάφους η γνώση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης μπορεί να αποτελέσει τη βάση διάκρισης των χαρακτηριστικών του.

Σύμφωνα με την μέθοδο της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης, πρέπει να χρησιμοποιηθούν δύο ηλεκτρόδια ρεύματος (θετικός και αρνητικός πόλος) για τη διοχέτευση ρεύματος στο υπέδαφος, ενώ ταυτόχρονα χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια (probes) για τη μέτρηση της πτώσης του δυναμικού, δηλαδή κάθε μέτρηση απαιτεί συνολικά τέσσερα ηλεκτρόδια. Το βάθος στο οποίο η κάθε μέτρηση μπορεί να «φθάσει» εντός του εδάφους μπορεί να ελέγχεται με τη ρύθμιση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων. Γενικά το βάθος διείσδυσης αυξάνεται όσο μεγαλώνει η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Βάσει αυτών των αρχών, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μια σειρά μετρήσεων (όδευση), αυξάνοντας την απόσταση των ηλεκτροδίων, προκειμένου να ληφθεί μια ένδειξη της διακύμανσης της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης του εδάφους της υπό μελέτη περιοχής, τόσο προς την οριζόντια, όσο και προς την κατακόρυφη κατεύθυνση. Όπως συμβαίνει σε κάθε γεωφυσική τεχνική, οι μετρήσεις αυτές (επνομαζόμενες φαινόμενης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης) δεν παρέχουν μια άμεσα αναγνώσιμη «εικόνα» της υπεδάφιας κατάστασης, αλλά απλώς το ολοκληρωμένο αποτέλεσμα των ιδιοτήτων του υπεδάφους. Επομένως, η εικόνα των φαινόμενων ειδικών αντιστάσεων μπορεί να απέχει πολύ από την κατανομή των πραγματικών ειδικών αντιστάσεων (σε περιπτώσεις πολυσύνθετης κατανομής ιδιοτήτων του υπεδάφους).

Πρόσφατα, η έλευση ταχύτατων υπολογιστών επέτρεψε την ανάπτυξη πλήρως αυτοματοποιημένων αλγορίθμων, γνωστοί ως αλγόριθμοι αντιστροφής, οι οποίοι είναι σε θέση να δημιουργήσουν «ακριβείς» εικόνες της ειδικής αντίστασης του υπεδάφους. Ο όρος «αντιστροφή» στη μέθοδο της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης περιγράφει τη (συνήθως πλήρως αυτοματοποιημένη) διαδικασία δημιουργίας μιας εικόνας της «πραγματικής» κατανομής της ειδικής αντίστασης του υπεδάφους με βάση τα δεδομένα των μετρήσεων.

Οι αλγόριθμοι αυτοί είναι, από μαθηματικής πλευράς, πολύπλοκοι και επιτρέπουν την ανακατασκευή οποιωνδήποτε ομάδων δεδομένων που έχουν μετρηθεί, ανεξάρτητα από τη διάταξη των ηλεκτροδίων. Επιπλέον, η έλευση κατά τα τελευταία έτη των οργάνων μέτρησης ειδικής αντίστασης επέτρεψε την αυτοματοποίηση της διαδικασίας μέτρησης και, υπό την έννοια αυτή, κάθε συνδυασμός μετρήσεων μπορεί να ληφθεί εύκολα (ακόμη και εντός γεωτρήσεων, για το μεταξύ τους χώρο).

Ο συνδυασμός των αυτοματοποιημένων συστημάτων μέτρησης με τις νέες μεθόδους ερμηνείας (αντιστροφή) περιγράφεται με τον όρο «τομογραφία ειδικής αντίστασης». Ο όρος οφείλεται στην ομοιότητα της ανωτέρω διαδικασίας προς τις ιατρικές τεχνικές δημιουργίας εικόνας (π.χ. τομογραφία με ακτίνες Χ).

3.2 Γεωραντάρ (GPR)

Το ραντάρ διασκόπησης υπεδάφους (ή εν συντομία GPR) είναι ένας γενικός όρος που ισχύει για τεχνικές στις οποίες χρησιμοποιούνται ραδιοκύματα, συνήθως σε φάσμα συχνότητας από 1 έως

1000 MHz, για τη χαρτογράφηση στοιχείων θαμμένων στο έδαφος (ή σε τεχνητές κατασκευές) ή γενικά τη μελέτη του υπεδάφους. Η μέθοδος GPR ερευνά το υπεδάφος με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικών πεδίων που διαδίδονται στο έδαφος. Ο τρόπος με τον οποίο τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα αλληλεπιδρούν με φυσικά υλικά ελέγχει τη διασπορά των χαμηλών ηλεκτρομαγνητικών πεδίων στο έδαφος και ταυτόχρονα τα εξασθενεί. Επιπλέον, η διαφοροποίηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων προκαλεί τις ανακλάσεις που λαμβάνονται με το σύστημα GPR (Annan 1992).

Το βάθος διεξόδου του συστήματος ελέγχεται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες του εδάφους και τη συχνότητα που χρησιμοποιείται. Στην πραγματικότητα, όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα και η αγωγιμότητα, τόσο μικρότερο είναι το βάθος διεξόδου.

Σε γεωλογικά υλικά η παρουσία ύδατος αποτελεί έναν από τους σπουδαιότερους παράγοντες προσδιορισμού των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Τα μόρια του ύδατος έχουν μια φυσική, εγγενή, διπολική ροπή. Κατά συνέπεια, τούτο προσδίδει στο υλικό την υψηλή τιμή διηλεκτρικής σταθεράς 80 σε χαμηλή συχνότητα (δηλ. στις τυπικές συχνότητες γεωφυσικών μετρήσεων). Επιπλέον τα διασπώμενα στο νερό ιόντα προκαλούν ηλεκτρική αγωγιμότητα που αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα στους περισσότερους σχηματισμούς εδάφους και βράχου. Η αγωγιμότητα είναι χονδρικά ανάλογη προς τη συνολική περιεκτικότητα διαλυμένων στερεών και ως εκ τούτου όσο περισσότερα ιόντα διασπώνται στο διάλυμα τόσο υψηλότερη είναι η αγωγιμότητα.

Το έδαφος μπορεί να εκληφθεί ως τριφασικό σύστημα που αποτελείται από μείγμα ύλης εδάφους, αέρα και ύδατος. Αναλόγως της ποσότητας ύδατος και αέρα στους πόρους του εδάφους, μπορούν να διαφοροποιηθούν σε μεγάλο βαθμό οι ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.

Οι κεραίες PULSE ΕΚΚΟ που χρησιμοποιήθηκαν είναι διπολικές αντιστατικές κεραίες. Τα μοντέλα ακτινοβολίας των κεραιών είναι μοντέλα δίπολου μισού μήκους κύματος. Όταν οι συνθήκες εδάφους είναι κατάλληλες για εφαρμογή της μεθόδου GPR, η μεγάλη πλειονότητα του σήματος μεταδίδεται στο έδαφος (τυπικά το 90%). Οι κεραίες χαρακτηρίζονται από μια μέση ονομαστική συχνότητα. Επειδή η βέλτιστη απόδοση του ραντάρ επιτυγχάνεται όταν οι κεραίες βρίσκονται κοντά στο έδαφος, η πραγματική κεντρική συχνότητα θα ποικίλει ελαφρώς ανάλογα με τις συνθήκες του εδάφους. Σε γενικές γραμμές όσο υψηλότερη είναι η διηλεκτρική σταθερά του εδάφους, τόσο χαμηλότερη θα είναι η κεντρική συχνότητα. Κάθε ζεύγος κεραιών σχεδιάζεται ώστε ο λόγος εύρους ζώνης/συχνότητας να είναι 1. Δηλαδή οι κεραίες με κεντρική συχνότητα 112,5MHz έχουν ωφέλιμη ενέργεια στην περιοχή συχνοτήτων από 56 έως 168 MHz περίπου.

4 ΓΕΩΦΥΣΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ ΣΤΗ ΣΤΟΑ

4.1 Τομογραφίες

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά 6 τομογραφίες κατά μήκος 3 οδύσεων. Δύο από τις οδύσεις αυτές έγιναν στο δάπεδο της στοάς, όπως φαίνεται στο Σχ. 2 και φέρουν τους κωδικούς T1 και T2. Η τρίτη (T3), έγινε στο τοίχωμα της στοάς (παραμέντο) όπως επίσης φαίνεται στο Σχ. 2. Σε κάθε οδύση, ελήφθησαν μετρήσεις τόσο με την διάταξη διπόλου-διπόλου, όσο και με τη διάταξη Schlumberger. Αυτό έγινε γιατί η όλη εργασία έχει πειραματικό χαρακτήρα και έπρεπε να ελεγχθεί η αποτελεσματικότητα των επιλογών μας. Επομένως κάθε τομογραφία φέρει ως κωδικό αναγνώρισης, εκτός του ονόματος της οδύσης, και δύο γράμματα ως αναγνωριστικά της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε. Εάν χρησιμοποιήθηκε η διάταξη διπόλου-διπόλου, αυτό δηλώνεται με τα γράμματα DD, η δε διάταξη Schlumberger δηλώνεται με τα γράμματα SC.

Η γεωμετρία της διάταξης διπόλου-διπόλου ήταν η ακόλουθη: η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ορίστηκε σε 4 m και η μέγιστη απόσταση (n) μεταξύ του διπόλου δυναμικού και του διπόλου ρεύματος ήταν 10 δίπολα. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 21 κανάλια (ηλεκτρόδια). Η διάταξη Schlumberger πραγματοποιήθηκε επίσης με απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων ίση με 4 m και η μέγιστη απόσταση (n) των ηλεκτροδίων ρεύματος από το πλησιέστερο ηλεκτρόδιο δυναμικού ήταν 9 δίπολα δυναμικού.

Οι μετρήσεις έγιναν με όργανο ABEM Terrameter συνοδευόμενο από ενισχυτή πομπού (Booster) και κατάλληλη συσκευή πολυπλεξίας των ηλεκτροδίων. Το μέσο σφάλμα των μετρήσεων υπολογίζεται σε <3%. Οι αποστάσεις ηλεκτροδίων και οδύσεων εξαρτώνται από το μέγεθος των προς ανίχνευση δομών στο χώρο μελέτης όσο και από την απαιτούμενη διακριτική ικανότητα των μετρήσεων πεδίου, ενώ η μέγιστη απόσταση, n, μεταξύ του διπόλου δυναμικού και του ηλεκτροδίου

ρεύματος από το απαιτούμενο βάθος διερεύνησης. Η διάταξη διπόλου-διπόλου, επιλέχθηκε καθώς σύμφωνα με τον Ward (1989) έχει πολύ καλή πλευρική διακριτική ικανότητα της. Από την άλλη μεριά, η διάταξη Schlumberger έχει πολύ καλή διακριτική ικανότητα στη κατακόρυφη διεύθυνση με πολύ καλό λόγο σήματος προς θόρυβο.

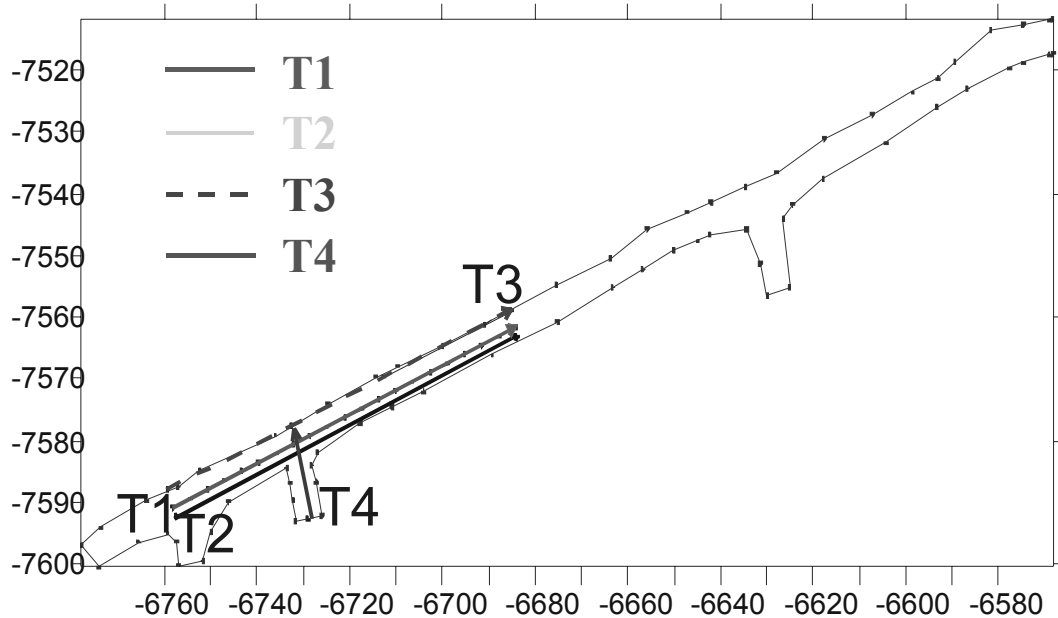
Όλες οι μετρηθείσες τομές ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης αντιστράφηκαν με τη χρήση ενός προγράμματος που αναπτύχθηκε από τον Tsoulios (1995). Το δισδιάστατο πρόγραμμα αντιστροφής πραγματοποιεί μια επαναληπτική βελτιστοποίηση του μοντέλου που προκύπτει από μια διαδικασία πεπερασμένων στοιχείων 2,5 διαστάσεων. Ο αλγόριθμός είναι πλήρως αυτοματοποιημένος και αυτοδιορθούμενος και πραγματοποιεί αντιστροφή με περιορισμούς ομαλότητας (Constable et al. 1987). Η διαδικασία αντιστροφής επιταχύνεται από τη χρήση της τεχνικής Newton για την αναβάθμιση του Ιακωβιανού πίνακα (deGroot-Hedlin & Constable 1990).

Όλες οι αντιστροφές είχαν μικρό λάθος RMS (4-5%) παρά το γεγονός ότι η υπεδάφια κατάσταση της περιοχής είναι πλήρως τρισδιάστατη. Τα αποτελέσματα της αντιστροφής που παρουσιάζονται δεικνύονται στις επόμενες σελίδες της εργασίας αυτής απεικονίζουν αποτελεσματικά την «πραγματική» ειδική αντίσταση του υπεδάφους

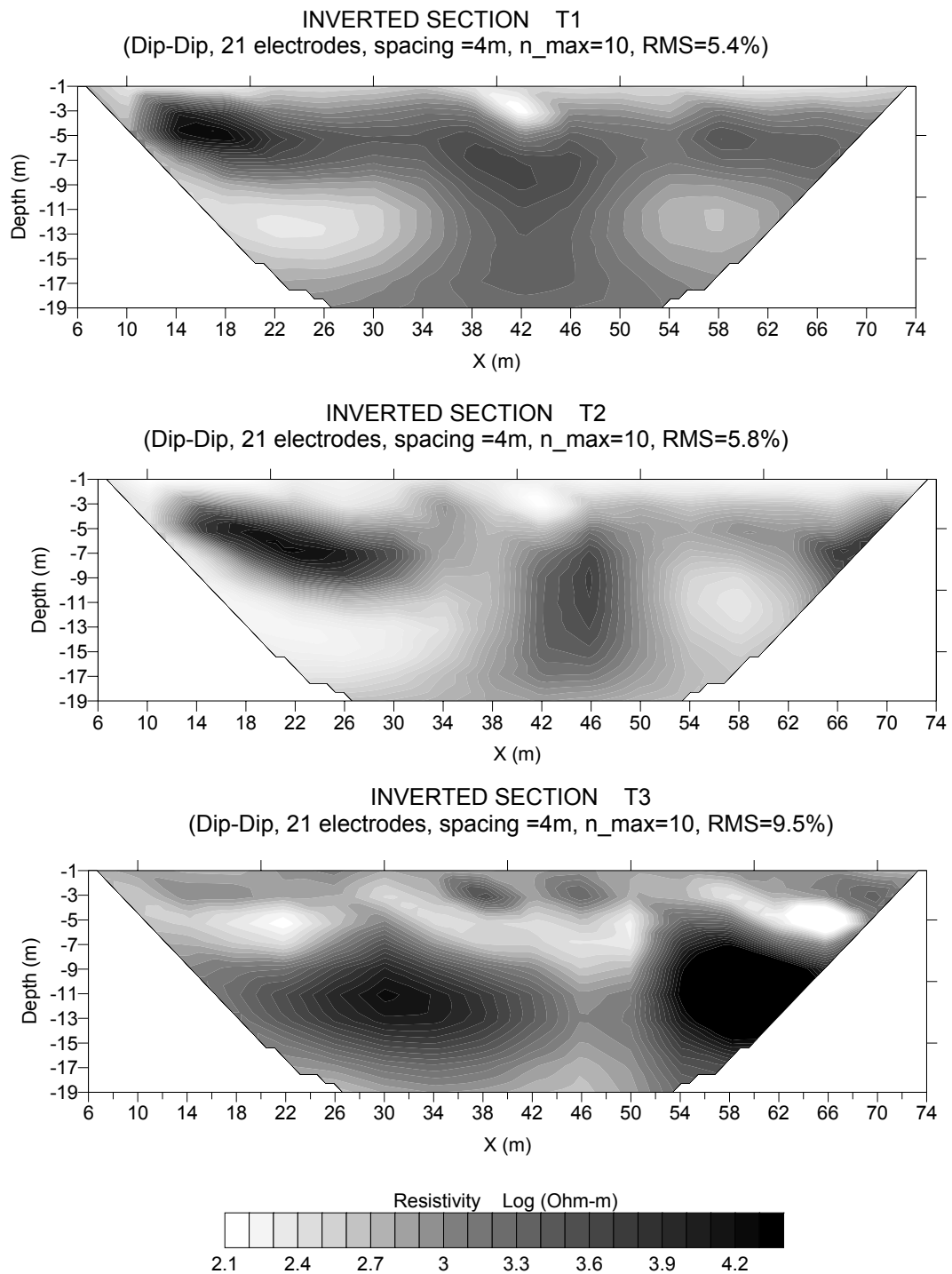
Στο Σχ. 3 φαίνονται τα αποτελέσματα της αντιστροφής για τις 3 τομογραφίες όπου για τη διεξαγωγή τους χρησιμοποιήθηκε η διάταξη διπόλου-διπόλου. Τα αποτελέσματα για τις ίδιες τομές, με τη διάταξη Schlumberger δίνονται στο Σχ 4.

Τα αποτελέσματα των δύο διατάξεων είναι πλήρως συμβατά, εφόσον πάρουμε υπ' όψη όσα αναφέρθηκαν για σχετικές διαφορές τους. Από την άλλη μεριά, οι εικόνες που προέκυψαν για τις τομογραφίες T1 και T2 είναι σχεδόν ίδιες, γεγονός που επιβεβαιώνει το σωστό της όλης διαδικασίας μετρήσεων. Υπενθυμίζεται, ότι οι δύο αυτές οδεύσεις απέχουν μόλις 1,5 m μεταξύ τους.

Επιπλέον, σε απόσταση 30 από την αρχή των τομογραφιών, πραγματοποιήθηκε στο δάπεδο της στοάς, ηλεκτρική οδεύση με τη διάταξη διπόλου-διπόλου, κάθετα προς τις τομογραφίες T1 και T2. Στο σημείο αυτό υπήρχε μέτωπο εγκάρσιας στοάς, πράγμα που έδινε λίγο χώρο για την πραγματοποίηση της οδεύσης. Ο χώρος όμως, δεν ήταν αρκετός για τη διεξαγωγή τομογραφίας. Το αποτέλεσμα της οδεύσης δίνεται στο Σχ 5.

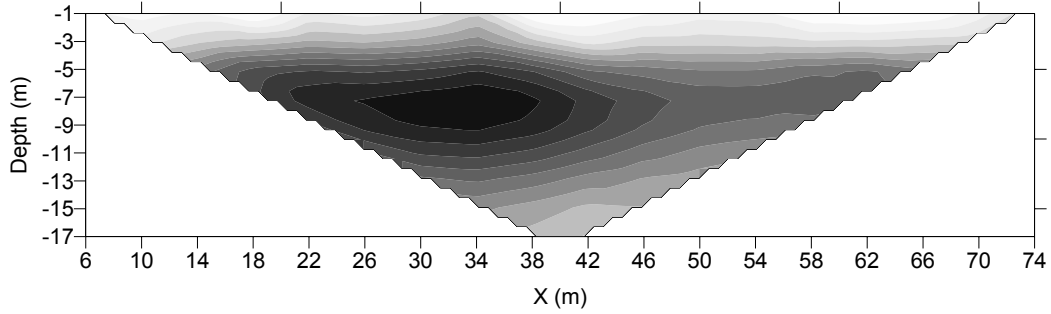


Σχήμα 2. Οι τομές T1, T2 και T3 κατά μήκος των οποίων πραγματοποιήθηκαν τομογραφίες μέσα στη στοά. Η τομή T3 ευρίσκεται στο τοίχωμα της στοάς και σε ύψος 1,3 m περίπου από το δάπεδο. Η οδεύση με τη μέθοδο GPR έγινε κατά μήκος της τομής T1. Κατά μήκος της τομής T4 πραγματοποιήθηκε ηλεκτρική οδεύση.

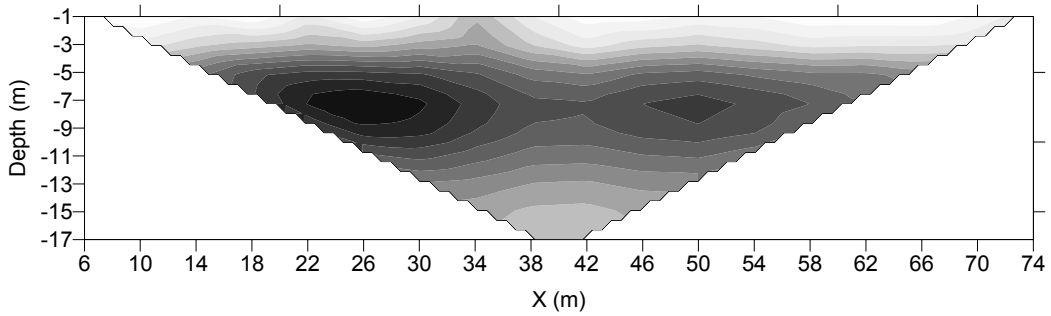


Σχήμα 3. Μεταβολή της φαινόμενης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης κατά μήκος των τομών T1, T2 και T3 (τομογραφίες). Χρησιμοποιήθηκε η διάταξη διπόλου –διπόλου.

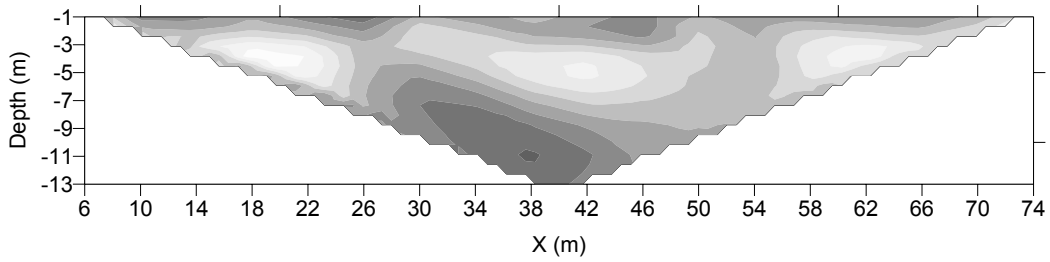
INVERTED SECTION T1
 (Schlumberger, 21 electrodes, spacing =4m, n_max=9, RMS=2.4%)



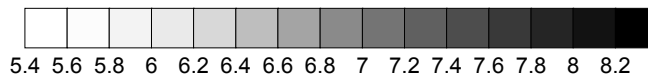
INVERTED SECTION T2
 (Schlumberger, 21 electrodes, spacing =4m, n_max=9, RMS=2.8%)



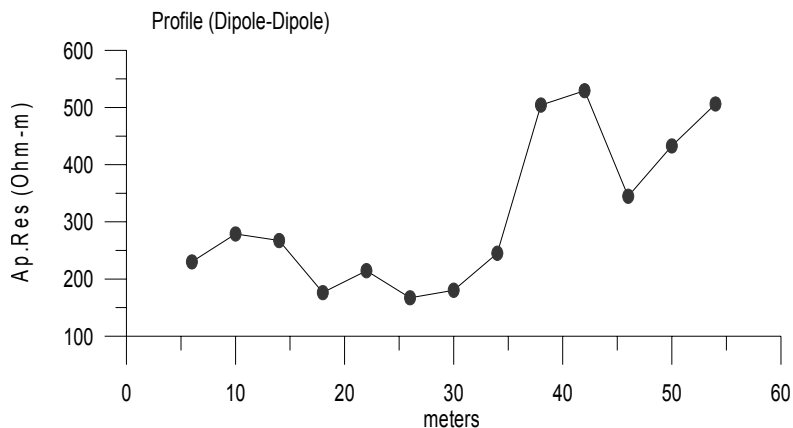
INVERTED SECTION T3
 (Schlumberger, 21 electrodes, spacing =4m, n_max=7, RMS=6.2%)



Resistivity (Log10 Ohm-m)



Σχήμα 4. Μεταβολή της φαινόμενης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης κατά μήκος των τομών T1, T2 και T3 (τομογραφίες). Χρησιμοποιήθηκε η διάταξη Schlumberger.

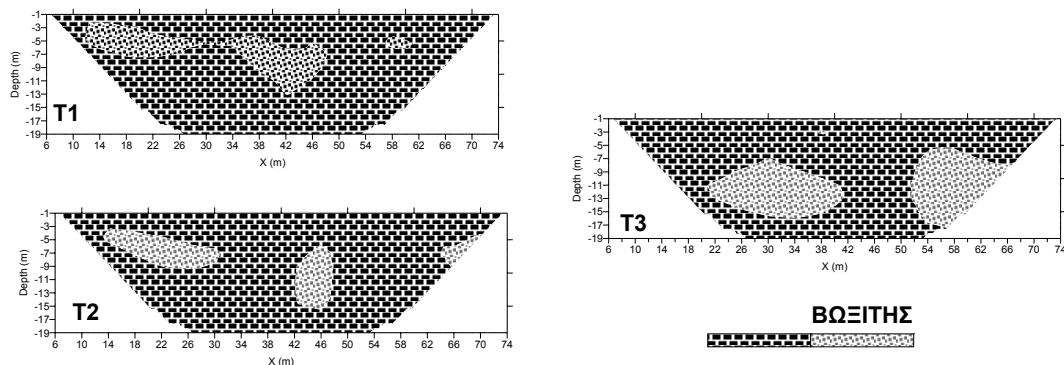


Σχήμα 5 Μεταβολή της φαινόμενης ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης κατά μήκος της οδευσης T4. Χρησιμοποιήθηκε η διάταξη διπόλου –διπόλου.

Μεταξύ του 14ου και του 30ου μέτρου των τομογραφιών T1 και T2, εμφανίζονται ανωμαλίες υψηλών αντιστάσεων οι οποίες αποδίδονται σε αντιστατική δομή. Η δομή εμφανίζεται σχεδόν επιφανειακά με ελαφρά κλίση από το μέτωπο προς το εσωτερικό της στοάς. Στο επιφανειακότερο σημείο της υπάρχει εμφάνιση Βωξίτη. Επίσης, οι προηγούμενες έρευνες, αλλά και η οδευση του σχήματος 5, δίνουν διπλάσια τιμή ειδικής αντίστασης για το βωξιτικό κοίτασμα απ' ότι του ασβεστόλιθου. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αντιστατική δομή αντιπροσωπεύει βωξιτικό φακό. Παρόμοια ερμηνεία δίδεται όσον αφορά την αντιστατική δομή που εμφανίζεται από το 40ο ως το 50ο μέτρο κατά μήκος των τομών.

Στην τομογραφία T3 παρουσιάζονται εμφανώς δύο ανωμαλίες υψηλών αντιστάσεων, για τις οποίες ισχύουν τα ίδια όπως για τις τομογραφίες T1 και T2. Ιδιαίτερα η ανωμαλία μεταξύ του 52ου και του 65ου μέτρου, πιθανόν να συνδέεται με την δεύτερη που σχολιάστηκε για τις τομογραφίες T1 και T2.

Συνολικά η γεωλογική ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ηλεκτρικής τομογραφίας παρουσιάζεται στο Σχ. 6 όπου εμφανίζονται για κάθε τομή οι εκτιμώμενες βωξιτικές αποθέσεις.



Σχήμα 6. Γεωλογική ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ηλεκτρικής τομογραφίας.

4.2 Οδευση GPR

Η οδευση GPR που μετρήθηκε έγινε πάνω στην τομή T1. Χρησιμοποιήθηκε η κεραία συχνότητας 112,5 MHz.

Ανάλογα με την εγγύτητα του πομπού και του δέκτη και τις ηλεκτρικές ιδιότητες του εδάφους, το εκπεμπόμενο σήμα μπορεί να προκαλέσει μια βραδώς μεταβαλλόμενη επαγωγική συνιστώσα χαμηλής συχνότητας (wow) η οποία να καλύπτει τις αντανάκλασεις υψηλής συχνότητας. Η ανεπιθύμητη χαμηλή συχνότητα απαλείφεται ενώ ταυτόχρονα διατηρείται το σήμα υψηλής συχνότητας. Η απαλοιφή του «wow» από τα δεδομένα καλείται επίσης διόρθωση κορεσμού σήματος. Το «wow»

απαλείφεται από τα δεδομένα με την εφαρμογή φίλτρου μέσης τιμής σε κάθε ίχνος. Τοποθετείται σε κάθε ίχνος (ραδιόγραμμα) παράθυρο πλάτους ίσου με ένα εύρος παλμού στην ονομαστική συχνότητα. Η μέση τιμή όλων των σημείων σε αυτό το παράθυρο αντικαθιστά την τιμή στο κέντρο του παραθύρου. Στη συνέχεια το παράθυρο μετακινείται κατά ένα σημείο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Το πρόβλημα που συνίσταται στην χρήση του παραθύρου στην αρχή του ίχνους αντιμετωπίζεται με την έναρξη της διαδικασίας με μισό παράθυρο μετά την αρχή του ίχνους. Παρομοίως, το παράθυρο καταρρέει στο τέλος του ίχνους.

Η τομή GPR υπέστη απαλοιφή του “wow” πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε άλλης επεξεργασίας. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκαν χωρικά φίλτρα διέλευσης υψηλών κυματιδίων όπου το κατώφλι αποκοπής ορίστηκε σε 10% της συχνότητας χώρου Nyquist. Δηλαδή, λαμβάνοντας υπόψη ότι το διάστημα δειγματοληψίας ήταν 0,5 m, επιτρέπονται όλες οι συχνότητες χώρου εκτός από τις συχνότητες που είναι μικρότερες από 0,1 κύκλους/m. Στόχος μας ήταν να δοθεί έμφαση σε δομές μικρών σχετικά διαστάσεων, σε βάρος επίπεδων επιφανειών και γενικότερα σχηματισμών μεγάλου μήκους κύματος.

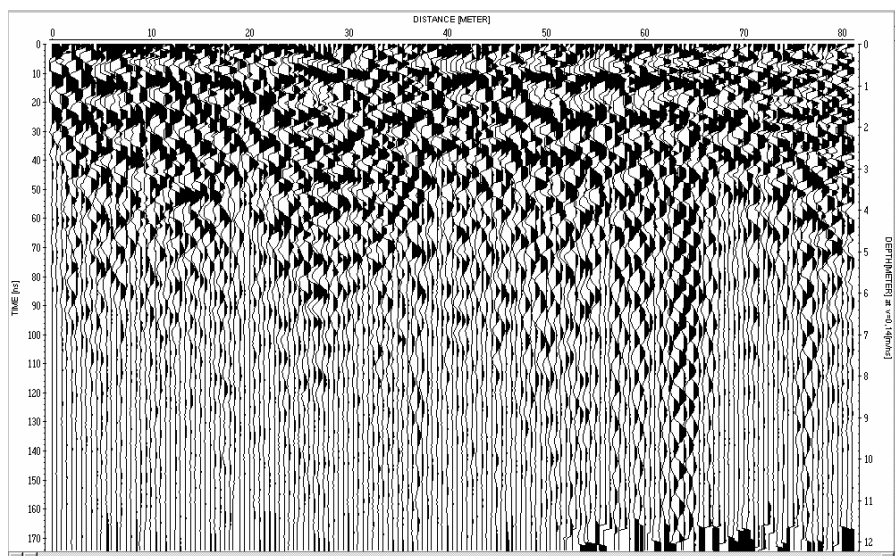
Η επεξεργασμένη τομή παρουσιάζεται στο Σχ. 7. Είναι φανερό, ότι παρουσιάζεται μία ανάκλαση, σχετικά κοντά στο δάπεδο της στοάς, η οποία ακολουθεί τη μορφολογία της άνω οροφής του φακού, όπως αυτός παρουσιάζεται στην αρχή της τομογραφίας T2. Επίσης, παρουσιάζεται μία έντονη ανάκλαση στο 40ο μέτρο της τομής, που συμπίπτει με την δεύτερη ανωμαλία υψηλών αντιστάσεων της τομογραφίας.

Πιθανόν η τομή να εντοπίζει και το δάπεδο του φακού. Αυτό όμως θα πιστοποιηθεί από τα στοιχεία που θα μας παράσχει η εταιρεία μετά τις σχετικές δικές τις έρευνες.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι γεωφυσικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, ιδιαίτερα η γεωηλεκτρική τομογραφία, έδειξαν ότι μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα κατά τη εφαρμογή τους μέσα σε στοά. Είναι επίσης φανερό, ότι αν υπάρχει μεγαλύτερο μήκος στοάς διαθέσιμο, το βάθος διερεύνησης μπορεί να μεγαλώσει αρκετά. Επίσης, θα μπορούσε να γίνει έρευνα τόσο με μεγάλο μήκος διπόλων, έτσι ώστε να έχουμε μεγαλύτερη διεύθυνση, όσο και με σχετικά μικρό μήκος για να αποτυπωθούν καλύτερα οι μορφολογικές λεπτομέρειες. Οι λεπτομέρειες αυτές θα μπορούσαν να δοθούν επίσης με τη χρήση του υπεδάφιου ραντάρ, εφ' όσον ο στόχος δεν απέχει πολύ από το επίπεδο διεξαγωγής της όδευσης.

Υπάρχει ένα μικρό τεχνικό πρόβλημα ως προς την εισαγωγή ηλεκτροδίων στο σκληρό τοίχωμα των στοών. Αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί είτε με τη χρήση τρυπανιού είτε με ηλεκτρόδια επαφής.



Σχήμα 7 Όδευση GPR κατά μήκος της τομής T1.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν τους συναδέλφους Δρ. Π. Σουπιό, Π. Σωτηρόπουλο και Ο. Κουμου-
ντσάκου για τη βοήθειά τους στη λήψη μετρήσεων στο πεδίο.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Annan P. A. 1992. Ground penetrating radar workshop notes, Sensors and Software, Mississauga, Ontario.
Constable S. Parker R. & Constable C. 1987. Occam's inversion: A practical algorithm for generating smooth
models from electromagnetic sounding data. *Geophysics*, 52:289-300.
deGroot-Hedlin C. & Constable, S. 1990. Occam's inversion to generate smooth, two-dimensional models from
magnetotelluric data. *Geophysics*, 55:1613-1624.
Draskovits P & Simon A. 1992. Application of geoelectric methods using buried electrodes in exploration and
mining. *Geophysical Prospecting*, 40, 573-586.
Tsourlos P. 1995. Modelling interpretation and inversion of multielectrode resistivity survey data. Ph.D. Thesis,
University of York.
Ward S. 1989. Resistivity and induced polarization methods: in investigations in Geophysics no 5, Geotechnical
and Environmental Geophysics vol I, ed. S. Ward, SEG, Tulsa, 147-184.

ABSTRACT

DETECTING BAUXITIC LENSES IN GALLERIES USING GEOPHYSICAL TECHNIQUES

Tsourlos P.¹, Tsokas G.¹ and Yiamas Ath.²

¹ *Department of Geophysics, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24,
Thessaloniki, tsourlos@geo.auth.gr, gtsokas@geo.auth.gr*

² *S&B Industrial Minerals S.A., 15 A. Metaxa Str., GR 145 64 Kifissia, P.O. Box 51528, Greece*

The present work describes the methodology and the results of geophysical prospection which was realized aiming to the investigation of possibility of detection Bauxite lenses in galleries in the prospect of S&B Minerals S.A.. The aim was to value the effectiveness of geophysical methods in providing qualitative and quantitative information concerning the extent of lenses of bauxite in existing galleries so that their possibility of exploitation is considered. The geophysical structure was studied using the techniques of electrical resistivity tomography and the ground probing radar method (GPR). The geophysical methods that were used in the present work, particularly the geoelectrical tomography, showed that they can give positive results at their application in galleries.

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΑΔΡΑΝΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΟΔΟΠΟΙΑ

Τσουτσικα Π., Σολδάτος Τ., Τσιραμπίδης Α. και Κορωναίος Α.

Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ. 541 24
Θεσσαλονίκη, tsoutsika@mycosmos.gr, soldatos@geo.auth.gr, anantias@geo.auth.gr,
koroneos@geo.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην οδοποιία χρησιμοποιούνται αδρανή υλικά, ασύνδετα ή σταθεροποιημένα με συνδετικό υλικό, για την κατασκευή στρώσεων βάσεων ή υποβάσεων, σκυροδέματος και αντιολισθηρών στρώσεων. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται πετρώματα που προέρχονται από παράπλευρες περιοχές της Εγνατίας Οδού στην Κεντρική και Ανατολική Μακεδονία και Θράκη και τα οποία χρησιμοποιούνται ή χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν ως πρώτη ύλη αδρανών για τις ανάγκες κατασκευής της Εγνατίας Οδού. Τα εξεταζόμενα πετρώματα ταξινομούνται ως γρανίτες, ανδεσίτες, αμφιβολίτες και ανθρακικά πετρώματα (ασβεστόλιθοι και μάρμαρα). Περιγράφονται τα πετρογραφικά και φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά των πετρωμάτων, διερευνάται η συσχέτιση μεταξύ των χαρακτηριστικών και εξετάζεται η καταλληλότητα των πετρωμάτων ως αδρανή υλικά οδοποιίας.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αδρανή ονομάζονται τα κοκκομετρικώς διαβαθμισμένα φυσικής ή βιομηχανικής προέλευσης υλικά που χρησιμοποιούνται είτε με συγκολλητικό μέσο (σκυρόδεμα, ασφαλτόμιγμα) είτε αυτούσια (έρμα σιδηροδρομικών γραμμών, στραγγιστηριών, φράγματα, αναβαθμίδες ποταμών, λιμενικά έργα) σε ποικίλα τεχνικά έργα. Τα αδρανή υλικά προσφέρουν όγκο και υψηλότερη αντοχή στις διάφορες τεχνικές κατασκευές. Δεν αντιδρούν χημικά με τις διάφορες συγκολλητικές ύλες, αλλά παρουσιάζουν φυσική συνοχή εξαιτίας της γεωμετρικής ταξινόμησης των κόκκων τους και του βάρους τους.

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης εξετάστηκαν δείγματα πετρωμάτων ως προς τα πετρογραφικά και φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά με στόχο να γίνει συσχέτιση μεταξύ των χαρακτηριστικών αυτών. Τα δείγματα συλλέχθηκαν από παράπλευρες περιοχές της Εγνατίας Οδού στην Κεντρική και Ανατολική Μακεδονία και Θράκη. Κάποια από αυτά χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη αδρανών για τις ανάγκες κατασκευής της Εγνατίας Οδού, ενώ κάποια άλλα είχαν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν (Σχ. 1). Τα κριτήρια επιλογής ήταν η θέση τους (αποκλεισμένων των θέσεων σε απαγορευμένη ζώνη εκμετάλλευσης π.χ. συνθήκη RAMSAR), ο βαθμός ευκολίας για εκμετάλλευση και εξόρυξη, η πιθανή ποσότητα (όπως υπολογίστηκε από τους χάρτες τους (ΙΓΜΕ), η ευκολία πρόσβασης, και η κατηγορία των πετρωμάτων.

2 ΕΙΔΗ ΑΔΡΑΝΩΝ

Τα αδρανή υλικά διακρίνονται σε οικογένειες ως εξής (Τ.Ε.Ε.):

2.1 Με βάση την προέλευσή τους

Φυσικής προέλευσης: Είναι τα αδρανή τα οποία έχουν ληφθεί από το φυσικό περιβάλλον και έχουν υποστεί μόνο μηχανική επεξεργασία θραύσης, πλυσίματος και διαλογής.

Τεχνητά ή βιομηχανικά: Είναι τα αδρανή που έχουν προκύψει ως προϊόντα ή παραπροϊόντα βιομηχανικής δραστηριότητας από χημική ή θερμική επεξεργασία πρώτων υλών ορυκτής ή άλλης προέλευσης (π.χ. τέφρες, σκωρίες, υπολείμματα καύσεων, άργιλοι, βερμικουλίτης, περλίτης, αργιλικό σχιστόλιθο, σχιστοπηλοί κλπ.).

Ανακυκλωμένα: Είναι τα αδρανή που προκύπτουν από την επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση δομικών υλικών από υφιστάμενες κατασκευές (υλικά κατεδάφισης σκυροδέματος, τοιχοποιίας, ασφαλικών έργων κλπ.).

2.2 Με βάση την πηγή απόληψης

Φυσικά ή συλλεκτά αδρανή: Ονομάζονται τα αδρανή που η λήψη τους γίνεται από φυσικές αποθέσεις (π.χ. ποτάμια, ορυχεία κλπ.). Είναι τα γνωστά χαλίκια, τα αμμοχάλικα ή η φυσική άμμος. Τα μειονεκτήματά τους είναι οι προσμίξεις χώματος, η λεία επιφάνεια και το στρογγυλεμένο σχήμα των κόκκων τους.

Αδρανή λατομείων: Ονομάζονται τα αδρανή που προκύπτουν από εξόρυξη και θραύση όγκων πετρώματος. Είναι η κύρια κατηγορία αδρανών υλικών που χρησιμοποιούνται στον Ελλαδικό χώρο. Περιέχουν ποσοστό παιπάλης πολύ μεγαλύτερο από αντίστοιχα φυσικά αδρανή.

2.3 Με βάση το ειδικό τους βάρος

Κανονικού ειδικού βάρους: Είναι τα αδρανή με ειδικό βάρος $2-3 \text{ Mgr/m}^3$ (gr/cm^3). Είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα αδρανή για τεχνικά έργα (ασφαλτικά, οδοστρωσίας, παραγωγή σκυροδέματος, κονιαμάτων, κλπ.).

Ελαφροβαρή: Είναι τα αδρανή με ειδικό βάρος $<2 \text{ Mgr/m}^3$.

Βαρέα: Είναι τα αδρανή με ειδικό βάρος $>3 \text{ Mgr/m}^3$. Έχουν ειδικές χρήσεις (πχ. κατασκευές από σκυρόδεμα για προστασία από την ακτινοβολία κλπ.).

2.4 Με βάση το μέγεθος των κόκκων

Σύμφωνα με τους Ευρωπαϊκούς Κανονισμούς Αδρανών Υλικών ταξινομούνται σε:

Χονδρόκοκκα: Είναι τα αδρανή με μέγεθος κόκκων $D > 2 \text{ mm}$.

Λεπτόκοκκα: Είναι τα αδρανή με μέγεθος κόκκων $D = 2-0,063 \text{ mm}$.

Παιπάλη: Είναι το διαβαθμισμένο λεπτομερές αδρανές υλικό με μέγεθος κόκκων $D < 0,063 \text{ mm}$.

2.5 Με βάση τη χρήση τους

2.5.1 Αδρανή βάσεων και υποβάσεων

Στην οδοποιία χρησιμοποιούνται αδρανή υλικά για την κατασκευή στρώσεων βάσεων ή υποβάσεων. Σκοπός του οδοστρώματος είναι να παραλάβει τα φορτία της κυκλοφορίας και να τα κατανείμει στο υπέδαφος (Νικολαΐδης 1996).

Τα αδρανή υλικά που χρησιμοποιούνται σε βάσεις ή υποβάσεις μπορεί να είναι φυσικά αδρανή ή θραυστά (αδρανή λατομείων). Σύμφωνα με την ΠΤΠ Ο-150 (1966) και ΠΤΠ Ο-155 (1966) (Ελληνικές Προδιαγραφές που ισχύουν μέχρι σήμερα δίχως καμία αναθεώρηση) τα αδρανή της υπόβασης μπορούν να είναι φυσικά ή θραυστά, ενώ τα αδρανή της βάσης πρέπει να είναι μόνο θραυστά. Σύμφωνα με το νέο Ευρωπαϊκό πρότυπο ΕΛΟΤ EN 13242, τα αδρανή της βάσης και της υπόβασης μπορεί, εκτός από φυσικά και θραυστά, να είναι τεχνητά και ανακυκλωμένα. Μια ουσιαστική αλλαγή είναι ότι εισάγει την ορυκτολογική και πετρογραφική εξέταση του προοριζόμενου πετρώματος για χρήση αδρανών, η οποία μπορεί να δώσει σαφείς πληροφορίες για τη συμπεριφορά του πετρώματος σε διάφορες καιρικές συνθήκες. Μη επιθυμητά πετρώματα είναι ο σχιστόλιθος, ο φυλλίτης, η κιμωλία, η μάργα, ο αργιλικός σχιστόλιθος και πετρώματα συνδεδεμένα χαλαρά με αργιλικά ορυκτά.

2.5.2 Αδρανή σκυροδέματος

Το σκυρόδεμα αποτελείται από αδρανή με συγκεκριμένη κοκκομετρική διαβάθμιση και τσιμέντο ως συγκολλητικό υλικό. Τα αδρανή υλικά αποτελούν το σκελετό του σκυροδέματος, επηρεάζουν καθοριστικά τις ιδιότητές του, τόσο στη νωπή όσο και στη σκληρυμένη μορφή. Η ανθεκτικότητα των κατασκευών από σκυρόδεμα επιτυγχάνεται με την αντίσταση του σκυροδέματος στις φθορές από φυσικά ή χημικά αίτια και από την προστασία του σπλισμού από τη διάβρωση. Οι κύριες αιτίες της αποσάθρωσης του σκυροδέματος (και άρα της μείωσης της ανθεκτικότητας) είναι: α) Φθορές που οφείλονται στη δράση του περιβάλλοντος (αέρας, νερό, διάβρωση εξαιτίας της επίδρασης της θάλασσας κλπ.) και στη δράση του ανθρώπινου παράγοντα (π.χ. κίνηση οχημάτων). Πετρώματα τα

οποία αποσάθρωνονται εύκολα όπως οι αργιλικόι σχιστόλιθοι, είναι ακατάλληλα για αδρανή. β) Αποσάθρωση λόγω παγετού: οφείλεται στην εναλλαγή ψύξης-απόψυξης του σκυροδέματος παρουσία νερού. γ) Αποσάθρωση από χημικές προσβολές: οφείλεται στη χημική δράση διαφόρων ουσιών στο σκυρόδεμα, όπως ενώσεις θείου, σιδήρου, μολύβδου, ψευδαργύρου, χλωριούχες, φωσφορικές, νιτρικά άλατα και αλογόνα κλπ. δ) Αποσάθρωση λόγω αλκαλοπυριτικής αντίδρασης: οφείλεται σε αντίδραση των αλκαλίων του τσιμέντου με πυριτικά αδρανή που περιέχουν άμορφο SiO₂. Η αντίδραση αυτή προκαλεί διόγκωση στην οποία οφείλεται η αποσάθρωση του σκυροδέματος. Τέτοια πετρώματα μπορεί να είναι οι δολομίτες, ζεόλιθοι, υαλώδεις έως κρυσταλλικοί ρυόλιθοι, δακίτες, λατίτες και ανδεσίτες. Επικίνδυνα ορυκτά είναι ο οπάλιος, χαλκηδόνιος, τριδυμίτης και χριστοβαλίτης (ΕΛΟΤ 408). Ο κίνδυνος για τη χώρα μας είναι πολύ μειωμένος, γιατί κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμε ασβεστολιθικά αδρανή και επιπλέον όπου χρησιμοποιούνται πυριτικά αδρανή αυτά δεν είναι ενεργά.

Οι ισχύουσες προδιαγραφές για τα αδρανή σκυροδέματος είναι ο ΚΤΣ-97 «Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος 1997» και το Σχέδιο Ελληνικού Προτύπου ΕΛΟΤ 408 «Θραυστά αδρανή για συνήθη σκυροδέματα». Σύμφωνα με το νέο Ευρωπαϊκό Πρότυπο Αδρανών Σκυροδέματος ΕΛΟΤ EN 12620 ως αδρανή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνητά και ανακυκλωμένα αδρανή. Επιπλέον το νέο πρότυπο εισάγει την ονοματολογία του αδρανούς και την ορυκτολογική και πετρογραφική εξέταση.

2.5.3 Αδρανή για αντιολισθηρά

Για την κατασκευή των αντιολισθηρών στρώσεων των οδοστρωμάτων χρησιμοποιούνται αδρανή ειδικών χρήσεων. Τέτοια θεωρούνται εκείνα που εκτός από ιδιαίτερα μηχανικά και φυσικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν υψηλή αντοχή και κυρίως ανθεκτικότητα (Harrison & Bloodworth 1994). Ο ρόλος των αδρανών στην αντιολισθηρή στρώση είναι να δώσουν σε αυτήν μεγάλη διάρκεια ζωής και να έχουν μεγάλη αντίσταση στην ολίσθηση. Η ικανότητα των αδρανών να ανθίστανται στη λείανση της επιφάνειας, χαρακτηρίζεται από την τιμή του δείκτη στίλβωσης PSV (Polished Stone Value).

Μέχρι στιγμής έχει γίνει αρκετή έρευνα για τη σημασία της αντιολισθηρής στρώσης, την εύρεση και την αξιολόγηση των σκληρών πετρωμάτων για αντιολισθηρές στρώσεις (Καζακόπουλος 1992, Λοΐζος κ.ά. 1996, Παλαιοκώστας & Βεράνης 1998, Βιδάκης & Παπατρέχας 1998, Μουρατίδης κ.ά. 1998, Νικολαΐδης κ.ά. 1999, Νταμπίτζιας κ.ά. 1999,2001). Η έρευνα για τη εύρεση και αξιολόγηση των σκληρών αδρανών πρέπει να στραφεί σε πετρώματα που πληρούν ορισμένες τιμές όσον αφορά το δείκτη αντίστασης σε λείανση, το δείκτη αντίστασης σε τριβή και κρούση, το δείκτη αντίστασης σε απότριψη. Τέτοια πετρώματα είναι τα όξινα και βασικά πλουτωνικά, τα όξινα ενδιάμεσα και βασικά ηφαιστειακά, χαλαζίτες και ψαμμίτες. Επίσης οι συμπαγείς σκουριές υψικαμίνων.

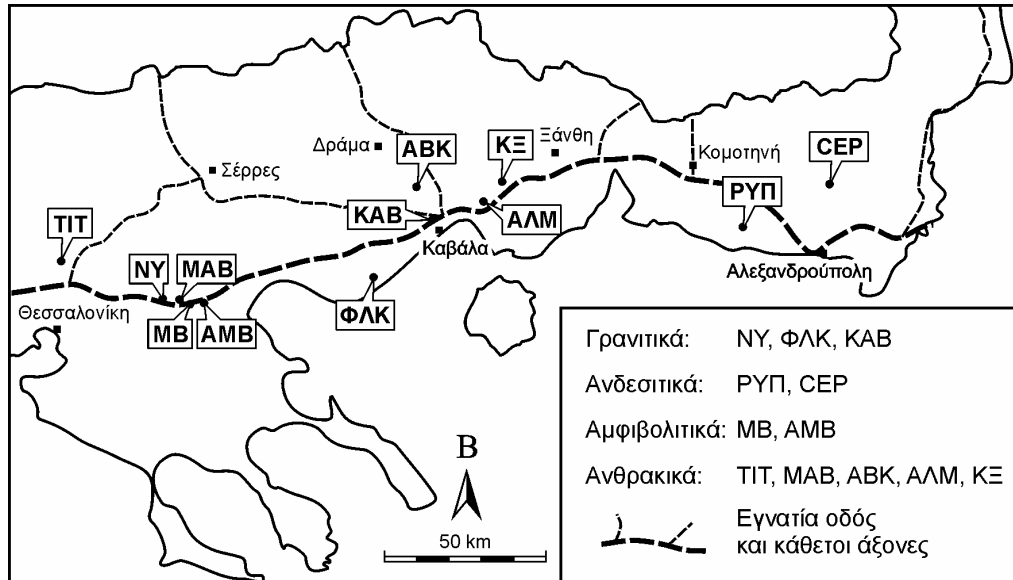
Τα πυριγενή πετρώματα αποτελούν τα καλύτερα μητρικά πετρώματα για τη λήψη σκληρών αδρανών. Τα περισσότερα συμπαγή και λεπτοκρυσταλλικά από αυτά περιγράφονται διεθνώς ως trap (rock) και σ' αυτά περιλαμβάνονται δακίτες, ανδεσίτες, βασάλτες, διαβάσες κ.ά. Τα μηχανικά χαρακτηριστικά εξαρτώνται από την ορυκτολογική σύσταση, τον ιστό, το μέγεθος των κρυστάλλων, τις επιφάνειες ασυνέχειας ή αδυναμίας, το μέγεθος και την αναλογία των ανομοιογενών ως προς τη σκληρότητα συστατικών (Μουρατίδης κ.ά. 1998, Νταμπίτζιας κ.ά. 2003).

Από έρευνες του ΙΓΜΕ (Νταμπίτζιας κ.ά. 1999,2001) και από έρευνες της Εγνατίας ΑΕ (Μουρατίδης κ.ά. 1998, Νικολαΐδης κ.ά. 1999) έχουν βρεθεί πολλές περιοχές με αδρανή που θεωρούνται σκληρά (κατάλληλα για αντιολισθηρά και σκύρα του ΟΣΕ) στην Κεντρική και Ανατολική Μακεδονία και κατά μήκος της Εγνατίας Οδού. Σύμφωνα με τους Νταμπίτζια κ.ά. (2003) πετρώματα του ελληνικού χώρου που θα μπορούσαν ενδεχομένως να χρησιμοποιηθούν ως αντιολισθηρά είναι διαβάσες, γάββροι, μονζοδιορίτες, νορίτες, χαλαζακοί διορίτες, ανδεσίτες, δακίτες, μερικοί γρανίτες, μεταβασίτες, ψαμμίτες και αρκόζες.

3 ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν ανήκουν και στις τρεις κατηγορίες πετρωμάτων: πυριγενή (πλουτωνικά και ηφαιστειακά), ιζηματογενή και μεταμορφωμένα και είναι τα εξής. Γρανιτικά: ΝΥ (Νυμφόπετρα Βόλβης), ΚΑΒ (Καβάλα), ΦΛΚ (Φωλεά Καβάλας), Ανδεσιτικά: ΡΥΠ (Πετρωτά

Έβρου), CEP-2 (Άβαντας Έβρου), Αμφιβολιτικά: AMB (Βόλβη), MB (Βόλβη) και Ανθρακικά: TIT (Δρυμός Θεσσαλονίκης), MAB (Βόλβη), ABK (Αμυγδαλεών Καβάλας), ΑΛΜ (Άνω Ποντολίβαδο Καβάλας), ΚΞ (Ξεριάς Καβάλας). (Σχ. 1, Πίν. 1).



Σχήμα 1. Γενικός γεωλογικός χάρτης της ΒΑ Ελλάδος όπου απεικονίζονται οι διάφορες θέσεις δειγματοληψίας.

3.1 Μακροσκοπικά χαρακτηριστικά

NY (Νυμφόπετρα Βόλβης): Είναι γρανίτης λευκού χρώματος που μακροσκοπικά μοιάζει με απλίτη ή απλιτικό γρανίτη. Είναι λεπτόκοκκο πέτρωμα, έντονα τεκτονισμένο, με πυκνό σύστημα διακλάσεων. Χαρακτηριστικό του είναι η παρουσία ελάχιστου ποσοστού φεμικών ορυκτών.

KAB (Καβάλα): Ο γρανίτης της Καβάλας (KAB) έχει σκουρότερο χρώμα από το γρανίτη της Νυμφόπετρας, εξαιτίας της παρουσίας φεμικών ορυκτών. Περιέχει μεγακρυστάλλους αστρίων μεγέθους έως και 2 cm. Έχει γνευσιακή υφή και είναι έντονα τεκτονισμένος.

ΦΛΚ (Φωλεά Καβάλας): Είναι μυλωνιτωμένος γρανίτης τεφρού χρώματος. Οι Νταμπίτζιας et al. (2001) το θεωρούν τεκτονικό λατυποπαγές γρανιτικής σύστασης.

ΡΥΠ (Πετρωτά Έβρου): Είναι ανδεσίτης σκούρου χρώματος, μικροκρυσταλλικός με λίγους φαινοκρυστάλλους μικρού μεγέθους. Μακροσκοπικά εμφανίζεται ως υγιές πέτρωμα. Ο ανδεσίτης των Πετρωτών είναι πιο λεπτόκοκκος από τον ανδεσίτη του Άβαντα (CΕΡ).

CΕΡ (Άβαντας Έβρου): Είναι ανδεσίτης σκούρου χρώματος με αρκετούς φαινοκρυστάλλους πλαγιοκλάστου, βιοτίτη και κερροσίλβης (φαίνονται μακροσκοπικά).

AMB (Βόλβη): Είναι αμφιβολίτης σκούρου πρασινόμαυρου χρώματος με καλή στρώση και επίπεδη γραμμωτή υφή. Έχει μεγάλη σκληρότητα. Δεν είναι αποσασθρωμένος και όπου εμφανίζεται αποσάθρωση αυτή περιορίζεται σε μερικά σημεία μόνο στην επιφάνεια.

MB (Βόλβη): Είναι αμφιβολίτης σκοτεινότεφρος ή σκούρος καστανός, λεπτόκοκκος έως μεσόκοκος και έντονα αποσασθρωμένος.

TIT (Δρυμός Θεσσαλονίκης): Είναι λευκοκίτρινος έως τεφρός ασβεστόλιθος.

MAB (Βόλβη): Είναι λευκό, λεπτόκοκκο έως μεσόκοκκο μάρμαρο.

ABK (Αμυγδαλεών Καβάλας): Είναι συμπαγές, λευκό λεπτόκοκκο μάρμαρο.

ΑΛΜ (Άνω Ποντολίβαδο Καβάλας): Είναι συμπαγές, υποκίτρινο, λεπτόκοκκο μάρμαρο.

ΚΞ (Ξεριάς Καβάλας): Είναι λευκότεφρο, λεπτόκοκκο μάρμαρο.

3.2 Μικροσκοπικά χαρακτηριστικά

NY (Νυμφόπετρα Βόλβης): Ο ιστός του πετρώματος παρουσιάζει ανομοιομορφία ως προς το μέγεθος των ορυκτών. Ο χαλαζίας εμφανίζεται συνήθως σε πολύ μικρούς κρυστάλλους, αλλοτριόμορφους, με κυματοειδή κατάσβεση. Το μέγεθος των κόκκων του είναι 0,1-0,5 mm και συμμετέχει

κατά μέσον όρο με ποσοστό 60,2%. Ο καλιούχος άστριος είναι περθητικό ορθόκλαστο, ενώ βρέθηκε και μικροκλινής. Παρουσιάζει διδυμίες κατά Carlsbad και Baveno. Οι κρύσταλλοι έχουν μέγεθος συνήθως 0,25-4 mm. Επίσης κάποιοι κρύσταλλοι βρέθηκαν καολινιωμένοι. Οι καλιούχοι άστριοι συμμετέχουν κατά μέσον όρο με ποσοστό 32,6%. Το πλαγιόκλαστο έχει αλβιτική διδυμία και αρκετοί κρύσταλλοί του είναι σερικιτιωμένοι. Το μέγεθος των κρυστάλλων του κυμαίνεται από 0,25-2,2 mm. Συμμετέχει κατά μέσον όρο με ποσοστό 6,6%. Σε πολύ μικρό ποσοστό και με τη μορφή μικρών διάσπαρτων κρυστάλλων εμφανίζονται μοσχοβίτης και επίδοτο.

KAB (Καβάλα): Μικροσκοπικά είναι εμφανής η γνευσιακή υφή του πετρώματος με φαινοκρυσταλλους αστρίων να περιβάλλονται από μια λεπτόκοκκη θεμελιώδη μάζα που αποτελείται κυρίως από χαλαζία. Υπάρχει δηλαδή ανομοιομορφία όσον αφορά το μέγεθος των κρυστάλλων. Τα ορυκτά συστατικά είναι χαλαζίας, καλιούχος άστριος, πλαγιόκλαστο και βιοτίτης, ενώ εποψιωδώς περιέχει μοσχοβίτη, κεροστίλβη, επίδοτο, αλλανίτη, τιτανίτη, απατίτη, ζirkόνιο και αδιαφανή ορυκτά. Ο χαλαζίας παρουσιάζει κυματοειδή κατάσβεση, οι κρύσταλλοί του είναι αλλοτριόμορφοι και συχνά γεμίζει τα κενά άλλων ορυκτών. Αρκετές φορές εμφανίζεται ανακρυσταλλωμένος. Το μέγεθος των κρυστάλλων κυμαίνεται από πολύ λεπτόκοκκο έως 1 mm. Συμμετέχει σε ποσοστό 49,6%. Οι καλιούχοι άστριοι είναι ορθόκλαστα και μικροκλινής. Οι κρύσταλλοι έχουν μέγεθος 0,25-0,5 mm και ορισμένοι εγκλείουν πλαγιόκλαστο. Συμμετέχει σε ποσοστό 23,5%. Τα πλαγιόκλαστα έχουν μεγάλο μέγεθος, παρουσιάζουν διδυμίες και ενίοτε ζώνωση. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,3-2 mm. Συμμετέχει σε ποσοστό 15,7%. Ο βιοτίτης έχει καστανό χρώμα και ορισμένοι κρύσταλλοι παρουσιάζουν γώνιασμα (kinking) που δείχνει τεκτονική καταπόνηση του πετρώματος. Ο βιοτίτης εμφανίζεται με τη μορφή μεμονωμένων κρυστάλλων μεγέθους 0,25 mm και με τη μορφή συσσωματωμάτων. Συμμετέχει σε ποσοστό 9,8%. Ο μοσχοβίτης και η κεροστίλβη συμμετέχουν σε ποσοστό 1% περίπου.

ΦΛΚ (Φωλεά Καβάλας): Αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους αστρίων (ορθόκλαστο και μικροκλινής) και κρυστάλλους πλαγιόκλαστου μεταξύ των οποίων υπάρχει θεμελιώδης μάζα που παρουσιάζει ένα είδος ρευστικής υφής από πολύ λεπτόκοκκο χαλαζία και σερικιτικό υλικό. Υπάρχουν επίσης κρύσταλλοι χαλαζία μεγέθους 1 mm και χλωρίτης.

ΡΥΠ (Πετρωτά Έβρου): Παρουσιάζει πορφυριτικό ιστό, με φαινοκρυστάλλους εντελώς εξαλειωμένων πλαγιόκλαστων, μεγέθους από <1-2 mm, λίγο γυαλί, ενώ σποραδικά παρατηρούνται υπολειμματικοί κρύσταλλοι πυροξένου.

CEP (Άβαντας Έβρου): Παρουσιάζει πορφυριτικό ιστό, με φαινοκρυστάλλους πλαγιόκλαστων, βιοτίτη και κεροστίλβης και δευτερογενή ορυκτά αλλοίωσης ασβεστίτη και χλωρίτη. Τα πλαγιόκλαστα παρουσιάζουν διδυμία και ζώνωση και το μέγεθός τους κυμαίνεται από 0,2-1 mm. Οι κρύσταλλοι βιοτίτη και κεροστίλβης έχουν μέγεθος από <1-2,5 mm.

AMB (Βόλβη): Τα κύρια ορυκτά συστατικά του πετρώματος είναι πλαγιόκλαστα και κεροστίλβη. Τα πλαγιόκλαστα παρουσιάζουν διδυμία. Βρέθηκαν επίσης μικρού μεγέθους κρύσταλλοι χαλαζία και ζοισίτη. Ο αμφιβολίτης παρουσιάζει γρानοβλαστικό ιστό. Το μέγεθος των κρυστάλλων κεροστίλβης κυμαίνεται από 0,4-1,7 mm και των πλαγιόκλαστων από 0,3-1,3 mm.

MB (Βόλβη): Τα κύρια ορυκτά που βρέθηκαν είναι πλαγιόκλαστο και κεροστίλβη. Επίσης, συμμετέχει χαλαζίας και ζοισίτης. Ο ιστός του πετρώματος είναι γρानοβλαστικός.

TIT (Δρυμός Θεσσαλονίκης): Περιέχει κυρίως ασβεστίτη και ελάχιστο μοσχοβίτη. Ανάλογα με την περιοχή δειγματοληψίας το μέγεθος των κρυστάλλων ασβεστίτη κυμαίνεται από 0,1-1 mm έως πιο λεπτόκοκκο. Ενίοτε περιέχει και ελάχιστο δολομίτη (3%).

MAB (Βόλβη): Τα ορυκτά συστατικά είναι ασβεστίτης και δολομίτης σε αναλογία 57:43, όπως προέκυψε από την ακτινογραφική εξέταση, και ελάχιστος μοσχοβίτης. Το μέγεθος των κρυστάλλων κυμαίνεται από 0,1-2,3 mm, ενώ οι κρύσταλλοι του μοσχοβίτη έχουν μέγεθος <0,5 mm.

ABK (Αμυδαλεών Καβάλας): Αποτελείται από ισομεγέθεις κρυστάλλους ασβεστίτη μεγέθους 0,5-1 mm και ενδιάμεσα σε ίσο περίπου ποσοστό υπάρχει πιο λεπτόκοκκο υλικό ασβεστίτη. Από την ακτινογραφική εξέταση διαπιστώθηκαν ίχνη δολομίτη (<1%).

Πίνακας 1. Φυσικομηχανικές ιδιότητες των εξεταζόμενων πετρωμάτων.

Δείγμα	Περιοχή	Φαινόμενο ειδικό βάρος	Υγεία (Λεπτόκοκκο) Υγεία (Χονδροκόκκο)	Ισοδύναμο άμμου (%)	Los Angeles Διαβρόμησης Α (υλικό 3Α) (%)	Los Angeles Διαβρόμησης Β (χαλίκι) (%)	Θλιπτική αντοχή μητρικού πετρώματος MPa	Οργανικές ουσίες	Ακαλοπυρρική αντίδραση	Δείκτης στήβωσης PSV	Δείκτης Λείανσης AAV (%)
Γρανιτικά											
NY	Νυμφόπετρα Βόλβης	2,68	5,8	67	36,3 (>3 m)*	39,9 (0 m)*	83	Απουσία οργ/ανικών	Αβλαβές		
			5,0			33,0 (>3 m)*					
KAB	Καβάλα	2,68	1,3	36	32,6	16,1			Αβλαβές	54	3,2
ΦΛΚ	Φωλεά Καβάλας	2,66	1,5			16,0				68	6,0
Ανδρασιτικά											
ΡΥΠ	Πετρωτά Έβρου	2,66	1,7	75		24,0				56	4,4
			1,0								
CEP	Άβρατας Έβρου	2,54	3,0	77		17,0				60	5,0
			7,2								
Αιμφιβολιτικά											
AMB	Βόλβη	2,69	1,6			22,0				58	4,0
MB	Βόλβη	2,58	10,4	29		49,9					
Ανθρακικά											
TIT	Δρυμός Θεσσαλονίκης	2,71	1,5	69		24,1	124	Απουσία οργ/ανικών			
			0,2								
MAB	Βόλβη	2,58	0,3	70		28,1	119				
			0,1								
ABK	Αμυγδαλών Καβάλας	2,71	0,9	87		25,9					
ALM	Ανω Ποντολίβαδο Καβάλας	2,72	1,4	80		32,7	91				
			0,6								
KE	Ξεριάς Καβάλας	2,68	0,6	74		24,3					
			0,5								

* βάθος απόληξης

ΑΛΜ (Άνω Ποντολίβαδο Καβάλας): Αποτελείται από ισομεγέθεις κρυστάλλους ασβεστίτη μεγέθους 1-1,8 mm, ενώ ενδιάμεσα σε μικρότερο ποσοστό υπάρχει πιο λεπτόκοκκο υλικό ασβεστίτη. Από την ακτινογραφική εξέταση διαπιστώθηκαν δολομίτης και χαλαζίας σε ίχνη (<0,5%).

ΚΞ (Ξεριάς Καβάλας): Αποτελείται από πολύ λεπτόκοκκους κρυστάλλους ασβεστίτη, ενώ σε μικρότερο ποσοστό υπάρχουν και μεγαλύτεροι διάσπαρτοι κρύσταλλοι μεγέθους έως 1 mm. Από την ακτινογραφική εξέταση διαπιστώθηκαν δολομίτης και χαλαζίας σε ίχνη (<1%).

4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι φυσικομηχανικές ιδιότητες των εξεταζόμενων πετρωμάτων παρατίθενται συνοπτικά στον πίνακα 1 και γίνεται προσπάθεια συσχέτισής τους με τα πετρογραφικά χαρακτηριστικά που παρατέθηκαν.

4.1 Γρανιτικά, ανδσειτικά και αμφιβολιτικά πετρώματα

Τα πυριγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα θεωρούνται κατάλληλα πετρώματα για χρήση ως αδρανή σε ασφαλικές και αντιολισθηρές στρώσεις.

Από το γρανίτη της Νυμφόπετρας (ΝΥ) συλλέχθηκαν διάφορα δείγματα σε διαφορετικό βάθος, οι τιμές του δείκτη Los Angeles, μειώνονται (που σημαίνει μεγαλύτερη αντοχή του πετρώματος σε φθορά και κρούση), όσο αυξάνει το βάθος εκμετάλλευσης του πετρώματος. Συγκεκριμένα, η τιμή του δείκτη Los Angeles από 39,9% του δείγματος που συλλέχθηκε από την επιφάνεια, μειώνεται στο 36,4% από το δείγμα που συλλέχθηκε από βάθος 2 m και στο 33,0% από το δείγμα που προέρχεται από βάθος >3 m. Αυτό είναι λογικό, γιατί όσο πιο ανεπηρέαστο από επιφανειακές συνθήκες είναι ένα δείγμα τόσο πιο «υγιές» είναι. Η τιμή αυτή (33%), αν και υψηλή, εντούτοις δεν είναι απαγορευτική, αφού η απαίτηση του δείκτη Los Angeles για χρήση του πετρώματος ως αδρανές στο σκυρόδεμα είναι <40% ενώ για χρήση του ως αδρανές σε βάση και υπόβαση είναι <50%.

Ο γρανίτης της Καβάλας (ΚΑΒ) έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα. Η τιμή του δείκτη Los Angeles υπολογίστηκε σε 32,6% σε υλικό που προερχόταν από μία θραύση. Το ίδιο υλικό όμως προερχόμενο από διπλή θραύση έδωσε τιμή Los Angeles 16,1%, μειώθηκε δηλαδή στο μισό. Η τιμή αυτή επιβεβαιώθηκε και από δεύτερη δοκιμή Los Angeles που έδωσε το ίδιο αποτέλεσμα (προκάλεσε εντύπωση το γεγονός ότι η τιμή από διπλή θραύση είναι το μισό της αρχικής). Αυτό εξηγείται, γιατί όταν το υλικό προέρχεται από 2 θραύσεις απομακρύνονται τα τεμάχια που δεν είναι υγιή και μένει μόνο το υγιές υλικό, σκληρό και συμπαγές.

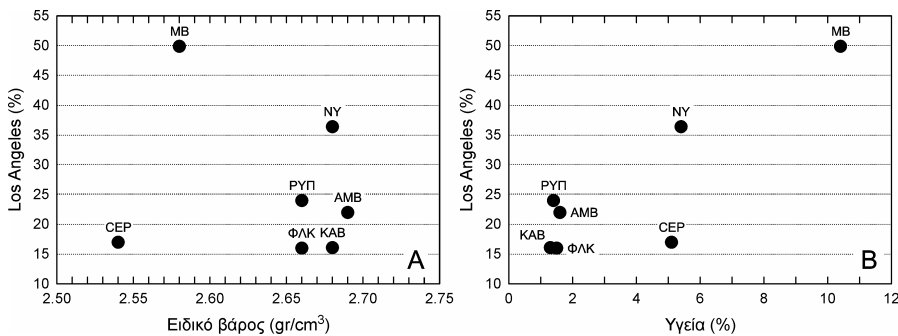
Όσον αφορά τις διαφορές και στις τιμές των άλλων ιδιοτήτων των δύο παραπάνω πετρωμάτων (καλύτερες τιμές ο γρανίτης της Καβάλας), έχουμε να παρατηρήσουμε ότι ο γρανίτης της Νυμφόπετρας είναι έντονα τεκτονισμένος και έχει πυκνό σύστημα διακλάσεων σε σχέση με το γρανίτη της Καβάλας. Επιπλέον, ο γρανίτης της Νυμφόπετρας δεν έχει φεμικά συστατικά (μακροσκοπικά μοιάζει με απλιτικό γρανίτη) και είναι λεπτόκοκκος. Αντίθετα, ο γρανίτης της Καβάλας περιέχει αρκετό βιοτίτη και φαινοκρύσταλλους αστρίων που περιβάλλονται από μια λεπτόκοκκη θεμελιώδη μάζα που αποτελείται κυρίως από χαλαζία. Υπάρχει δηλαδή ανομοιομορφία όσον αφορά το μέγεθος των κρυστάλλων.

Στο γρανίτη της Νυμφόπετρας δεν πραγματοποιήθηκαν δοκιμές καταλληλότητας για χρήση του ως αντιολισθηρό υλικό (PSV, αντίσταση στη στίλβωση και AAV, αντίσταση στην ολίσθηση). Υπάρχουν όμως ενδείξεις ότι θα έχει χαμηλή τιμή PSV και άρα είναι ακατάλληλο για χρήση του ως αντιολισθηρό. Οι ενδείξεις αυτές είναι α) ορυκτολογικά αποτελείται από χαλαζία και αστρίους σχεδόν στο σύνολό του. Η διαφορά σκληρότητας των δύο αυτών ορυκτών είναι περίπου μια μονάδα στην κλίμακα Mohs οπότε η τιμή του δείκτη PSV θα είναι χαμηλή, β) η υψηλή τιμή του δείκτη Los Angeles: συνήθως τα πετρώματα που έχουν χαμηλή τιμή του δείκτη Los Angeles, έχουν ικανοποιητική, δηλαδή υψηλή τιμή του δείκτη PSV, γ) παρουσιάζει έντονη σχιστοποίηση, οπότε αναμένεται να έχει πρόβλημα στην τιμή του δείκτη πλακοειδούς, δ) είναι λεπτόκοκκο πέτρωμα, ενώ συνήθως τα μεσόκοκκα πετρώματα έχουν υψηλότερο δείκτη αντίστασης στη στίλβωση (PSV).

Ο μυλωνιτωμένος γρανίτης της Φωλεάς Καβάλας (ΦΛΚ) δίνει άριστα αποτελέσματα σε όλες τις εξεταζόμενες ιδιότητες.

Οι ανδειςίτες των Πετρωτών (ΡΥΠ) και του Άβαντα (CEP) δίνουν καλές τιμές στις εξεταζόμενες ιδιότητες και δείχνουν καταλληλότητα για χρήση τους ως αντιολισθηρά. Η διαφορά στις τιμές PSV των δύο ανδειςίτων (56 του ανδειςίτη των Πετρωτών και 60 του ανδειςίτη του Άβαντα) μπορεί να αποδοθεί στο μέγεθος και στο ποσοστό των φαινοκρυστάλλων. Ο ανδειςίτης των Πετρωτών έχει λίγους και μικρού μεγέθους φαινοκρυστάλλους, ενώ ο ανδειςίτης του Άβαντα έχει περισσότερους και μεγαλύτερους σε μέγεθος φαινοκρυστάλλους.

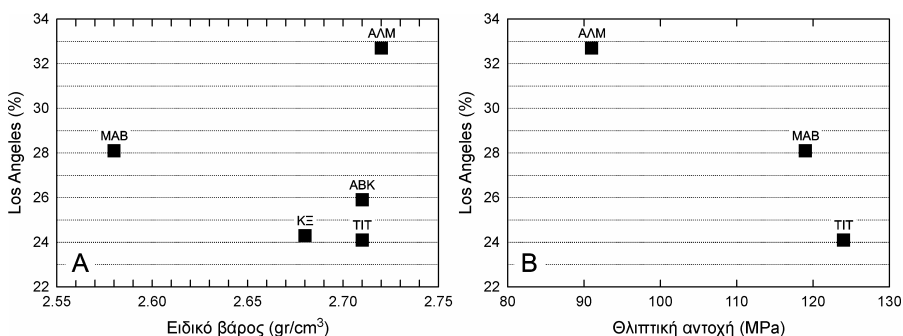
Από τα αμφιβολιτικά πετρώματα το δείγμα AMB έδειξε καταλληλότητα για χρήση του ως αντιολισθηρό, ενώ το δείγμα MB είναι ακατάλληλο για οποιαδήποτε χρήση ως αδρανές. Η μεγάλη διαφορά στα αποτελέσματα αυτών των δύο δειγμάτων οφείλεται στο μεγάλο βαθμό αποσάθρωσης του δείγματος MB. Αν και το δείγμα AMB έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα δεν έχει υπολογιστεί πιθανή ύπαρξη αμιάντου στο δείγμα.



Σχήμα 2. Συσχέτιση του δείκτη Los Angeles με το ειδικό βάρος (Α) και το δείκτη υγείας (Β) για τα εξεταζόμενα γρανιτικά, ανδειςίτικα και αμφιβολιτικά πετρώματα.

Από τη συσχέτιση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των παραπάνω δειγμάτων (με εξαίρεση το δείγμα CEP) προέκυψε ότι η τιμή του δείκτη Los Angeles μειώνεται όσο αυξάνεται το ειδικό βάρος του πετρώματος (Σχ. 2Α). Ακόμη, ο δείκτης υγείας του πετρώματος μειώνεται όσο μειώνεται η τιμή του δείκτη Los Angeles και μάλιστα με αρκετά καλή συσχέτιση (Σχ. 2Β). Αυτό σημαίνει ότι όσο πιο ανθεκτικό είναι ένα πέτρωμα στη φθορά από τριβή και κρούση τόσο καλύτερα αντιστέκεται στην αποσάθρωση.

Φαίνεται ότι υπάρχει σχέση μεταξύ του δείκτη πλακοειδούς και της τιμής του δείκτη Los Angeles. Τα δείγματα ΦΛΚ και ΡΥΠ που εξετάστηκαν ως προς την τιμή του δείκτη πλακοειδούς, έδειξαν ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό πλακοειδών (23% στο δείγμα ΡΥΠ έναντι 15% στο δείγμα ΦΛΚ) τόσο μειώνεται η αντοχή των πετρωμάτων σε φθορά και κρούση (24% στο δείγμα ΡΥΠ έναντι 16% στο δείγμα ΦΛΚ). Η συσχέτιση αυτή φαίνεται λογική, πρέπει όμως να αντιμετωπιστεί με επιφύλαξη γιατί προέκυψε από δύο μόνο δείγματα.



Σχήμα 3. Συσχέτιση του δείκτη Los Angeles με το ειδικό βάρος (Α) και τη θλιπτική αντοχή (Β) για τα εξεταζόμενα ανθρακικά πετρώματα.

4.2 Ανθρακικά πετρώματα

Για τα ανθρακικά πετρώματα (με εξαίρεση το δείγμα ΑΛΜ) παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ειδικό βάρος των δειγμάτων τόσο μειώνεται η τιμή του δείκτη Los Angeles.(Σχ. 3Α). Αυτό σημαίνει ότι το πέτρωμα όσο μεγαλύτερο ειδικό βάρος έχει, τόσο μεγαλύτερη αντοχή έχει στη φθορά από τριβή και κρούση, είναι δηλαδή περισσότερο ανθεκτικό. Επίσης, όσο μεγαλύτερες τιμές έχει ένα πέτρωμα στη θλιπτική αντοχή τόσο μειώνεται η τιμή του δείκτη Los Angeles (Σχ. 3Β).

Παρατηρήθηκε ότι το δείγμα ΑΛΜ που έχει μεγάλο ποσοστό κόκκων διαμέτρου 1-1,8 mm και μικρό ποσοστό κόκκων <1 mm δίνει υψηλότερη τιμή Los Angeles από τα δείγματα ΑΒΚ και ΚΞ που έχουν περίπου ίσο ποσοστό κόκκων λεπτόκοκκων <1 mm και κόκκων μεγέθους 0,5-1 mm (δείγμα ΑΒΚ) ή έχουν μεγαλύτερο ποσοστό λεπτόκοκκων κόκκων μεγέθους 1 mm (δείγμα ΚΞ).

Στα εξεταζόμενα ανθρακικά δείγματα δεν βρέθηκε κάποια συσχέτιση μεταξύ των τιμών του δείκτη Los Angeles και των τιμών του δείκτη υγείας.

Και τα πέντε εξεταζόμενα δείγματα ανθρακικών πετρωμάτων έδειξαν ότι είναι κατάλληλα για χρήση ως αδρανή στην υπόβαση-βάση και κατάλληλα ως αδρανή στο σκυρόδεμα. Στα δείγματα αυτά δεν πραγματοποιήθηκαν δοκιμές που δείχνουν καταλληλότητα ή όχι για χρήση ως αδρανή αντιολισθηρών ασφαλικών στρώσεων, εξαιτίας του ότι τα πετρώματα αυτά είναι μονόμεικτα οπότε λειαινούνται ομοιόμορφα.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Βιδάκης Ε. & Παπατρέχας Χ. 1998. Για την καταλληλότητα των πετρωμάτων ως αδρανών υλικών ειδικών χρήσεων (αντιολισθηρά υλικά-σκύρα υλικά σιδηροδρομικών γραμμών) στην περιοχή «Ντριμάρι» κοινότητας Καλαμακίου του Ν. Φθιώτιδας. ΙΓΜΕ, Αθήνα, (αδημ. έκθεση).
- ΕΛΟΤ 408. Σχέδιο Ελληνικού Προτύπου ΕΛΟΤ 408. Θραυστά αδρανή για συνήθη σκυροδέματα.
- ΕΛΟΤ EN 12620. 2002. Αδρανή για παρασκευή τσιμεντοσκυροδέματος συμπεριλαμβανομένων αυτών που χρησιμοποιούνται σε οδούς και οδοστρώματα.
- ΕΛΟΤ EN 13242. 2003. Αδρανή για βάσεις και υποβάσεις σταθεροποιημένες ή μη με υδραυλικές κονίες για χρήση σε έργα πολιτικού μηχανικού και την κατασκευή δρόμων.
- Καζακόπουλος Α. 1992. Ολισθηρότητα οδών και αντιολισθηρά κατασκευαί. Συν. ΤΕΕ Κεντρικής Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, σελ. 16.
- ΚΤΣ-97. 1997. Κανονισμός Τεχνολογίας Σκυροδέματος 1997. ΦΕΚ/315/Β/17.4.1997.
- Λοΐζος Α., Πραπίδης Μ., Σταμουλάκης Γ. & Σιαμόπουλος Γ. 1996. Συμβολή για την αξιοποίηση νέων πηγών σκληρών αδρανών στο πλαίσιο της κατασκευής αντιολισθηρών ασφαλικών οδοστρωμάτων. 2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ασφαλικών Μιγμάτων και Οδοστρωμάτων, σελ. 11.
- Μουρατίδης Α., Πραπίδης Μ., Παπαβασιλείου Α. & Καζακόπουλος Α. 1998. Σύνταξη οδηγιών χρήσης σκληρών αδρανών για κατασκευή ασφαλτοταπήτων. Προσδιορισμός θέσεων λατομείων σκληρών και μη αδρανών υλικών. Εγνατία Α.Ε., Θεσσαλονίκη, σελ. 67, (αδημ. μελέτη).
- Νικολαΐδης Α. 1996. Οδοποιία: Οδοστρώματα-Υλικά-Έλεγχος Ποιότητας. Μ. Τριανταφύλλου & Σια, Θεσσαλονίκη, σελ. 831.
- Νικολαΐδης Α., Colwill D., Woodside A. & Lafon J.F. 1999. Αντιολισθηρές στρώσεις για την Εγνατία Οδό Α.Ε. Εγνατία Α.Ε., Θεσσαλονίκη, σελ. 72, (αδημ. μελέτη).
- Νταμπίζιας Σ., Χρυσοστομίδης Π., Μάλτζαρης Φ., Νυμφόπουλος Μ., Σταϊκόπουλος Γ., Απόστολου Ν., Κουγκούλης Χ. & Ηλιάδης Α. 1999. Εντοπισμός και αξιολόγηση των σκληρών αδρανών πετρωμάτων στην Περιφέρεια Κεντρικής Μακεδονίας ΠΜΚΜ-ΙΓΜΕ, Θεσσαλονίκη, σελ. 51, (αδημ. έκθεση).
- Νταμπίζιας Σ., Βεράνης Ν., Χρυσοστομίδης Π., Νυμφόπουλος Μ., Θεωδορούσης Α., Ηλιάδης Α., Επιτρόπου Ν., Βουγιούκας Δ., Ράσιου Α., Παλαικώστας Γ. & Καραντάση Σ. 2001. Έρευνα λατομικών περιοχών σκληρών αδρανών κατά μήκος της Εγνατίας Οδού. ΙΓΜΕ-ΠΜΚΜ, Θεσσαλονίκη, σελ. 75, (αδημ. έκθεση).
- Νταμπίζιας Σ., Χρυσοστομίδης Π., Μάλτζαρης Φ. & Καρατάσος Ε. 2003. Σκληρά αδρανή στον Ελληνικό χώρο. Πετρολογικοί τύποι και ορυκτολογικά-ιστολογικά χαρακτηριστικά. Ημερίδα «Αδρανή πετρώματα και δομικοί λίθοι». Επιτροπή Οικονομικής Γεωλογίας, Ορυκτολογίας, Γεωχημείας της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας, Θεσσαλονίκη, 49-63.
- Παλαικώστας Γ. & Βεράνης Ν. 1998. Πρόδρομη έκθεση για τα σκληρά αδρανή πετρώματα για τους αντιολισθηρούς τάπητες και σκύρα σιδηροδρομικής γραμμής. Το κοίτασμα σκληρών αδρανών από βασάλτη-διαβάση στην περιοχή Λυκοπήγαδα Λαγκαδακίων του Ν. Γρεβενών. ΙΓΜΕ-ΠΜΔΜ, Κοζάνη, σελ. 43, (αδημ. έκθεση).
- ΠΤΠ Ο-150. 1966. Πρότυπος Τεχνική Προδιαγραφή Ο-150, Κατασκευή υποβάσεων οδοστρωμάτων δι' αδρανών υλικών σταθεροποιημένου τύπου. Υπουργείο Δημοσίων Έργων, Εγκύκλιος Γ.2516/28.2.1966, Αθήνα.

ΠΤΠ Ο-155. 1966. Πρότυπος Τεχνική Προδιαγραφή Ο-155, Κατασκευή βάσεως οδοστρωμάτων δι' αδρανών υλικών σταθεροποιημένου τύπου. Υπουργείο Δημοσίων Έργων, Εγκύκλιος Γ.2517/28.2.1966, Αθήνα.
ΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΕΛΛΑΔΟΣ (Τ.Ε.Ε.). Οδηγοί Δομικών Υλικών. www.tee.gr.
Harrison D. & Bloodworth A. 1994. Construction materials. Industrial Minerals Laboratory Manual. Technical report WG/94/12. Miner. And Petr. Series. BGS, Nottingham, UK, 72.

ABSTRACT

CORRELATION BETWEEN PETROGRAPHICAL AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF ROCKS USED AS AGGREGATES IN ROAD CONSTRUCTION

Tsoutsika P., Soldatos T., Tsirampides A. and Koroneos A.

Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 541 24, Thessaloniki, Greece, , tsoutsika@mycosmos.gr, soldatos@geo.auth.gr, anantias@geo.auth.gr, koroneos@geo.auth.gr

Aggregates are used in road construction as aggregates for unbound and hydraulically bound materials, aggregates for concrete and aggregates for bituminous mixtures. In the present paper various rocks are studied that are located in adjacent areas to the Egnatia Road in central and eastern Macedonia and Thrace and that are used or have been used in the past as aggregates for the construction of the Egnatia Road. The studied rocks classify as granites, andesites, amphibolites and carbonate rocks (limestones and marbles). The petrographical and physicommechanical features of the rocks are described and correlated, as well as the rocks are examined as possible aggregates for road construction.

ΤΑ ΜΑΡΜΑΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ. ΒΑΣΙΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΜΠΟΡΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΑΝ ΔΙΑΚΟΣΜΗΤΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ. ΠΟΙΟΤΗΤΕΣ-ΠΑΡΑΓΩΓΗ-ΤΙΜΕΣ-ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ

Χατζηπαναγής Ι.¹ και Βουγιούκας Δ.²

1 ΙΓΜΕ, Φράγκων 1, 546 26 Θεσσαλονίκη

2 ΙΓΜΕ, Μπροκούμη 30, 671 00 Ξάνθη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μάρμαρα της Ανατολικής Μακεδονίας καλύπτουν επιφανειακή έκταση 1.800 km² περίπου και διακρίνονται σε ασβεστιτικά, δολομιτικά και σιπολινικά. Οι ποιοτικοί – εμπορικοί τύποι που παράγονται, διαμορφώνονται ανάλογα με την χημική – ορυκτολογική σύσταση, τον χρωματισμό, την κοκκομετρία, το είδος της τεκτονικής παραμόρφωσης και τις φυσικομηχανικές ιδιότητες των υπό εκμετάλλευση μαρμάρων. Στο ελληνικό και διεθνές εμπόριο κυκλοφορούν περισσότεροι από 40 εμπορικοί τύποι μαρμάρων της Αν. Μακεδονίας. Μεγαλύτερη αξία έχουν τα χιονόλευκα και λευκά δολομιτικά μάρμαρα και ακολουθούν τα λευκά – ημίλευκα ασβεστιτικά μάρμαρα, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 800 – 1.800 €/m³. Τα ποικιλόχρωμα δολομιτικά και τα τεφρόχρωμα ταινιωτά – ριγωτά ασβεστιτικά είναι μεσαίας εμπορικής αξίας με τιμές 400 – 800 €/m³, ενώ τα σκουρόχρωμα και τεφρόχρομα ασβεστιτικά μάρμαρα πωλούνται σε πολύ χαμηλές τιμές (100 – 350 €/m³). Στην περιοχή ανοίχτηκαν 576 λατομεία από τα οποία σήμερα λειτουργούν τα 86, με ετήσια παραγωγή 150.000 m³ διαμορφωμένα ογκομάρα και περίπου 60.000 m³ ογκομάρα με ακανόνιστο σχήμα (ξοφάρια). Τα συνολικά αποθέματα δεν είναι δυνατόν να υπολογιστούν, καθώς η έρευνα στα περισσότερα λατομεία είναι υποτυπώδης έως ανύπαρκτη.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γεωλογία της Δυτικής Ροδόπης

Ο χώρος της Ανατολικής Μακεδονίας ανήκει γεωλογικά στη Δυτική Ροδόπη, η οποία δομείται από την Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα (Ενότητα Παγγαίου) με πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης (πρασινοσχιστολιθική φάση) και την Ανώτερη Τεκτονική Ενότητα (Ενότητα Σιδηρόνερου) με πετρώματα μεταμορφωμένα στην ανώτερη αμφιβολιτική φάση (Μπόσκος κ.ά. 1998). Τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Δ. Ροδόπης, με βάση τα λιθολογικά χαρακτηριστικά τους μπορούν να χωριστούν σε τρεις λιθολογικές ενότητες (Chatzipanagis 1990), οι οποίες από τα παλαιότερα προς τα νεότερα είναι : α) Ενότητα γνευσίων του υπόβαθρου, β) Ενότητα εναλλαγών γνευσίων, σχιστολίθων, μαρμάρων, αμφιβολιτών και γ) Ενότητα μαρμάρων.

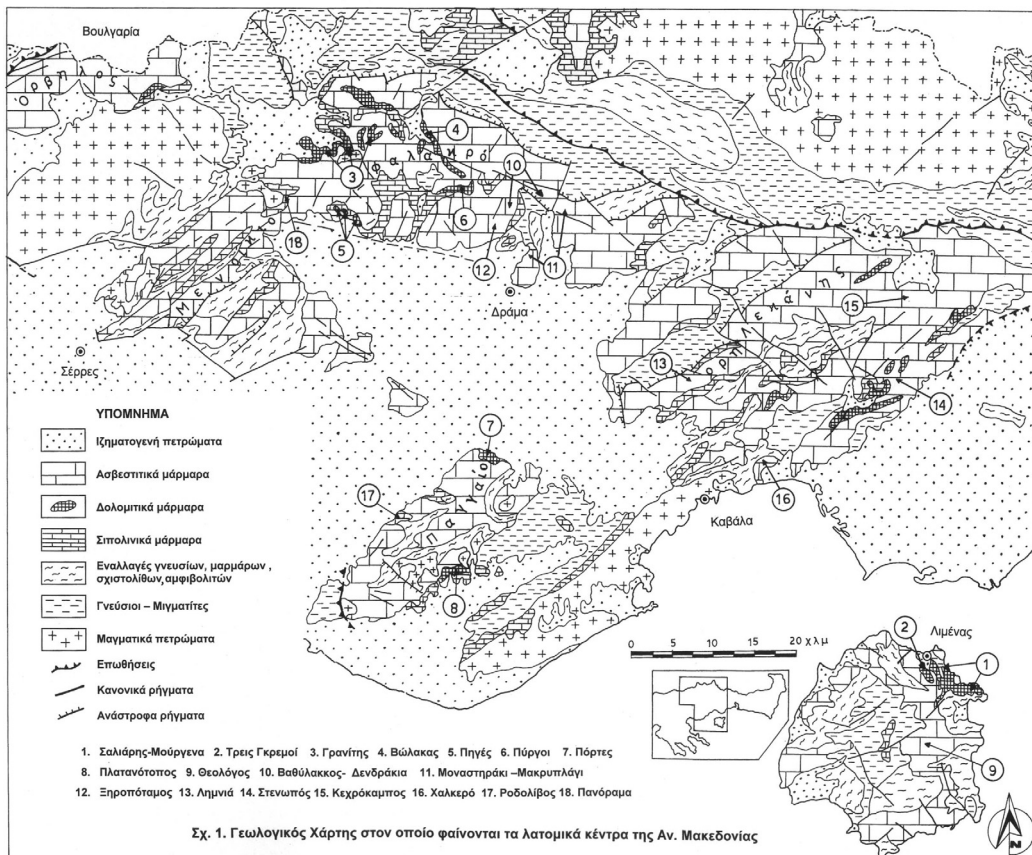
1.2. Λιθολογική ανάλυση της Ενότητας μαρμάρων

Αποτελούν την ανώτερη λιθολογική ενότητα της αλπικής ροδοπικής λεκάνης, καλύπτοντας συνολική επιφανειακή έκταση 1.800 km² περίπου, στις περιοχές των ορέων Όρβηλου, Μειοίκιου, Παγγαίου, Φαλακρού, Θάσου και Λεκάνης (Σχ. 1). Με βάση τη χημική – ορυκτολογική τους σύσταση τα μάρμαρα μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις σειρές (Χατζηπαναγής κ.ά. 1993), οι οποίες από τα κατώτερα στα ανώτερα είναι :

1.2.1 Σειρά ταινιωτών – σιπολινικών μαρμάρων

Εμφανίζονται στη βάση της Ενότητας, με μέγιστο πάχος 200 m περίπου. Είναι λεπτοπλακώδη και αποτελούνται από ασβεστίτη (90%), χαλαζία (5-6%), δολομίτη (2-3%) και γραφίτη (1-2%). Σαν επιουσιώδη ορυκτά συμμετέχουν: μαρμαρυγίας, χλωρίτης, τρεμολίτης, άστριοι, απατίτης, επίδοτο

και μεταλλικά ορυκτά. Ο ασβεστίτης είναι συνήθως μεσόκοκκος και ο χαλαζίας υπερλεπτόκοκκος. Ο τελευταίος εμφανίζεται άλλοτε διάσπαρτος και άλλοτε σε λεπτότατες ταινίες ή οφθαλμούς. Ο γραφίτης είναι λεπτόκοκκος και εμφανίζεται τόσο διάσπαρτος όσο και μέσα στις χαλαζιακές ταινίες, δίνοντάς τους μελανότεφο χρώμα. Οι ταινίες του χαλαζία μαζί με το γραφίτη και τα προσανατολισμένα φυλλώδη ορυκτά δημιουργούν αλληπάλληλα επίπεδα σχιστότητας με εμφανείς αποτυπωμένες δομές πλαστικής παραμόρφωσης (πτυχές, *boudinage*, κ.λπ.). Η σειρά αποτελεί το 20% της Ενότητας, καθώς καλύπτει περίπου 350 km² επιφανειακή έκταση.



1.2.2 Σειρά δολομιτικών μαρμάρων

Καλύπτουν περίπου 80 km² επιφανειακή έκταση, αποτελώντας μόνο το 4,5% του συνόλου των ανθρακικών πετρωμάτων. Εμφανίζονται υπό μορφή μικρών ή τεράστιων φακών, μέγιστου πάχους 300 m (Βουγιούκας κ.ά. 2001α). Παρά το γεγονός ότι τα δολομιτικά μάρμαρα εμφανίζονται συνήθως αποκομμένα μεταξύ τους, λόγω έντονης τεκτονικής παραμόρφωσης (πτυχές, *boudinage*), αλλά και πιθανόν αρχικών ιζηματογενών δομών (πλευρικές αποσφηνώσεις) αποτελούν ένα σαφώς καθορισμένο λιθοστρωματογραφικό σχηματισμό, καθώς βρίσκονται σχεδόν πάντα μεταξύ των κατώτερων σιπολιτικών και των ανώτερων ασβεστιτικών μαρμάρων, με σταθερή χημική-ορυκτολογική σύσταση στο κέντρο και βαθμιαία μετάβαση τόσο προς τη βάση όσο και προς την οροφή. Το ποσοστό του περιεχόμενου δολομίτη κυμαίνεται μεταξύ 92-99%, με μικρά ποσοστά ασβεστίτη (1-8%) συνήθως υπό μορφή διάσπαρτων κόκκων ανάμεσα στους κρυστάλλους του δολομίτη.

1.2.3 Σειρά ασβεστιτικών μαρμάρων

Καλύπτουν περισσότερα από 1.500 km² επιφανειακή έκταση στην Αν. Μακεδονία, με μέγιστο πραγματικό πάχος 1.000 m περίπου (Χατζηπαναγής 1991). Πρόκειται για χοντροπλακώδη ή τελεί-

ως άστρωτα ασβεστιτικά μάρμαρα, με ασβεσίτη που φθάνει το 97% και δολομίτη γύρω στο 2-3%. Είναι κατά κανόνα μεσόκοκκα και σε ελάχιστες περιπτώσεις εμφανίζονται χονδρόκοκκα. Συνήθως περιέχουν μικροκρυσταλλικό γραφίτη σε ποσοστό τέτοιο ώστε το χρώμα τους να ποικίλλει από τεφρό, έως τεφρόλευκο. Κατά θέσεις εμφανίζονται ορίζοντες ή πάγκοι, περιορισμένου πάχους (3-4 m) με λευκό ή ημίλευκο χρώμα.

2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΕΜΠΟΡΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΜΑΡΜΑΡΩΝ

Τα φυσικά πετρώματα που χρησιμοποιούνται στη διακοσμητική πρέπει μετά την εξόρυξη, την κοπή, τη λείανση, τη στίλβωση και την τυποποίηση να παρουσιάζουν χαρακτηριστικά υψηλής αισθητικής, καθώς επίσης και ικανοποιητικές φυσικομηχανικές ιδιότητες, ώστε να αποκτήσουν υψηλή εμπορική αξία. Οι βασικοί παράγοντες που δημιουργούν τις προϋποθέσεις ώστε ένα «φυσικό» μάρμαρο να αποκτήσει εμπορικότητα είναι: η χημική – ορυκτολογική σύσταση, η κοκκομετρία του πετρώματος, ο χρωματισμός του, ορισμένες τεκτονικές δομές που αποτυπώνονται σ' αυτό και οι φυσικομηχανικές του ιδιότητες. Σε ορισμένες περιπτώσεις στις πιο πάνω παραμέτρους μπορούν να προστεθούν και κάποιες τεχνικές στη μεταποίηση, οι οποίες μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τα μέτρια χαρακτηριστικά διάφορων μαρμάρων.

2.1. Η χημική - ορυκτολογική σύσταση

Η χημική – ορυκτολογική σύσταση αποτελεί βασική παράμετρο στον καθορισμό των εμπορικών τύπων των μαρμάρων, καθώς τα μονόμετα πετρώματα δημιουργούν διαφορετική αισθητική αλλά και διαφορετικές φυσικομηχανικές ιδιότητες έναντι αυτών που περιέχουν περισσότερους ορυκτολογικούς τύπους. Στην Α. Μακεδονία διαμορφώνονται 4 τύποι ανθρακικών πετρωμάτων : αμιγώς δολομιτικά μάρμαρα, αμιγώς ασβεστιτικά, ανάμικτα δολομιτικά – ασβεστιτικά και σιπολιονικά μάρμαρα. Συχνά, στους πιο πάνω τύπους περιέχονται σημαντικά ποσοστά γραφίτη και μεταλλικών ορυκτών με τη μορφή ταινιών, νησίδων ή διάσπαρτα στο πέτρωμα, διαμορφώνοντας διαφορετικούς εμπορικούς τύπους.

2.2. Η κοκκομετρία

Η κοκκομετρία των μαρμάρων της Αν. Μακεδονίας ποικίλλει από περιοχή σε περιοχή ανάλογα με το βαθμό μεταμόρφωσης και το ρυθμό ανακρυστάλλωσης του πετρώματος. Με βάση το μέγεθος των κόκκων των ανθρακικών ορυκτών, τα μάρμαρα διακρίνονται σε (Βουγιούκας κ.ά. 2001α) : Υπερχονδρόκοκκα, με μέγεθος κόκκων >1,5mm, χονδρόκοκκα, με κόκκους μεταξύ 0,8-1,5 mm, μεσόκοκκα, με μέγεθος κόκκων 0,2-0,8 mm, λεπτόκοκκα, με μέγεθος κόκκων 0,08 – 0,2 mm και υπερλεπτόκοκκα, όπου οι κόκκοι δεν ξεπερνούν τα 0,08 mm.

2.3. Ο χρωματισμός

Τα «καθαρά» μάρμαρα είναι συνήθως λευκά. Ανάλογα με το είδος και το ποσοστό των περιεχόμενων μη ανθρακικών ορυκτών, τα μάρμαρα εμφανίζουν διάφορους χρωματισμούς. Τα συνήθη χρώματα των μαρμάρων της Αν. Μακεδονίας είναι: χιονόλευκα, γαλακτόχρα, λευκά, ημίλευκα, τεφρόλευκα ταινιωτά ή ριγωτά, σκουρόχρωμα ταινιωτά, τεφρόχρα, ενώ λιγότερο συχνά εμφανίζονται ποικιλόχρωμα. Γενικά, τα λευκά μάρμαρα στην περιοχή έχουν δολομιτική σύσταση, τα ημίλευκα, τεφρόχρωμα και σκουρόχρωμα είναι ασβεστιτικά, ενώ τα σιπολιονικά παρουσιάζουν ποικιλίες χρωμάτων.

Τα χιονόλευκα μάρμαρα αποτελούν αποκλειστικότητα ορισμένων δολομιτικών μαρμάρων της ΒΑ Θάσου. Το χαρακτηριστικό χρώμα τους οφείλεται στην ανάκλαση του φωτός σε επιφάνειες ασυνέχειας, οι οποίες βρίσκονται σε βαθύτερα σημεία στη μάζα του μαρμάρου (Τσιραμπίδης2000). Τα γαλακτόχρα μάρμαρα χαρακτηρίζουν τα δολομιτικά της περιοχής Φαλακρού, όπου αυτά εμφανίζονται «καθαρά». Το χρώμα τους οφείλεται στην αδιαφάνεια του λευκού μαρμάρου (Τσιραμπίδης 2000). Τα ασβεστιτικά μάρμαρα εμφανίζονται από λευκά έως σκουρόχρωμα, με όλες τις ενδιάμεσες δυνατές αποχρώσεις ανάλογα με το περιεχόμενο ποσοστό γραφίτη στο πέτρωμα (Χατζηπαναγής 1991). Οι ερυθρωπές ταινίες που παρουσιάζονται σε ορισμένους εμπορικούς τύπους της περιοχής Γρανίτη – Βώλακα, οφείλουν το χρωματισμό τους στην παρουσία οξειδίων και υδροξειδίων του σι-

δήρου τα οποία εμποτίζουν το υπερλεπτόκοκκο (μυλωνίτης) δολομιτικό υλικό (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2004). Τέλος, η ποικιλοχρωμία των σιπολιτικών μαρμάρων οφείλεται στην παρουσία ορυκτών όπως: μοσχοβίτης, φλογοπίτης, χλωρίτης, τρεμολίτης, γραφίτης, χαλαζίας και μεταλλικά ορυκτά.

2.4. Η τεκτονική παραμόρφωση

Παρά το γεγονός ότι τα ανθρακικά πετρώματα έχουν υποστεί την ίδια τεκτονική παραμόρφωση με τα υπόλοιπα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ροδόπης, η αποτύπωση των τεκτονικών δομών διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του μαρμάρου και το είδος της παραμόρφωσης. Έτσι, ορισμένες παραμορφωτικές δομές όπως πτυχές, *boundinage*, s-c τύπου μυλωνίτες, αποτυπώνονται με ευκρίνεια σε μάρμαρα με ταινίες διαφορετικού χρώματος ή με διαφορετική χημική – ορυκτολογική σύσταση, ενώ διακρίνονται ελάχιστα ή καθόλου σε μονόμικτα ασβεστίτικα ή δολομιτικά μάρμαρα. Οι δομές αυτές, στις περισσότερες περιπτώσεις δεν επηρεάζουν τη συνοχή του πετρώματος, αλλά αντίθετα δημιουργούν νέους εμπορικούς τύπους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν ο τύπος “Venus”, ο οποίος διαμορφώνεται από πτυχωμένες ποικιλόχρωμες ταινίες που εναλλάσσονται με λευκό δολομιτικό υλικό και ο τύπος «Αμβροσία» ο οποίος είναι ένα τεκτονικό ψευδοκροκαλοπαγές δολομιτικό πέτρωμα (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2004). Συνήθως η ρηξιγενής τεκτονική αποτελεί αρνητικό παράγοντα στην εκμεταλλευσιμότητα των ανθρακικών πετρωμάτων, λόγω της περιορισμένης συνοχής που προκαλεί σ' αυτά. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις είναι δυνατόν οι εμφανιζόμενες διακλάσεις ή ρωγματώσεις να πληρώνονται με δευτερογενές, πολλές φορές έγχρωμο, υλικό, επιτυγχάνοντας συγχρόνως συνοχή του πετρώματος και καλή αισθητική εικόνα. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο εμπορικός τύπος “Golden Spider”.

2.5. Οι φυσικομηχανικές ιδιότητες

Αποτελούν σημαντική παράμετρο κυρίως στη μεταποίηση και τη χρήση των διακοσμητικών πετρωμάτων. Οι φυσικομηχανικές ιδιότητες διαφέρουν από πέτρωμα σε πέτρωμα. Στα μάρμαρα της Α. Μακεδονίας οι διαφορές είναι ελάχιστες και μικρές. Ο συντελεστής απορροφητικότητας στα ασβεστίτικα μάρμαρα είναι περίπου 0,08%, ενώ στα δολομιτικά μάρμαρα κυμαίνεται από 0,14% έως 0,24% (Βουγιούκας κ.α. 2001β), ενώ η αντοχή στη θλίψη, για τα ασβεστίτικα μάρμαρα είναι 50-90 Nmm² και για δε τα δολομιτικά 100-174 N/mm². Η αντοχή στην κάμψη, η αντοχή στη φθορά από τριβή και η αντοχή στην πρόσκρουση είναι σχεδόν ίδιες τόσο για τα δολομιτικά όσο και για τα ασβεστίτικα μάρμαρα (Βουγιούκας κ.α. 2001β).

2.6. Τεχνικές κατεργασίες

Σε αρκετές περιπτώσεις ειδικές κατεργασίες δίνουν τη δυνατότητα εκμετάλλευσης ορισμένων μαρμάρων, που χωρίς αυτές θα ήταν αδύνατη η αξιοποίησή τους. Πρόκειται κυρίως για χημικές διεργασίες (Πομάκης 2000) όπως: α) ρητινάρισμα, όπου η πλάκα του μαρμάρου εμποτίζεται με συστήματα ρητινών τα οποία διεισδύουν σε όλες τις ρωγμές, σπές, σκασίματα πληρώνοντας τα κενά και συγκολλώντας τα σαθρά τμήματα, β) ενίσχυση, η οποία συνίσταται στο συνδυασμό ρητίνης με υαλοφασμα ή υαλόπλεγμα στην οπίσθια πλευρά της πλάκας, ώστε να την καταστήσει πιο ανθεκτική. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο εμπορικός τύπος Golden Spider. γ) στοκάρισμα, όπου πληρώνονται μικρές ή μεγάλες σπές που παρουσιάζει το πέτρωμα, με χημικά προϊόντα.

3 ΠΟΙΟΤΙΚΟΙ – ΕΜΠΟΡΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΜΑΡΜΑΡΩΝ

Στην εγχώρια και τη διεθνή αγορά κυκλοφορούν περισσότεροι από 40 εμπορικοί τύποι μαρμάρων της Α. Μακεδονίας. Συχνά, οι ονομασίες των εμπορικών τύπων δεν ταυτίζονται με τους ποιοτικούς τύπους, καθώς οι πρώτοι διαμορφώνονται από τις εμπορικές επιχειρήσεις, ενώ οι δεύτεροι με βάση αντικειμενικούς επιστημονικούς προσδιορισμούς. Στην παράγραφο αυτή γίνεται προσπάθεια περιγραφής όλων των ποιοτικών – εμπορικών τύπων, τις διαμορφούμενες τιμές στην αγορά, τις παραγωγές και τα αποθέματα, εκεί όπου υπάρχουν στοιχεία (Σχ. 1).

Πρωτεύουσα θέση στην εμπορικότητα κατέχουν τα δολομιτικά μάρμαρα, ακολουθούν τα ασβεστίτικα με μεγάλη διαφορά στην εμπορικότητα, ενώ τα σιπολιτικά έχουν μικρή εμπορική αξία.

3.1. Δολομιτικά μάρμαρα

Με βάση τους χρωματισμούς, την κοκκομετρία και ορισμένες τεκτονικές δομές, διαμορφώνεται μία μεγάλη ποικιλία εμπορικών τύπων δολομιτικών μαρμάρων. Στη διεθνή και εγχώρια αγορά, εξέχουσα θέση καταλαμβάνουν τα χιονόλευκα της Θάσου, τα γαλακτόχρα του Φαλακρού, καθώς επίσης και τα λευκά της Θάσου.

3.2.1 Χιονόλευκα Θάσου

Πρόκειται για υπερχονδρόκοκκα μάρμαρα χιονόλευκου χρώματος που αποτελούνται κατά 95% από δολομίτη και 5% από ασβεστίτη. Εμφανίζονται στις περιοχές Μούργενα και Σαλιάρη στη ΒΑ Θάσο καλύπτοντας ~20Km² επιφανειακή έκταση. Παρά το γεγονός ότι τα χιονόλευκα μάρμαρα της Θάσου καλύπτουν σχετικά μεγάλη έκταση και έχουν σταθερά ορυκτολογικά και αισθητικά χαρακτηριστικά, οι παραγωγές είναι μικρές καθώς λόγω της έντονης τεκτονικής διάρρηξης στην περιοχή, τα ποσοστά αποληψιμότητας είναι χαμηλά (7-8%). Στην περιοχή υπάρχουν 25 λατομεία από τα οποία λειτουργούν μόνο τα 10, με ετήσια παραγωγή σε ογκομάραμα 35.000 m³ περίπου, η οποία μειώνεται συνεχώς κυρίως λόγω τεκτονικών προβλημάτων του πετρώματος. Η συνολική παραγωγή ξεπερνάει τα 850.000 m³. Η τιμή των ακατέργαστων ογκομαρμάρων διαμορφώνεται σήμερα στα 1000-1600 €/m³, από τις υψηλότερες στο εγχώριο και διεθνές εμπόριο.

3.2.2 Λευκά Θάσου

Εμφανίζονται στις περιοχές Λιμένα, τριών Γκρεμών και Παναγίας. Αν και χαμηλότερης εμπορικής αξίας (800-1.350 €/m³), αποτελούν την εναλλακτική λύση στα περιορισμένα αποθέματα των χιονόλευκων μαρμάρων. Είναι χονδρόκοκκα έως υπερχονδρόκοκκα και αποτελούνται και αυτά από δολομίτη (95%) και ασβεστίτη (5%). Έχουν χρώμα λευκό, με υπόλευκες νησίδες ή ταινίες. Από τα 35 λατομεία σήμερα λειτουργούν τα 9, με ετήσια παραγωγή 25.000 m³ περίπου. Το σύνολο της παραγωγής μέχρι σήμερα εγγίζει τα 400.000 m³.

3.2.3 Δολομιτικά Γρανίτη – Βώλακα

Στις περιοχές Γρανίτη και Βώλακα Δράμας διαμορφώνονται 12 εμπορικοί τύποι δολομιτικών μαρμάρων, κυρίως ανάλογα με τους χρωματισμούς και ορισμένες τεκτονικές δομές οι οποίες διαφοροποιούν τα χαρακτηριστικά του πετρώματος (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2004). Από τα 50 λατομεία που υπάρχουν στην περιοχή εξορύχτηκαν περισσότερα από 500.000m³ ογκομάραμα. Η ετήσια παραγωγή στα 16 λειτουργούντα λατομεία είναι της τάξης των 40.000 m³. Οι τιμές για το μεν Άριστο κυμαίνονται μεταξύ 800 €/m³ και 1.500 €/m³, των ποικιλόχρωμων ριγωτών και ταινιωτών μεταξύ 300 €/m³ και 800 €/m³ και των σκουρόχρωμων ριγωτών μεταξύ 200 €/m³ και 500 €/m³ (Βουγιούκας & Χατζηπαναγής 2001).

3.1.3.1 Άριστο Γρανίτη

Πρόκειται για λεπτόκοκκο πέτρωμα με ισοκοκκώδη γρानοβλαστικό ιστό και συμπαγή υφή, που αποτελείται κατά 99% από δολομίτη και ~1% από ασβεστίτη (Χατζηπαναγής κ.ά., 2000). Λόγω της υψηλής καθαρότητας το πέτρωμα παρουσιάζει χρώμα λευκό, γαλακτώδες. Το μεγαλύτερο ποσοστό του Άριστο εξορύσσεται μόνο σε ένα λατομείο στην περιοχή Γρανίτη, όπου το πάχος του λευκού δολομιτικού πετρώματος είναι περίπου 40 m. Σήμερα, η ετήσια παραγωγή πλησιάζει τα 1000 m³ σε ογκομάραμα, ενώ τα αποθέματα είναι δύσκολο να υπολογιστούν. Ποιότητες Άριστο εξορύσσονται και σε άλλα λατομεία, μετά από κατάλληλη κοπή λεπτών (0,5-2 m) οριζόντων αμιγούς λευκού δολομιτικού πετρώματος, το οποίο εναλλάσσεται με έγχρωμο υλικό (Βουγιούκας & Χατζηπαναγής 2001).

3.1.3.2 Λευκό Γρανίτη – Λευκό Βώλακα – Λευκό Μακεδονία

Παρά την επωνυμία του «λευκό», ουσιαστικά το πέτρωμα είναι ποικιλόχρωμο, καθώς αποτελείται από λεπτόκοκκο λευκό δολομιτικό υλικό, τύπου Άριστο, με παρεμβολές λεπτών (0,3-3 mm) αλ-λεπάλληλων ταινιών ερυθρωπού χρώματος, αποτελούμενες και αυτές από υπερλεπτόκοκκο δολομίτη (βλαστομυλνίτης) και διάσπαρτους κρυστάλλους οξειδίων – υδροξειδίων του σιδήρου (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2004). Οι τρεις εμπορικοί τύποι διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους.

3.1.3.3 *Κύκνος – Ωμέγα – Κάλλιστο*

Πρόκειται για ρυθμικές εναλλαγές τεφρόχρωμων ασβεστιτικών μαρμάρων υπό μορφή ταινιών, πάχους 3-10 cm, με λευκό δολομιτικό υλικό. Η διαφορά μεταξύ των τριών εμπορικών τύπων είναι κυρίως η μορφή και η συχνότητα με την οποία εμφανίζονται οι τεφρές ταινίες (Χατζηπαναγής & Βουγιούκας 2004).

3.1.3.4 *Αθηνά – Ωρίων*

Παρουσιάζουν ποικιλόχρωμη εμφάνιση, καθώς αποτελούνται από τεφρόχρωμες ασβεστιτικές ταινίες, οι οποίες εναλλάσσονται τόσο με λεπτότατες (0,2-1mm) ερυθρωπές ταινίες δολομίτη όσο και με λεπτόκοκκο λευκό δολομιτικό υλικό, δίνοντας στο πέτρωμα μια ποικιλόχρωμη αισθητική, τελείως διαφορετική από τους προηγούμενους εμπορικούς τύπους.

3.1.3.5 *Venus*

Αποτελούν παραμορφωμένα ισοδύναμα των ποιοτικών τύπων Αθηνά και Ωρίων, καθώς στο πέτρωμα αποτυπώνονται πλήθος ισοκλινών, τύπου chevron και πτυγματικές πτυχές, διαφοροποιώντας αισθητά τη μορφή του πετρώματος.

3.1.3.6 *Αμβροσία*

Χαρακτηρίζεται από ζώνες μυλωνιτώσης, όπου η έντονη τεκτονική παραμόρφωση δημιουργεί πετύχωση και αποκοπή λόγω περιστροφής και ολίσθησης των λευκοκρατικών και των έγχρωμων δολομιτικών οριζόντων, σε βαθμό που το πέτρωμα να μοιάζει με παραμορφωμένο κροκαλοπαγές. Αποτελεί ιδιαίτερα εμπορικό τύπο, εξορύσσεται σε τρία μόνο λατομεία της περιοχής Γρανίτη – Βώλακα, με περιορισμένη παραγωγή, καθώς οι ζώνες αυτές έχουν μικρό πάχος (3-4 m).

3.1.3.7 *Λαμπρός Αστέρας*

Πρόκειται για ρυθμικά εναλλασσόμενες ταινίες σκουρόχρωμου και λευκοκρατικού υλικού. Οι σκούρες ταινίες που αποτελούνται άλλοτε από ασβεσίτη και άλλοτε από δολομίτη, περιέχουν σημαντικό ποσοστό (1-2%) μικροκρυσταλλικού γρανίτη, στην παρουσία του οποίου οφείλεται το σκούρο χρώμα τους.

3.2.4 *Δολομιτικά μάρμαρα Πηγών Δράμας*

Εμφανίζονται υπό μορφή φακών, ποικίλων διαστάσεων (Σχ. 1) οι οποίοι βρίσκονται εγκλωβισμένοι, κυρίως τεκτονικά μέσα στη σειρά των σιπολιτικών μαρμάρων. Πρόκειται για λεπτόκοκκο δολομιτικό πέτρωμα με κατά θέσεις υψηλή περιεκτικότητα (2-3%) γραφίτη και διάσπαρτα τεφρά «συννεφάκια» που αποτελούνται από συσσωματώματα ασβεστιτικού υλικού, καθώς επίσης και ερυθρωπές ή ροζ αποχρώσεις οφειλόμενες στην παρουσία οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου. Διακρίνονται δύο σκουρόχρωμοι εμπορικοί τύποι (Grey Lais, Alexander) και δύο ποικιλόχρωμοι (Dolit, Pink Lais). Στην περιοχή υπάρχουν 15 λατομεία, από τα οποία λειτουργούν μόνο τα 3. Εξορύχθηκαν μέχρι σήμερα περίπου 100.000 m³ ογκομάρα, ενώ τα αποθέματα είναι πολύ περιορισμένα, λόγω των μικρών διαστάσεων που παρουσιάζουν τα δολομιτικά σώματα. Ο μέσος όρος των τιμών κυμαίνεται μεταξύ 120 €/m³ και 600 €/m³.

3.2.5 *Λευκό Πύργων*

Πρόκειται για λεπτόκοκκο δολομιτικό μάρμαρο λευκού χρώματος με σποραδικές παρεμβολές τεφρών νησίδων ασβεστιτικού μαρμάρου (Βουγιούκας κ.α. 2001β). εμφανίζεται στην περιοχή Πύργων Δράμας, στις νότιες παρυφές του όρους Φαλακρού. Η συστηματική εκμετάλλευση στην περιοχή άρχισε πρόσφατα με τρία λατομεία και ετήσια παραγωγή ~4.000 m³ σε ογκομάρα. Τα αποθέματα δεν είναι γνωστά, αλλά εκτιμάται ότι είναι αρκετές δεκάδες χιλιάδες m³. Η εμπορική αξία του εξορυσσόμενου υλικού κυμαίνεται μεταξύ 400 €/m³ και 750 €/m³.

3.2.6 *Λευκό Νικήσιανης (AJAX)*

Αποτελείται από λεπτόκοκκο δολομιτικό μάρμαρο λευκού χρώματος με παρεμβολές ερυθρωπών ταινιών υπερλεπτόκοκκου δολομίτη και τεφρές ταινίες ασβεστιτικού υλικού. Το ποσοστό του

ασβεστίτη στο πέτρωμα φθάνει μέχρι 15%. Το πέτρωμα είναι έντονα παραμορφωμένο με δομές boundingage και πτυγματικές πτυχές. Ο συγκεκριμένος εμπορικός τύπος τη δεκαετία '80 ήταν προϊόν υψηλής προστιθέμενης αξίας, με τιμές που έφθαναν τα 1.200 €/m³ και αποτελούσε διεθνή αποκλειστικότητα. Στα δύο λατομεία που λειτούργησαν επί σειρά ετών, στη θέση Πόρτες Νικήσιανης Καβάλας, εξορύχθηκαν περισσότερα από 200.000 m³ ογκομάρμαρα. Τα αποθέματα που απέμειναν είναι ελάχιστα.

3.2.7 *Κιτρινόλευκο Πλατανότοπου (GOLDEN SPIDER)*

Είναι ένα λεπτόκοκκο δολομιτικό μάρμαρο λευκού χρώματος με παρουσία αραχνοειδούς δικτύου διακλάσεων και ρωγματώσεων, πληρωμένων με οξειδία και υδροξειδία του σιδήρου ερυθροκίτρινου χρώματος. Οι τεκτονικές ασυνέχειες άλλοτε είναι συγκολλημένες και άλλοτε όχι, καθώς το πέτρωμα είναι έντονα καταπονημένο. Για την ενίσχυση και διατήρηση της συνοχής του πετρώματος χρησιμοποιούνται τεχνητά μέσα (υαλόπλεγμα) στην οπίσθια πλευρά των πλακών. Στην περιοχή Πλατανότοπου Καβάλας υπάρχει ένα λατομείο σε λειτουργία και το υλικό αποτελεί παγκόσμια αποκλειστικότητα, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 1.500 €/m³ και 1.700 €/m³. Η μέχρι σήμερα παραγωγή ήταν 25.000 m³, ενώ η ετήσια παραγωγή είναι γύρω στα 2.000 m³.

3.2.8 *Λευκά Λεκάνης*

Εμφανίζονται στις περιοχές Ελαφοχωρίου, Μακροχωρίου, Στενωπού, Κεχρόκαμπου και Ιμέρων, των ορέων Λεκάνης και καλύπτουν συνολική έκταση 20 km² (Βουγιούκας κ.ά. 2001α). το πέτρωμα αποτελείται από λευκές, ταινίες υπερλεπτόκοκκου (0,01-0,1 mm) δολομιτικού υλικού, οι οποίες εναλλάσσονται με υπόλευκες ταινίες μεσόκοκκου (0,2-0,4 mm) ασβεστιτικού υλικού. Συχνά, στις δολομιτικές ταινίες εμφανίζονται φυλλώδη ορυκτά και χαλαζίας, ενώ τα δίκτυα διακλάσεων και ρωγματώσεων πληρώνονται με δευτερογενή ασβεστίτη και μεταλλικά ορυκτά του Fe και του Mn. Στα 4 ανενεργά λατομεία της περιοχής Μακροχωρίου, εξορύχθηκαν, στο παρελθόν, μικρές ποσότητες ογκομαρμάρων, καθώς το πέτρωμα είναι έντονα τεκτονισμένο, σε βαθμό τέτοιο ώστε κατά θέσεις να εμφανίζεται σαν τεκτονικό σύντριμμα.

3.2. Ασβεστιτικά μάρμαρα

Αντίστοιχα με τα δολομιτικά μάρμαρα έτσι και τα ασβεστιτικά μάρμαρα της Α. Μακεδονίας εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία εμπορικών τύπων, οι οποίοι διαμορφώνονται, κυρίως με βάση τον χρωματισμό και την κοκκομετρία τους. Οι πιο αξιόλογοι εμπορικοί τύποι είναι τα λευκά Λημνιάς, τα λευκά Κεχρόκαμπου και η Κρυσταλλίνα της Θάσου. Μικρότερης εμπορικής αξίας είναι τα ημίλευκα, τα ταινωτά ή ριγωτά και τα τεφρόχροα των περιοχών του Αν. Φαλακρού και των ορέων Λεκάνης.

3.2.1 *Λευκά Λημνιάς*

Εμφανίζονται στην περιοχή Λημνιάς – Βουνοχωρίου Καβάλας. Πρόκειται για μεσόκοκκα ασβεστιτικά μάρμαρα λευκού χρώματος τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ σκουρόχρωμων ή και ταινωτών μαρμάρων, με τη μορφή ενός οριζοντα πάχους ~12 m και συνολικού μήκους 4 km, με οριζόντιες διακοπές. Το περιορισμένο πάχος του πετρώματος και οι συχνές διακοπές, περιόρισαν τη δυνατότητα εξόρυξης μεγάλων ποσοτήτων ογκομαρμάρων. Όμως, εξαιτίας της υψηλής εμπορικής αξίας του υλικού, διανοίχθηκαν 15 μεγάλα και τουλάχιστον 30 μικρά λατομεία, από όπου εξορύχθηκαν συνολικά 80.000 m³ ογκομάρμαρα. Σήμερα λειτουργούν μόνο 2 με πολύ μικρή παραγωγή. Οι τιμές που διαμορφώνονται στην αγορά είναι γύρω στα 1.100 €/m³.

3.2.2 *Λευκά Κεχρόκαμπου*

Εμφανίζονται NNA του Κεχρόκαμπου και αποτελούν μία δέσμη λεπτόκοκκων ασβεστιτικών μαρμάρων λευκού – υπόλευκου χρώματος, με λεπτές ενστρώσεις δολομιτικών μαρμάρων (Βουγιούκας κ.ά. 2001α). Η λατομική δραστηριότητα στην περιοχή είναι πρόσφατη με 10 λατομεία. Η ετήσια παραγωγή, στα 3 λατομεία που λειτουργούν είναι της τάξης των 9000 m³. Η τιμή του υλικού είναι ~ 800 €/m³. Η συνολική παραγωγή εγγίζει τα 100.000 m³ ογκομάρμαρα.

3.2.3 Ημίλευκη κρυσταλλίνα Θάσου

Εξορύσσεται στην περιοχή Μαριών Θάσου έχει υπόλευκο χρώμα και αποτελείται κατά 97% από λεπτόκοκκο ασβεστίτη, ενώ στην περιοχή Θεολόγου έχει χρώμα υπόλευκο-τεφρό και είναι χονδρόκοκκο (Βουγιούκας κ.ά. 2001β). Από τα 35 λατομεία σήμερα λειτουργούν 3 με ετήσια παραγωγή ~8.500 m³ ογκομάρμαρα, ενώ η συνολική παραγωγή ξεπερνά τις 80.000 m³ σε ογκομάρμαρα. Η τιμή του πετρώματος κυμαίνεται μεταξύ 250 €/m³ και 450 €/m³.

3.2.4 Τεφρόχρωμη κρυσταλλίνα Χαλκερού.

Πρόκειται για χονδρόκοκκο ασβεστιτικό μάρμαρο τεφρού χρώματος με αραιές σκουρόχρωμες νησίδες που αποτελούνται και αυτές από ασβεστίτη. Η ορυκτολογική σύσταση του πετρώματος είναι: ασβεστίτης (96%), δολομίτης (2%), χαλαζίας (2%). Από το μοναδικό λατομείο που λειτουργεί στο Χαλκερό Καβάλας, εξορύχθηκαν μέχρι σήμερα 130.000 m³ ογκομάρμαρα, με ετήσια παραγωγή 7.500 m³. Οι τιμές που διαμορφώνονται είναι ανάλογες με την κρυσταλλίνα Θάσου.

3.2.5 Ημίλευκα Ανατολικού Φαλακρού

Παρουσιάζουν μεγάλη επιφανειακή εξάπλωση στην ανατολική πλευρά του όρους Φαλακρού, μεταξύ Ξηροποτάμου, Βαθύλακκου, Δενδρακίων, Μακρυπλαγίου και Μοναστηρακίου Δράμας. Πρόκειται για ρυθμικά επαναλαμβανόμενους ορίζοντες, πάχους 4-5 m, στη λιθοστρωματογραφική ακολουθία των ασβεστιτικών μαρμάρων και αποτελούνται από μεσόκοκκο έως, κατά θέσεις χονδρόκοκκο ασβεστιτικό μάρμαρο, τεφρόλευκο χρώματος με διάσπαρτες σκουρόχρωμες νησίδες ή «πιτσιλιές» οι οποίες αποτελούνται από ασβεστίτη και υπερλεπτόκοκκο γραφίτη. Είναι ο πλαιότερος ποιοτικός – εμπορικός τύπος που εξορύσσονταν στην περιοχή. Υπάρχουν περισσότερα από 250 λατομεία, από τα οποία σήμερα λειτουργούν μόνο 8 με ετήσια παραγωγή 11.500 m³ ογκομάρμαρα. Η τιμή του υλικού είναι πολύ χαμηλή (250-400 €/m³). Η συνολική παραγωγή σε ογκομάρμαρα είναι της τάξης των 350.000 m³.

3.2.6 Ημίλευκα ριγωτά Στενωπού

Είναι λευκά έως ημίλευκα, λεπτόκοκκα έως μεσόκοκκα ασβεστιτικά μάρμαρα, τα οποία εναλλάσσονται με τεφρές λεπτότητες ταινίες (ρίγες) πάχους 0,5-1 cm. Εμφανίζονται στις περιοχές Στενωπού, Δύσβατου και Ελαφοχωρίου των ορέων Λεκάνης. Από τα 30 λατομεία της περιοχής, σήμερα λειτουργούν μόνο τα 11 με ετήσια παραγωγή 55.000 m³. Τα μέχρι σήμερα εξορυχθέντα ογκομάρμαρα είναι της τάξης των 900.000 m³, ενώ τα αποθέματα, παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχουν συγκεντρωτικά στοιχεία, εκτιμάται ότι είναι πολλαπλάσια. Οι τιμές διαμορφώνονται μεταξύ 100 €/m³ και 450 €/m³.

3.2.7 Τεφρόλευκα ταινιωτά Αγ. Κοσμά

Πρόκειται για τεφρόχρωρες ταινίες ασβεστιτικού υλικού, με υπόλευκες τεφρόχρωμες ταινίες αποτελούμενες επίσης από ασβεστίτη. Από τα 39 υπάρχοντα λατομεία στην περιοχή του Αγ. Κοσμά, σήμερα λειτουργούν μόνο τα 7 με ετήσια παραγωγή σε ογκομάρμαρα ~26.000 m³. Οι τιμές αυτού του υλικού κυμαίνονται μεταξύ 100 €/m³ και 350 €/m³. Μέχρι σήμερα εξορύχθηκαν περισσότερα από 350.000 m³ ογκομάρμαρα.

3.3. Σιπολινικά μάρμαρα

Σήμερα, είναι τα μάρμαρα με τη χαμηλότερη εμπορική αξία, καθώς είναι κατά κανόνα σκουρόχρωμα ή ποικιλόχρωμα και παρουσιάζουν προβλήματα στην κοπή, λείανση και στίλβωση, λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε φυλλώδη ορυκτά και χαλαζία. Παλαιότερα, στη δεκαετία '70, γινόνταν εκμετάλλευση των σκουρόχρωμων-ταινιωτών μαρμάρων του Πανοράματος με 2 λατομεία, των τεφρόχρωων Βαθύλακκου-Ταξιαρχών, με 30 λατομεία, από τα οποία εξορύχθηκαν ~70.000 m³ ογκομάρμαρα, των τεφρών Ροδολίβους με 1 λατομείο στην περιοχή Ν.Φυλής και αργότερα, τη δεκαετία '80, των ποικιλόχρωμων Σιπολινών Βουνοχωρίου, με 1 λατομείο. Σήμερα, το μοναδικό σιπολινικό μάρμαρο που εξορύσσεται στην περιοχή είναι το Πράσινο Ξηροποτάμου (GREENSTAR), με 2 λατομεία στον Ξηροπόταμο. Πρόκειται για ένα αδρόκοκκο ασβεστιτικό μάρμαρο τεφρού χρώματος με πράσινα συσσωματώματα ή ταινίες οι οποίες αποτελούνται κυρίως από φλογοπίτη, ασβεστιούχο

σκαπόλιθο, χαλαζία, αστρίους και φθοριτή. Τα αποθέματα είναι περιορισμένα, ενώ η τιμή του φτάει τα 1.000 €/m³.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Τα μάρμαρα της Α. Μακεδονίας καλύπτουν έκταση 1.800 km² και διακρίνονται σε ασβεσιτικά (75%), δολομιτικά (5%) και σιπολιτικά (20%).
2. Διανοίχτηκαν 576 λατομεία, από τα οποία εξορύχθηκαν συνολικά 3,7×10⁶ m³ σε ογκομάρα. Σήμερα, στα 86 λειτουργούντα λατομεία η ετήσια παραγωγή είναι 210.000 m³ σε ογκομάρα.
3. Οι ποιοτικοί – εμπορικοί τύποι διαμορφώνονται ανάλογα με τη χημική – ορυκτολογική σύσταση, το χρωματισμό, την κοκκομετρία, το είδος της τεκτονικής παραμόρφωσης και τις φυσικομηχανικές ιδιότητες του πετρώματος.
4. Συχνά, οι ποιοτικοί τύποι δεν ταυτίζονται με τους εμπορικούς, καθώς οι πρώτοι διαμορφώνονται με βάση επιστημονικά κριτήρια, ενώ οι δεύτεροι με βάση καθαρά εμπορικά-οικονομικά κριτήρια από τις διάφορες εταιρείες εκμετάλλευσης.
5. Τα μάρμαρα με τη μεγαλύτερη εμπορική αξία είναι τα χιονόλευκα δολομιτικά της Θάσου. Τα τεκτονικά προβλήματα του πετρώματος και η απαγόρευση αδειοδότησης νέων περιοχών, έχουν σαν αποτέλεσμα τα περιορισμένα αποθέματα.
6. Εφάμιλλης εμπορικής αξίας προϊόν, με τα χιονόλευκα της Θάσου αποτελούν τα γαλακτόχροα δολομιτικά μάρμαρα (Αριστο) της περιοχής Γρανίτη Δράμας. Λόγω των μικρών εμφανίσεων του πετρώματος, τα αποθέματα είναι ελάχιστα.
7. Ο μεγαλύτερος όγκος παραγωγής προέρχεται από τους ποιοτικούς τύπους μεσαίας εμπορικής αξίας, με: τα λευκά ασβεσιτικά του Κεχροκάμπου, τα λευκά δολομιτικά Πηγών και Πύργων, τα ποικιλόχρωμα του Φαλακρού, τα ημίλευκα, ριγωτά, ταινιωτά και τεφρόχρωμα ασβεσιτικά μάρμαρα του Φαλακρού και της Λεκάνης.
8. Τα σκουρόχρωμα μάρμαρα που κατά κανόνα είναι σιπολιτικά, λόγω της μικρής ζήτησης και των πολλαπλών προβλημάτων που παρουσιάζουν στη μεταποίηση, είναι χαμηλής εμπορικής αξίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Βουγιούκας Δ. & Χατζηπαναγής Ι. 2001. Πληροφοριακά στοιχεία λειτουργούντων λατομείων και εργοστασίων επεξεργασίας μαρμάρων στην Αν. Μακεδονία και Θράκη, Έκθεση ΙΓΜΕ, Ξάνθη, 91σ.
- Βουγιούκας Δ., Χατζηπαναγής Ι., Αναστασιάδης Ι., Δημάδης Ε., Θεοδωρούρης Α. & Επιτρόπου Ν. 2001α. Έρευνα για τον εντοπισμό και αξιοποίηση μαρμαροφόρων περιοχών στην Αν. Μακεδονία- Θράκη. Τελική Έκθεση ΙΓΜΕ, Ξάνθη, 233σ.
- Βουγιούκας Δ., Χατζηπαναγής Ι., Λασκαρίδης Κ., Παπαϊωάννου Ν., Παπατρέχας Χ. & Χρίστου Γ. 2001β. Άτλας Μαρμάρων. ΙΓΜΕ, Ξάνθη, 46σ.
- Μπόσκος Ε., Χατζηπαναγής Ι. & Παπαδόπουλος Π. 1998. Νέα δεδομένα στην οριοθέτηση των τεκτονικών Ενοτήτων Παγγαίου και Σιδηρόνερου στη Δυτική Ροδόπη. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 32/1, 13-21.
- Πομάκης Ι. 2000. Σύγχρονα χημικά προϊόντα στην ποιοτική αναβάθμιση του μαρμάρου. Πρακτ. 2^{ου} Πανελλ. Συν. «Το Ελληνικό Μάρμαρο», Θεσσαλονίκη, 103-112.
- Τσιραμπίδης Α. 2000. Πετρογραφικά χαρακτηριστικά, ορυκτολογική και χημική σύσταση και τύποι ελληνικών μαρμάρων. Πρακτ. 2^{ου} Πανελλ. Συν. «Το Ελληνικό Μάρμαρο», Θεσσαλονίκη, 63-78.
- Χατζηπαναγής Ι. 1991. Η γεωλογική δομή της ευρύτερης περιοχής του όρους Φαλακρού. Διδ. Διατριβή, Ε.Μ. Πολυτεχνείο, 170σ.
- Χατζηπαναγής Ι., Φυτρολάκης Ν. & Μπόσκος Ε. 1993. Η γεωλογική δομή της ευρύτερης περιοχής του όρους Φαλακρού και η τεκτονική σχέση της Δ. Ροδόπης με τη Σερβ/κή μάζα Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ. 28/1, 151-164.
- Χατζηπαναγής Ι. & Βουγιούκας Δ. 2004. Η σημασία της λιθοστρωματογραφικής θέσης και της τεκτονικής παραμόρφωσης στον εντοπισμό και την αξιοποίηση των δολομιτικών μαρμάρων του όρους Φαλακρού. Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρείας. 36/1, 63-71.
- Χατζηπαναγής Ι., Βουγιούκας Δ., Θεοδωρούδης Α. & Παπατρέχας Χ. 2000. Η γεωλογική έρευνα στον εντοπισμό, αξιολόγηση και εκμετάλλευση μαρμαροφόρων περιοχών. Πιλοτική εφαρμογή στην περιοχή Γρανίτη Δράμας. Πρακτ. 2^{ου} Πανελλ. Συν. «Το Ελληνικό Μάρμαρο», Θεσσαλονίκη, 35-45.
- Chatzipanagis I. 1990. Geology and stratigraphy of Falakro mountain area (W. Rhodope). *Geologica Rhodopica*, 2, 89-99.

ABSTRACT

THE MARBLES OF EASTERN MACEDONIA. PRINCIPAL FACTORS WHICH CHARACTERIZE THEIR COMMERCIAL VALUE AS ORNAMENTAL STONES. QUALITIES-PRODUCTION-PRICES-ECONOMIC RESERVES

Chatzipanagis I.¹ and Vougioukas D.²

¹ *I.G.M.E., 1 Frangon, 546 26 Thessaloniki*

² *I.G.M.E., 30 Brokoumi, 671 00 Xanthi*

The marbles of Eastern Macedonia area cover a surface area approximately of 1800 km² and are distinguished in calcitic marbles, dolomitic marbles and cipoline,. The quality – commercial types that are produced, are shaped according to the chemical – mineralogical composition of the rocks, the colour, the grain dimensions of the crystals, the type of the tectonic deformation and the physico-mecanical characteristics of the marbles. At this point, 40 types of ornamental stones of E. Macedonia are in the market. Greater value have the snow white marbles and the white dolomite marbles followed by the white and semi-white calcitic marbles with prices between 800 €/m³ and 1,800 €/m³. The multicoloured dolomitic marbles, the gray colored marbles and the banded or striped calcite marbles are of medium commercial value with prices between 400 €/m³ and 800 €/m³, while the brown and dark colored calcite and cipoline marbles are saled in very low prices (100-350 €/m³). In E. Macedonia there are 576 open quarries from which today function approximately 86, with annual production of 210,000 m³ in blocks. The total economic reserves cannot be estimated, because there are not detailed informations as far as quarrying by private companies is concerned.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ



AUTHOR INDEX

A-Z	
Baker J.	327
Buckup K.	327
Christodoulou K.	327
De Meijer R.J.	327
Gaal G.	327
Galunov N.	327
Nicholson K.	249
Rasilainen K.	327
Tarkian M.	239

A	
Αδαμίδου Κ.	1
Αμανατίδου Ε.	1
Αρβαντιδής Ν.Δ.	327

B	
Βαβελίδης Μ.	133
Βαλασαμή-Jones Ε.	269
Βαρτή-Ματαράγκα Μ.	9
Βασταρδή Α.	29
Βογιατζής Δ.	113
Βουγιούκας Δ.	387
Βουδούρης Π.	19,29
Βουτσάς Γ.	153

Γ	
Γεωργακόπουλος Α.	1
Γιαμάς Α.	367
Γκοντελίτσας Α.	39

Δ	
Δέση Κ.	29
Δημητριάδης Αλ.	327
Δήμου Ε.	45
Δρακούλης Α.	55,105,113

Ε	
Έλευθεριάδης Γ.	65,153,299

Z	
Ζεληλίδης Α.	309
Ζορμπά Τ.	39

H	
Ηλιόπουλος Ι.	75

Θ	
Θεοδόσογλου Ε.	85

K	
Καλίτση Α.	95
Καντηράνης Ν.	55,105,113
Καραβασίλη Ε.	123
Καραντάση Σ.	209
Καρατάσιος Γ.	113
Καρατάσου Ε.	133
Κάρμης Π.	209
Κασώλη Α.	95
Καταγάς Χ.	75
Κατερινόπουλος Α.	19,29,143
Κεραμιδάς Κ.	153
Κιζλάρη Ε.	319
Κίλιας Σ.	29
Κιομουρτζή Π.	309
Κιούσης Γ.	163
Κόκκορης Μ.	39
Κολοβός Ν.	173
Κορωνάιος Α.	85,123,133,299,377
Κουτσοθεοδώρου Ε.	309
Κυριακόπουλος Κ.	189

Λ	
Λασκαρίδης Κ.	179

M	
Μαγκανάς Α.	19,189
Μακρή Ε.	199
Μαλιώτης Γ.	337
Μαμούχα Ε.	337
Μανούτσογλου Ε.	309
Μάραντος Ι.	209
Ματαράγκας Δ.	9
Μέλφος Β.	29,133,219
Μιμιδής Θ.	229
Μισαηλίδης Π.	39
Μιχαηλίδης Κ.	95,239,249,279
Μπαζιώτης Ι.	259
Μπαντή Α.	239
Μπόσκος Ε.	259
Μπουζίνος Α.	269
Μπουρλίβα Α.	279

N	
Νταμπίτζιας Σ.	289
Νυμφόπουλος Μ.	249

Π	
Παπαβασιλείου Κ.	163
Παπαδοπούλου Λ.	299
Παπακωνσταντίνου Κ.	309
Παπαστεφάνου Κ.	123
Παρασκευόπουλος Κ.	39
Πασαδάκης Ν.	309,319
Πατρώνης Μ.	179
Πεντάρη Δ.	319
Περδικάκης Β.	319
Πολίτη Τ.	337
Πομώνης Π.	347

P	
Ρηγόπουλος Ι.	347

Σ	
Σίδηρης Γ.	327
Σικαλίδης Κ.	279
Σκλαβούνος Σ.	85,133
Σολδάτος Τ.	65,85,299,377
Σταματάκης Μ.	199,337
Σταυρόπουλος Δ.	229
Στεργίου Α.	55
Στούλος Σ.	123
Σωτηρόπουλος Π.	327

T	
Τρώντσιος Γ.	249,279
Τσικούρας Β.	347
Τσικριτζής Λ.	1
Τσιραμπίδης Α.	105,357,377
Τσιραμπίδου Σ.	357
Τσόκας Γ.	367
Τσούρλος Π.	367
Τσούτσικα Π.	377

Φ	
Φιλιππίδης Α.	55,105,113

X	
Χαρισσόπουλος Σ.	39
Χατζηπαναγής Ι.	387
Χατζηπαναγιώτου Κ.	347
Χρηστάνης Κ.	269
Χριστοφίδης Γ.	95,123,153,299

