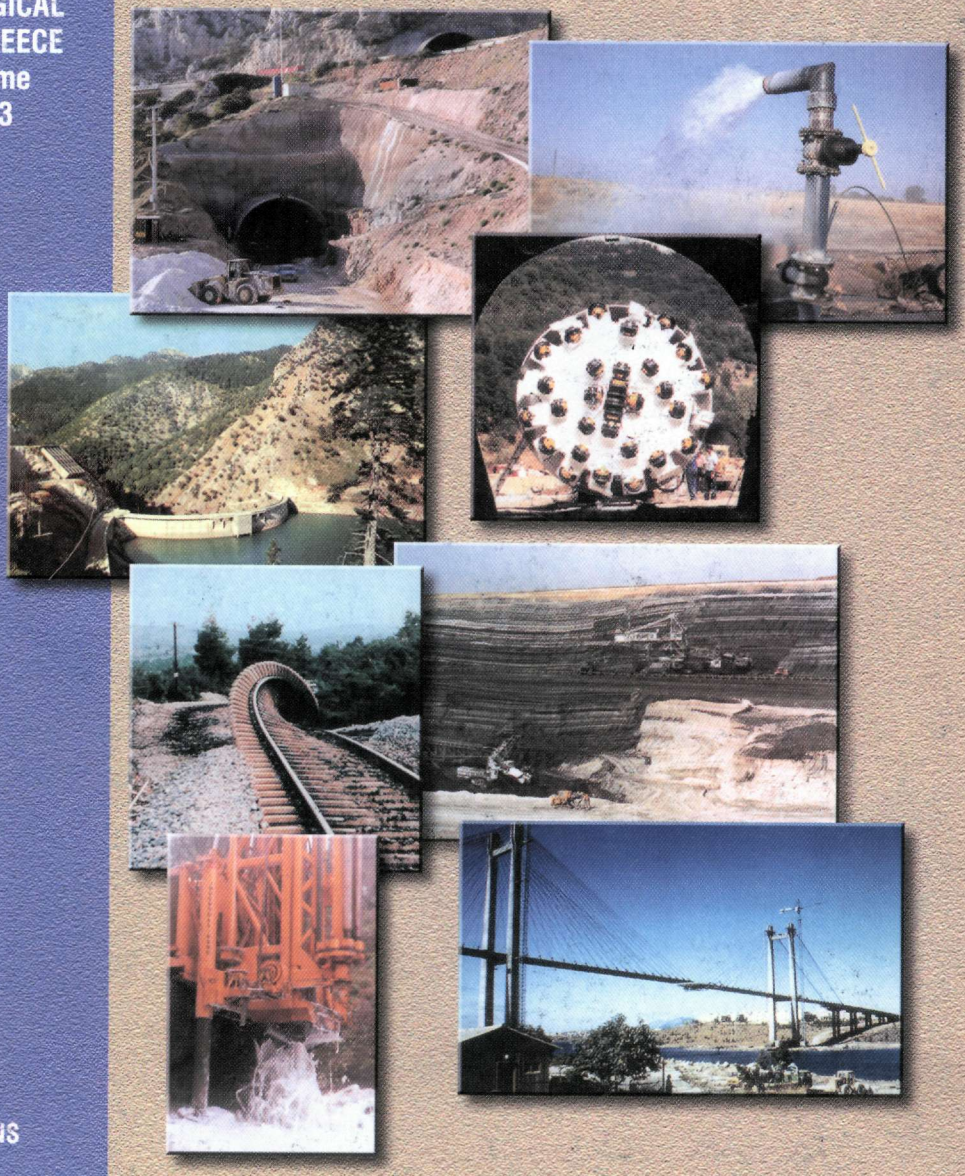
ΔΕΛΤΙΟ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ
ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ
BULLETIN
OF THE GEOLOGICAL
SOCIETY OF GREECE
Τόμος / Volume
XXXIV, No 3

9° ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ
ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ ΣΤΗ ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΩΝ ΓΕΩΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ

9TH INTERNATIONAL CONGRESS
OF THE GEOLOGICAL SOCIETY OF GREECE
WITH EMPHASIS ON THE CONTRIBUTION OF GEOSCIENCES TO DEVELOPMENT



ΑΘΗΝΑ / ATHENS
2001

9ο ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

με έμφαση στην συμβολή των Γεωεπιστημών στην Ανάπτυξη

Υπό την Αιγίδα του
Υπουργείου Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων
και την υποστήριξη του Υπουργείου Πολιτισμού

9th INTERNATIONAL CONGRESS
OF THE GEOLOGICAL SOCIETY OF GREECE

with emphasis on the contribution of Geosciences to Development

Under the aegis of the
Ministry of Environment, Physical Planning and Public Works
and the support of the Ministry of Culture

ΠΡΑΚΤΙΚΑ
PROCEEDINGS

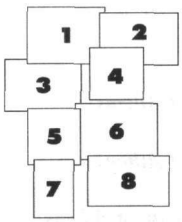
ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ ΕΚΔΟΣΗΣ

Π. Γ. ΜΑΡΙΝΟΣ
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Γ. ΤΣΙΑΜΠΑΟΣ
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Α. ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ
Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Β. ΤΣΑΠΡΑΛΗΣ
Ινστιτούτο Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών
Θ. ΡΟΝΤΟΓΙΑΝΝΗ
Ινστιτούτο Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών
Ε. ΜΩΡΑΪΤΗ
Ινστιτούτο Γεωλογικών & Μεταλλευτικών Ερευνών

EDITORS

P. G. MARINOS
National Technical University of Athens
G. TSIAMBAOS
National Technical University of Athens
A. ALEXOPOULOS
National & Kapodistrian University of Athens
V. TSAPRALIS
Institute of Geology & Mineral Exploration
TH. RONDOYANNI
Institute of Geology & Mineral Exploration
E. MORAITI
Institute of Geology & Mineral Exploration

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2001



ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΕΞΩΦΥΛΛΟΥ

1) Συγκοινωνιακά Έργα Κακιάς Σκάλας ΠΑΘΕ και ΕΡΓΟΣΕ. Εξάρτηση χάραξης από την ρηξιγενή τεκτονική.
2) Έρευνα και εκμετάλλευση γεωθερμίας. Συμβολή της γεωλογίας στον εντοπισμό και έρευνα γεωθερμικών πεδίων (φωτογραφία ΙΓΜΕ).
3) Τοξωτό φράγμα Πλαστήρα (Ταυρωπού). Η θέση επελέγη ύστερα από σωστή εκτίμηση της περατότητας των ασβεστολίθων της Πίνδου.
4) Μηχάνημα ολομέτωπης κοπής (TBM) για την κατασκευή της σήραγγας Ευήνου- Μόρνου. Η γνώση των γεωλογικών συνθηκών επέτρεψε την σωστή επιλογή των μηχανημάτων διάτρησης και την ασφαλή και έγκαιρη ολοκλήρωση του έργου (φωτογραφία ΥΠΕΧΩΔΕ)
5) Κατολίσθηση Μαλακάσας. Συμβολή της Γεωλογίας στην κατανόηση του μηχανισμού ολίσθησης και στην μελέτη και κατασκευή των μέτρων αντιμετώπισης.
6) Λιγνιτωρυχεία Πτολεμαΐδας. Συμβολή της γεωλογίας στην έρευνα και εκμετάλλευση (Φωτογραφία ΙΓΜΕ).
7) Υδρογεώτρηση. Συμβολή της γεωλογίας στον εντοπισμό, μελέτη, εκμετάλλευση και διαχείριση υπογείων νερών (Φωτογραφία ΙΓΜΕ)
8) Υψηλή καλωδιωτή Γέφυρα Χαλκίδας. Συμβολή της γεωλογίας στην επιλογή και διαστασιολόγηση της θεμελίωσης: πάσσαλοι τριβής στους καλυμμένους οφιολίθους της Βοιωτικής ακτής.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΕΤΑΙΡΙΑ
ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ

(που εξελέγη στη Γενική Συνέλευση των μελών της Εταιρίας τον Μάρτιο του 2000)

ΠΡΟΕΔΡΟΣ	Ηλίας ΜΑΡΙΟΛΑΚΟΣ, *Καθηγητής Πανεπιστημίου Αθηνών*
ΑΝΤΙΠΡΟΕΔΡΟΣ	Βασίλειος ΧΡΗΣΤΑΡΑΣ, *Αναπλ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*
ΓΕΝ. ΓΡΑΜΜΑΤΕΑΣ	Θεοδώρα ΡΟΝΤΟΓΙΑΝΝΗ, *Δρ Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*
ΕΙΔ. ΓΡΑΜΜΑΤΕΑΣ	Σπύρος ΠΑΥΛΙΔΗΣ, *Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*
ΤΑΜΙΑΣ	Ευγενία ΜΩΡΑΪΤΗ, *Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*
ΕΦΟΡΟΣ	Βασίλειος ΤΣΕΛΕΠΙΔΗΣ, *Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*
ΜΕΛΗ	Απόστολος ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ, *Επίκ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Αθηνών*
	Νικόλαος ΖΟΥΡΟΣ, *Επίκ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Αιγαίου*
	Δημήτριος ΓΑΛΑΝΑΚΗΣ, *Δρ Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.*

GEOLOGICAL SOCIETY OF GREECE
BOARD OF DIRECTORS

(elected at the General Assembly of the members of the Society on March 2000)

PRESIDENT	Ilias MARIOLAKOS, *Professor, University of Athens*
VICE-PRESIDENT	Vasilios CHRISTARAS, *Assoc. Professor, University of Thessaloniki*
SECRETARY- GENERAL	Theodora RONDOYANNI, *Dr Geologist, I.G.M.E.*
EXECUTIVE SECRETARY	Spiros PAVLIDIS, *Professor, University of Thessaloniki*
TREASURER	Eugenia MORAITI, *Geologist, I.G.M.E.*
TRUSTEE	Vasilios TSELEPIDIS, *Geologist, I.G.M.E.*
MEMBERS	Apostolos ALEXOPOULOS, *Assis. Professor, University of Athens*
	Nikolaos ZOUROS, *Assis. Professor, University of the Aegean*
	Dimitrios GALANAKIS, *Dr Geologist, I.G.M.E.*

ΟΡΓΑΝΩΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ 9ου ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ

ΠΡΟΕΔΡΟΣ
Παύλος Γ. ΜΑΡΙΝΟΣ, *Καθηγητής Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου*

ΑΝΤΙΠΡΟΕΔΡΟΣ
Νικόλαος ΦΥΤΡΟΛΑΚΗΣ, *Καθηγητής Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου*

ΓΕΝΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΑΤΕΑΣ
Γεώργιος ΤΣΙΑΜΠΑΟΣ, *Επίκ. Καθηγητής Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου*

ΕΙΔΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΑΤΕΑΣ
Απόστολος ΑΛΕΞΟΠΟΥΛΟΣ, *Επίκ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Αθηνών*

ΤΑΜΙΑΣ
Ευγενία ΜΩΡΑΪΤΗ, *Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*

ΜΕΛΗ
Νικόλαος ΛΑΜΠΡΑΚΗΣ, *Αναπλ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Πατρών*
Στυλιανός ΛΟΖΙΟΣ, *Λέκτορας Πανεπιστημίου Αθηνών*
Αντώνιος ΜΕΤΤΟΣ, *Δρ. Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*
Ταξιάρχης ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ, *Αναπλ. Καθηγητής Πανεπιστημίου Αθηνών*
Βασίλειος ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ, *Δρ. Γεωλόγος, Ι.Γ.Μ.Ε.*
Θεοδώρα ΡΟΝΤΟΓΙΑΝΝΗ, *Δρ. Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*
Βασίλειος ΤΣΑΠΡΑΛΗΣ, *Δρ. Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*
Βασίλειος ΤΣΕΛΕΠΙΔΗΣ, *Γεωλόγος Ι.Γ.Μ.Ε.*
Βασίλειος ΧΡΗΣΤΑΡΑΣ, *Αναπλ. Καθ. Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*

ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΤΟΥ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ
Ελισσάβετ ΧΑΤΖΗΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

ORGANIZING COMMITTEE OF THE 9th CONGRESS

PRESIDENT
Paul G. MARINOS, *Professor, National Technical University of Athens*

VICE-PRESIDENT
Nikolaos FYTROLAKIS, *Professor, National Technical University of Athens*

GENERAL SECRETARY
Georgios TSIAMBAOS *Assis. Professor, National Technical University of Athens*

EXECUTIVE SECRETARY
Apostolos ALEXOPOULOS, *Assis. Professor, University of Athens*

TREASURER
Eugenia MORAITI, *Geologist, I.G.M.E.*

MEMBERS
Vasilios CHRISTARAS, *Assoc. Professor, University of Thessaloniki*
Stilianos LOZIOS, *Lecturer, University of Athens*
Antonios METTOS, *Dr Geologist, I.G.M.E.*
Taxiarchis PAPADOPOULOS, *Assoc. Professor, University of Athens*
Vasilios PERDIKATSIS, *Dr Geologist I.G.M.E.*
Theodora RONDOYANNI, *Dr Geologist I.G.M.E.*
Vasilios TSAPRALIS, *Dr Geologist I.G.M.E.*
Vasilios TSELEPIDIS, *Geologist I.G.M.E.*

CONGRESS SECRETARIAT
Elissavet CHATZIHARALAMBOUS

ΥΠΟΣΤΗΡΙΚΤΕΣ ΚΑΙ ΧΟΡΗΓΟΙ
ΤΟΥ 9ο ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟΥ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

Συνέδριο υπό την Αιγίδα του
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΧΩΡΟΤΑΞΙΑΣ ΚΑΙ ΔΗΜΟΣΙΩΝ ΕΡΓΩΝ

την υποστήριξη του
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟΥ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ

και τη συμβολή των
ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ & ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ
ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΣΕΙΣΜΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΠΟΛΙΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ

ΧΟΡΗΓΟΙ (Μέχρι 31-8-2001)

ΕΘΝΙΚΟ & ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΟ ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ
ΔΗΜΟΣΙΑ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΣΜΟΥ

ΕΓΝΑΤΙΑ ΟΔΟΣ Α.Ε.
ΕΡΓΟΣΕ Α.Ε.

ΧΟΡΗΓΟΙ (Μέχρι 31-8-2001)

ΑΕΓΕΚ ΑΕ
ΑΚΤΩΡ ΑΤΕ
ΑΕΕ ΑΡΓΥΡΟΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΩΝ & ΒΑΡΥΤΙΝΗΣ
ΑΤΤΙΚΗ ΟΔΟΣ
ΓΕΦΥΡΑ ΑΕ (ΡΙΟ- ΑΝΤΙΡΡΙΟ)
ΔΕΛΦΟΙ-ΔΙΣΤΟΜΟΝ ΑΜΕ
ΕΔΡΑΣΗ- Χ. ΨΑΛΛΙΔΑΣ ΑΤΕ
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΤΕΧΝΟΔΟΜΙΚΗ ΑΕ
ΛΑΡΚΟ ΑΕ
ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΘΡΑΚΗΣ ΑΕ
Κ. Ι. ΣΑΡΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΑΕ

ΑΔΚ ΑΕ
ΓΑΜΜΑ 4 ΕΠΕ
ΓΕΩΣΚΟΠΙΟ ΑΤΕ
ΕΔΑΦΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΕ
ΟΔΟΤΕΧΝΙΚΗ ΕΠΕ
ΟΚ ΜΕΛΕΤΗΤΙΚΗ ΕΠΕ
ΟΜΙΛΟΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΑΤΕ
ΠΕΡΛΕΡΟΣ Β. & ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ
SGI- TRADEMCO SA
ΣΩΤΗΡΟΠΟΥΛΟΣ & ΣΥΝΕΡΓΑΤΕΣ ΑΕ
ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΓΕΩΛΟΓΩΝ ΜΕΛΕΤΗΤΩΝ

Η Οργανωτική Επιτροπή του 9ου Διεθνούς Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας ευχαριστεί θερμά τα ανωτέρω Υπουργεία και Ινστιτούτα Ερευνών, Οργανισμούς, Εταιρίες και Γραφεία Μελετών που με την οικονομική και ηθική τους συμβολή στήριξαν την πραγματοποίηση του συνεδρίου

ΔΟΜΗ ΠΡΑΚΤΙΚΩΝ- SCHEME OF THE PROCEEDINGS

ΤΟΜΟΣ 1 - VOLUME 1

ΓΕΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ - GENERAL GEOLOGY
ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ - TECTONICS
ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ - GEOMORPHOLOGY

ΤΟΜΟΣ 2 - VOLUME 2

ΠΑΛΑΙΟΝΤΟΛΟΓΙΑ - PALAEONTOLOGY
ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - STRATIGRAPHY
ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑ - MARINE GEOLOGY
ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΑ - SEDIMENTOLOGY
ΓΕΩΤΟΠΟΙ - GEOSITES

ΤΟΜΟΣ 3 - VOLUME 3

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ- MINERALOGY
ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ- PETROLOGY
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ- ORE DEPOSITS
ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ- GEOCHEMISTRY
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ - INDUSTRIAL MINERALS
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ - ENERGY RESOURCES

ΤΟΜΟΣ 4 - VOLUME 4

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΕΩΦΥΣΙΚΗ - APPLIED GEOPHYSICS
ΣΕΙΣΜΟΛΟΓΙΑ - SEISMOLOGY

ΤΟΜΟΣ 5 - VOLUME 5

ΤΕΧΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ENGINEERING GEOLOGY
ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ - HYDROGEOLOGY
ΤΗΛΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ - REMOTE SENSING

ΤΟΜΟΣ 6 (ΜΕΤΑΣΥΝΕΔΡΙΑΚΟΣ) - VOLUME 6 (POST - CONGRESS)

ΕΙΔΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΣΚΕΚΛΗΜΕΝΕΣ ΟΜΙΛΙΕΣ - INVITED & SPECIAL LECTURES

Η Οργανωτική Επιτροπή εκφράζει θερμές ευχαριστίες για τη πολύτιμη συνδρομή των κριτών στο δύσκολο έργο της κρίσης των εργασιών και τη συμβολή τους στην απόκτηση Πρακτικών υψηλού επιστημονικού επιπέδου.

Κάθε εργασία κρίθηκε από δύο κριτές. Σε ελάχιστες μόνο εργασίες όπου οι απόψεις των δύο κριτών διέφεραν ριζικά, ζητήθηκε η άποψη και τρίτου κριτή ώστε η Οργανωτική Επιτροπή, στη συνέχεια με ευθύνη της, να διαμορφώσει την τελική απόφασή της. Ως εκ της διαδικασίας της κρίσεως, ο κατάλογος των κριτών δεν δημοσιεύεται.

Η Οργανωτική Επιτροπή δε φέρει ευθύνη ως προς το περιεχόμενο και τις απόψεις που εκφράζονται στις εργασίες και οι οποίες είναι προσωπικές των συγγραφέων.

The Organizing Committee expresses special thanks for the valuable contribution of the reviewers for their assistance in producing high quality scientific proceedings.

Every paper was subjected to the scrutiny of two reviewers. Only in few papers for which the opinions of the reviewers were radically different, the opinion of a third reviewer was asked so that the Organizing Committee could take its final decision.

The Organizing Committee is not responsible for the content of the papers, the statements made or for the opinions expressed in these volumes.

ΤΑ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ ΕΓΕ

1ο ΔΙΗΜΕΡΟ, ΑΘΗΝΑ, 1983, Δελτίο XVII
2ο ΔΙΗΜΕΡΟ, ΑΘΗΝΑ, 1984, Δελτίο XIX
3ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ, ΑΘΗΝΑ 1986, Δελτίο XX
4ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ, ΑΘΗΝΑ, 1988, Δελτίο XXIII
5ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 1990, Δελτίο XXV
6ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ, ΑΘΗΝΑ, 1992, Δελτίο XXVIII
7ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 1994, Δελτίο XXX
8ο ΣΥΝΕΔΡΙΟ, ΠΑΤΡΑ, 1998, Δελτίο XXXII

THE CONGRESSES OF THE G.S.G.

1ST MEETING, ATHENS, 1983, Bull. XVII
2ND MEETING, ATHENS, 1984, Bull. XIX
3RD CONGRESS, ATHENS, 1986, Bull. XX
4TH CONGRESS, ATHENS, 1988, Bull. XXIII
5TH CONGRESS, THESSALONIKI, 1990, Bull. XXV
6TH CONGRESS, ATHENS, 1992, Bull. XXVIII
7TH CONGRESS, THESSALONIKI, 1994, Bull. XXX
8TH CONGRESS, PATRA, 1998, Bull. XXXII

Πληροφορίες για την αγορά Πρακτικών των προηγούμενων Συνεδρίων στα γραφεία της Ε.Γ.Ε. (Τηλέφωνο & Φαξ: 7644677)

Information for the purchase of the Proceedings of the previous Congresses is given at G.S.G. offices (Tel. & Fax: +3010-7644677)

ISSN: 0438-9557

Copyright © 2001 από την Ελληνική Γεωλογική Εταιρία, by the Geological Society of Greece

Σελιδοποίηση, Επιμέλεια παραγωγής: Hurricane, Παύλος Παυλίδης, 010 9598780
Εκτύπωση: Β. & Κ. Χριστοδούλου, Μαυρομιχάλη 134, Αθήνα
Βιβλιοδεσία: Η. Θεοδωρόπουλος, Στυμφαλίας 8, Περιστέρι

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το Δελτίο XXXIV της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας περιλαμβάνει τα Πρακτικά του 9ου Διεθνούς Συνεδρίου της Εταιρίας, της 26ης έως 28ης Σεπτεμβρίου 2001. Η Οργανωτική Επιτροπή του Συνεδρίου με ιδιαίτερη ικανοποίηση παραδίδει τους 5 τόμους των Πρακτικών με την έναρξη του Συνεδρίου, γεγονός που θα επιτρέψει στους Συνέδρους μια πιο αποτελεσματική παρακολούθηση των εργασιών του.

Οι 5 τόμοι καλύπτουν όλο το φάσμα των Γεωεπιστημών περιλαμβάνοντας νέες πληροφορίες και ευρήματα σε θέματα βασικής έρευνας αλλά και εφαρμογών, προβάλλοντας τόσο την ανάγκη της θεμελιώδους γνώσης όσο και την αξιοποίηση της γνώσης αυτής στην ορθολογική ανάπτυξη και στην βελτίωση της ποιότητας της ζωής του ανθρώπου. Η ανταπόκριση των γεωπιστημόνων από την Ελλάδα και το εξωτερικό υπήρξε εντυπωσιακή και τους ευχαριστούμε. Στα Πρακτικά περιλαμβάνονται 248 εργασίες, εκ των οποίων ένας ιδιαίτερα μεγάλος αριθμός, σχεδόν οι μισές, δημοσιεύονται στην αγγλική γλώσσα δίνοντας την ευκαιρία της ευρύτερης, διεθνώς, χρήσης του Επιστημονικού Δελτίου της Εταιρίας μας. Περιμένουμε ότι όλοι οι συγγραφείς θα έχουν και προσωπική συμμετοχή στο Συνέδριο και όλοι μας θα έχουμε την ευκαιρία ζωντανής αμοιβαίας επικοινωνίας, εποικοδομητικών συζητήσεων και σύσφιξης των επιστημονικών σχέσεων.

Και στο Συνέδριο αυτό παρουσιάζεται ένας αξιόλογος αριθμός εργασιών από τον ευρύτερο μας γεωγραφικό περιβάλλον που προωθούν την έρευνα και στις γειτονικές χώρες. Προσφέρεται συνεπώς ένας γόνιμος χώρος στον οποίο θα μπορεί να δώσει έμφαση η Ελληνική Γεωλογική Εταιρία στο επόμενο Συνέδριο της: Εμφαση στην Γεωλογία των Βαλκανίων.

Ολες οι εργασίες που δημοσιεύονται πέρασαν την, επωφελή για όλους, βάσανο της επιστημονικής κρίσεως. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η διεθνώς καθιερωμένη στα επιστημονικά περιοδικά, με εξωτερικούς κριτές, διαδικασία που έχει καθιερωθεί με επιτυχία στα Συνέδρια της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, παρ' όλες τις όποιες αναπόφευκτες αδυναμίες και για τον περιορισμό των οποίων έγιναν εφέτος ορισμένες μικρές αλλαγές διαδικαστικού χαρακτήρα. Πλήθος αναγνωρισμένων επιστημόνων όλων των ειδικοτήτων συμμετείχαν στη διαδικασία κρίσης των εργασιών. Εκ μέρους της Οργανωτικής Επιτροπής τους ευχαριστώ για το σοβαρό έργο που προσέφεραν και για την συμβολή τους στην προσπάθεια απόκτησης Πρακτικών υψηλού επιπέδου.

Στο 9ο αυτό Συνέδριο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, η Οργανωτική Επιτροπή έκρινε ότι θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο για όλους μας, αλλά ιδιαίτερα για τους νέους συναδέλφους, η πρόταξη στις συνεδρίες, προσκεκλημένων ομιλιών που να αγκαλιάζουν ευρύτερα το θέμα της συνεδρίας, να παρουσιάζουν μια υψηλού επιπέδου επισκόπηση, μια κριτική παρουσίαση της υφισταμένης γνώσης, τις νέες απόψεις και τις σημερινές τάσεις έρευνας. Ευχαριστούμε θερμώς τους ομιλητές για τον χρόνο και τον κόπο που διέθεσαν για την υλοποίηση της προσφοράς αυτής. Ενας ειδικός τόμος, ο έκτος, θα περιλαμβάνει τις εργασίες των προσκεκλημένων αυτών ομιλητών. Η έκδοση του θα είναι πιστεύουμε άμεση αφού ήδη η Οργανωτική Επιτροπή έχει στα χέρια της τα περισσότερα κείμενα.

Οπως έχει καθιερωθεί, στη διάρκεια κάθε Συνεδρίου της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας δίνεται έμφαση σε θέμα επικαιρότητας ή ιδιαιτέρου ενδιαφέροντος. Στο 9ο αυτό Συνέδριο η έμφαση δίδεται στην συμβολή των Γεωεπιστημών στην Ανάπτυξη. Η έμφαση αυτή υλοποιείται με ειδικές παρουσιάσεις, σε ανοικτές συνεδριάσεις, από Υπουργεία, Ερευνητικά Ινστιτούτα, Οργανισμούς και Εταιρείες, όπου θα παρουσιασθεί και θα υπογραμμισθεί η συμβολή της Γεωλογίας στην αναζήτηση και εκμετάλλευση ορυκτών πόρων, στην προστασία έναντι φυσικών καταστροφών και στην μελέτη, κατασκευή και λειτουργία των έργων υποδομής. Σχετικώς με τα τελευταία, στη χώρα μας παρατηρείται αυτή την περίοδο ένας οργασμός, κυρίως στην κατασκευή μεγάλων συγκοινωνιακών έργων. Η σωστή κατανόηση των γεωλογικών συνθηκών των περιοχών που διατρέχονται από τα έργα αυτά, της προελεύσεως, συστάσεως και γεωλογικής ιστορίας κάθε σχηματισμού, αποτελούν θεμελιώδη προϋπόθεση για την αντιμετώπιση των τεχνικών θεμάτων σχεδιασμού και κατασκευής τους. Είμαστε ιδιαίτερα ευγνώμονες προς το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Εργων, που αναγνωρίζοντας τη συμβολή της Γεωλογίας έθεσε το Συνέδριο υπό την αιγίδα του. Η Οργανωτική Επιτροπή ελπίζει ότι θα μπορέσει να δημοσιεύσει το περιεχόμενο των ειδικών αυτών παρουσιάσεων σε μια μετασυνεδριακή ειδική έκδοση.

Αν οι βασικοί τόμοι του Συνεδρίου παραδίδονται εγκαίρως στους συνέδρους και την επιστημονική κοινότητα, αυτό γίνεται χάρις στην οικονομική συμπαράσταση πολλών. Θεωρούμε λοιπόν βαθιά υποχρέωση μας να

ευχαριστήσουμε θερμά εκτός από το Υπουργείο Περιβάλλοντος Χωροταξίας και Δημόσιων Εργων, το Υπουργείο Πολιτισμού, τα Ερευνητικά Ινστιτούτα, Α.Ε.Ι. και τους άλλους χορηγούς, εταιρίες του Δημοσίου και ιδιωτικές εταιρίες που με τόση προθημεία ανταποκρίθηκαν στην πρόσκληση μας.

Ας μου επιτραπεί τέλος να εκφράσω τις προσωπικές μου ευχαριστίες προς όλους τους συναδέλφους της Οργανωτικής Επιτροπής για την συλλογική προσπάθεια που καταβλήθηκε και την έξοχη συνεργασία, καθώς να ευχαριστήσω και τον Επιμελητή της εκτύπωσης κ. Παύλο Παυλίδη και την φοιτήτρια του Γεωλογικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Αθηνών Ελισάβετ Χατζηχαραλάμπους για την πρόθυμη και υπεύθυνη εργασία που προσέφεραν στην προετοιμασία των τόμων.

Παύλος Γ. Μαρίνος
Πρόεδρος
της Οργανωτικής Επιτροπής

Αθήνα, 3 Σεπτεμβρίου 2001

PROLOGUE

The Bulletin XXIV of the Geological Society of Greece contains the papers of the 9th International Congress of the Society. The five volumes of the bulletin cover the whole spectrum of Earth Sciences with new information and findings from basic research as well as applied issues. The response of geoscientists from Greece and many other countries has been impressive. A total of 248 papers are included in the Proceedings, half of which are in English, giving, thus, the possibility for a wider use of the Bulletin worldwide. All papers were subjected to the scrutiny of reviewers following the international standards, applied by all reputed journals. The Organizing Committee expresses special thanks for the valuable contribution of the reviewers for their assistance in producing high quality proceedings.

A considerable number of papers deals with the geology of other countries in the Balkans and our next congress could considerably contribute on this issue by putting its emphasis on this region of Europe.

In the 9th International Congress, key note lectures preceed the thematic sessions with the goal to present a critical review on a main topic or to present findings of particular interest. A sixth volume will include the papers from these keynote lectures and will be published soon after the Congress takes place. We are deeply thankful for the contribution of the key lecturers.

In this Congress, special emphasis is given to the contribution of Geosciences to a nation's Development. Special presentations are scheduled on this contribution focusing on the investigation and exploitation of natural resources, on the protection from natural hazards and on the design and construction of infrastructure works in Greece.

Warm thanks are finally addressed to all my colleagues of the Organizing Committee for our excellent and efficient collaboration. To all supporters and sponsors we are truly grateful.

Paul G. Marinos
President
of the Organizing Committee

Athens, 3 September 2001

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ – CONTENTS

ΤΟΜΟΣ 1 – VOLUME 1

ΓΕΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ, ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ, ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ
GENERAL GEOLOGY, TECTONICS, GEOMORPHOLOGY

ΓΕΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ – GENERAL GEOLOGY

Αλεξόπουλος, Α. & Ε., Μωραΐτη: Συμβολή στη γνώση της γεωλογίας της Αττικής. Η Χερσόνησος της Λομβάρδας (Ζωστήρ)

Contribution to the knowledge of the geology of Attica. The Peninsula of Lomvarda (Zostir) 3

Λέκκας, Ε., Δανάμος, Γ. & Γ., Μαυρίκας: Γεωλογική δομή και εξέλιξη των νήσων Κεφαλλονιάς και Ιθάκης

Geological Structure and Evolution of Kefallonia and Ithaki islands 11

Λέκκας, Ε. Λ., Λόζιος, Σ.Γ. & Γ.Δ., Δανάμος: Γεωλογική και τεκτονική δομή της περιοχής μεταξύ των ορέων Αιγάλεω και Πάρνηθας (Αττική, Ελλάδα) και η σημασία τους στον αντισεισμικό σχεδιασμό

Geological and tectonic structure of the area between Aigaleo and Parnitha Mt. (Attica, Greece) and their importance to antiseismic planning 19

Μανούτσογλου, Ε., Σπυρίδωνος, Ε., Soujon, A. & V., Jacobshagen: Αναθεώρηση του γεωλογικού χάρτη και τρισδιάστατη προσομοίωση της γεωλογικής δομής της ευρύτερης περιοχής του φαραγγιού της Σαμαριάς, Δ. Κρήτη

Revision of the geological map and 3D modelling of the geological structure of the Samaria Gorge Region, W. Crete 29

Μαριολάκος, Η., Φουντούλης, Ι. & Ι., Λαδάς: Παλαιογεωγραφική εξέλιξη της ΝΔ Πελοποννήσου κατά το Τεταρτογενές

Paleogeographic Evolution of SW Peloponnesus during Quaternary 37

Σκούρτσος, Ε., Αλεξόπουλος, Α., Ζαμπετάκη-Λέκκα, Α. & Σ., Λέκκας: Η παρουσία των εσωτερικών Ελληνίδων στην οροσειρά του Πάρνωνα, Κεντροανατολική Πελοπόννησος

The occurrence of the Internal Hellenides on Parnon mountain range, Centraleastern Peloponnesus 47

Angelova, D.: Quaternary geology, geomorphology and tectonics in the Ogosta river valley system, the Danubian plain (Bulgaria) 55

Atzemoglou, A., Kondopoulou, D. & I., Zananiri: Paleomagnetism and magnetic fabrics of the Almopias, Thessaly and Milos volcanics. Implications for the regional deformation 61

Guzzetta, G. & I. Repola: The so called "triassic breccias" of the Ionian zone in Greece and Albania: Their stratigraphic position and the ensuing tectonic implications 69

Krohe, A. & E. Mposkos: Structural evolution and exhumation history of the Rhodope UHP-HP metamorphic province (Northern Greece) 75

Lekkas, E., Danamos, G., Skourtsos, E. & D. Sakellariou: The occurrence and geodynamic significance of the volcano-sedimentary Tyros-beds (base of the Gavrovo-Tripolis unit) on Rhodes island, Dodekanese, SE Aegean 83

Most, T., Frisch, W., Dunkl, I., Kadosa, B., Boev, B., Avgerinas, A. & A., Kilias: Geochronological and structural investigations of the Northern Pelagonian crystalline zone. Constraints from K/Ar and zircon and apatite fission track dating. 91

Petrakakis, K., Faupl P., Migiros, G. & A., Pavlopoulos: Pre-tertiary blueschist facies metamorphism in the Hellenides evidenced by detrital blue amphiboles in the Paleocene flysch of the Othrys mountain 97

Photiades, A. & N., Carras: Stratigraphy and geological structure of the Lavrion area (Attica, Greece) 103

Photiades, A. & F., Pomoni - Papaioannou: Contribution to the structural study of the Rhodiani ophiolites, Vourinos massif 111

ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ - TECTONICS

Αλεξόπουλος, Ι., Φουντούλης, Ι., Καμπούρης, Π., Μαριολάκος, Η. & Τ., Παπαδόπουλος: Γεωηλεκτρικές διασκοπήσεις στην έρευνα του καλυμμένου ρήγματος Τατοΐου

Geolectrical survey for Tatoi (Athens, Greece) blind fault 121

Αυγερινάς, Α., Κίλιας, Α., Κορωναίος, Α., Μουντράκης, Δ., Frisch, W., Dunkl, I. & T., Most: Τεκτονική εξέλιξη του Πελαγονικού κρυσταλλοσχιστώδους κατά την διάρκεια του Κρητιδικού (δυτικό τμήμα οροσειράς Βορά, Μακεδονία, Ελλάδα)

Cretaceous structural evolution of the Pelagonian crystalline in western Voras Mt (Macedonia, Northern Greece) 129

Κατριβάνος, Ε., Μουντράκης, Δ., Κίλιας, Α. & Σ., Παυλίδης: Πρώτα αποτελέσματα μελέτης της γεωλογικής δομής και της κινηματικής της παραμόρφωσης στο όρος Τζένα (υποζώνη Πάϊκου, Κεντρική Μακεδονία, Ελλάδα)

Preliminary results of the geological structure and kinematics of deformation in Mt. Tzena (Paikon subzone, Central Macedonia, Greece) 137

Κίλιας Α.: Βράδυ – Ορογενετική έκταση στις Ελληνίδες οροσειρές

Late orogenic extension in Hellenides 149

Λέκκας, Ε.Λ., Δανάμος, Γ.Δ. & Σ.Γ., Λόζιος: Νεοτεκτονική δομή και εξέλιξη της νήσου Λευκάδας

Neotectonic structure and evolution of Lefkada island 157

Μαριολάκος, Η., Φουντούλης, Ι. & Δ. Θεοχάρης: Νεοτεκτονική δομή και εξέλιξη της νήσου Σαλαμίνας

Neotectonic structure and evolution of Salamis island 165

Μαριολάκος, Η., Κράνης, Χ., Μαρουκιάν, Χ. & Ι., Φουντούλης: Τεκτονικά ελεγχόμενη εξέλιξη υδρογραφικών δικτύων στη Λοκρίδα (Στερεά Ελλάδα)

Tectonically controlled drainage evolution in Lokris (Central Greece) 175

Μαριολάκος, Η., Φουντούλης, Ι., Σιδέρης, Χ. & Θ., Χατούπης: Μορφονεοτεκτονική δομή του όρους Πάρνηθα Αττικής

The morphoneotectonic structure of Parnis Mt. (Attica, Greece) 183

Παπανικολάου, Ι.Δ. & Ε.Λ., Λέκκας: Φαινόμενα συνιζηματογενούς τεκτονισμού κατά τη μετάβαση από την ανθρακική στην κλαστική ιζηματογένεση στην Ιόνια ενότητα (περιοχή Μεσολόγγι)

Syn-sendimentary tectonics in the Ionian unit during the transition from carbonate to clastic sedimentation 191

Παυλίδης, Σ., Κουκουβέλας, Ι., Σταματόπουλος, Λ., Αγραφιώτης, Δ., Αλεξανδρής, Γ.Α., Ζυγούρη, Β. & Σ., Σμπόρας: Παλαιοσεισμολογική μελέτη του ανατολικού κλάδου του ρήγματος της Ελίκης (Κορινθιακός)

Paleoseismological investigation of the eastern "segment" of the Heliki fault, Gulf of Corinth, Greece 199

Σακελλαρίου, Δ., Ρουσάκης, Γ., Κράνης, Χ., Καμπέρη, Ε., Γεωργίου, Π. & Ν., Σκουλικίδης: Νεοτεκτονικές κινήσεις, ιζηματογένεση και διακύμανση της στάθμης της λίμνης Βεγορίτιδας στο Ανώτερο Τεταρτογενές

Neotectonic movements, sedimentation and water-level fluctuation of the Lake Vegoritis in Upper Quaternary 207

Σκούρτσος, Ε., Αλεξόπουλος, Α. & Σ., Λέκκας: Τεκτονική δομή και εξέλιξη της ανώτερης πλάκας του μεταμορφικού πυρήνα της Βλαχοκερασιάς (Κεντρική Πελοπόννησος)

Tectonic structure and evolution of the upper plate of Vlahokerasia Metaporphic core (Central Peloponnesus) 217

Φουντούλης, Ι. & Μ., Φούμελης: Ασσύμετρη ανάπτυξη υδρογραφικών δικτύων παράγων αναγνώρισης περιστροφών νεοτεκτονικών ρηξιτεμάχων. Η περίπτωση των λεκάνων Στουρναρορέματος και Μπελεσίτσα (Ν. Φωκίδας)

Asymmetric development of drainage networks as a factor for the recognition of neotectonic block rotation. The case of Stournarorema and Belesitsas basins (Fokida prefecture, Greece) 227

Flotte, N. & D., Sorel: Structural cross sections through the Corinth-Patras detachment fault-system in Northern Peloponnesus (Aegean Arc, Greece) 235

Kokkalas, S.: Tectonic evolution and stress field of the Kymi-Aliveri basin, Evia island, Greece 243

Kranis, H., Palyvos, N., Livaditis, G. & H.,Maroukian: The Hyambolis zone: geomorhological and tectonic evidence of a transverse structure in Lokris (Central Greece) 251

Metaxas, C., Angelopoulos, A., Lalechos, S & D., Foundoulis: Deep tectonic structure of Northwestern Attica, Greece: Geodynamic pattern of Athens earthquake 259

Mountrakis, D., Thomaidou, E., Zouros, N. & A., Kilias: Kinematic analysis and tertiary evolution of the Lesvos ophiolites and metamorphic sole (Aegean sea, Greece) 267

Mulugeta, G., Sokoutis, D. & M., Bonini: Stress control of frictional hangingwall accommodation above thrust ramps 275

Kranis, H.D. & D.I., Papanikolaou: Evidence for detachment faulting on the NE Parnassos mountain front (Central Greece) 281

Papanikolaou, D. & P., Nomikou: Tectonic structure and volcanic centers at the eastern edge of the aegean volcanic arc around Nisyros island 289

Papanikolaou, D., Metaxas, C. & G., Chronis: Neotectonic structure of the Lakonikos gulf 297

Papazachos, C.B., Vamvakaris, D.A., Vargemezis, G.N. & E.V., Aidona: A study of the active tectonics and deformation in the Mygdonia basin (N. Greece) using seismological and neotectonic data 303

Pavlides, S., Kociu, S., Mukelli, P., Hyseni, A. & N., Zouros: Arhaeological evidence for seismic activity in Butrinti (SW Albania)and neotectonics of the area 311

Prenjasi, E., Sina, M., Avdulaj, F. & Y., Sulaj: Tectonic relationship between the Druja (Gavrovo) and the Ionian zones of the Albania thrust belt 321

Ring, U.: Structure and deformation history of Astypalea island, Aegean Sea 329

Sverdrup, E., Skov, T., Solheim, M., Aarseth, E. & R.H., Gabrielsen: The use of field data from the faulted margin of the gulf of Corinth as input to the reservoir model of the Lavrans Field, Haltenbanken, offshore Norway 337

Tuktun, Z. & S., Pavlides: Small scale contractional-extensional structures and morphotectonics along the fault traces of Izmit-Cocaeli (Turkey) 1999 earthquake 345

Xypolias, P.: The rheological properties of rocks in a compressional ductile shear zone, pyllite-quartzite series, Peloponnese 353

ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ – GEOMORPHOLOGY

Βαϊόπουλος, Δ., Σκιάνης, Γ.Α., Τσάρμπος, Β. & Β., Σαμπώ: Ένα τρισδιάτατο μοντέλο μορφολογικής εξέλιξης ορεινού όγκου λόγω της διαβρωτικής δράσης των υδάτων

A 3-D Model the morphological evolution of a mountain, as a result of fluvial processes 363

Γαλανάκης, Δ.: Μορφολογική διαφοροποίηση της λεκάνης του Αλμυρού και ο ρόλος της πρόσφατης ρηξιγενούς τεκτονικής

Brittle tectonic and morphological alteration of Almyros basin 371

Καρύμπαλης, Ε., Τέγου, Μ. & Ο., Τσαλκιτζή: Διερεύνηση παραγόντων διαμόρφωσης των Δέλτα της Κεντρικής Ελλάδας

Study of delta formation factors at Central Greece 381

Λειβαδίτης, Γ. & Α., Αλεξούλη – Λειβαδίτη: Μορφολογία της νήσου Τήνου

Geomorphology of the island of Tinos 389

Λυκούδη, Ε.: Γεωμορφολογική εξέλιξη της λεκάνης απορροής του άνω ρού του Αχελώου

Geomorphic evolution of the upper reaches of the drainage basin of Acheloos river 397

Μαριολάκος, Η. & Δ., Θεοχάρης: Μετατοπίσεις των ακτογραμμών στο Σαρωνικό κατά τα τελευταία 18.000 χρόνια και η Κυχρεία Παλαιολίμνη

Shorelines displacement in the Saronic gulf area during the last 18.000 years and the Kihrea Paleolake 405

Μπουζίνος, Α., Παπαζήσιμου, Σ., Χρηστάνης, Κ. & Π.Κ., Τζεδάκης: Το «πλωτό» έλος της λίμνης Βουλκαρίας (Ν. Αιτωλοακαρνανίας)

The floating mire of Voulkaria lake (Prefecture of Aitoloakarnania) 415

Ξειδάκης, Γ. & Π., Δελημάνη: Γεωμορφολογική ταξινόμηση των ακτών της Θράκης κατά Valentin

Geomorphological classification of the Thrace coasts after Valentin 423

Παπαδοπούλου - Βρυνιώτη, Κ.: Ανθρωπογενείς παράγοντες στη γεωμορφολογική εξέλιξη της Β.Α. και Α. των λουτρών της Αιδηψού περιοχής (Β. Εύβοια)

Anthropogenic factors in the geomorphological evolution of the NE and E region of the Loutra Aedipsus area (N. Evia-Hellas) 433

Παπαδοπούλου - Βρυνιώτη, Κ. & Θ., Μπέλλος: Γεωμορφολογικές παρατηρήσεις σε καρστικές γεωμορφές των ορεινών όγκων Παρνασσού, Ελικώνα, Γκιώνας (Ελλάδα)

Geomorphological observation in karst landforms in the mountains of Parnassos – Helikon – Giona (Greece) 439

Σαμπώ, Β., Γκουρνέλος, Θ., Ευελπίδου, Ν. & Α., Βασιλόπουλος: Δημιουργία βάσης δεδομένων και χάρτη επικινδυνότητας διάβρωσης της περιοχής της λίμνης Τριχωνίδας χρησιμοποιώντας κανόνες ασαφούς λογικής σε περιβάλλον Γ.Σ.Π.

Data base and erosion risk map creation at Trichonida lake using fuzzy sets and G.I.S. 443

Ψιλοβίκος, Α., Βαβλιάκης, Ε., Βουβαλίδης, Κ. & Ε., Παπαφιλίππου – Πέννου: Γεωμορφολογικές, υδρογραφικές και ιζηματολογικές διεργασίες στη λεκάνη των Σερρών που οφείλονται στη δράση της ρηξιγενούς τεκτονικής του Τεταρτογενούς

Geomorphological, hydrographical and sedimentological processes at the Serres basin due to quaternary fault tectonics 451

Maroukian, H., Palyvos, N., Pavlopoulos, K. & E., Nicolopoulos: Palaegeographic evolution of the Kerinthos coastal area (NE Evia island) during the late Holocene 459

Persson, K.S. & D., Sokoutis: Erosion of orogenic wedges - a sandbox view 467

Riedl, H.: The Palaokarst of Chios and Pholegandros - types of widespread karst generations in Greece 475

Zelilidis, A.: Drainage evolution and river flooding related to tectonic and human activities 483

ΤΟΜΟΣ 2 – VOLUME 2

ΠΑΛΑΙΟΝΤΟΛΟΓΙΑ - ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ - ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑ
ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΑ - ΓΕΩΤΟΠΟΙ
PALAEONTOLOGY - STRATIGRAPHY - MARINE GEOLOGY
SEDIMENTOLOGY - GEOSITES

ΠΑΛΑΙΟΝΤΟΛΟΓΙΑ – PALAEONTOLOGY

Μαρκοπούλου - Διακαντώνη, Α.: Παλαιοοικολογικές παρατηρήσεις στους κοραλλιογενείς υφάλους του ανωτέρου Τορτονίου μεταξύ των επαρχιών Βιάννου και Ιεράπετρας (ΝΑ Κρήτη)

Paleoecological observations of the corals reefs of the upper Tortonian between Viannos - Ierapetra provinces (SE Crete) 495

Μαρκοπούλου - Διακαντώνη, Α., Μίρκου, Ρ.Μ. & Μ. Παπαδάκη: Η ανεύρεση βρυοζώων στο κατώτερο Πλειόκαινο Κρήτης (Μαρωνία, Επαρχία Σητείας). Συστηματική – Παλαιοοικολογία

The finding of bryozoans from the lower Pliocence of Crete (Maronia – Sitia). Systematics – Paleoecology 503

Συμεωνίδης, Ν.Κ. & Β.Ι., Γιαννόπουλος: Πλειστοκαινικές πανίδες του σπηλαίου «Γλυφάδα» Διρού Λακωνίας

Pleistocene faunas of "Glyfada" cave, Diros, Laconia 515

Συμεωνίδης, Ν., Μαρκοπούλου - Διακαντώνη, Α. & Β., Γιαννόπουλος: Μια νέα εμφάνιση κρητιδικών εχίνων στην περιοχή Παλαιοκάστρου Στυλίδας Νομού Φθιώτιδας

A new evidence of cretaceous echinoids at the region Paleokastro of Stylis area (Fthiotida district) 523

Athanassiou, A.: New findings of fossil large mammal remains in the Penios valley (Area of Larissa, Thessaly, Greece) 533

Myftari, S., Bako, M., & B., Myftari: The study of lepidocyclina (eulepidina) (foraminifera) from middle Oligocene to lower Miocene of South Albania 541

Prillo, S., Mecaj, T. & J., Prillo: Other coiling changes in *Globoratalia Acostaensis* unknown till now in Mediterranean area 549

ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ – STRATIGRAPHY

Γεραγά, Μ., Τσαϊλά - Μονοπώλη, Σ., Παπαθεοδώρου, Γ., Ιωακείμ, Χ. & Γ., Φερεντίνος: Συμβολή της παραγοντικής ανάλυσης στη μελέτη του παλαιοκλίματος και της παλαιωκεανογραφίας στο ΝΔ-κό Αιγαίο Πέλαγος

Contribution of factor analysis to the study of paleoclimatic and paleoceanographic variability in SW Aegean sea, Greece 557

Ζαμπετάκη-Λέκκα, Α. & Α., Αλεξόπουλος: Νέα δεδομένα επί της στρωματογραφίας του Δογγερίου-Κενομανίου της σειράς της Τρίπολης στην Κεντρική Κρήτη

New data on the Dogger – Cenomanian stratigraphy of Tripolitza series in Central Crete 565

Μαρκοπούλου-Διακαντώνη, Α. & Γ., Καγκιούζης: Ωτόλιθοι από το κατώτερο Πλειόκαινο της τομής Πρασσιών (Ρέθυμνο, Κρήτη). Συστηματική παλαιοοικολογία

Otoliths from the lower Pliocene of the section Prassies (Rethymnon, NW – Crete). Systematics – Paleoecology 577

Μερμύγκη, Α., Μαρκοπούλου - Διακαντώνη, Α. & Α., Ζαμπετάκη - Λέκκα: Νέα παλαιοντολογικά και στρωματογραφικά δεδομένα επί της ανωκρητιδικής επίκλυσης στην ζώνη Ανατολικής Ελλάδας (Μαρμέϊκο, Πτώον Όρος, Βορειοανατολική Βοιωτία)

New paleontological and stratigraphical data on the upper – cretaceous transgression of the Pelagonian zone s.l. (Marmeiko, Ptoon Mt. NE Beotia) 585

Σινέκογλου, Α., Μαρκοπούλου - Διακαντώνη, Α. & Ο., Dragastan: Η συμβολή των οικοζωνών στην οικοστρωματογραφία. Παράδειγμα η πλειο-πλειοστοκαινική λεκάνη Μαγούλας-Καράτουλας (Ηλεία, ΒΑ Πελοπόννησος)

The contribution of the ecozones to the ecostratigraphy. As an example the Plio - Pleistocene basin of Magoula – Karatoulas (Ilia, NE Peloponnesos) 593

Φουντούλης, Ι., Μαρκοπούλου-Διακαντώνη, Α., Μπακοπούλου, Α., Μωραϊτη, Ε., Μίρκου, Μ.Ρ. & Χ., Σαρόγλου: Η παρουσία θαλάσσιων πλειοκαινικών ιζημάτων στην Μεσοελληνική Αύλακα (Όχθες Πραμορίτσα, Γρεβενά)

The presence of marin Pliocene sendiments in the Mesohellenic Trough (Pramoritsa banks, Grevena, Greece) 603

Buli, K., Prillo, S., Buli, N., Kumati, L. & R., Roqi: Messinian biostratigraphy based on foraminifera and ostracodes in Ionian zone of Albania 613

Danelian, T., Bonneau, M., Cadet, J.P., Poisson, A. & B., Vrielynck: Palaeoceanographic implications of new and revised bio-chronostratigraphic constraints from the Profitis Ilias Unit (Rhodes, Greece) 619

Drinia, H.: Palaeoenvironmental significance of a late Miocene benthic foraminifera fauna from Apostoli Formation, Central West Crete, Greece 627

Guri, S., Gjani, L., Ranxha, S., Guri, M. & A., Xhaxhiu: Sequence stratigraphy, quaternary basin analyses in the Adriatic Foredeep 635

Triantaphyllou, M.: Quantative calcareous nannofossil biostratigraphy of Bay Akrotiri section (Cefallinia island, W. Greece). Tracing the gephyrocapsid size-trend in an early Pleistocene terrigenous sequence 645

ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑ - MARINE GEOLOGY

Περισοράτης, Κ., Κονισπολιάτης, Ν., Ζημιανίτης, Ε., Γαλανοπούλου, Σ. & Π., Ζαχαράκη: Υποθαλάσσιες γεωλογικές έρευνες στην ευρύτερη περιοχή του κόλπου του Ναυαρίνου, Νότιο Ιόνιο

Marine geological researches in the greater bay of Navarino area, Southern Ionian sea 655

Χασιώτης, Θ., Παπαθεοδώρου, Γ. & Γ., Φερεντίνος: Επιφανειακά κατολισθητικά φαινόμενα και ανάλυση ευστάθειας υποθαλάσσιων πράνων στην πλαγιά μεταξύ Κέρκυρας – Παξών (Πλαγιά Δυτ. Ελλάδας)

Surficial mass movements and submarine slope stability analysis between Kerkyra and Paxi slope (Western Greek slope) 663

Lykousis, V., Rousakis, G., Pavlakis, P. & M., Alexandri: Stratigraphy and dating of a large slumping event in the Northern Aegean 671

Ravasopoulos, J., Papatheodorou, G. & J., Kapolos: Effects of an active pockmark field on the distribution of heavy metals of surficial sediments in the Gulf of Patras, Greece 679

ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΑ – SEDIMENTOLOGY

Αλμπανάκης, Κ., Ψιλοβίκος, Α. & Κ., Βουβαλίδης: Ορισμένα χαρακτηριστικά του νέου ταμιευτήρα της Πλατανόβρυσης που επηρεάζουν το ποτάμιο σύστημα του Νέστου

Some characteristics of the new reservoir of Platanovrysi that affect the river Nestos system 691

Κατή, Μ.: Φάσεις εξωτερικής κλιτύος των ηωκαινικών ασβεστόλιθων στην τομή των Αγίων Πάντων (Ζάκυνθος, Δυτική Ελλάδα)

Toe-of-slope facies of the Eocene limestones in Aghioi Pantes sequence (Zakynthos island, Western Greece) 699

Κανελλόπουλος, Θ.Δ., Καψιμάλης, Β., Αγγελίδης, Μ.Ο., Καμπέρη, Ε. & Α., Καραγεώργης: Μελέτη των σύγχρονων ιζηματογενών διεργασιών στο Μέτωπο του Δέλτα και στο Προδέλτα του ποταμού Έβρου, ΒΑ Αιγαίο Πέλαγος

Consideration of modern sendimentary processes of the Evros river delta front and prodelta, NE Aegean sea 709

Καραλή - Βουδούρη, Α., Λειβαδίτης, Γ. & Α., Μέττος: Μελέτη παράκτιων ιζημάτων περιοχής Κόλπου Λουτρακίου

Study of the coastal sediments of the Loutraki gulf area 717

Περισοράτης, Κ., Ανδρινόπουλος, Α., Ζημιανίτης, Ε. & Π.Ζαχαράκη: Η δημιουργία και ανάπτυξη τραπεζών μεταπληροφοριών: το πρόγραμμα Euromarsin για τα δείγματα θαλάσσιων ιζημάτων

The establishment of metadatabase: The program Euromarsin for the marin sediments samples 725

Πούλος, Σ.Ε., Δρακόπουλος, Π.Γ., Λεοντάρης, Σ.Ν., Τσαπάκης, Ε. & Ε., Χατζηγιάννη: Ο ρόλος των παλιρροϊκών ρευμάτων στη σύγχρονη ιζηματογένεση του Διαύλου Αυλίδας (Νότιος Ευβοϊκός Κόλπος)

The contribution of tidal currents in the sedimentation of the Strait of Avlida, Southern Evoikos Gulf (Greece) 731

Τσαλκιτζή, Ο. & Γ., Αναστασάκης: Άνω Τεταρτογενής ιζηματογένεση στη λεκάνη των Βαλεαρίδων

Late quaternary sedimentation in the Balearic basin 737

Χριστοδουλοπούλου, Τ.Α., Τσώλη - Καταγά, Π., Κούκης, Γ.Χ. & Ν., Κοντόπουλος: Μελέτη μικροδομών αργιλικών ιζημάτων: εφαρμογή σε μαργαϊκά ιζήματα της Β. Πελοποννήσου

The study of the microstructures of clay sediments: a case study of marly sediments from N. Peloponnese 745

Ananiadis, G. & A., Zelilidis: Depositional environments of tertiary turbiditic sediments in Metsovo Basin, NW Greece 755

Hrissanthou, V. & A., Psilovikos: Distributed modeling of soil erosion and sediment transport 763

Neumann, P.: Turbidite deposition in the Early Late Cretaceous Pindos Basin (External Hellenides) 771

Solakius, N. & M., Kati: The palaeogeographic distribution of stromatolites in the Parnassus zone, Central Greece, during the early to middle Paleocene 779

Vacalas, J., Ananiadis, G., Mpourlokas, J., Poulimenos, D., Getsos, K., Pantopoulos, G., Avramidis, P., Zelilidis, A. & N., Kontopoulos: Palaeocurrent directions as an indicator of Pindos foreland evolution (central and southern part), Western Greece 785

ΓΕΩΤΟΠΟΙ – GEOSITES

Θεοδοσίου - Δρανδάκη, Ε.: Γεωλογικό πλαίσιο για την επιλογή γεώτοπων σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Διεθνούς Ένωσης Γεωεπιστημών (IUGS) και της Ευρωπαϊκής Εταιρείας για τη Διατήρηση της Γεωλογικής – Γεωμορφολογικής Κληρονομιάς (ProGEO). Πρώτη Φάση: Ετοιμασία ενός πρώτου πλαισίου σε επίπεδο χώρας

Framework for the geosites selection according to the International Union of Geological Sciences (IUGS), and the European Association for the Conservation of Geological - Geomorphological heritage (ProGEO). First phase: an attempt for a country framework. 795

Θεοδοσίου - Δρανδάκη, Ε., Παπαδοπούλου - Βρυνιώτη, Κ. & Α., Μαρκοπούλου - Διακαντώνη: Γεωλογικό πλαίσιο για την επιλογή γεώτοπων σύμφωνα με τις προδιαγραφές της Διεθνούς Ένωσης Γεωεπιστημών (IUGS) και της Ευρωπαϊκής Εταιρείας για τη Διατήρηση της Γεωλογικής – Γεωμορφολογικής Κληρονομιάς (ProGEO).

Δεύτερη Φάση: άνοιγμα μιας συζήτησης στη χώρα, δημοσίευση του πλαισίου, βελτίωση-συμπλήρωση του πλαισίου

Framework for the geosites selection according to the International Union of Geological Sciences (IUGS), and the European Association for the Conservation of Geological - Geomorphological heritage (ProGEO). 2nd phase: opening of a discussion in the country, publishing and more or less finalizing the country framework 803

Serjani, A., Hallaci, H., Neziraj, A. & A., Hallaci: Karst and geotops of karst origin in Albania 811

Ρόκκα, Α.: Η γεωλογία στην Α΄Βάθμια Εκπαίδευση. Δυνατότητες και προοπτικές

Geology in primary education; Potential and perspectives 819

ΤΟΜΟΣ 3 – VOLUME 3

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ - ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ - ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ
MINERALOGY - PETROLOGY - ORE DEPOSITS - GEOCHEMISTRY
INDUSTRIAL MINERALS - ENERGY RESOURCES

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ - MINERALOGY

Βασιλάτος, Χ., Κ., Μπάρλας, Κ., Σταματάκης, Μ. & Σ., Τσιβίλης: Βολφραμίτης-αντιμονίτης Ριζανών Λαχανά Νομού Κιλκίς. Δυνατότητα χρήσης τους ως ευτηκτικών στην παρασκευή τσιμέντου

Wolframite – stibnite mineral assemblages from Rizana Lachanas, Macedonia, Greece and their possible use as flux agent in the manufacturing of clinker 827

Δήμου, Ε.: Τα αλογονούχα ορυκτά ατακαμίτης, ιωδαργυρίτης, χλωραργυρίτης, στην επιθερμική μεταλλοφορία χρυσού του Προφήτη Ηλία της Μήλου και η σημασία τους

The alogenide minerals atacamite, iodargyrite in the epithermal gold mineralization of Profitis Ilias Milos island and their importance 835

Περγαμάλης, Φ., Καραγεωργίου Δ.Ε., Κουκούλης, Α. & Ι., Κατσίκης: Ορυκτολογική και χημική σύσταση άμμων παράκτιας ζώνης Νέας Περάμου – Λουτρών Ελευθέρων Ν. Καβάλας

Mineralogical and chemical composition of sand ore deposits in the seashore zone N. Peramos - L. Eleftheron (N. Greece) 845

Τσιραμπίδης, Α. & Θ., Παπαλιάγκας: Ορυκτολογική σύσταση και φυσικά χαρακτηριστικά μαργαϊκών εδαφών Ηράκλειου Κρήτης

Mineralogical composition and physical characteristics of marly soils from Heraklion Crete 851

Kitsopoulos, K., Scott, P., Jeffrey, C. & N., Marsh: The mineralogy and geochemistry of zeolite-bearing volcanics from Acrotiri (Santorini island) and Polyegos (Milos group of islands), Greece. Implications for geochemical classification diagrams 859

Papoulis, D. & P., Tsolis-Katagas: Kaolinization processes in the phyolitic rocks of Kefalos, Kos island, Aegean Sea, Greece 867

Papoulis, D. & P., Tsolis-Katagas: Kaolin deposits of Leucogia, Rhodope, Greece: Processes of Kaolinization 875

Perdikatsis, V. & V., Psycharis: X-Ray powder diffraction of mineralogical samples by X-Ray goebel mirrors 883

ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ - PETROLOGY

Ιωαννίδης, Ν. & Σ., Σκλαβούνος: Ενδείξεις υπερ-υψηλής πίεσης μεταμόρφωσης αμφιβολιτικών ξενόλιθων εντός του γρανίτη της Αρναίας

Indications for ultra-high pressure metamorphism of amphibolite xenolith in the Arnea granite 893

Arikas, K., Pape, M., Σερέλης, Κ. & Α., Τσαγκαλίδης: Πετρολογική – ορυκτολογική μελέτη των μεταβασιτών (πρασινιτών) της Λαυρεωτικής γεωτεκτονικό περιβάλλον σχηματισμού τους 901

Eleftheriadis, G., Frank, W. & K., Petrakakis: 40 Ar/39/Ar dating and cooling history of the Pangeon granitoids, Rhodope Massif (Eastern Macedonia, Greece) 911

Lamera, S., Seymour, K., Vamvoukakis, C., Kouli, M., Paraskevas, E. & Pe-Piper: The Polychnitos ignimbrite of Lesvos island 917

Mariolakos, K.: Schreinemakers diagrams of quinary systems with K+2 phases: A systematic classification 923

Mposkos, E. & D., Kostopoulos: Ultrahigh-pressure metamorphism of crustal rocks from the Rhodope metamorphic province: evidence from coesite, diamond and majoritic garnet in eclogites and metapelites 931

Mposkos, E. & M., Perraki: High pressure alpine metamorphism of the Pelagonian allochthon in the Kastania area (Southern Vermion), Greece 939

Mposkos, E., Kostopoulos, D. & A., Krohe: Low-P/High-T pre-Alpine metamorphism and medium-P Alpine overprint of the pelagonian zone documented in high-alumina metapelites from the Vernon massif, Western Macedonia, Northern Greece 949

Ozpinar, Y.: Petrographical, petrochemical investigation of Sandikli volcanic and usability of these rocks as trass, in Afyon region (Western Anatolia), Turkey 959

Papadopoulou, L., Christofides, G., Broecker, M., Koroneos, A., Soldatos, T. & G., Eleftheriadis: Petrology, geochemisty and isotopic characteristics of the shoshonitic plutonic rocks from Maronia area, West Thrace, Greece 967

Perraki, M. & E., Mposkos: New constraints for the alpine HP metamorphism of the Ios basement, Cyclades, Greece 977

Reischmann, T., Kostopoulos, D., Loos, S., Anders, B., Avgerinas, A. & S., Sklavounos: Late palaeozoic magmatism in the basement rocks Southwest of Mt. Olympos, Central Pelagonian zone, Greece: Remnants of a permo-carboniferous magmatic arc 985

Vlahou, M., Christofides, G., Eleftheriadis, G., Pinarelli, L. & A., Kassoli-Fournaraki: Major, trace element and Sr-isotope characterization of the Samothraki tertiary volcanic rocks, NE Aegean 995

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ - ORE DEPOSITS

Βουδούρης, Π.: Ορυκτοχημικές συγκρίσεις μαφικών ορυκτών και συνθήκες σχηματισμού των μεταλλοφοριών πορφυρικού τύπου Κασσιτερών (Σάππες) και Παγώνης Ράχης (Κίρκης)/Θράκη

Mineral composition of mafic minerals and ore deposition from the Kassiteres (Sappes) and Pagoni Rachi (Kirki) porphyry Cu-Mo prospects / W. Thrace 1005

Μέλφος, Β., Βουδούρης, Π., Αρίκας, Κ. & Μ., Βαβελίδης: Υψηλές περιεκτικότητες ρηνίου (Re) σε μολυβδαινίτες από μεταλλοφορίες πορφυριτικού Mo±Cu στη Θράκη (ΒΑ Ελλάδα)

Rhenium - rich molybdenites in Thracian porphyry Mo±Cu occurrences, NE - Greece 1015

Περγαμάλης, Φ., Καραγεωργίου, Δ. & Α., Κουκούλης: Συμβολή της ακτινοβολίας γ στον εντοπισμό αποθεματικού δυναμικού Ti, σπάνιων γαιών Th, U, Au παράκτιας ζώνης Νέας Περάμου - Λουτρών Ελευθέρων, Ν. Καβάλας

The location of Ti, REE, Th, U, Au deposits in the seafront zone of Nea Peramos - Loutra Eleftheron area, Kavala (N. Greece) using γ radiation 1023

Τόμπρος, Σ. & Κ., Σέϋμουρ: Υπολογισμός φυσικοχημικών παραμέτρων ΣS, ΣC, a_{H2S}, I και του περιεχομένου σε πετρογενετικά και μεταλλικά ιόντα, του υδροθερμικού ρευστού, της πολυμεταλλικής μεταλλοφορίας Au-Ag-Te της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, Τήνου, Κυκλάδες

Calculation of the physicochemical parameters ΣS, ΣC, a_{H2S}, I and of the metal ions content of the hydrothermall fluid that has precipitated Au-Ag-Te ores in Panormos - Liardades Bay area, Tinos Island, Cyclades 1031

Τόμπρος, Σ. & Κ., Σέϋμουρ: Υπολογισμός φυσικοχημικών παραμέτρων f_{S2}, f_{O2}, f_{CO2}, f_{Te2}, a_{S2}, a_{O2} και pH του μεταλλόφορου διαλύματος, της πολυμεταλλικής μεταλλοφορίας Au-Ag-Te της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, Τήνου, Κυκλάδες

Calculaton of the physicochemical parameters f_{S2}, f_{O2}, f_{CO2}, f_{Te2}, a_{S2}, a_{O2} and pH in the hydrothermal fluid that has precipitated Au-Ag-Te ores in Panormos - Liardiades bay area, Tinos island, Cyclades 1039

Gjoni, V.: Mali I, Lopes - 10 Korriku - Theken - Ternove chromite deposits and their potential 1049

Kilias, S.P., Naden, J., Leng, M. & I., Cheliotis: Fluid inclusion thermometric and stable isotope ($\delta^{18}0$-δD) evidence for "cryptic boiling" in the Profitis Ilias epithermal gold deposit, Milos: a potential exploration tool for epithermal gold 1053

Kitsopoulos, K., Scott, P. & C., Jeffrey: ISO 9000 quality assurance certification in the mining sector of Greece 1059

Melfos, V., Vavelidis, M. & K., Arikas: A new occurrence of argentopentlandite and gold from the Au-Ag-rich copper mineralisation in the Paliomylos area, Serbomacedonian massif, Central Macedonia, Greece 1065

Shawh, A. & D., Constantinides: The Sappes gold project 1073

ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ – GEOCHEMISTRY

Αρβανίτης, Α., Φυτίκας, Μ., Καβουρίδης, Θ. & Γ., Καρυδάκης: Γεωχημικά χαρακτηριστικά των γεωθερμικών ρευστών της περιοχής Θερμοπηγής-Σιδηροκάστρου (Λεκάνη Στρυμόνα, Μακεδονία)

Geochemical characteristics of geothermal fluids in Thermopigi - Sidirokastro area (Strymon basin, Macedonia) 1083

Δημητριάδης, Α.: Παγκόσμια γεωχημική χαρτογράφηση για τη διαχείριση του περιβάλλοντος στη νέα χιλιετία

Global Geochemical baselines for environmental management in the new millennium 1093

Δημητριάδης, Α.: Περιβαλλοντική γεωλογία: κλάδος των γεωπιστημών ή όρος της αγοράς;

Environmental geology: Branch of geosciences or a marketing term? 1101

Μαργαρίτης, Ι.: Συμβολή των ορυκτολογικών κοκκομετρικών και γεωχημικώ χαρακτηριστικών δελταϊκών αποθέσεων στη συγκέντρωση ^{137}Cs στο ίζημα

Contribution of mineralogical sedimentological and geochemical characteristics of deltaic deposits in the ^{137}Cs sediment concetration 1107

Σαχανίδης, Ι., Γεωργακόπουλος, Α., Φιλιππίδης, Α. & Α., Κασώλη - Φουρναράκη: Περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία των μαργαϊκών ενστρώσεων της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμύνταιου, Δ. Μακεδονία

Trace element contents in marls of the Ptolemais – Amynteon lignite basin, Western Macedonia, Greece 1115

Σκουλικίδης, Ν.: Τα επίπεδα και η πιθανή προέλευση των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα της λίμνης Βεγορίτιδας

Levels and possible sources of heavy metals in surficial sediments of lake Vegoritis 1123

Demetriades, A.: Applied geochemistry in the twenty-first century: mineral exploration and environmental surveys 1131

Kamel, O., El Mahallawi, M.M. & H.M., Helmy: Geochemistry of Umm Rus gold - quartz veins, Central Eastern Desert Egypt. A new contribution 1139

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ – INDUSTRIAL MINERALS

Καντηράνης, Ν., Τσιραμπίδης, Α., Φιλιππίδης, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α. & Β., Χρηστάρας: Βιομηχανικές χρήσεις των ανθρακικών πετρωμάτων της νήσου Θάσου (Ελλάς)

Industrial uses of carbonate rocks from Thassos island (Greece) 1147

Μάραντος, Ι., Κοσιαρής, Γ., Περδικάτσης, Β., Καράνταση, Σ., Καλοείδας, Β. & Χ., Μαλαμή: Αξιολόγηση εξαλλοιωμένων πυροκλαστικών από περιοχές του Νομού Ροδόπης σαν συστατικών ποζολανικών τσιμέντων

Evaluation of altered pyroclastics from Rhodope prefecture, Thrace, Greece as constituents of pozzolanic cements 1155

Christidis, G. & P., Makri: Determination of kaolinite and halloysite crystallite size with X-Ray diffraction: implications for industrial applications 1163

Christidis, G., Triantafyllou, G. & T., Markopoulos: Evaluation of an Upper Cretaceous limestone from the area of Arta for lime production 1169

Vlahou, M., Christofides, G., Sikalidis, K., Kassoli - Fournaraki, A. & G., Eleftheriadis: Upgrading of K-feldspars of Samothraki island (NE Aegean Sea) igneous rocks for use in the ceramic and glass industry 1177

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ - ENERGY RESOURCES

Αντωνιάδης, Π.Α., Βλάχου, Α., Αμπατζή, Σ.Μ., Khanaga, P. & W., Riegel: Πρόδρομη ανθρακοπετρογραφική μελέτη του λιγνιτικού κοιτάσματος Αχλάδας Ν. Φλωρίνης

Preliminary coal petrographic study of the Achlada lignite deposit in the Florida domain 1185

Καλαϊτζίδης, Σ., Παπαζήσιμου, Σ. & Κ., Χρηστάνης: Συνθήκες γένεσης του λιγνίτη του Γκραίκα, Βόρεια Πελοπόννησος

Forming conditions of the Graikas lignite, N. Peloponnese 1195

Καπίνα, Β., Γεωργακόπουλος, Α., Κασώλη-Φουρναράκη, Α. & Α., Φιλιππίδης: Μελέτη της συμπεριφοράς του λιγνίτη του νότιου πεδίου της λεκάνης Πτολεμαΐδος κατά την πυρόλυση

Study of behaviour of southern field lignite, Ptolemais lignite basin, during pyrolysis 1205

Νικολάου, Κ.: Προέλευση και μηχανισμός μετανάστευσης των κυριώτερων ενδείξεων υδρογονανθράκων της Δυτικής Ελλάδας

Origin and migration mechanism of the main hydrocarbon seeps in western Greece 1213

Προέδρου, Π.: Κοίτασμα αερίου Νοτίου Καβάλας-Ταφρογενής λεκάνη Πρίνου-

South Kavala Gas Field - Taphrogenetic Prinos Basin- 1221

Iordanidis, A. & A., Georgakopoulos: Aspects of thermal behavior of Amynteo lignites, Northern Greece, determined by thermogravimetry 1229

Karakitsios, V., Rigakis, N. & I., Bakopoulos: Migration and trapping of the Ionian series hydrocarbons (Epirus, NW Greece) 1237

Koci, R., Gjika A., Avdulaj, Q. & S., Koci: The model of gas pool formation in Frakulla area, Albania 1247

Panilas, S. & G., Hatziyannis: The distribution of the trace element contents in lignite and ash from Drama lignite deposit, using multivariate statistical analysis 1255

Rigakis, N., Roussos, N., Kamberis, E. & P., Proedrou: Hydrocarbon gas accumulations in Greece and their origin 1265

ΤΟΜΟΣ 4 - VOLUME 4

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΕΩΦΥΣΙΚΗ - ΣΕΙΣΜΟΛΟΓΙΑ
APPLIED GEOPHYSICS - SEISMOLOGY

ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΓΕΩΦΥΣΙΚΗ - APPLIED GEOPHYSICS

Αποστολίδης, Π., Ρουμελιώτη, Ζ., Ραπτάκης, Δ. & Κ., Πιτιλάκης: Προσδιορισμός ταχυτήτων διατμητικών κυμάτων με τη μέθοδο του μικροθορύβου στο EuroseisTest

Determination of the shear wave velocities by the method microtremor on EuroseisTest 1277

Βαργεμέζης, Γ., Φίκος, Η., Μερτζανίδης, Ι., Ζανανίρι, Ε., Ρουμελιώτη, Ζ., Ζούρος, Ν., Κόντης, Ε. & Η., Βαλιάκος: Γεωφυσική έρευνα εντοπισμού θαμμένων απολιθωμένων κορμών στο απολιθωμένο δάσος Σιγρίου της νήσου Λέσβου

Geophysical survey to the Petrified Forest of Sigri in Lesvos Island (North Aegean) 1285

Μερτζανίδης, Ι.Κ., Τσόκας, Γ.Ν. & Ι.Ν., Σάχαλος: Αναλυτική επίλυση του προβλήματος του προσδιορισμού των ηλεκτρομαγνητικών παραμέτρων για δομή δύο στρωμάτων - εφαρμογές στη περιβαλλοντική γεωλογία

A direct solution for dielectric and geometric parameters of lossy two - layered media - applications in environmental geology 1293

Παπαδόπουλος, Τ.Δ., Αλεξόπουλος, Ι.Δ. & Π.Ι., Καμπούρης: Μια συγκριτική μελέτη διερεύνησης της δομής του υποβάθρου με την εφαρμογή συμβατικών γεωφυσικών μεθόδων ανάλυσης

A comparative study for structural bedrock delineation by using conventional geophysical methods 1301

Παπαδόπουλος, Τ., Καμπούρης, Π. & Ι., Αλεξόπουλος: Λεπτομερής διερεύνηση της ρηχής δομής με τη μέθοδο της σεισμικής διάθλασης και τη χρήση διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης

Detailed shallow structure seismic refraction investigation, with the application of different processing techniques 1309

Παπαδόπουλος, Τ., Αλεξόπουλος, Ι., Καμπούρης, Π., Τόλης, Σ. & Σ., Καβουνίδης: Συμβολή μοντέρνων μεθόδων γεωσεισμικής διασκόπησης στη διερεύνηση της υπόγειας δομής. Μια εφαρμογή στην περιοχή της Καλογρέζας

Contribution of modern seismic methods for subsurface investigations. An applicaton at Kalogreza area (Athens) 1317

Παπαθεοδώρου, Γ., Στεφάτος, Α., Γεραγά, Μ., Χάλαρη, Α., Χριστοδούλου, Δ., Φερεντίνος, Γ., Παλαιοκρασάς, Α., Τζάλας, Χ., Fahmy, M.E. & S.A., Omer: Αναζήτηση ενάλιων κινητών και ακινήτων μαρτυριών ανθρώπινης δραστηριότητας στην Αλεξάνδρεια (Αίγυπτος), με σύγχρονες γεωφυσικές μεθόδους-προκαταρκτικά αποτελέσματα

A reconnaissance marine geophysical survey in Alexandria, Egypt, for the detection of ancient shipwrecks and other traces of human activity 1325

Παπαθεοφάνους, Γ., Σκιάνης, Γ., Παπαδόπουλος, Τ. & Σ., Νικολάου: Συνδυασμός των μεθόδων φυσικού δυναμικού και γεωηλεκτρικών βυθοσκοπήσεων για την διερεύνηση της υπεδαφικής στρωματογραφικής δομής

A combination of self-potential and Schlumberger VES measurements for subsurface layering investigations 1335

Σκιάνης, Γ., Παπαδόπουλος, Τ. & Δ., Βαϊοπουλος: Μελέτη του πεδίου φυσικού δυναμικού, που παράγεται από λεπτή μεταλλοφόρο φλέβα, σε ηλεκτρικά ομογενές και εγκάρσια ανισότροπο υπέδαφος

A study of the self-potential field produced by a polarised inclined sheet in an electrically homogeneous and transversely anisotropic ground 1343

Τσόκας, Γ.Ν., Βαργεμέζης, Γ., Σούλιος, Γ., Μερτζανίδης, Ι. & Π., Τσούρλος: Διασκόπηση με τη μέθοδο του γεωραντάρ για εντοπισμό θαμμένων αρχαιοτήτων σε περιοχή ανέγερσης χώρου στάθμευσης αυτοκινήτων στη Λαμία

Geophysical prospecting for buried antiquities by means of the G.P.R. method in a parking construction area in Lamia 1351

Kambouris, P., Alexopoulos, J. & T., Papadopoulos: Downhole seismic logging for detailed P-S waves velocity determination 1357

Louis, I.: Prospecting for voids with vertical radar profiling 1363

Louis, I.: Subsurface fault imaging using crosshole tomographic methods 1371

Savvaidis, A., Tsokas, G., Tsourlos, P., Vargemezis, G., Chrysostomou, A. & P., Crysostomou: A geophysical survey in the archaeological site of Archontiko, Yannitsa 1379

Tsourlos, P., Vargemezis, G., Tsokas, G., Alexandrou, K. & P., Tzeli: Geophysical prospection for mapping of the qanat systems: apllication to the qanat system of Agia Paraskevi - Choartiati of Thessaloniki (N. Greece) 1385

Zananiri, I.: The method of anisotropy of magnetic susceptibility: theory and applications. A case study from the Rhodope massif 1393

ΣΕΙΣΜΟΛΟΓΙΑ - SEISMOLOGY

Δανάμος, Γ.Δ., Λέκκας, Ε.Λ. & Σ.Γ., Λόζιος: Ο σεισμός στο Gujarat, Δυτική Ινδία (26 Ιαν. 2000). Ένα γεωδυναμικό επεισόδιο σε ενδοηπειρωτικό περιβάλλον συμπίεσης;

The Gujarat, West India, earthquake (Jan 26th 2001). A geodynamic event in an intraplate compressional regime? 1405

Δράκος, Α. & Σ., Στείρος: Ο σεισμός του 365 μ.Χ. Από το θρύλο στην προσομοίωση

The AD 365 earthquake. From legend to modelling 1417

Κουσκουνά, Β.: Ο σεισμός της (28ης Δεκεμβρίου 1891) 9ης Ιανουαρίου 1892 στη Λάρισα

The (December 28th, 1891) January 9th, 1892 Larissa (Central Greece) earthquake 1425

Μητρόπουλος, Π., Notsu, K., Igarashi, G., Mori, T., Δελήμπασης, Ν. & Ν., Κακκαβάς: Μεταβολές της συγκέντρωσης ραδονίου σε υπόγεια νερά πριν από όλες τις σεισμικές δονήσεις (M≥ 2.5), από το Σεπτέμβριο 1998 έως τον Ιανουάριο 1999, στην περιοχή του ρήγματος της Αταλάντης

Radon concentration changes in ground water prior all the earthquakes (M≥ 2.5) occurred from September 1998 to January 1999, in the area of Atalanti fault (Greece) 1433

Μπαλτατζής, Ε., Δελήμπασης, Ν., Valsami-Jones, E., Πυρλή, Μ. & Β., Baier: Συσχέτιση μεταξύ υδροθερμικών διαλυμάτων και μικροσεισμικής δραστηριότητας στη ΝΑ ακτή της νήσου Μήλου

Relationship between hydrothermal fluids and microseismic activity on the south-east coast of Milos Island 1441

Μπαράκου, Θ., Δελήμπασης, Ν., Βούλγαρης, Ν. & Β., Baier: Σεισμοτεκτονικά χαρακτηριστικά Βορείου Αιγαίου

Seismotectonic features in the Northern Aegean sea 1449

Παπαδόπουλος, Γ.Α., Γκανάς, Α. & Σ., Παυλίδης: Ενόργανες και υπαίθριες παρατηρήσεις για τον καθορισμό της σεισμογόνου δομής του σεισμού της 7ης Σεπτεμβρίου 1999 στην Αθήνα

Instrumental and field observations for the determination of the seismogenic structure of the 7 September 1999 Athens earthquake 1457

Andreou, C., Mouslopoulou, V., Fountoulis, I. & K., Atakan: Implications of paleoseismology in seismic hazard analysis in NW Crete and Kythira strait (Greece) 1465

Bare, V., Bare, V., Ngresi, V., Ngresi, L., Nazaj, L. & M., Bako: Application of new seismic interpretation for exploration of carbonate traps in Western Albania 1473

Bare, V., Bako, P., Ngresi V., Bare, V., Ngresi, L., & M., Bako: Geological construction of southern part of Ionian zone based on interpretation of seismic data 1479

Galanis, O., Tsapanos, T., Papadopoulos, G. & A., Kiratzi: An alternative Bayesian statistics for probabilistic earthquake prediction in Mexico, Central and South America 1485

Gjika, A., Guri, S., Guri, M., Gjika, M. & E., Trifoni: The interpretation of seismic facies in the molassic deposition of Preadriatic Foredeep 1493

Jano, K., Rakipi, N., Piperi, A., Qyrana, F. & E., Jano: The contribution of the seismic to the study of the tectonic style of the Selenica-Amantia regioan, Albania 1503

Koravos, G.C., Tsapanos, T.M., Jatzidimitriou, P.M. & C.A., Papaioannou: Quantitative evaluation of the seismicity in seismogenic sources of the Circum Pacific Rim 1507

Lekkas, E.L.: Parameters of intensity distribution in the Izmit and Dazce (Turkey) earthquakes 1515

Lekkas, E.L.: The 1999 eartquake activity in Izmit, NW Turkey. An opportunity for the study of actualistic strike-slip related tectonic forms 1523

Mouslopoulou, V., Andreou, C., Atakan, K. & I., Fountoulis: Paleoseismological investigations along the Kera fault zone, Western Crete: implications for seismic hazard assessment 1531

Papadimitriou, E.E., Karakostas, V.G. &B., Baba: Possible triggering of strong earthquakes in a seismic sequence due to Coulomb stress changes generated by the occurrence of previous strong shocks 1539

Papadopoulos, G.A. & A., Plessa: Historical earthquakes and tsunamis of the South Ionian Sea occurring from 1591 to 1837 1547

Papanastassiou, D.: The Konitsa, Epirus-NW Greece, July 26 (Ms=5.4) and August 5, 1996, (Ms=5.7) earthquakes sequence 1555

Papanastassiou, D., Latoussakis, J. & G., Stavrakakis: A revised catalogue of earthquaqes in the broader area of Greece for the period 1950-2000 1563

Papanastassiou, D., Stavrakakis, G. & D., Makaris: Recent micro-earthquake activity at Northern Evoikos gulf, Central Greece 1567

Papazachos, B.C., Karakaisis, G.F., Papazachos, C.B., Scordilis, E.M. & A.S., Savvaidis: A method for estimating the origin time of an ensuing mainshock by observations of preshock crustal seismic deformation 1573

Papazachos, C.B., Karakostas, B.G., Karakaisis, G.F. & C.A., Papaioannou: The Athens 1999 mainshock (M_w=5.9)and the evolution of its aftershock sequence 1581

Parcharidis, I. & E., Lagios: Deformation in Nisyros volcano (Greece) using differential radar interferometry 1587

Pelaez Montilla, J.A., Sanz De Galdeano, C. & C., Slpez Casado: Seismic potential of faults in the Granada basin (Betic Cordillera, Spain) 1595

Skrami, J.: Structural and neotectonic features of the periadratic depression (Albania) detected by seismic interpretation 1601

Tsapanos, T.: The Markov model as a pattern for earthquakes recurrence in South America 1611

Tsapanos, T.M., Galanis, O.Ch., Mavridou, S.D. & M.P., Helmi: Bayesian probabilities for occurrence of large earthquakes in the seismogenic sources of Japan and Phillipine during the period 1998-2017 1619

Tsapanos, T.M., Koravos, G.Ch., Patsia, C.I. & D.Th., Koularas: Spatial distribution of the seismic hazard parameters in the seismogenic sources of Japan 1627

Tzanis, A.: Single-site magnetotelluric response functions using b-robust w-estimators, with an application to earthquake prediction research 1635

Voulgaris, N., Pirli, M., Papadimitriou, P., Kassaras, J. & K., Makropoulos: Seismotectonic characteristics of the area of Western Attica derived from the study of the September 7, 1999 Athens earthquake aftershock sequence 1645

ΤΟΜΟΣ 5 - VOLUME 5

ΤΕΧΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ - ΤΗΛΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ
ENGINEERING GEOLOGY - HYDROGEOLOGY - REMOTE SENSING

ΤΕΧΝΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ENGINEERING GEOLOGY

Βαλαδάκη-Πλέσσα, Α., Αλεξούλη-Λειβαδίτη, Α. & Σ., Πλέσσας: Αξιοποίηση Γ.Σ.Π. και μοντέλων στην επιλογή κατάλληλων περιοχών για οικιστική ανάπτυξη, με γεωλογικά κριτήρια, στην Κεντρική Εύβοια (Ελλάς)

Integration G.I.S. and modelling in site selection suitable for urban development, satisfying geological criteria, in the Central Eubean island (Greece) 1655

Καραπαντελάκης, Κ., Ραυτόπουλος, Σ. & Χ., Μινόπετρος: Υπόγειες κατασκευές του υδροηλεκτρικού έργου Μετσοβίτικου-εμπειρίες από το σχεδιασμό και την υλοποίησή του

Underground works of the Metsovitikos hydroelectric project – experience from design and construction 1663

Κοντογιάννη, Β. & Σ., Στείρος: Γεωδαιτική μέθοδος παρακολούθησης των παραμορφώσεων σηράγγων

Geodetic monitoring of tunnel deformation 1671

Κούκης, Γ., Ρόζος, Δ. & Ν., Σαμπατακάκης: Τεχνικογεωλογικός χάρτης της ευρύτερης περιοχής της πόλης των Πατρών

Engineering geological map of Patras city wider area, Greece 1679

Κούκης, Γ., Σαμπατακάκης, Ν., Τσιαμπάος, Γ. & Χ., Μπουρούνης: Συσχετίσεις φυσικών και μηχανικών παραμέτρων πετρωμάτων στον Ελλαδικό χώρο.

Correlations between physical and mechanical parameters of rocks in the Greek territory ... 1689

Παυλόπουλος, Κ., Αντωνιάδης, Κ., Λιονής, Μ. & Γ., Στουρνάρας: Γεωλογικά και γεωτεχνικά προβλήματα κατά μήκος της χάραξης του αγωγού πετρελαίου Θεσσαλονίκης (Ελλάδα)-Σκοπίων (Π.Γ.Δ.Μ.)

Geological and geotechnical investigations along the crude oil pipeline route from Thessaloniki (Greece) to Skopje (FYROM) 1697

Πυργιώτης, Λ. & Γ., Κούκης: Τεχνικογεωλογικές συνθήκες στο Νομό Καρδίτσας-Κεντρική Ελλάδα

Engineering geological conditions of Karditsa county – Central Greece 1707

Ρόζος, Δ. & Ε., Αποστολίδης: Αστοχίες πρανών στην περιοχή του οικισμού Λουρδάτων Ν. Κεφαλληνίας

Slope failures in Lourdata village of Kephallonia island, Greece 1715

Σακελλαρίου, Δ., Λυκούσης, Β., Ρουσάκης, Γ. & Π., Γεωργίου: Φαινόμενα ολισθήσεων σε υποθαλάσσια ενεργά ρηξιγενή πρανή: περιοχή Παναγοπούλας, Δ. Κορινθιακός Κόλπος

Slope failure phenomena along submarine active faulted slopes: Panagopoula area, W. Gulf of Corinth 1723

Τσιραμπίδης, Α.: Ορυκτολογική σύσταση και φυσικά χαρακτηριστικά εδαφών Καλαμαριάς (Μακεδονία)

Minerological composition and physical characteristics of soils from Kalamaria (Macedonia) 1733

Χατζηαγγέλου, Μ., Χρηστάρας, Β., Δημόπουλος, Γ., Σούλιος, Γ., Κίλιας, Α. & Β., Μανωλάκος: Ποιότητα της βραχομάζας κατά μήκος της υπό κατασκευή σιδηροδρομικής σήραγγας του Πλαταμώνα

Rock mass quality along the tunnel of Platamon under construction 1741

Dragovich, D.: Condition of the Sea Wall at Farm Cove, Australia 1749

Marinos, P.G.: Tunneling in limestone terrain: the need of the knowledge of the hydrogeological model 1755

Matova, M.: Dangerous seismotectonic situation for ancient and mediaeval monuments in Sofia city (Bulgaria) 1765

Skias, S.G.: An engineering geological consideration of the flash flood hazard: a systemic approach for structuring a sustainable stategy 1773

ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ – HYDROGEOLOGY

Αλεξόπουλος, Α.: Περί των γεωλογικών και υδρογεωλογικών συνθηκών της περιοχής μεταξύ Μαλίων, Μοχού, Ποταμιών και Λιμένα Χερσονήσου Κρήτης

On the geological and hydrogeological conditions between Malia, Mohos, Potamia and Limin Hersonissou, Crete 1783

Γιαννουλόπουλος, Π.: Οι υδρολιθολογικές συνθήκες των αλλουβιακών ιζημάτων του Αργολικού πεδίου-υδροφόροι σχηματισμοί

Hydrostratigraphy of the alluvial sediments of the plain of Argos (Greece) – Aquifers 1793

Δημόπουλος, Γ., Αρβανίτης, Α. & Μ., Φυτίκας: Υδροχημική συμπεριφορά και χαρακτηριστικά του υδροθερμικού υδροφορέα της περιοχής των Θερμών Πηγών Ν. Απολλωνίας (λεκάνη Μυγδονίας, Μακεδονία)

Hydrochemical behaviour and characteristics of hydrothermal aquifer in the area of Nea Apollonia thermal springs (Mygdonia basin, Macedonia) 1081

Ζελιλίδης, Α. & Π., Αβραμίδης: Η ιζηματολογική και στρωματογραφική διάρθρωση της νήσου Χίου στην κατεύθυνση επίλυσης των υπάρχοντων υδρογεωλογικών προβλημάτων

Sedimentological and statigraphical composition of the Chios Island, towards the solution of existing hydrogeological problems 1811

Λαμπράκης, Ν., Σταμάτης, Γ., Γιαννουλόπουλος, Π. & Α., Βοϊβόντα: Ποιότητα των υπογείων νερών και εκτίμηση του χρόνου απορρύπανσης των υδροφόρων οριζόντων του Αργολικού πεδίου κάτω από συνθήκες τεχνητού εμπλουτισμού

Groundwater quality and estimation of rehabilitation time of the Argolid plain's aquifers under artificial recharge conditions 1819

Μανδηλαράς, Δ. & Κ., Βουδούρης: Ισοζύγιο ύδατος και ποιότητα υπογείων νερών στον προσχωσιγενή υδροφορέα της λεκάνης του Γλαύκου ποταμού (ΒΔ/κη Αχαΐα)

The groundwater balance and water quality of the alluvial aquifer of Glafkos basin, Achaia, Greece 1827

Μαριολάκος, Η., Φουντούλης, Ι. & Δ., Θεοχάρης: Υδρευτικές ανάγκες του Νομού Αιτωλοακαρνανίας

Water supply needs of the Aetoloacarnania prefecture (Greece) 1835

Μαριολάκος, Η., Λέκκας, Σ., Αλεξόπουλος, Α., Φουντούλης, Ι., Σπυρίδωνος, Ε., Μπαντέκας, Ι., Μαριολάκος, Δ. & Ε., Ανδρεαδάκης: Τεχνητός εμπλουτισμός του υπογείου καρστικού υδροφορέα του Φυλληίου Όρους στην περιοχή των Φαρσάλων (Θεσσαλία)

Artificial recharge of the underground karstic aquifer of Phyllion Mt., Farsala region (Thessaly, Greece) 1843

Μαριολάκος, Η., Λέκκας, Σ., Παπαδόπουλος, Τ., Αλεξόπουλος, Α., Φουντούλης, Ι., Αλεξόπουλος, Ι., Σπυρίδωνος, Ε., Μπαντέκας, Ι., Μαριολάκος, Δ. & Ε., Ανδρεαδάκης: Υπεδαφική τεκτονική δομή στη λεκάνη των Φαρσάλων (Θεσσαλία) ως καθοριστικός παράγων διαμόρφωσης των υδρογεωλογικών συνθηκών της περιοχής

The subsurface tectonic structure of the Farsala basin (Thessaly) as determining factor of the hydrogeological conditions of the region 1851

Ναγκούλης, Θ. & Κ., Λουπασάκης: Υδρολογικό καθεστώς της πεδινής ζώνης της λεκάνης του Ανθεμούντα (Θεσσαλονίκη)

Hydroleological conditions of the plain area of the Anthemounta basin (Macedonia, Greece) 1859

Νάστος, Π.Θ.: Γεωγραφική κατανομή της αποτελεσματικότητας της βροχής στον Ελλαδικό χώρο

Spatial distribution of the effectiveness of rain in Greece 1869

Νίκας, Κ., Αγγελικάκης, Ι., Βέργου, Α. & Ε., Βασιλειάδης: Υδρογεωλογικές και γεωχημικές έρευνες στο Νομό Αχαΐας

Hydrogeological and geochemical survey in Achaia prefecture area 1875

Παναγόπουλος, Γ. & Ν., Λαμπράκης: Διερεύνηση της ποιότητας του υπογείου νερού του καρστικού υδροφόρου ορίζοντα ΝΔ Τριφυλίας σε σχέση με τις υδρογεωλογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή

Investigation of the groundwater quality of the SW Trifilia karstic aquifer in respect with the hydrogeological conditions of the area 1885

Πανίλας, Σ. & Ι., Κουμαντάκης: Ποιοτικά χαρακτηριστικά των υπογείων νερών του νοτίου τμήματος της λεκάνης Πτολεμαΐδας

Ground water quality in south field of Ptolemais basin 1893

Περλέρος, Β., Δρακοπούλου, Ε., Βαλαδάκη-Πλέσσα, Α., Αρβανίτης, Α. & Α., Αλατζάκη: Διερεύνηση των γεωλογικών – υδρογεωλογικών συνθηκών στον Άγ. Κήρυκο νήσου Ικαρίας. Προτάσεις για βιώσιμη οικιστική ανάπτυξη – προστασία του δομημένου περιβάλλοντος και των θερμομεταλλικών ιαματικών πηγών

Geological and hydrogeological research of Ag. Kirikos on Ikaria island. Suggestions for sustainable urban development – protection of the environment of the built-up area and the thermo – mineral springs (Spas) 1903

Πεταλάς, Χ., Πανίλας, Σ., Διαμαντής, Ι. & Φ., Πλιάκας: Υπολογισμός και αξιολόγηση των υδραυλικών παραμέτρων δύο υδροφόρων συστημάτων σε διαφορετικό ιζηματογενές περιβάλλον στη μάζα της Ροδόπης

Estimation and evaluation of hydraulic parameters of two aquifer systems formed in defferent sedimentary environments within the Rhodope mass 1913

Πλιάκας, Φ., Διαμαντής, Ι., Πεταλάς, Χ. & Σ., Πανίλας: Διερεύνηση δυνατότητας εφαρμογής τεχνητού εμπλουτισμού των υδροφορέων πεδινών τμημάτων του Ν. Ροδόπης στη Θράκη. Μια πρώτη προσέγγιση

Feasibility study of artificial recharge application to Rhodopi plain areas aquifers in Thrace, Greece. A first approach 1923

Σαμπατακάκης, Π., Γαϊτανάκης, Π. & Β., Ζοράπας: Υδρογεωλογικές συνθήκες και η παρουσία NO_3 στα υπόγεια νερά της αστικής και περιαστικής ζώνης της Καλαμάτας

Hydrogeological conditions and presence of NO_3 into the groundwater of the urban and regional zone at the area of Kalamata 1933

Σαχανίδης, Χ. & Φ., Παυλουδάκης: Έλεγχος της ποιότητας των επιφανειακών και υπογείων νερών της ευρύτερης περιοχής των ορυχείων του λιγνιτικού κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμύνταιου

Monitoring and control of the surface and ground water quality in the greater area of the mines of Ptolemais – Amynteon lignite centre 1941

Σκουλικίδης, Ν., Νικολαΐδης, Ν., Ζαγγανά, Ε. & Π., Περγιαλιώτης: Η συνεισφορά της γεωργίας στη ρύπανση των υδάτων του κάτω τμήματος του Αχελώου ποταμού. Μεθοδολογία και πρώτα αποτελέσματα

The contribution of agriculture to the aquatic pollution of the lower part of Acheloos river: methodology and preliminary results 1951

Σούλιος, Γ., Ζαγγανά, Ε., Κακλής, Τ. & Δ., Οικονομίδης: Υδροχημικά χαρακτηριστικά υπογείων και επιφανειακών νερών της λεκάνης του άνω ρου του Αλιάκμονα

Hydrochemical surface and underground water data of the upper part of drainage basin of Aliakmon river 1959

Σταυρόπουλος, Ξ. & Μ., Τζίμα: Διερεύνηση του μηχανισμού υφαλμύρινσης των πηγών Κάτω Σουλίου Μαραθώνα Ν. Αττικής

Investigation related to the salt intrusion mechanisms of Kato Souli Srings, Marathonas - Attiki. 1967

Bacani, A. & M., Parika: Geology of the Zagreb aquifer system 1973

Gjoka, M., Kane, T., Gjini, A., Trifoni, E. & X., Buzi: Some hydrogeological and geothermal considerations of the Drinos-Saranda area (Southern Part of Albania) 1981

Panagopoulos, A., Voudouris, K., Koumantakis, I. & M., Hionidi: Groundwater evolution of the Northern Corinthian region coastal aquifer system, as indicated by hydrochemistry 1991

Zacharioudakis, G., Streetly, M. & M., Fermor: Design, implementation and operation of a large scale groundwater quality monitoring network 1999

ΤΗΛΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ – REMOTE SENSING

Βαϊόπουλος, Δ., Σκιάνης, Γ. & Β., Τσάρμπος: Συγκριτική μελέτη της επίδρασης φίλτρων διέλευσης χαμηλών συχνοτήτων σε ψηφιακή εικόνα

A comparative study of the effect of low-pass frequency filtering on a digital image 2009

Μηλιαρέσης, Γ.Χ.: Εντοπισμός ορεινών όγκων στην φυσιογραφική ενότητα Zagros ranges (Ιράν) από το ψηφιακό μοντέλο εδάφους GTOPO30

Extraction of mountain objects in the physiographic zone of Zagros Ranges 2017

Στεφούλη, Μ.: Αναφορά στην ενημέρωση των γεωλογικών χαρτών με χρήση εικόνων υψηλής διακριτικής ικανότητας σύγχρονων δορυφορικών συστημάτων

Geologic map updating using high resolution images of the most recent satellite systems 2025

Ganas, A., Lagios, E. & G., Stavrakakis: Computer techniques for imaging earthquake deformation using satellite and digital elevation models 2033

Gatsis, I., Parcharidis, I. & K., Serelis: Monitoring of coastline changes using multitemporal satellite data: the case of Messologi lagoon system and Acheloos-Evinos Deltas (W. Greece) 2039

Parcharidis, I., Gartzos, E. & E., Psomiadis: Evaluation of remote sensing methods for the detection of hydrothermal alteration zones in Milos island (Greece) 2047

Parcharidis, I., Lagios, E. & E., Psomiadis: Multitemporal hazard assessment in a high flash flood risk area using RS/GIS techniques: the case of Hymittos Mt. (Athens) 2055

9ο ΔΙΕΘΝΕΣ ΣΥΝΕΔΡΙΟ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΗΣ ΕΤΑΙΡΙΑΣ

με έμφαση στην συμβολή των Γεωεπιστημών στην Ανάπτυξη

Υπό την Αιγίδα του
Υπουργείου Περιβάλλοντος, Χωροταξίας και Δημοσίων Έργων
και την υποστήριξη του Υπουργείου Πολιτισμού

9th INTERNATIONAL CONGRESS
OF THE GEOLOGICAL SOCIETY OF GREECE

with emphasis on the contribution of Geosciences to Development

Under the aegis of the
Ministry of Environment, Physical Planning and Public Works
and the support of the Ministry of Culture

ΠΡΑΚΤΙΚΑ
PROCEEDINGS

ΤΟΜΟΣ 3 - VOLUME 3

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ - ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ -
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ - ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ
MINERALOGY - PETROLOGY - ORE DEPOSITS - GEOCHEMISTRY
INDUSTRIAL MINERALS - ENERGY RESOURCES

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2001

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ
MINERALOGY

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 827-834, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 827-834, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΒΟΛΦΡΑΜΙΤΗΣ-ΑΝΤΙΜΟΝΙΤΗΣ ΡΙΖΑΝΩΝ ΛΑΧΑΝΑ ΝΟΜΟΥ ΚΙΛΚΙΣ. ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΤΟΥΣ ΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ*

Χ. ΒΑΣΙΛΑΤΟΣ[1], Κ. ΜΠΑΡΛΑΣ[1], Μ. ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ[1] ΚΑΙ Σ. ΤΣΙΒΙΛΗΣ[2]

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η δυνατότητα χρήσης βολφραμίτη και αντιμονίτη από την περιοχή Ριζανών Λαχανά στην παραγωγή κλίνκερ με στόχο τη μείωση της ενεργειακής απαίτησης κατά την έψηση. Το παραπάνω μετάλλευμα αντιπροσωπεύει ένα από τους χαρακτηριστικούς τύπους μικτών κοιτασμάτων Sb-W. Το μετάλλευμα του Sb γενικά εμφανίζεται πιο συμπαγές και σε σημαντικότερα μεγαλύτερα ποσά σε σχέση με το μετάλλευμα W. Τόσο ο αντιμονίτης, αλλά κυρίως ο βολφραμίτης έχουν οξειδωθεί μερικώς, με αποτέλεσμα την μετακίνηση στοιχείων και τον σχηματισμό οξειδίων και άλλων δευτερογενών ορυκτών, που επηρεάζουν την ποιότητα των υλικών ως προς την τελική τους περιεκτικότητα σε W και Sb. Εν τούτοις η οξείδωση των μεταλλευμάτων δεν οδηγεί κατ' ανάγκην σε ακαταλληλότητα χρήση τους ως ευτηκτικό υλικό για την παρασκευή κλίνκερ. Προέκυψε ότι Το φυσικό μίγμα βολφραμίτη-αντιμονίτη και ο αντιμονίτης ευνοούν την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών και η θετική αυτή επίδραση αυξάνεται με την αύξηση έως και 2% του ποσοστού συμμετοχής τους. Το μίγμα βολφραμίτη-αντιμονίτη είναι αυτό που παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά.

ABSTRACT

In the current study it is investigated the possibility of use of wolframite and stibnite ore from Lachanas area, Northern Greece, as flux agent in the production of cement. The stibnite and wolframite deposits of that area are typical of the Sb-W type of mineralization. The Sb ore occurs more massive and volumetrically more extended than W ore. The ore bodies have been partially altered to secondary minerals of oxidation zone. The neoformed minerals have affected the original Sb and W content of the ore. However the oxidation of the deposit does not affect its use as flux agent in cement industry. It is well known that the most energy demanding stage in the cement industry is the sintering process. It has been found that certain additives may accelerate the sintering reactions and improve the reactivity of the cement raw mix. The minerals, iron rich wolframite, stibnite and a wolframite-stibnite assemblage were selected in order to introduce W, Sb and S in the cement raw mix. One reference sample and 12 test samples prepared by mixing the reference sample with the above minerals in 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0% w/w were studied. The effect on the reactivity of the raw mix is evaluated on the basis of the un-reacted lime content in samples sintered at 1000, 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 and 1450°C. It is concluded that minerals containing Sb promote the consumption of the free lime, in the most effective way. The XRD studies, performed in samples that were burned at 1450°C, showed that the diffraction patterns correspond to a structure of a typical clinker, obtained at the above temperatures.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: βολφραμίτης, αντιμονίτης, ευτηκτικό υλικό, τσιμέντο, κλίνκερ
KEY WORDS: wolframite, stibnite, flux agent, cement, clinker

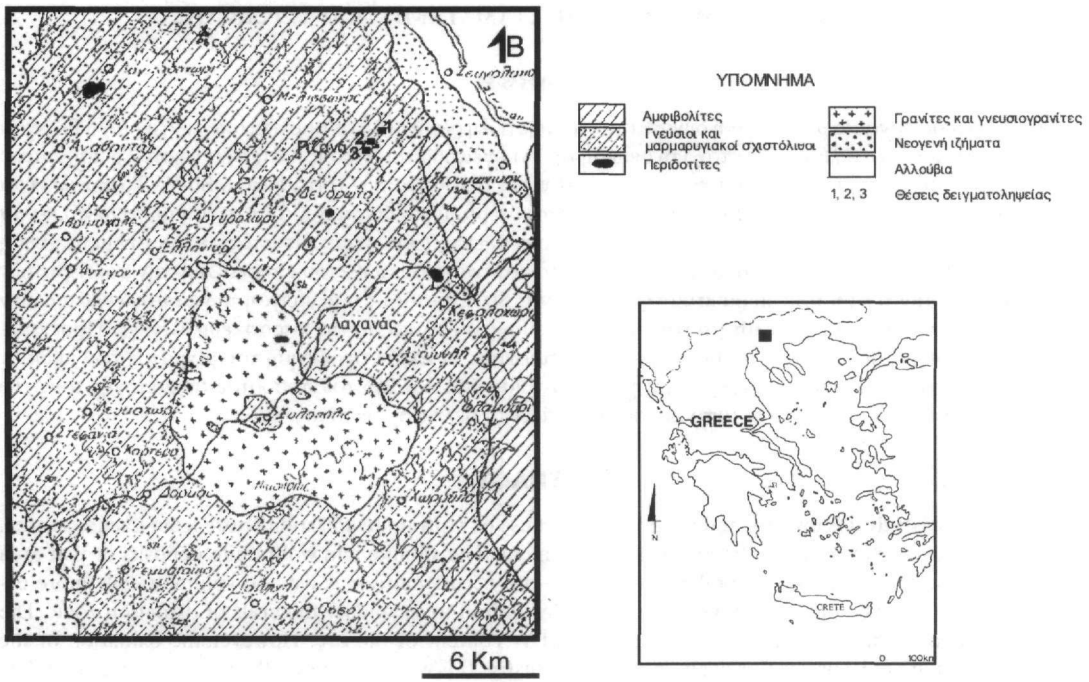
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια έρευνας για την χρήση εγχώριων ορυκτών πρώτων υλών για την παρασκευή κλίνκερ, μελετήθηκαν μεταξύ άλλων και τα ορυκτά βολφραμίτης και αντιμονίτης που προέρχονται από τις εμφανίσεις Ριζανών Λαχανά και είναι υδροθερμικής γένεσης (Παρασκευόπουλος 1958)(Εικόνα 1). Γενικά, οι αποθέσεις Sb-W μπορεί να συνδέονται με μαγματισμό ή μεταμόρφωση (Murray 1987, Pedersen and Stendal 1987, Yang and Blum 1999).

* WOLFRAMITE-STIBNITE MINERAL ASSEMBLAGES FROM RIZANA LACHANAS, MACEDONIA, GREECE AND THEIR POSSIBLE USE AS FLUX AGENT IN THE MANUFACTURING OF CLINKER

1. National University of Athens, Department of Geology, Section of Economic Geology & Geochemistry, Panepistimiopolis, Ano Ilissia, 157 84 Athens, Greece
2. Technical University of Athens, Section of Chemical Engineering, Iroon Polytechniou Str. 9, 15773, Zografou, Greece

Στην παρούσα εργασία μελετάται ορυκτολογικά και γεωχημικά η μεταλλοφορία W-Sb του Λαχανά, καθώς και τα προϊόντα εξαλλοίωσης τους. Διερευνάται επίσης και δυνατότητα χρήσης των ανωτέρω υλικών σαν βελτιωτικών έψησης πρώτων υλών κατά την παραγωγή του τσιμέντου. Η μείωση της ενέργειας που καταναλώνεται για την έψηση αποτελεί πρωταρχικό στόχο της έρευνας και της τεχνολογίας στην παραγωγή του τσιμέντου. Η χρήση βολφραμίτη ή/και αντιμονίτη ως πρόσθετων στις πρώτες ύλες τσιμέντου, μπορεί να συμβάλει θετικά προς αυτή την κατεύθυνση και να οδηγήσει στη βελτίωση της εψησιμότητας των πρώτων υλών (Bucchi 1981, Bhatty 1995, Kolovos et al. 2000).



Εικόνα 1: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής Λαχανά (Παρασκευόπουλος, 1958). θέσεις δειγματοληψειας 1: Αντιμονίτης περιοχής Τας Καπού, 2: Βολφραμίτης περιοχής Πιλάφ Τεπέ και 3: Αντιμονίτης περιοχής Ακ Τας. Picture 1: Geological map of Lachanas region, (Paraskevopoulos, 1958). Sampling sites 1: Stibnite at Tas Kapou area, 2: Wolframite at Pilaf Tepe area and 3: Stibnite at Ak Tas area.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΑ - ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Οι εμφανίσεις βολφραμίτη-αντιμονίτη Ριζανών Λαχανά φιλοξενούνται σε μεταμορφωμένα πετρώματα του Σχηματισμού Βερτίσκου Παλαιοζωικής ή παλαιότερης ηλικίας. Τα πετρώματα αυτά είναι κυρίως διμαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες και γνεύσιοι(Kockel et al. 1977, Φουρναράκη 1981). Στην ευρύτερη περιοχή αναπτύσσονται συστήματα ρηγμάτων, με κύρια διεύθυνση ΒΑ-ΝΔ.

Θέσεις και μορφή των μεταλλοφόρων εμφανίσεων

Αντιμονίτης: Η σημαντικότερη εμφάνιση αντιμονίτη βρίσκεται στη θέση Τας-Καπού(Εικόνα 1), όπου το ορυκτό συναντάται εντός μυλονιτιωμένης ζώνης με την μορφή συμπαγών συσσωματωμάτων ή διάσπαρτων κρυστάλλων σε στιφρό χαλαζία(Ντόντος 1979α). Αδημοσίευτες εκθέσεις του ΙΓΜΕ αναφέρουν την παραγένεση αντιμονίτη με σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη, αυτοφυές As (Δήμου 1989), As-μαρκασίτη, ερυθρή σανδαράχη, βολφραμίτη και χαλκοπυρίτη. Μικρές εμφανίσεις αντιμονίτη εντοπίζονται επίσης στην θέση Ακ Τας (Εικόνα 1).

Βολφραμίτης(+αντιμονίτης):Στη θέση Πιλάφ-Τεπέ των Ριζανών(Εικόνα 1) συναντάται βολφραμίτης σε παραγένεση με αντιμονίτη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Ανώνυμος 1974, Ντόντος 1979β) η μεταλλοφορία εντοπίζεται σε πυριτιωμένο ρήγμα. Ο βολφραμίτης συναντάται με την μορφή μαύρων στιφρών συσσωματωμάτων ή διάσπαρτων κόκκων βολφραμίτη η/και αντιμονίτη εγκλωβισμένοι σε συμπαγή χαλαζία.

3. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Από τις ανωτέρω θέσεις της περιοχής Ριζανών, με βάση τις διαφοροποιήσεις στην περιεκτικότητα σε Sb-W και τον βαθμό οξείδωσής τους, μελετήθηκαν 9 δείγματα, τόσο στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο(Zeiss 334), όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο-μικροαναλυτή (SEM-EDS) (JEOL 5600-Oxford LINK ISIS 300). Από αυτά, 3 δείγματα αναφέρονται σε συμπαγή και διάσπαρτο βολφραμίτη που εγκλείεται σε χαλαζιακές φλέβες, ενώ άλλα 6 αναφέρονται σε συμπαγή τύπο αντιμονίτη που προέρχεται από δείγματα χειροδιαλογής (εμπλουτισμένο μετάλλευμα).

4. ΕΨΗΣΗ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ

Για τις δοκιμές έψησης, διαχωρίστηκαν 3 δείγματα βάρους 3 κιλών το κάθε ένα (βολφραμίτης, φυσικό μίγμα βολφραμίτη-αντιμονίτη και αντιμονίτης). Μετά από πρόθραυση, κάθε δείγμα χωρίσθηκε σε δύο μέρη, ένα για τις αναλύσεις συμπεριφοράς του ως ευτηκτικό και ένα για μικροχημικές, ορυκτολογικές, ιστολογικές αναλύσεις. Δημιουργήθηκαν οι κατάλληλες συνθέσεις των παραπάνω 3 δειγμάτων με συμβατικό μίγμα πρώτων υλών παραγωγής κλίνκερ. Ειδικότερα μελετήθηκαν 1 βιομηχανική φαρίνα, ως δείγμα αναφοράς, και 12 συνθέσεις που διαφοροποιούνται ως προς τα χρησιμοποιούμενα ορυκτά και το ποσοστό συμμετοχής τους(0.5-1.0-1.5-2.0%). Η έψηση των παραπάνω μιγμάτων έγινε σε προγραμματιζόμενο ηλεκτρικό φούρνο για 20 λεπτά σε θερμοκρασίες από 1100, 1200, 1300, 1350, 1400 και 1450°C. Σε κάθε θερμοκρασία μετρήθηκε με την κλασσική αναλυτική μεθοδολογία (τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα HCl) το ελεύθερο CaO (fCaO), το οποίο είναι ενδεικτικό της εξέλιξης και της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας της έψησης (Katyal et al. 1999). Με βάση το fCaO στις διάφορες θερμοκρασίες προσδιορίσθηκε και η εψησιμότητα (BC–burnability capacity) του μίγματος των πρώτων υλών (Τσίμας και Τσιβιλής 2001) με βάση τις σχέσεις (1) και (2).

$$BC = 600/C \quad (1)$$

$$C = fCaO_{1000} + 2fCaO_{1100} + 2fCaO_{1200} + 3fCaO_{1300} + 4fCaO_{1350} + 4fCaO_{1400} + 2fCaO_{1450} \quad (2)$$

Παράλληλα εξετάσθηκε η ορυκτολογική σύσταση των κλίνκερ με Περίθλαση ακτίνων Χ.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Α Ορυκτολογία πρώτων υλών

Αντιμονίτης, Ταχ-Καπού και Αχ Ταχ

Από τις ανωτέρω περιοχές μελετήθηκαν δείγματα συμπαγούς και διάσπαρτου μεταλλεύματος αντιμονίτη(Εικόνα 2Α). Γενικά, το μετάλλευμα είναι ομογενές με τυπική χημική σύσταση Sb_2S_3 (Πίνακας 3). Σπάνια συναντώνται εγκλείσματα σιδηροπυρίτη μεγέθους περίπου 100μm (Εικόνα 2Β) και αρσενοπυρίτη. Οι σποραδικά αυξημένες συγκεντρώσεις Sn και W που δεν συσχετίζονται με το Sb είναι ένδειξη για ασθενή παρουσία κασσιτερίτη-βολφραμίτη μέσα στον αντιμονίτη.

Αντιμονίτης-Βολφραμίτης, Πιλαφ Τεπέ

Αντίθετα με την σχετική καθαρότητα του αντιμονίτη στις άλλες θέσεις, ο αντιμονίτης που συνοδεύει τον βολφραμίτη στο Πιλάφ Τεπέ εμφανίζεται πλουσιότερος σε προσμίξεις-εξαλλοιώσεις. Φλεβίδια οξειδίων του σιδήρου συνοδεύουν τον αντιμονίτη και φιλοξενούν μικροσκοπικούς κόκκους αρσενοπυρίτη και πυρίτη (Εικόνα 2C). Σε δείγματα αντιμονίτη από τις προαναφερόμενες περιοχές είχαν εντοπισθεί παλαιότερα συγκεντρώσεις As (Ντόντος 1979α). Αξιοσημείωτο είναι ότι σε πολλά κοιτάσματα Sb εντοπίζεται το As σαν ιχνοστοιχείο (Chovan et al. 1995, Protano and Riccobono 1997). Εν τούτοις, στα δείγματα που μελετήθηκαν δεν παρουσιάζεται θετική συσχέτιση Sb-As (Πίνακας 4 & 5).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται χημικές αναλύσεις ορυκτών εξαλλοίωσης και προσμίξεων από το Πιλαφ Τεπέ. Η μέση περιεκτικότητα του εμπλουτισμένου μεταλλεύματος σε αντιμόνιο είναι περίπου 75.77% με τυπική απόκλιση 4.20%. Το εύρος των τιμών του αντιμονίου φαίνεται στον Πίνακα 2. Η μικρή απόκλιση δείχνει ότι το εμπλουτισμένο μετάλλευμα παρουσιάζεται ομοιογενές όσον αφορά την περιεκτικότητά του σε Sb. Εν τούτοις, το Sb ευρίσκεται με την μορφή Sb_2S_3, όσο και δευτερευόντως με την μορφή οξειδίων του (Πίνακας 3).

Βολφραμίτης, Πιλάφ Τεπέ

Γενικά, ο βολφραμίτης εμφανίζεται εξαλλοιωμένος (Εικόνα 2D). Σε μερικά δείγματα παρατηρείται σύμφυση

βολφραμίτη-αντιμονίτη, όπου μεγάλοι κρύσταλλοι αντιμονίτη εγκλείονται σε θραυσμένους κόκκους βολφραμίτη (Εικόνα 2Ε). Ο βολφραμίτης εμφανίζεται με την τυπική χημική σύσταση $FeWO_4$ (φερμπερίτης)(Πίνακας 3). Το Mn γενικά κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Διαδοχικές διεργασίες εξαλλοίωσης οδήγησαν στον σχηματισμό ένυδρων οξειδίων W-Fe-Sb και σποραδικά As από τα οποία απουσιάζει το S (Πίνακας 3, Εικόνα 2F).

Το Sb και το As των δευτερογενών ορυκτών που συμφύονται με τον βολφραμίτη πιθανόν να έχουν προέλθει από εξαλλοίωση πρωτογενών ορυκτών και μετακίνησή τους υπό μορφή ιόντων από υπόγεια νερά, τα οποία στη συνέχεια εξαλλοίωσαν μερικώς και τον βολφραμίτη και απέθεσαν σύνθετα ορυκτά Sb-W-O-As στην ζώνη οξείδωσης (Πίνακας 3). Εν τούτοις, δεν παρουσιάζεται συσχέτιση As με W ή Sb (Πίνακας 4).

Η περιεκτικότητα του συμπαγούς μεταλλεύματος σε W δείχνει μεγάλη απόκλιση (Πίνακας 1), λόγω των ισχυρών εξαλλοιώσεων του βολφραμίτη σε ένυδρα σιδηρούχα οξείδια (Πίνακας 3). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το Sb στα ίδια δείγματα όπου ακραίες τιμές του φθάνουν και το 73% με μέση περιεκτικότητα 7.8%. Αξιοσημείωτη είναι η σχετικά υψηλή τιμή του As (μέση τιμή 0.49%) στο μετάλλευμα βολφραμίου. Η συσχέτιση των στοιχείων στο μετάλλευμα W δείχνει τα κάτωθι: Ο Fe συσχετίζεται θετικά με το οξυγόνο και αρνητικά με το W, ένδειξη μετακίνησης του Fe από τον πρωτογενή βολφραμίτη και σχηματισμό οξειδίων. Το W δεν συσχετίζεται με το Sb, αν και εντοπίσθηκαν δευτερογενή σύνθετα ορυκτά Sb-W. Το As συσχετίζεται με το Ca. Το S συσχετίζεται μόνο με το Sb, πιστοποιώντας την ύπαρξη αντιμονίτη στο μετάλλευμα. Αξιοσημείωτη είναι η απουσία Sn από τον βολφραμίτη του Πιλάφ Τεπέ, ενώ δεν εντοπίσθηκε Au, ο οποίος συνοδεύει πολλές φορές μεταλλοφορίες Sb-W (Chovan et al. 1995, Gray et al. 1998).

Β. Εψησιμότητα μίγματος πρώτων υλών

Στον Πίνακα 6 δίνεται ο λόγος του % fCaO κάθε φαρίνας με πρόσθετο προς το % fCaO της αμιγούς φαρίνας (fCaO ratio). Ο ίδιος λόγος δίνεται και για τον δείκτη εψησιμότητας (BC ratio). Είναι προφανές ότι τιμές του fCaO ratio μικρότερες του 1 και τιμές του BC ratio μεγαλύτερες του 1 δείχνουν ότι το πρόσθετο ευνοεί τη διαδικασία της έψησης.

Από τον Πίνακα 6 προκύπτει ότι τα ορυκτά βολφραμίτης/αντιμονίτης και αντιμονίτης ευνοούν την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών και η θετική αυτή επίδραση αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής τους. Το ορυκτό βολφραμίτης/αντιμονίτης είναι αυτό που δείχνει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Ο καθαρός βολφραμίτης έχει αρνητική επίδραση σε ποσοστά έως και 1.5%, ενώ για προσθήκη 2% προσεγγίζει την εψησιμότητα της φαρίνας αναφοράς.

Η ορυκτολογική μελέτη με XRD των κλίνκερ που παρασκευάστηκαν έδειξε ότι αυτά ανταποκρίνονται σε ένα τυπικό κλίνκερ με σύσταση C_3S,C_2S, C_3A, C_4AF. Μελέτη στο SEM έδειξε ότι τα κλίνκερ που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά εμφανίζουν ικανοποιητικό βαθμό έψησης και καλή κρυστάλλωση των ορυκτολογικών φάσεων, ενώ συγχρόνως δεν διαπιστώνεται σχηματισμός ανεπιθύμητων ενώσεων (γC_2S). Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων εντοπίζονται στην ασβεσταργιλική και φερριτική φάση και οφείλονται στην εκλεκτική συγκέντρωση των προσμίξεων στις φάσεις αυτές και τις αλλαγές που προκαλούνται στη χημική σύσταση και τη δομή τους. Η εμβάθυνση στην ορυκτολογική μελέτη των παρασκευασθέντων κλίνκερ είναι αντικείμενο άλλης εργασίας.

Πινακας 1: Χημική ανάλυση εμπλουτισμένου μεταλλεύματος βολφραμίου του Λαχανά (%)
Table 1: Chemical analysis of W ore, Lachanas (%)

	Mean	St.Dev.	Min.	Max.
Si	0,21	0,69	0,00	3,15
Al	0,02	0,10	0,00	0,57
Fe	30,13	22,74	0,00	65,50
Mn	0,26	0,46	0,00	1,53
Mg	0,04	0,14	0,00	0,50
Ca	0,29	0,57	0,00	2,50
Na	1,64	9,15	0,00	50,96
O	23,46	7,60	0,00	31,03
S	1,70	6,56	0,00	27,74
W	33,94	26,24	0,99	69,07
Sb	7,82	20,60	0,00	73,22
As	0,50	1,72	0,00	7,37

Πινακας 2: Χημική ανάλυση εμπλουτισμένου μεταλλεύματος αντιμονίου του Λαχανά (%)
Table 2: Chemical analysis of Sb ore, Lachanas (%)

	Mean	St.Dev.	Min.	Max.
Si	0,16	0,39	0,00	1,40
Al	0,21	0,53	0,00	1,95
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,62	1,29	0,00	3,52
O	7,93	8,82	0,00	19,07
S	14,75	13,90	0,00	28,27
W	0,29	0,80	0,00	2,83
Sb	75,77	4,20	71,73	83,87
As	0,14	0,37	0,00	1,26
Sn	0,10	0,44	0,00	1,97

Πινακας 3: Χημικές αναλύσεις ορυκτών (%): 1: Βολφραμίτης (Φερμπερίτης), 2: Βολφραμίτης με Mn, 3: Αντιμονίτης, 4: Εξαλλοιωμένος βολφραμίτης, 5 & 6: Εξαλλοιωμένος Αντιμονίτης, 7 & 8 & 9: Προϊόντα εξαλλοίωσης βολφραμίτη και αντιμονίτη

Table 3: Microprobe analysis of minerals (%): 1:Wolframite (Ferberite), 2:Wolframite with Mn, 3: Stibnite 4: Altered Wolframite 5 & 6: Altered Stibnite, 7 & 8 & 9: Alteration products of wolframite and stibnite

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Al	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Fe	15,91	15,50	BDL	33,88	BDL	BDL	11,59	BDL	50,33
Mn	BDL	0,74	BDL	1,53	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Mg	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
Ca	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	2,50
Na	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
O	21,70	20,90	BDL	25,21	16,28	16,13	30,76	15,77	27,61
S	BDL	BDL	27,23	BDL	2,16	BDL	BDL	0,24	BDL
W	62,38	62,46	BDL	39,38	BDL	BDL	37,49	2,83	9,73
Sb	BDL	BDL	72,77	BDL	81,56	83,87	19,79	79,18	3,51
As	BDL	0,40	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	6,33
Sn	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	1,97	BDL

Πινακας 4: Πίνακας συσχέτισης στοιχείων από το μετάλλευμα βολφραμίου
Table 4: Correlation matrix of chemical components of W ore

	Si	Al	Fe	O	Mn	Mg	S	Ca	Na	W	Sb
As	-0,09	-0,05	0,27	0,17	-0,16	-0,10	-0,08	0,87	-0,05	-0,28	-0,06
Sb	0,37	-0,07	-0,44	-0,58	-0,21	-0,12	0,81	-0,15	-0,07	-0,41	
W	-0,26	0,06	-0,55	-0,22	0,40	-0,12	-0,32	-0,47	-0,10		
Na	-0,06	-0,03	-0,25	0,10	-0,10	0,61	-0,05	0,17			
Ca	-0,16	-0,10	0,45	0,33	-0,30	0,11	-0,14				
S	-0,08	-0,05	-0,34	-0,82	-0,15	-0,09					
Mg	-0,10	-0,06	-0,03	0,13	-0,06						
Mn	-0,17	0,50	-0,17	-0,04							
O	0,20	0,04	0,61								
Fe	-0,07	0,01									
Al	-0,06										

Πινακας 5: Πίνακας συσχέτισης στοιχείων από το μετάλλευμα αντιμονίου
Table 5: Correlation matrix of chemical components of Sb ore

	Si	Al	O	S	Na	W	Sb	As
Sn	-0,11	-0,11	0,25	-0,29	-0,13	0,88	0,22	-0,10
As	0,70	0,74	0,16	-0,12	0,37	-0,14	-0,28	
Sb	-0,05	-0,07	0,79	-0,83	0,08	0,40		
W	-0,16	-0,15	0,35	-0,40	-0,18			
Na	0,82	0,81	0,60	-0,55				
S	-0,47	-0,45	-1,00					
O	0,53	0,52						
Al	0,98							

Πίνακας 6. fCaO ratio, BC ratio = f(ορυκτό, ποσοστό συμμετοχής, θερμοκρασία)
Table 6. fCaO ratio, BC ratio = f(mineral, % addition, temperature)

Προστιθέμενο ορυκτό	Ποσοστό ορυκτού (%)	fCaO ratio							BC ratio
		Θερμοκρασία (°C)							
		1450	1400	1350	1300	1200	1100	1000	
-	-	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Βολφραμίτης	0.5	1.39	1.38	0.79	1.18	1.27	1.14	1.23	0.86
	1.0	1.37	1.17	0.79	1.18	1.55	1.08	1.15	0.86
	1.5	0.93	1.02	0.79	1.12	1.44	1.05	1.11	0.91
	2.0	0.94	0.77	0.53	0.92	1.36	0.97	1.01	1.03
Βολφραμίτης/ Αντιμονίτης	0.5	0.92	0.71	0.61	0.82	1.21	0.97	0.93	1.09
	1.0	0.86	0.71	0.60	0.78	1.16	0.95	0.93	1.11
	1.5	0.62	0.59	0.56	0.76	1.13	0.93	0.91	1.16
	2.0	0.66	0.26	0.53	0.68	0.76	0.92	0.86	1.33
Αντιμονίτης	0.5	1.39	0.76	0.58	0.86	1.36	0.97	0.98	1.03
	1.0	0.93	0.75	0.55	0.83	1.33	0.96	0.98	1.06
	1.5	0.73	0.64	0.54	0.80	1.27	0.96	0.96	1.09
	2.0	0.73	0.60	0.47	0.72	1.19	0.94	0.92	1.16

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει των βιβλιογραφικών δεδομένων και κυρίως τη γεωλογική έρευνα, τις παρατηρήσεις υπαίθρου και τις χημικές αναλύσεις, προκύπτουν τα κάτωθι:

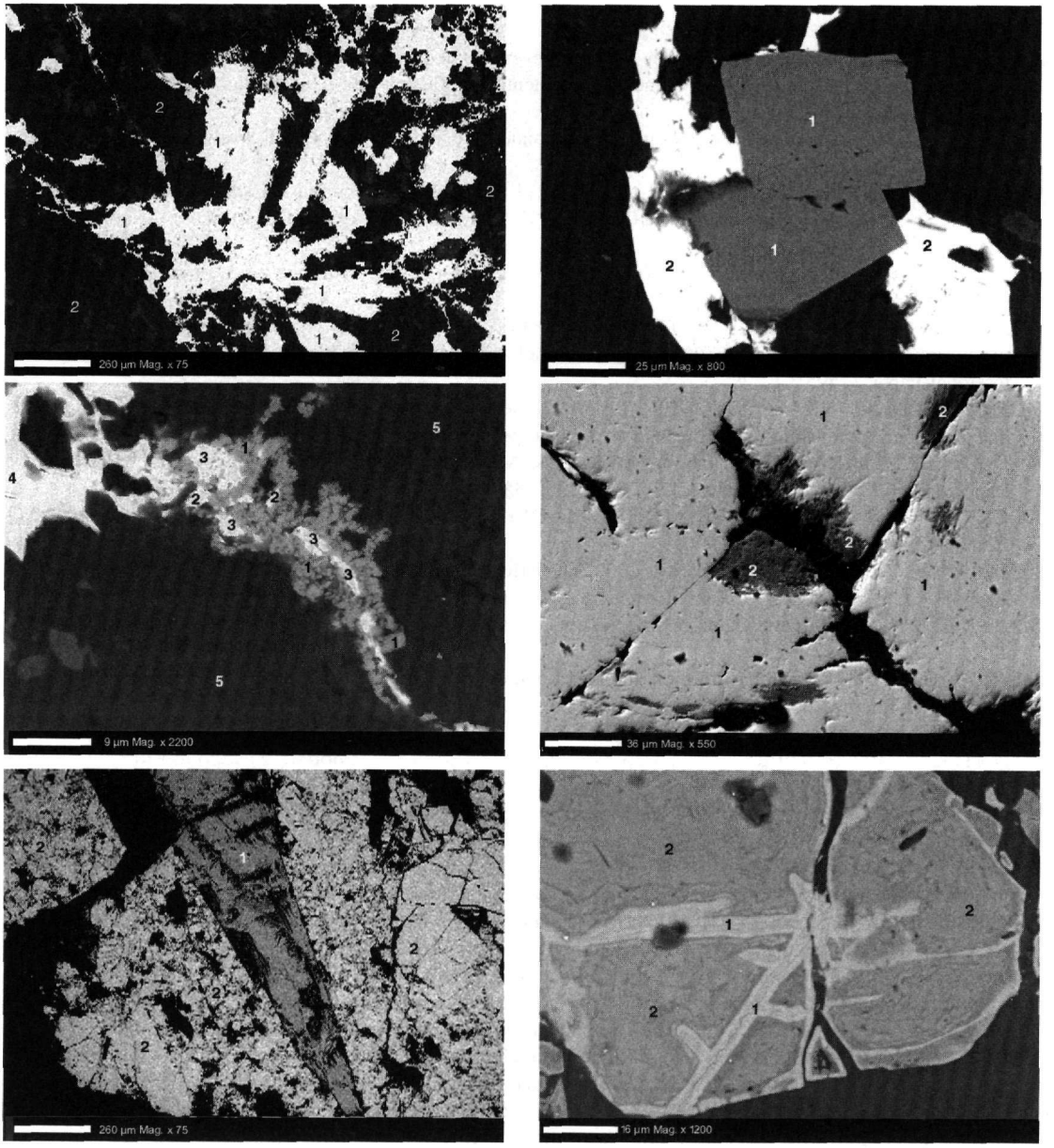
Το μετάλλευμα αντιμονίτη-βολφραμίτη αντιπροσωπεύει ένα από τους γνωστούς χαρακτηριστικούς τύπους μικτών κοιτασμάτων Sb-W. Παρόμοια κοιτάσματα αναφέρονται από περιοχές της Γουατεμάλας, Κίνας και Αλάσκας (Gray et al. 1998, Guillemette and Williams-Jones 1993, Yang and Blum 1999). Εμπλουτισμοί της μεταλλοφορίας Sb-W σε χρυσό δεν εντοπίσθηκαν, σε αντιδιαστολή με πολλά γνωστά κοιτάσματα του είδους (Yang and Blum 1999). Το μετάλλευμα του αντιμονίτη γενικά εμφανίζεται πιο συμπαγές και σε σημαντικότερα μεγαλύτερα ποσά σε σχέση με το μετάλλευμα βολφραμίτη. Τόσο ο αντιμονίτης, αλλά κυρίως ο βολφραμίτης έχουν οξειδωθεί μερικώς από κυκλοφορούντα μετεωρικά ή υπόγεια ύδατα, με αποτέλεσμα την μετακίνηση στοιχείων και τον σχηματισμό οξειδίων και άλλων δευτερογενών ορυκτών. Λόγω της εξαλλοίωσης και της μετακίνησης ιόντων στο περιβάλλον, έχουν σχηματισθεί σύνθετα δευτερογενή ορυκτά των Sb-W-O-As. Ο σχηματισμός αυτών των δευτερογενών ορυκτών υποβιβάζει την ποιότητα του υλικού ως προς την τελική τους περιεκτικότητα σε βολφραμίτη και αντιμονίτη. Εν τούτοις η οξείδωση των ανωτέρω μεταλλευμάτων δεν οδηγεί κατ' ανάγκην σε ακατάλληλες προς χρήση πρώτες ύλες ως ευτηκτικά υλικά για την παρασκευή κλίνκερ.

Ιδιαίτερη σημασία θα πρέπει να δοθεί στην ύπαρξη αρσενικού σε μερικά δείγματα αντιμονίτη ή/και βολφραμίτη, το οποίο αν και δεν περιορίζεται από κάποιο κανονισμό για χρήση του σε δομικά υλικά, η παρουσία του είναι γενικά μη επιθυμητή. Αξίζει αν σημειωθεί ότι το αρσενικό συνοδεύει σχεδόν πάντα τα ορυκτά και τα συνθετικά προϊόντα του αντιμονίου. Το Sb_2O_3 που χρησιμοποιείται κατά κόρον σαν υλικό πυροπροστασίας σε πλαστικά και υφάσματα σε παγκόσμια κλίμακα, αναφέρονται περιεκτικότητες αρσενικού έως 400ppm (Manfred 2000).

Το φυσικό μίγμα βολφραμίτη/αντιμονίτη και ο αντιμονίτης ευνοούν την έψηση του μίγματος των πρώτων υλών και η θετική αυτή επίδραση ευνοείται με την αύξηση του ποσοστού συμμετοχής τους. Το μίγμα βολφραμίτη/ αντιμονίτη είναι αυτό που δείχνει τη βέλτιστη συμπεριφορά. Τα ανωτέρω ορυκτά, ως πρώτες ύλες στη βιομηχανία τσιμέντου, μπορούν να δώσουν προϊόν μειωμένης ενεργειακής κατανάλωσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει αποτελέσματα 18μηνης ερευνητικής εργασίας (ΠΕΝΕΔ 99ΕΔ 568) η οποία έχει ολικώς χρηματοδοτηθεί από την Γενική γραμματεία Ερευνας & Τεχνολογίας και προς την οποία οι συγγραφείς εκφράζουν τις ευχαριστίες τους. Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνονται στον Δρ. Σ. Κίλια για τις παρατηρήσεις του επί του κειμένου και στον κ. Ε. Μιχαηλίδη ηλεκτρονικό τεχνικό του Πανεπιστημίου Αθηνών για την βοήθειά του στις ηλεκτρονικές μικροαναλύσεις.



Εικόνα 2: Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Α: Πρισματικοί κρύσταλλοι αντιμονίτη(1) μέσα σε χαλαζία(2). Β: Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι σιδηροπυρίτη(1) σε σύμφυση με αντιμονίτη(2). C: Φλεβίδια ένυδρων οξειδίων του σιδήρου(1) με μικροσκοπικούς κοκκους αρσενοπυρίτη(2) και σιδηροπυρίτη(3) σε επαφή με αντιμονίτη (4) μέσα σε χαλαζία(5). D: Πρώιμο στάδιο εξαλλοίωσης(2) κρυστάλλων βολφραμίτη(1). Ε: Πρισματικός κρύσταλλος αντιμονίτη(1) διεισδύει σε θραυσμένο βολφραμίτη(2). F: Φλεβίδια ένυδρων οξειδίων του σιδήρου και βολφραμίου(1) διασχίζουν ψευδόμορφους κατα βολφραμίτη κρυστάλλους ένυδρων οξειδίων του σιδήρου πτωχούς σε W(2).

Picture 2: Photographs from scanning electron mocroscope. A: Prismatic stibnite crystalls (1) in quartz (2). B: Automorphic crystals of pyrite (1) in adhesion with stibnite (2). C: Small veins of hydrous ferric oxides (1)with small grains of arsenopyrite (2) and pyrite (3)in adhesion with stibnete (4) in quartz (5). D: First stage of weathering (1) of wolframite (2). E: A prismatic stibnite crystall (1) penetrates into fragmented wolframite (2). F: Small veins of hydrous oxides of Fe and W (1) cross-cutting pseudomorphous wolframite-like crystalls of hydrous ferric oxides poor in W.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ανώνυμος. 1974. Επεξηγηματικό τεύχος του Μεταλλογενετικού Χάρτη 1965, 1:100.000, εκδόσεις Ι.Γ.Ε.Υ., Αθήνα.

BHATTY, J. I., 1995. Role of minor elements in cement manufacture and use. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A.

BUCCHI R., 1981. Features on the role of minor compounds in cement clinker. Part I, World Cement Technology, 12, pp.210-231

CHOVAN, M., HURAI,V., SACHAN, H. K., KANTOR, J. 1995. Origin of the fluids associated with granodiorite-hosted, Sb-As-Au-W mineralisation at Dubrava (Nizke Tatry Mts, western Carpathians). Mineralium-Deposita, 30(1), pp 48-54.

ΔΗΜΟΥ Ε. 1989. Αυτοφυή μέταλλα σε πετρώματα-μεταλλοφορίες της Ελλάδος και η σημασία τους. Δελτίο ΕΓΕ, Τόμος XXIII/2, σ. 207-223.

GRAY J.E., GENT C.A., SNEE L.W., THEODORAKOS P.M. 1998. Age, isotopic, and geochemical studies of the Fortyseven creek Au-As-Sb-W prospect and vicinity, southwestern Alaska. US-Geological-Survey-Professional-Paper, (1595): 17-29.

GUILLEMETTE N., WILLIAMS-JONES A. E. 1993. Genesis of the Sb-W-Au deposits at Ixtahuacan, Guatemala: evidence from fluid inclusions and stable isotopes. Mineralium-Deposita. 28(3), pp 167-180.

KATYAL N. K., PARKASH R., ALHUWALIA S. C., SAMUEL G., 1999. Influence of titania on the formation of tricalcium silicate, Cem Concr Res, 29 (2), pp. 355-359

KOCKEL F., MOLAT H. ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ Π. & ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ Κ. 1970.Γεωλογικός χάρτης 1:50.000, ΦΥΛΛΟ ΛΑΧΑΝΑΣ, ΙΓΜΕ, ΑΘΗΝΑ.

KOLOVOS K, TSIVILIS S., KAKALI G., 2000. The Effect of Foreign Ions on the Reactivity of the CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 system. Part I: Anions, Cement and Concrete Research, accepted for publication.

MANFRED W., 2000. Mineral flame-retardants. Overview and future trends. Industrial Minerals N° 389, p. 19-27.

MURRAY C.G., 1987. Tectonic evolution and metallogenesis of the New England Fold Belt, eastern Australia. Pacific Rim International Congress 1987, Gold Coast, Queensland, Australia. Proceedings, Australasian Institute of Mining & Metallurgy (Editor), p. 353-358.

ΝΤΟΝΤΟΣ Α. 1979α. Αντιμόνο. Ο Ελληνικος Ορυκτός Πλούτος. Εκδόσεις Συνδέσμου μεταλλευτικών Επιχειρήσεων. Αθήνα. σελ. 263-266.

ΝΤΟΝΤΟΣ Α. 1979β. Βολφράμιο. Ο Ελληνικος Ορυκτός Πλούτος. Εκδόσεις Συνδέσμου μεταλλευτικών Επιχειρήσεων. Αθήνα. σελ. 275-276.

ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΣ Γ.Μ., 1958. Η γένεσις των Βολφραμιούχων και Αντιμονιούχων κοιτασμάτων της περιοχής Λαχανά εν τη Κεντρική Μακεδονία. Annalles Geologique des Pays Hellenique, V. 9, σελ. 227-241.

PEDERSEN J.L. AND STENDAL H. 1987. Geology and geochemistry of tungsten-antimony vein mineralization on Ymers O, East Greenland. IMM Transactions-B, V. 96, p. B31-B36.

PROTANO G., RICCOBONO F. 1997. Antimony and arsenic contents in fresh waters and stream sediments of the Monti Romani area (southern Tuscany, Italy). Mineralogica et Petrographica Acta., 40(-): 213-226.

ΤΣΙΜΑΣ Σ. ΚΑΙ ΤΣΙΒΙΛΗΣ Σ. 2001. Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου, ΕΜΠ, Αθήνα, 123 σελ.

YANG S.X AND BLUM N., 1999. A fossil hydrothermal system or a source-bed in the madiyi Formation near the Xiangxi Au-Sb-W deposit, NW Hunan, PR China. Chemical Geology, V. 155 (1-2), p. 151-169.

ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ Α. 1981. Ορυκτολογική και πετρολογική μελέτη των αμφιβολιτικών πετρωμάτων της Σερβομακεδονικής Μάζας. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 231 σελ.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 835-844, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 835-844, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΤΑ ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΑ ΟΡΥΚΤΑ ΑΤΑΚΑΜΙΤΗΣ, ΙΩΔΑΡΓΥΡΙΤΗΣ, ΧΛΩΡΑΡΓΥΡΙΤΗΣ, ΣΤΗΝ ΕΠΙΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑ ΧΡΥΣΟΥ ΤΟΥ ΠΡΟΦΗΤΗ ΗΛΙΑ ΤΗΣ ΜΗΛΟΥ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥΣ*

Ε. ΔΗΜΟΥ [1]

ΣΥΝΟΨΗ

Σε δείγματα από πυρήνες γεωτρήσεων που είχε εκτελέσει η εταιρεία ΜΙΔΑΣ Α.Ε στον Προφήτη Ηλία της Μήλου για επιθερμικό χρυσό, εντοπίσθηκαν εκτός από τον χρυσό, υψηλές περιεκτικότητες κυρίως αργύρου και δευτερευόντως χαλκού. Η μελέτη έδειξε ότι τα στοιχεία Ag,Cu δεν εμπεριέχοντο σε μεταλλικές ενώσεις, αλλά σχημάτιζαν με τα στοιχεία I και Cl αλογονούχα ορυκτά. Προσδιορίσθηκαν δύο με χαλκό, Ατακαμίτης - Παρατακαμίτης $Cu_2(OH)_3Cl$ και δύο με άργυρο, Ιωδαργυρίτης (AgI) και Χλωραργυρίτης (AgCl. Τα αλογονούχα αυτά ορυκτά εντοπίζονται σε θέσεις των πετρωμάτων με έντονη υδροθερμική εξαλλοίωση, συνοδευόμενα από χρυσόκολλα, βαρύτη, αλουνίτη, ιαροσίτη, δικίτη, καολινίτη, χαλκηδόνιο, χαλαζία. Η παρουσία τους τονίζει τον ρόλο που έπαιξε το θαλάσσιο νερό στην εξαλλοίωση των πετρωμάτων και στην απόθεση των μετάλλων Ag, Au, Cu.

ABSTRACT

The present work refers to the mineralogical study of samples from borehole cores drilled in Profitis Ilias area at Milos island by the company "MIDAS" S.A., subsidiary of "Silver& Baryte Ores Mining Co" S.A., within the frames of the exploration for epithermal gold and silver.

Intensely hydrothermally altered pyroclastic rocks of rhyodacitic composition occur in the area, transformed in a group of secondary minerals as alunite, jarosite, dickite, kaolinite, chrystobalite, chalcedony, adularia, quartz. Several quartz veins rich in barite and occasionally alunite traverse these rocks. The mineralization, located mainly into the quartz veins, is poor in metallic mineral proportion and consists of a few grains of hematite, pyrite, galena, chalcopyrite, bornite, chalcocine, tetraedrite, native gold, electrum, copper.

Gold and silver of the order of 20ppm and 1300ppm respectively were observed in some core samples from boreholes of small depth (from 18 up to 21 m.). Initially, the exploration has been focused on the research for silver bearing minerals, taking also into consideration that high silver grades could not be explained by the restricted presence of electrum. However, the investigation proved that the high silver proportion derives from two rare silver alogenides minerals, Iodargyrite (AgI) and Chlorargyrite (AgCl), located into the cavities of the quartz veins or into fully altered-eroded voids of host rocks. These two alogenides present similar mineralogical properties and thus their identification was based mainly on the microanalyses. Moreover, Atakamite $Cu_2(OH)_3Cl$ another alogenide mineral of emerald-green colour, has been found into the same samples. Its presence indicated increased grades in copper, since the metallic minerals of copper are almost absent.

The presence of these alogenide minerals exclusively into cavities and the significant presence of alogene element iodine, suggest deposition, where the seawater (mixed or not with hydrothermal solutions) has played an important role. After the seawater intrusion into various formations (metamorphic basement, volcanic rocks) a high temperature are acquired, as well as enrichment in valuable metals (Au, Ag, Cu) which are deposited during its ascend in higher levels, mainly in form of alogenides.

These rare alogenides display significant data on the general mineralization of the area and a different processing-recovery way of the valuable metals occurring into the epithermal mineralization.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:ατακαμίτης, ιωδαργυρίτης, χλωραργυρίτης, αλογονούχα, Μήλος, Ελλάς
KEY WORDS: atacamite, iodargyrite, chlorargyrite, alogenides, Milos, Greece

* THE ALOGENIDE MINERALS ATACAMITE, IODARGYRITE, CHLORARGYRITE IN THE EPITHERMAL GOLD MINERALIZATION OF PROFITIS ILIAS MILOS ISLAND AND THEIR IMPORTANCE.

1. I.G.M.E., 70 Messoghion str., GR 115 27 Athens, Greece.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην ορυκτολογική-πετρογραφική μελέτη δειγμάτων από πυρήνες γεωτρήσεων που έγιναν στον Προφήτη Ηλία της Μήλου από την Εταιρεία ΜΙΔΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗ ΑΕ(*), θυγατρική της Εταιρείας «Αργυρομεταλλευμάτων και Βαρυτίνης», στα πλαίσια μιας έρευνας για επιθερμικό χρυσό και άργυρο.

Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στα δείγματα από γεωτρήσεις μικρού βάθους, αφ' ενός γιατί οι περιεκτικότητες σε χρυσό και άργυρο ήταν αρκετά υψηλές, αφ' ετέρου γιατί παρουσίαζαν μία ασυνήθιστη παραγένεση με σπάνια και ποικίλα αλογονούχα ορυκτά. Η έρευνα επικεντρώθηκε κυρίως στα αλογονούχα αυτά ορυκτά, αφού αποδείχθηκαν ότι ήταν και οι κύριοι φορείς ή ξενιστές των υπό αναζήτηση μετάλλων Ag,Au. Περαιτέρω έρευνα απέδειξε ότι και ο συνυπάρχων στα ίδια δείγματα χαλκός, ήταν κυρίως ως αλογονούχος ένωση.

Η Μήλος, ως γνωστό, είναι ένα από τα νησιά που ο άφθονος και ποικίλος ορυκτός της πλούτος έγινε αντικείμενο έρευνας και εκμετάλλευσης από την Αρχαιότητα. Ο περίφημος «Μήλιος Οψιδιανός» ήδη από την Μεσολιθική εποχή εξάγεται σε πολλά μέρη της Ελλάδας, ενώ από τα θειωρυχεία της Μήλου εξορύσσονται μεγάλες ποσότητες θείου, ίσως κατά τους Κλασικούς χρόνους. Οι «μυλόλιθοι» (μυλόπετρες) εξορύχθηκαν από τα λατομεία τραχείτη της Μήλου και πιθανόν να εξήχθησαν έως και στο Λαύριο για την λειοτρίβηση του αργυρούχου μεταλλεύματος. Η «Μηλία γη» ή «Μηλιάς», ήταν ξακουστή στον τότε κόσμο για την πολύ καλή ποιότητα στην ζωγραφική χρήση. Η Κίσσηρης (ελαφρόπετρα) εκτιμήθηκε ιδιαίτερα στην Ρωμαϊκή εποχή για το τρίψιμο των «μωσαϊκών». Ο «Στυπτηριάτης Λίθος» που δεν ήταν τίποτε άλλο παρά το θειϊκό άλας ο αλουνίτης, εξορύχθηκε κατά την αρχαιότητα για φαρμακευτικές κυρίως χρήσεις. Όλα τα παραπάνω ορυκτά και πετρώματα που εξορύχθηκαν κατά την αρχαιότητα από τη Μήλο, καθώς και άλλα που ανακαλύφθηκαν από τους σημερινούς Έλληνες (μπεντονίτης, καολινίτης, περλίτης, ποζολάνη, αργυρούχος βαρύτης, μαγγάνιο κ.α.) είναι προϊόντα μιας έντονης ηφαιστειακής δραστηριότητας. Με μία τόσο έκδηλη παραγωγική και πλούσια σε χρήσιμα ορυκτά ηφαιστειακή δράση, ήταν επόμενο να αρχίσει στη Μήλο και η αναζήτηση κοιτασμάτων επιθερμικού χρυσού και αργύρου από τις ενδιαφερόμενες εταιρείες.

Η παρούσα εργασία είχε σαν στόχο την ακριβή μελέτη της μεταλλοφορίας και ιδιαίτερα τον εντοπισμό του αργύρου. Η μελέτη των δειγμάτων βασίσθηκε κυρίως στην οπτική και ηλεκτρονική (SEM) μικροσκοπία, περιθλασιμετρία ακτίνων Χ και μικροαν άλυση. Οι μικροαναλύσεις των αλογονούχων ορυκτών έγιναν στα εργαστήρια του Φονταινεμπλώ της Ecole National de Mines des Paris από τον Δρ. R. Serment, ενώ οι ημιποσοτικές αναλύσεις (SEM) έγιναν στο ΙΓΜΕ από τον Δρ. Γ. Οικονόμου.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ - ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το νησί της Μήλου ανήκει στο κεντρικό νότιο τμήμα του ηφαιστειακού τόξου του Αιγαίου που σχετίζεται με την υποβύθιση της Αφρικανικής πλάκας κάτω από την πλάκα του Αιγαίου. Αυτή η «προνομιακή» θέση προκάλεσε μία έντονη ηφαιστειότητα, ένα πολύ υψηλό γεωθερμικό πεδίο και μία ισχυρή υδροθερμική δράση που οδήγησε στην εξαλλοίωση του συνόλου σχεδόν των πετρωμάτων.

Η Μήλος δομείται κυρίως από ηφαιστειακά και ηφαιστειο-ιζηματογενή πετρώματα Πλειοκαινικής-Πλειστοκαινικής ηλικίας, με μικρές εμφανίσεις μεταμορφωμένου υπόβαθρου Αλπικής ηλικίας και Νεογενών θαλάσσιων ιζημάτων. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα που άρχισε στα δυτικά της Μήλου με εναέριες και υποθαλάσσιες εκρήξεις, χρονολογείται από 3.5 εκ. χρόνια και ακόμη συνεχίζεται (Φυτίκας 1977, Fytikas et al 1986, Liakopoulos 1987, 1995). Σύμφωνα με τους παραπάνω ερευνητές, διακρίνονται πέντε κύριες ηφαιστειακές φάσεις: 1) σειρά πυροκλαστικών Μέσο έως Άνω Πλειόκαινου που καλύπτει το ΝΔ τμήμα του νησιού και αποτελείται από τόφους, ιγνιεμπρίτες, κίσσηρη κ.α. 2) δόμοι και λάβες του Ανωτ. Πλειόκαινου χερσαίας ηφαιστειότητας στο Δυτικό τμήμα του νησιού. 3) πυροκλαστικά και δόμοι του Κατ. Πλειστόκαινου υποθαλάσσιας ηφαιστειότητας, ρυοδακιτικής έως ρυολιθικής σύστασης. Πάνω από τους σχηματισμούς αυτούς διακρίνονται δύο φάσεις λαβών δακιτικής έως ρυοδακιτικής σύστασης με παρεμβολές ιγνιεμπριτών. 4) ρυόλιθοι του Ανωτ. Πλειστοκαίνου με εναλλαγές εκρηκτικών και έκχυτων φάσεων ηφαιστειότητας, με κώνους πυροκλαστικών από εναλλαγές τέφρας, περλιτικών θραυσμάτων καθώς και ρυολιθικές λάβες. 5) Φρεατικές εκρήξεις

Στην περιοχή του Προφήτη Ηλία, στο Ν.Δ άκρο του νησιού, που έγιναν οι γεωτρήσεις, τα περιβάλλοντα πετρώματα-ξενιστές της μεταλλοφορίας-είναι ως επί το

(*) Σημερινή ονομασία: «Γεωλογική Έρευνα και ανάπτυξη Α.Ε.»

πλείστον πυροκλαστικά πετρώματα ρυοδακιτικής σύστασης ισχυρά εξαλλοιωμένα. Από τα αρχικά συστατικά των πετρωμάτων διατηρούνται μόνο κάποια υπόλοιπα κρυστάλλων χαλαζία και περιγράμματα παλαιών αστρίων, τα οποία βρίσκονται τώρα μέσα σ' ένα σύνολο δευτερογενών ορυκτών, προϊόντων της υδροθερμικής εξαλλοίωσης, όπως αλουνίτη, ιαροσίτη, καολινίτη, δικίτη, σερικίτη, κερουσίτη, ασβεστίτη, χριστοβαλίτη, χαλαζία,

ασβεστίτη. Ο αλουνίτης, ιδιαίτερα άφθονος, ενίοτε καταλαμβάνει από μόνος του ολόκληρα τμήματα του πετρώματος με την μορφή πυκνών ενίοτε σφαιρικών συναθροίσεων από μικρούς κρυστάλλους (εικ.1)

Άφθονα χαλαζιακά φλεβίδια συνοδευόμενα από βαρύτη, ιαροσίτη και αλουνίτη, διατρέχουν τα ήδη εξαλλοιωμένα πυροκλαστικά πετρώματα. Ο βαρύτης απαντάται σε επιμήκεις-βελονοειδείς κρυστάλλους που συχνά σχηματίζουν μεταξύ τους πλέγμα, τα κενά του οποίου καταλαμβάνει ο λεπτόκοκκος αλουνίτης και ο χαλαζίας (εικ. 2). Πιο σπάνια εντοπίζονται επίσης λεπτά φλεβίδια πληρωμένα κυρίως από ιδιόμορφους μικρούς κρυστάλλους δικίτη, με μικρότερη συμμετοχή αλουνίτη και χριστοβαλίτη. Σε ορισμένες θέσεις παρατηρούνται άφθονες μικρές κοιλότητες, διάκενα και μικρογεώδη, που πληρώνονται εν μέρει από κονιώδη εύθρυπτα ορυκτά.

3. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ

Χημικές αναλύσεις που είχαν πραγματοποιηθεί από την Εταιρεία ΜΙΔΑΣ και το ΙΓΜΕ σε επιλεγμένα δείγματα μικρού βάθους, 18 έως 21 μέτρα, από πυρήνες γεωτρήσεων, είχαν δείξει υψηλά ποσοστά χρυσού και ιδιαίτερα αργύρου (πιν. 1). Αρχικός στόχος της μελέτης ήταν κυρίως ο εντοπισμός των ορυκτών εκείνων που περιείχαν τις υψηλές περιεκτικότητες σε άργυρο(έως 1300ppm), δεδομένου ότι αυτές δεν μπορούσαν να δικαιολογηθούν μόνο με την παρουσία του κράματος Au-Ag (ήλεκτρον), αφού από μόνος του ο εμπεριεχόμενος ολικός χρυσός δεν ξεπερνούσε τα 20ppm. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την αναζήτηση και τον εντοπισμό των ορυκτών φορέων των πολυτίμων αυτών μετάλλων αλλά και του χαλκού, ο οποίος παρουσίαζε στα ίδια επιλεγμένα δείγματα τιμές από 1.2% έως 1.5%. Ο συνυπάρχων βαρύτης στην συγκεκριμένη περίπτωση, δεν ενδιέφερε.

Η ορυκτολογική μελέτη των δειγμάτων έδειξε ότι τα υψηλότερα ποσοστά των μετάλλων Ag, Au, Cu ήταν συγκεντρωμένα κυρίως σε χαλαζιακές φλέβες με βαρύτη και αλουνίτη, καθώς και στα κενά διάβρωσης ή μικρογεώδη των πετρωμάτων ξενιστών. Η συμμετοχή των μεταλλικών ορυκτών στα δείγματα μικρού βάθους(γεώτρηση PD006) είναι πολύ μικρή και έρχεται σε αντίθεση με την σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα στα μέταλλα που ενδιέφεραν. Στα δείγματα μεγαλυτέρου βάθους άλλων γεωτρήσεων (PD003, PD009), υπήρχε μεγαλύτερη μεν συμμετοχή των μεταλλικών ορυκτών, αλλά οι περιεκτικότητες σε άργυρο, χρυσό και χαλκό, ήταν εντυπωσιακά χαμηλότερες. Αυτό ήδη μας δίνει μία πρώτη ένδειξη ότι τα υπό αναζήτηση μέταλλα στην παρούσα θέση, δεν συνδέονται άμεσα με μεταλλικές φάσεις. Γενικά τα μεταλλικά ορυκτά είναι λίγα, μικρής κοκκομετρίας και αντιπροσωπεύονται από θειούχα, οξείδια, αυτοφυή μέταλλα και κράματα. Τα θειούχα ορυκτά εντοπίζονται σχεδόν αποκλειστικά στις χαλαζιακές φλέβες με βαρύτη, ενώ τα οξείδια βρίσκονται διάσπαρτα ως επί το πλείστον κυρίως στη μάζα των πετρωμάτων. Προσδιορίσθηκαν κατά σειρά αναλογίας τα εξής: *Σιδηροπυρίτης, Αιματίτης, Σφαλερίτης, Χαλκοπυρίτης, Βορνίτης, Χαλκοσύνης, Γαληνίτης, Τετραεδρίτης*.

Πίνακας 1: Χημικές αναλύσεις Au, Ag
Table 1: Chemical analyses Au, Ag

Γεώτρηση	Βάθος (m)	Au (ppm)	Ag (ppm)
PD006	18.15 - 19.10	19.7	1298
	20.80 - 21.25	12.2	921
PD009	95.05 - 97.95	8	156
	275.25 - 275.80	5	88
PD003	137.70 - 138.20	8	139

Από τον κατάλογο αυτό των μεταλλικών, μόνο ο τετραεδρίτης περιέχει πολύ μικρή ποσότητα αργύρου, αλλά η αμελητέα παρουσία του, δεν δικαιολογεί σε καμία περίπτωση τις υψηλές περιεκτικότητες των δειγμάτων σε άργυρο. Τα αυτοφυή μέταλλα και κράματα που κυρίως ενδιέφεραν, είναι τα ακόλουθα κατά σειρά αναλογίας:

Αυτοφυής χρυσός: μικροσκοπικοί διάσπαρτοι κόκκοι εντοπίζονται στις κοιλότητες των χαλαζιακών φλεβιδίων, μέσα σε υδροξείδια του σιδήρου καθώς και ως εγκλείσματα στα ημιδιαφανή Ag -αλογονούχα ορυκτά, που αποτελούν και το κύριο αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Το σχήμα των κόκκων του χρυσού είναι ποικίλο (αποστρογγυλωμένο, γωνιώδες, σκωληκοειδές), ενώ το μέγεθός τους κυμαίνεται από υπομικροσκοπικό έως 30μm, με σύνηθες μέγεθος 5-10 μm (εικ.8). Η μικροανάλυση έδειξε ότι πρόκειται στις περισσότερες περιπτώσεις για σχεδόν καθαρό χρυσό με πολύ μικρή συμμετοχή αργύρου, αλλά δεν λείπουν και οι κόκκοι με τις σχετικά υψηλές περιεκτικότητες που πλησιάζουν αυτές του ήλεκτρου.

Ήλεκτρον: επειδή ο διαχωρισμός του από τον χρυσό οπτικά δεν μπορεί να είναι απόλυτα ακριβής, στην συγκεκριμένη περίπτωση υπολογίστηκαν ως ήλεκτρον, μόνο με μικροανάλυση, οι κόκκοι με τις περιεκτικότητες αργύρου πάνω από 25%. Οι κόκκοι του ήλεκτρου είναι πιο σπάνιοι από αυτούς του αυτοφυούς χρυσού και ίσως ελαφρώς μεγαλύτεροι. Ένα επί πλέον ενδιαφέρον στοιχείο είναι ότι πολύ συχνά εντοπίζεται μέσα σε συγκεντρώσεις Ag-αλογονούχων ορυκτών. Παρ' όλο το σχετικά υψηλό ποσοστό αργύρου που περιέχεται στο πλέγμα του (26-27%), εν τούτοις το μικρό ποσοστό των κόκκων δεν δικαιολογεί και πάλι τις υψηλές τιμές αργύρου στο ολικό πέτρωμα.

Αυτοφυής χαλκός: μικροί πολύ σπάνιοι κόκκοι χαλκού παρατηρήθηκαν μόνο σ' ένα δείγμα με περιφερειακή εξαλλοίωση σε χαλκοσύνη.

Αυτοφυής άργυρος: εντοπίσθηκε αποκλειστικά και μόνο υπό μορφή λεπτότατων απομίξεων μέσα στα αλογονούχα ορυκτά του αργύρου που περιγράφονται παρακάτω.

Οι παραπάνω μεταλλικές φάσεις, λόγω της μικρής συμμετοχής τους στο πέτρωμα, δεν έλυαν από μόνες τους το πρόβλημα των υψηλών τιμών του αργύρου αλλά ούτε και χαλκού. Έτσι η αναζήτηση στράφηκε και σε διαφανή-ημιδιαφανή ορυκτά, και είχε σαν αποτέλεσμα τον εντοπισμό διαφόρων αλογονούχων ορυκτών του αργύρου και χαλκού, που απεδείχθησαν ότι ήταν και οι κύριοι φορείς των υπό αναζήτηση μετάλλων.

3.1 Αλογονούχα ορυκτά του χαλκού (Ατακαμίτης, Παρατακαμίτης)

Τα αλογονούχα ορυκτά είναι γενικά σπάνια και η σχετική διεθνής βιβλιογραφία είναι πολύ περιορισμένη. Στην Μήλο εντοπίσθηκαν δύο αλογονούχα του χαλκού, ο Ατακαμίτης και ο Παρατακαμίτης.

Ο *Ατακαμίτης* (Atacamite) με χημικό τύπο $Cu_2Cl(OH)_3$ αποτελεί το ρομβικό πολύμορφο μαζί με δύο άλλα τον Παρατακαμίτη (Paratacamite) τριγωνικό και Μποταλλακίτη (Botallackite) μονοκλινή. Η χημική τους σύσταση, όπως καταγράφεται σε βιβλιογραφικές αναφορές, είναι Cu=59.51% Cl=16.60% O=11.24% H_2O=12.65%.

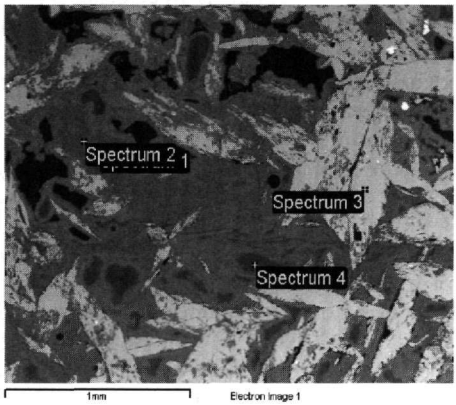
Στην Ελλάδα αναφέρεται η παρουσία των ατακαμίτη, παρακαμίτη, μποταλλακίτη στην Καμάριζα και στο Σούνιο, (Wendel et al. 1999, Κατερινόπουλος et al. 1994).Κυρίως όμως τα τρία αυτά ορυκτά, υπό μορφή εξαιρετικά σπάνιων κρυστάλλων, απαντώνται ως νεοσχηματισθέντα ορυκτά μέσα στις μεταλλουργικές σκωρίες του Λαυρίου, με την συμβολή του θαλάσσιου νερού (Gelaude et al. 1996,Hanke 1994).

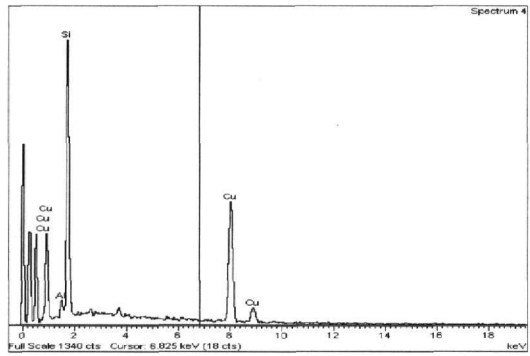
Στον Προφήτη Ηλία της Μήλου εντοπίσθηκε ατακαμίτης στα δείγματα πυρήνων μικρού βάθους, χάρις στο μηλοπράσινο-σμαραγδοπράσινο χρώμα του που καλύπτει και χρωματίζει το σύνολο των άλλων παραγενετικών ορυκτών όπως βαρύτη, αλουνίτη, ιαροσίτης, χαλαζία. Ως επί το πλείστον πληροί κοιλότητες, μικρογεώδη και διακλάσεις του πετρώματος.

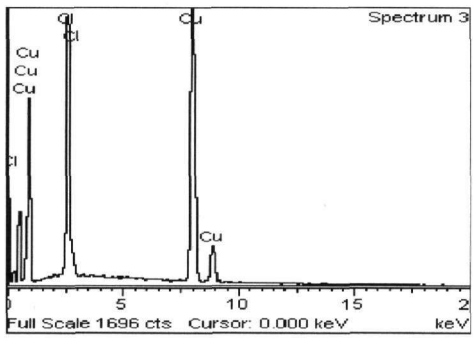
Στο μικροσκόπιο, όπως δείχνουν και οι εικόνες 3-4, ο ατακαμίτης εμφανίζεται αφ' ενός σε καλά ανεπτυγμένους μεμονωμένους ιδιόμορφους επιμήκεις κρυστάλλους μηλοπράσινου χρώματος, αφ' ετέρου σε μικρούς κοκκώδεις πρασινόφαιους κρυστάλλους που σχηματίζουν μικρές συγκεντρώσεις. Παράλληλα εντοπίζονται και κάποια σφαιροειδή-ινώδη συσσωματώματα κυανοπράσινου-καστανοπράσινου χρώματος, καθώς και λεπτά φλεβίδια από το ίδιο υλικό. Οι αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD),που έγιναν στους ανεπτυγμένους κρυστάλλους έδειξαν ότι πρόκειται για τυπικό ατακαμίτη, ενώ αυτές που έγιναν στα ινώδη συσσωματώματα έδειξαν κυρίως την παρουσία *Παρατακαμίτη*. Στον πίνακα 2 απεικονίζονται παραστατικά αφ' ενός το φάσμα αφ' ετέρου οι ημιποσοτικές αναλύσεις (SEM) του ατακαμίτη.

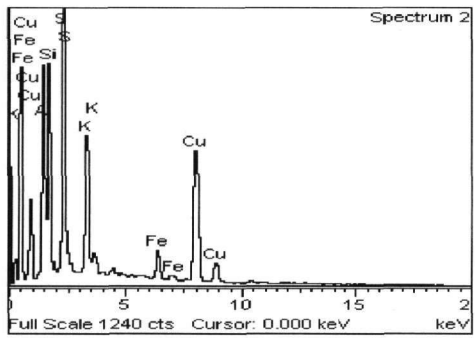
Οι κρύσταλλοι του ατακαμίτη περιβάλλονται σταθερά από ένα κολλοειδές - κρυπτοκρυσταλλικό υλικό κιτρινόλευκου-καστανοπράσινου χρώματος (εικ.4), το οποίο πληροί επίσης μικρές κοιλότητες του πετρώματος, φλεβίδια, καθώς και τα κενά μεταξύ των διασταυρωμένων δοκίδων του βαρύτη. Πρόκειται για *χρυσόκολλα* $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4.n(H_2O)$ γεγονός που επιβεβαιώθηκε και με τις ημιποσοτικές αναλύσεις SEM (Πιν.2). Η χρυσόκολλα εκτός από τους κρυστάλλους ατακαμίτη περιβάλλει και ενσωματώνει και πολλά ορυκτά της υδροθερμικής εξαλλοίωσης όπως π.χ. ιαροσίτη αλουνίτη,(Πιν. 2), αποδεικνύοντας έτσι την υστερογενή απόθεσή της.

Πίνακας 2: Φάσματα και ημιποσοτικές αναλύσεις (αναγωγή στα 100%) με SEM (τύπος JEOL JSM-5600) Αναλυτής Δρ. Οικονόμου ΙΓΜΕ.
Table 2: Spectrum and semi-quantitative analyses (SEM, JEOL JSM-5600).









Spectrum 2: μίγμα χρυσόκολλας και ιαροσίτη: Al_2O_3:22.10%, SiO_2:25.33%, SO_3:21.14%, K_2O:5.86%, FeO:2.54%, CuO:23.02% (χωρίς το H)
Spectrum 3: ατακαμίτης: Cl:17.21%, Cu:66.14%, O:16.65%% (χωρίς το H)
Spectrum 4: χρυσόκολλα : Al_2O_3:4.39%, SiO_2:33.78%, CaO:0.53%, CuO:61.31%

3.2 Αλογονούχα ορυκτά του Αργύρου (Χλωραργυρίτης, Ιωδαργυρίτης)

Τα αλογονούχα ορυκτά του αργύρου έτυχαν ιδιαίτερης προσοχής, όχι μόνο γιατί είναι σπάνια στη φύση, αλλά γιατί, στην περίπτωση του Προφήτη Ηλία της Μήλου, αποτελούν τους κύριους φορείς του αργύρου. Η διεθνής σχετική βιβλιογραφία είναι περιορισμένη, παρ΄όλο που η παρουσία τους είναι γνωστή και ενίοτε σημαντική σε ορισμένα αργυρούχα κοιτάσματα (Gasparrini 1984). Στην περιοχή του Προφήτη Ηλία της Μήλου, που αφορά την παρούσα μελέτη, εντοπίσθηκαν οπτικά και μελετήθηκαν δύο αλογονούχα ορυκτά του αργύρου, ο Χλωραργυρίτης και ο Ιωδαργυρίτης.

Χλωραργυρίτης ή Κεραργυρίτης (Chlorargyrite ή Cerargyrite): AgCl

Στον Ελλαδικό χώρο αναφέρεται παρουσία χλωραργυρίτη στο Λαύριο, ως δευτερογενές ορυκτό στην ζώνη οξείδωσης της αργυρούχου μεταλλοφορίας, συνοδευόμενο από γαληνίτη, κερουσίτη και οξείδια του μαγγανίου (Βουρλάκος 1992, Κατερινόπουλος et al. 1994, Wendel et al. 1999). Αλλά και στην Μήλο έγινε αναφορά πριν αρκετά χρόνια (Βορεάδης-Μουραμπάς 1935) για ύπαρξη του ορυκτού χλωραργυρίτη στους «βαρυτομιγείς τόφφους», του οποίου όμως το όνομα αποδόθηκε τότε υπολογιστικά, βάσει του περιεχομένου στα δείγματα αργύρου και χλωρίου, χωρίς όμως το ορυκτό να είχε εντοπισθεί.

Στα δείγματα που μελετήσαμε από τον Προφήτη Ηλία, ο χλωραργυρίτης σχηματίζει πολύ μικρούς ιδιόμορφους κρυστάλλους που πληρούν μαζί με τον ιαροσίτη μικρές κοιλότητες και διακλάσεις, ενώ παράλληλα δημιουργεί και μικρά κονιώδη συσσωματώματα μέσα στις χαλαζιακές φλέβες. Το χρώμα του ποικίλει από καστανοπράσινο-κιτρινοκάστανο έως πρασινόμαυρο.

Η μικροσκοπική εξέταση έδειξε ότι το μέγεθος των συσσωματωμάτων αγγίζει το 1mm, ενώ οι μεμονωμέ-

νοι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι μέσα στις κοιλότητες έχουν μέγεθος έως 150 μm. Συχνά κάποιοι τέλειοι μικροσκοπικοί κύβοι χλωραργυρίτη (κυβικό κρυσταλλικό σύστημα), φαίνονται να «πλέουν» ανεξάρτητοι μέσα σ'αυτές τις κοιλότητες (εικ.5-6). Το χρώμα τους στο διερχόμενο φως του μικροσκοπίου ποικίλει από καστανό έως πρασινοκάστανο, ενώ παρατηρείται συχνά μία ασαφής άμορφη περιφερειακή στεφάνη εξαλλοίωσης καστανέρυθρου χρώματος (Ostwaldite;). Στο ανακλώμενο φως οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν χαμηλή ανακλαστική ικανότητα (χαμηλότερη των γνωστών μεταλλικών αργυρούχων ορυκτών)και πολύ μικρή σκληρότητα (1.5-2) που επιβεβαιώνεται από το πλήθος των γραμμώσεων που προκαλούνται στην επιφάνειά τους κατά την στίλβωση της τομής τους. Άλλο χαρακτηριστικό τους είναι η αντίδραση κατά την έκθεσή τους στο έντονο φως του μικροσκοπίου, που προκαλεί το άμεσο εμαύρισμα της επιφάνειάς τους.

Οι μικροαναλύσεις και το ποιοτικό φάσμα (SEM) του χλωραργυρίτη έδειξαν ότι μπορεί να περιέχει επί πλέον πολύ μικρά ποσοστά I και Br, χωρίς όμως να καταλήγει με βεβαιότητα στο ορυκτό εμβολίτη (Πιν. 3).

Ιωδαργυρίτης ή Ιωδυρίτης (iodargyrite or lodyrite) : AgI

Απ' ότι γνωρίζουμε παρουσία Ιωδαργυρίτη δεν αναφέρεται στον Ελλαδικό Χώρο, παρά μόνο στις μεταλλουργικές σκωρίες του Λαυρίου, ως ένα εξαιρετικό σπάνιο δευτερογενές «ορυκτό» που δημιουργήθηκε με την βοήθεια θαλάσσιου νερού (Gelaude et al.1996). Στην Μήλο είχε εντοπισθεί για πρώτη φορά πριν μερικά χρόνια (Δήμου, 1995)στα πλαίσια ανάθεσης έργου από την εταιρεία ΜΙΔΑΣ ΑΕ.

Η παρούσα μελέτη έδειξε ότι ο Ιωδαργυρίτης στον Προφήτη Ηλία της Μήλου είναι ένα από τα κύρια ορυκτά του αργύρου και μάλιστα σε ορισμένα δείγματα υπερτερεί σε αναλογία του συνυπάρχοντος χλωραργυρίτη. Σχηματίζει συσσωματώματα από πολύ μικρούς (μερικών μm) κρυστάλλους που βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά μέσα σε κοιλότητες ή διακλάσεις του πετρώματος συνοδευόμενα συχνά από ιαρουσίτη. Οι μεγαλύτεροι μεμονωμένοι κρύσταλλοι Ιωδαργυρίτη, που φθάνουν έως και 400 μm, είναι συχνά ιδιόμορφοι και δημιουργούν πλακώδεις εξαγωνικές τομές (εξαγωγικό σύστημα κρυστάλλωσης,εικ.7-8). Το χρώμα του ποικίλει από ανοικτό κίτρινο, έως σκοτεινό καστανοπράσινο, χωρίς ουσιώδη διαφορά από αυτό του χλωραργυρίτη με τον οποίο μακροσκοπικά και συγχέεται. Η μικροσκοπική όμως εξέταση διαφορίζει σαφώς τα δύο αυτά αλογονούχα ορυκτά του αργύρου, λόγω των διαφορετικών οπτικών ιδιοτήτων τους, καθώς ο μεν χλωραργυρίτης είναι ισότροπος, ο δε Ιωδαργυρίτης είναι μονάξων θετικός.Ο Ιωδαργυρίτης, όπως και ο χλωραργυρίτης, παρουσιάζει την ίδια πολύ μικρή σκληρότητα (1.5-2) και την ίδια χαμηλή ανακλαστική ικανότητα.

Συχνά στο εσωτερικό των μεγαλυτέρων κρυστάλλων (όπως άλλωστε και στον χλωραργυρίτη) παρατηρούνται μικροσκοπικοί κόκκοι χρυσού και ήλεκτρου 2 έως 10μm, ενώ σπανιότερα εντοπίζονται μικροσκοπικές ακανόνιστες απομίξεις αυτοφυούς αργύρου (εικ.7-8). Τα εγκλείσματα αυτά και οι απομίξεις αποτέλεσαν άριστο διαγνωστικό στοιχείο για τον αρχικό εντοπισμό των Ag-αλογονούχων ορυκτών. Οι μικροαναλύσεις (πιν.3) έδειξαν ότι μπορεί να περιέχει, μικρά ποσοστά Cl και Br.

Πίνακας 3: Μικροαναλύσεις Ag-Αλογονούχων ορυκτών
Table 3: Microprobe analyses of Ag-Halogenides

	Χλωραργυρίτης AgCl%			Ιωδαργυρίτης AgI%		Ag(Cl,I)Εμβολίτης;	
	1	2	3	4	5	6	7
Ag	74.47	73.45	75.02	45.09	46.00	56.18	45.38
Au	0.22	0.56	-	0.88	-	3.47	-
Cu	0.18	-	0.20	-	-	2.11	-
Cl	24.51	25.42	23.70	0.07	0.17	8.33	13.82
I	-	0.13	1.01	53.50	53.76	25.19	40.91
Br	-	0.45	-	0.42	-	0.84	-
	99.68	100.01	99.93	99.96	99.93	96.12	100.10

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

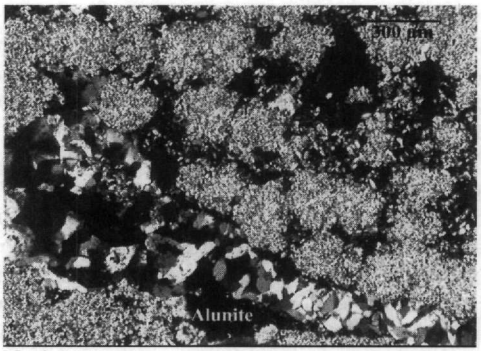
Ο εντοπισμός των αλογονούχων ορυκτών του αργύρου και του χαλκού στον Προφήτη Ηλία της Μήλου, έδωσε κατ'αρχήν μια απάντηση στον προβληματισμό «το που βρίσκεται ο άργυρος και ο χαλκός», στην συγκεκριμένη βέβαια περιοχή. Η πληροφορία αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, προκειμένου, σε περίπτωση εκμετάλλευσης του Ag, να εφαρμοσθούν οι κατάλληλες μέθοδοι για την ανάκτησή του. Αυτός εξ' άλλου ήταν και ο κύριος στόχος αυτής της εργασίας, δεδομένου ότι οι δοκιμές εμπλουτισμού του Ag δεν είχαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επί πλέον όμως η παρουσία των αλογονούχων δίνει και συμπληρωματικές πληροφορίες, σχετικά με τα υπεύθυνα διαλύματα που κυκλοφόρησαν στην περιοχή.

Τα τελευταία χρόνια διάφοροι ερευνητές, βασιζόμενοι σε ισοτοπικές αναλύσεις, υγρά εγκλείσματα, ομι-

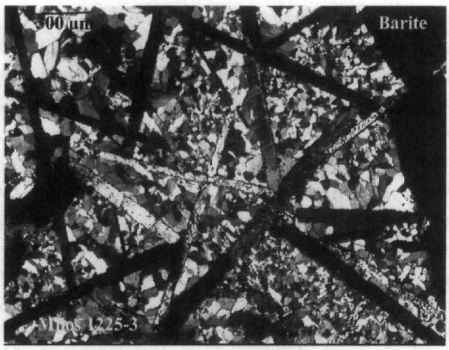
λούν ήδη για ανάμιξη θαλάσσιου νερού με τα υδροθερμικά διαλύματα στη Μήλο (Liakopoulos 1987, Kalogeropoulos et al.1983, Pflumio et al.1992, Liakopoulos 1995, Vavelidis et al.1998). Πρόσφατες έρευνες με ισοτοπικές και μικροθερμομετρικές αναλύσεις στην περιοχή του Προφήτη Ηλία, καταλήγουν ότι η απόθεση του ζωνώδους ήλεκτρου συντελείται σε θερμοκρασίες 200-250°C κάτω από συνθήκες βρασμού, εξηγώντας έτσι τις υψηλές αλατότητες που μετρήθηκαν(Kilias, et al. 2001). Επιπλέον ο ίδιος ερευνητής, συγκρίνοντας τα δεδομένα του με αυτά του ενεργού γεωθερμικού συστήματος της Αν. πλευράς του νησιού, καταλήγει ότι η πηγή των μεταλλοφόρων διαλυμάτων και στον Προφήτη Ηλία είναι το θαλάσσιο νερό.

Τα αλογονούχα ορυκτά του αργύρου και χαλκού στον Προφήτη Ηλία, έρχονται σαν συμπληρωματικό αποδεικτικό στοιχείο για την ενεργό συμμετοχή του θαλάσσιου νερού. Η ποικιλότητα των ειδών (Ατακαμίτης-Παρατακαμίτης, Ιωδαργυρίτης, Χλωραργυρίτης), η αυξημένη αναλογία τους στην περιοχή, ο τρόπος εμφάνισής τους (μαζί με τα ορυκτά υδροθερμικής εξαλλοίωσης), αλλά κυρίως η σύστασή τους (με κύρια στοιχεία το I και Cl), φανερώνουν ότι στην περιοχή έδρασαν διαλύματα με υψηλή αλατότητα. Ιδιαίτερα μάλιστα με την παρουσία του Ιωδαργυρίτη (AgI), καθώς το Ιώδιο-χαρακτηριστικό στοιχείο του θαλάσσιου νερού - αποτελεί δομικό στοιχείο της σύστασής του. Το νερό της θάλασσας μέσα από ένα σύστημα ρηγμάτων εισχωρεί στους διάφορους σχηματισμούς (μεταμορφωμένο υπόβαθρο-ηφαιστειακά), αποκτά υψηλή θερμοκρασία και αναμεμιγμένο ή μη με υδροθερμικά διαλύματα, εμπλουτίζεται σε πολύτιμα μέταλλα τα οποία και αποθέτει κατά την άνοδό του σε υψηλότερα επίπεδα. Δεν μπορούμε βέβαια, λόγω έλλειψης αναλυτικών στοιχείων και σχετικών βιβλιογραφικών δεδομένων, να αποφανθούμε κάτω από ποιες θερμοκρασίες ή σε ποιο ύψος συντελείται η δημιουργία των αλογονούχων ορυκτών. Λαμβάνοντας όμως υπ' όψη τον τρόπο εμφάνισης (κοντά στην επιφάνεια και σε κενά), την σχέση τους με τα υδροθερμικά εξαλλοιωμένα ορυκτά, αλλά και την ταυτόχρονη συνύπαρξή τους με κάποια υπεργενετικά (χρυσόκολλα, υδροξείδια Fe), φαίνεται ότι η θερμοκρασίες ήταν χαμηλές πολύ κοντά σ' αυτές της ζώνης οξείδωσης–εμπλουτισμού.

Επομένως τα αλογονούχα ορυκτά στον Προφήτη Ηλία, αφ' ενός αποκαλύπτουν με την παρουσία τους το που βρίσκονται τα υπό αναζήτηση μέταλλα (κύρια Ag και δευτερευόντως Au και Cu), αφ΄ετέρου συνηγορούν στο ότι το θαλάσσιο νερό, αναμεμιγμένο ή μη με υδροθερμικά διαλύματα, έπαιξε σημαντικό ρόλο στην δημιουργία της μεταλλοφορίας.

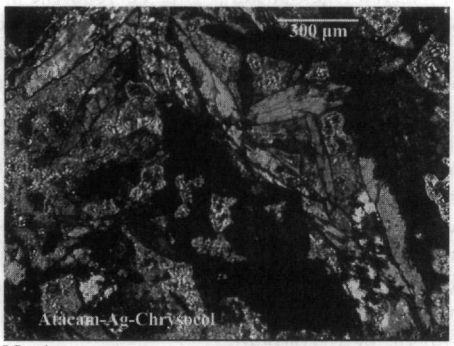


No 1

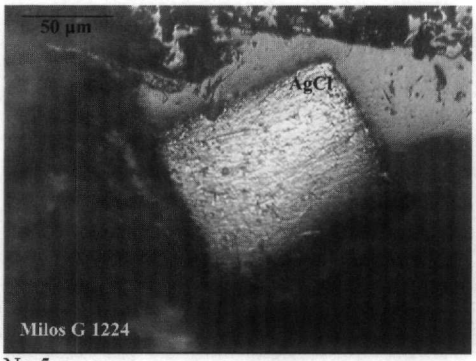


No 2

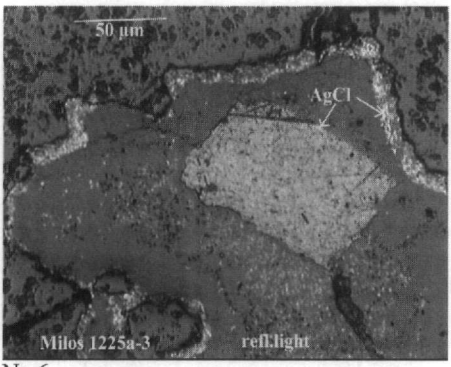
No 3



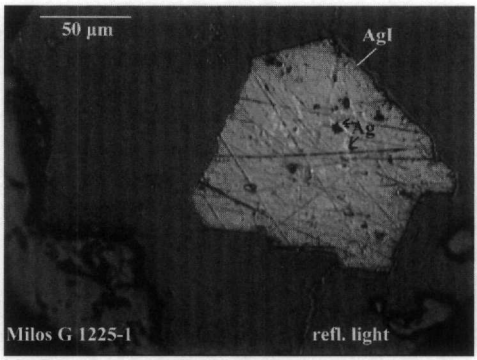
No 4



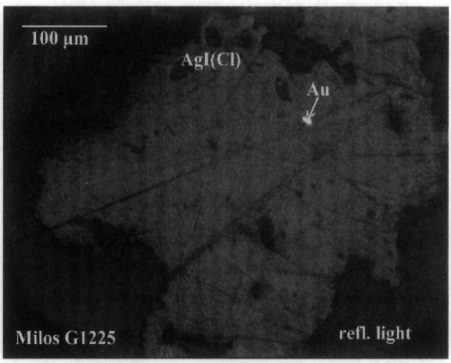
No 5



No 6



No 7



No 8

Εικ.1. Αλουνίτης σε σφαιροειδείς συγκεντρώσεις, μαζί με χαλαζία. Διερχ.φως, κάθετα πρίσματα.
Fig.1. Alunite in form of spheres, with quartz. Transm. light, crossed nicols.

Εικ.2. Χαλαζιακή φλέβα με βαρύτη (επιμήκεις κρύσταλλοι)και αλουνίτη. Διερχ. Φώς, κάθετα πρίσματα.
Fig.2. Quartz vein with barite (elongated crystals) and alunite. Transm. light, crossed nicols.

Εικ.3. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι Ατακαμίτη. Διερχόμενο φώς, παράλλ.πρίσματα.
Fig.3. Idiomorphic crystals of Atacamite. Transm. light,parall.nicols.

Εικ.4. Ιδιόμορφοι κρύσταλλοι Ατακαμίτη και συγκεντρώσεις Ag-αλογονούχων ορυκτών(σκούρες περιοχές)μέσα σε κολλοειδή μάζα χρυσό-κόλλας. Διερχ.φως, κάθετα πρίσματα.
Fig.4. Idiomorphic crystals of Atacamite and masses of Ag-Alogenides, included in colloforme chrysocolla. Transm.light,crossed nicols.

Εικ.5. Ιδιόμορφος κρύσταλλος χλωραργυρίτη. Ανακλ. Φως,παραλλ.πρίσματα.
Fig.5. Idiomorhpic crystal of chlorargyrite. Reflected light,parall.nicols.

Εικ.6. Ιδιόμορφος κρύσταλλος χλωραργυρίτη μέσα σε κοίλωμα χαλαζιακής φλεβας Ανακλ. Φώς, παράλλ. πρίσματα.
Fig. 6. Idiomorphic crystal of chlorargyrite into a quartz vein cavity. Reflected light, parall. nicols.

Εικ.7. Ιδιόμορφος κρύσταλλος Ιωδαργυρίτη με μικρές απομίξεις αυτοφυούς αργύρου Ανακλ. φως, παραλλ.πρίσματα.
Fig.7. Idiomorphic crystal of Iodargyrite showing small exsolutions of native silver. Reflected light, parall. nicols.

Εικ.8. Μικροσκοπικό έγκλεισμα χρυσού μέσα στον Ιωδαργυρίτή. Ανακλ. φώς, παράλλ. πρίσματα.
Fig. 8. Inclusion of fine-grained gold, included into Iodargyrite. Reflected light, parall. nicols.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΟΡΕΑΔΗΣ,Γ. και ΜΟΥΡΑΜΠΑΣ,Θ.(1935). Τα αργυρούχα μεταλλεύματα της Μήλου. Υπουργείο Εθν. Οικονομίας Γεωλ. Υπηρ. Ελλάδος αρ.22, Αθήνα

ΒΟΥΡΛΑΚΟΣ, Ν.(1992). Τα ορυκτά της Λαυρεωτικής. Εταιρεία Μελετών Λαυρεωτικής αριθμ. 5.

CONSTADINIDOU,H.,KILIAS,S., CHELIOTIS, I., NADEN, J., SHEPHERD, J., SIMOS, T., and CROSSING, E.(1998). Mineralogy and Chemistry of gold in the Profitis Ilias epithermal deposit Milos island, Δελτ. Ελλην. Γεωλ. Εταιρ. Τ. XXXII/3, σελ.157-164.

ΔΗΜΟΥ, Ε. (1995). Τα αργυρούχα ορυκτά στην επιθερμική μεταλλοφορία του Προφήτη Ηλία Μήλου. Α-δημ.Εκθεση ΙΓΜΕ, Αθήνα.

ΔΗΜΟΥ Ε.(2000). Η παρουσία τριών μορφών του αργύρου στην επιθερμική μεταλλοφορία της Μήλου. 3° Συνέδριο Ορυκτού Πλούτου, Τεχ.Επιμ.Ελλάδος, Τ.Β΄σελ.313-320.

FYTIKAS,M.,INNOCENTI, F.,KOLIOS, N.,MANETTI, P., MAZZUOLI, R., POLI,G., RITA, F., and VILLARI,L. (1986). Volcanology and petrology of volcanic products from the island of Milos and neighbouring islets. Journal of Volcanology and Geothermal Research V.28 p.297-317.Elsevier Sc. Publishers, Amsterdam.

GASPARRINI,C. (1984). The mineralogy of silver and its significance in metal extraction. CIM Bulletin June, vol. 77, No 866.

GELAUDE,P., KALMTHOUT, P., REWITZER, C. (1996). Laurion. The minerals in the ancient glags. *Janssen Print, Nother land,* pp 1-194.

HANKE, H.(1994). Der Bergbau und die Mineralien von Lavrion, Griechenland. *EMSER HEFTE* 2/94 pp 1-80.

ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ, Δ., ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ, Σ., ΚΙΛΙΑΣ, Σ. (1986). Κοιτάσματα πρωτογενούς χρυσού. Μέρος ΙΙ. Κοιτασματολογικές μελέτες, ΙΓΜΕ Αθήνα No 17.

ΚΑΛΟΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ, Σ., ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ, Δ.(1986). Κοιτάσματα πρωτογενούς χρυσού. Μέρος Ι. Γεωλογική προσέγγιση. Κοιτασματολογικές Μελέτες,No16,σελ.88

KALOGEROPOULOS,S., MITROPOULOS, P.(1983).Geochemistry of barites from Milos island.N.Jb. Miner.Mh. pp 13-21.

ΚΑΤΕΡΙΝΟΠΟΥΛΟΣ, Α.,ΖΗΣΙΜΟΠΟΥΛΟΥ,Ε.(1994). Τα Ορυκτά των μεταλλείων του Λαυρίου. *Εκδοση ΣΕΣΟΑ,* Αθήνα.

KELEPERTZIS, A., ECONOMOU, K., SKOUNAKIS, S. AND PORFYRIS, S. (1980). Mineral and chemical composition of Kaolins from Milos island Greece-procedure of Kaolinite enrichment. Applied Clay Science V.5., p. 277-293.

KILIAS S.P., NADEN, J. CHELIOTIS, I., SHEPHERD, T.J., CONSTANDINIDOU, H., GROSSING, J. AND SIMOS, I. (2001). Epithermal gold mineralisation in the active Aegean Volcanic Arc: The Profitis Ilias deposits, Milos island Greece. Mineralium Deposita V. 36 p. 32-44.

LIAKOPOULOS,A.(1987). Hydrothermalisme et mineralisations metalliferes de l'ile de Milos (Cyclades-Grece). These,Univ.Piere et Marie Curie, Paris VI.

LIAKOPOULOS,A.(1995).The past hydrothermal activity. The mineral deposits of Vani and the mineralogical association of Trias-Galena. IG.C.P Proj.356 pp60-74.

ΜΠΙΤΖΙΟΣ, Δ., ΧΕΛΙΩΤΗΣ, Γ., ΠΑΠΑΤΡΕΧΑΣ, Χ., ΛΑΜΠΡΟΠΟΥΛΟΣ, Σ., και ΒΟΓΙΑΤΖΑΚΗΣ, Ε.(1989). Έρευνα εντοπισμού επιθερμικού χρυσού σε σύνδεση με την Καινοζωϊκή ηφαιστειότητα στα νησιά του Αιγαίου. Εκθεση ΙΓΜΕ 5784. Αθήνα

PFLUMIO,L.,BRIQUEU,J., BOULEQUE,J.,LIAKOPOULOS,A. (1992). Geochemical and isotopic characteristics of present-day and past geothermal systems of Milos island. Congress N.6 of Geol.Soc.Greece Abstacts p.95.

ΦΥΤΙΚΑΣ, Μ.(1977). Γεωλογία και γεωθερμία της Μήλου.Διδ. Διατρ. Παν.Θεσσαλ., 228.

VAVELIDIS, M., MELFOS, V., (1998). Fluid inclusion evidence for the origine of the barite Silver Gold-bearing Pb-Zn Minetalization of the Trias area, Milos island, Greece. Bull. Geol Soc.of Greece T.XXXII N.3 pp 137-144.

WENDEL, W., BLAB, G., MUHLBAUER, W., MARKL, G., RIECK, B. (1999). Lavrion- News 1997-1999. *LAPIS Mineralien Magazin* pp 64-78.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 845-850, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 845-850, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΑΜΜΩΝ ΠΑΡΑΚΤΙΑΣ ΖΩΝΗΣ ΝΕΑΣ ΠΕΡΑΜΟΥ - ΛΟΥΤΡΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ Ν. ΚΑΒΑΛΑΣ*

Φ. ΠΕΡΓΑΜΑΛΗΣ[1], Δ.Ε. ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΟΥ[1], Α. ΚΟΥΚΟΥΛΗΣ[1], Ι. ΚΑΤΣΙΚΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Στη σημερινή παράκτια ζώνη Νέας Περάμου - Λουτρών Ελευθερών Ν Καβάλας, καταγράφηκαν πολύ υψηλές επιφανειακές περιεκτικότητες ουρανίου, με μέση τιμή 22 και μέγιστη 92 ppm. Υπεύθυνο ορυκτό των περιεχομένων του ουρανίου είναι ο εμπλουτισμένος σε UO_2 και σπάνιες γαίες αλλανίτης. Αρχικά δείγματα μεταλλεύματος άμμων αποτελούν ένα φυσικώς λειοτριβημένο πολυμεταλλικό μετάλλευμα τιτανίου, σπανίων γαιών, θορίου, ουρανίου, χρυσού και άλλων μετάλλων υψηλών τεχνολογικών εφαρμογών.

ABSTRACT

This study concerns the U-Th ore deposits containing also Ti and R.E.E., located at the area between Nea Peramos and Loutra Eleftheron, of the Kavala prefecture, North Greece, in the contemporaneous littoral zone.

From this littoral zone of 25 Km. total length and 50 m. average width, were collected 142 samples of shoreside surficial sand and 128 specimens from depths up to 2 meters.

In the contemporaneous littoral zone very high surficial levels of Uranium were found, (with an average value of 22 ppm U and a highest value of 92 ppm U), as a result of today's and mainly older sea wave-action, at the lower parts of the sandy shoreside formations, and with the highest expected enrichment in the bedrock cavities.

Initial samples of U enriched sands (up to 50 ppm) are considered to be a naturally grated multimetal ore of Ti, U-Th, R.E.E., Au and other metals for high-value technological applications. The concentrations of the above metals are higher of those known to other similar ores (2.5%, 50-1600 ppm, 11.000 ppm and 250 mg/m^3 respectively) and can be multiplied with a light water-metallurgical processes.

In the present shoreside zone, lower layers of sands formed out with the processus of natural grate action, are mainly the medium grain sands and secondarily the fine grain variety. These natural enrichments due to sea wave-action, form selective concentrations of U and R.E.E. enriched allanite, which are responsible for the content in metals of high-value technological applications. On the contrary, the coexisting minerals of titanite, zircon, apatite, and epidote, as well as the iron minerals, do not much contribute in the increment of this content.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ουράνιο, σπάνιες γαίες, χρυσός, αλλανίτης, Ορυκτολογία, ζώνη Νέας Περάμου - Λουτρών Ελευθερών, Β. Ελλάς

KEY WORDS: uranium, R.E.E., gold, allanite, Mineralogy, New Peramos - Loytra Eleftheron area, N. Greece

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ύπαρξη ραδιενέργειας στους άμμους της παράκτιας περιοχής Λουτρά Ελευθερών Ν. Καβάλας, απεδόθη στον αλλανίτη και αρχικά θεωρήθηκε χωρίς ενδιαφέρον για τη μεταλλευτική βιομηχανία ουρανίου (Hertz, 1957). Η Ε.Ε.Α.Ε./(Περγάμαλης, 1970) εντόπισε υψηλές περιεκτικότητες σπανίων γαιών σε δείγματα άμμων, ενώ αργότερα έγινε ορυκτολογική ανάλυση των μαύρων άμμων της παραπάνω περιοχής (Papadakis, 1975).

Το 1988 εντοπίσθηκαν ισχυρές ανωμαλίες λανθανίου και ζιρκονίου στην υποθαλάσσια περιοχή Ν. Περάμου - Λ. Ελευθερών (Perissoratis and al. 1988) και το 1991 γίνεται η αντίστοιχη χαρτογράφηση των ραδιομετρικών ανωμαλιών(Αθανασοπούλου 1991).

Από το ΙΓΜΕ εντοπίζονται κατά τη χρονική περίοδο 1996-2000 αυξημένες περιεκτικότητες τιτανίου, σπανίων γαιών, θορίου, ουρανίου και χρυσού, στην παράκτιο ζώνη Ν. Περάμου - Λ. Ελευθερών (Περγάμαλης κ. άλ., 2000).

* MINERALOGICAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF SAND ORE DEPOSITS IN THE SEASHORE ZONE N. PERAMOS - L. ELEFTHERON (N. GREECE).

1. Γεωλόγοι ΙΓΜΕ Μεσογείων 70 Αθήνα.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΑΜΜΩΝ

Ο αμμώδης σχηματισμός της παράκτιας ζώνης Νέας Περάμου – Λουτρά Ελευθερών αποτελείται από κρυστάλλους ή θραύσματα κρυστάλλων και από τεμαχίδια πετρωμάτων με διακυμάνσεις ως προς την κοκκομετρία και τη σύσταση του σχηματισμού.

- αδρόκοκκος και λεπτόκοκκος άμμος, εμπλουτίζεται σε διαφανή και αδιαφανή ορυκτά, κυρίως Fe – Ti – ούχα και αλλανίτη.
- τα τεμαχίδια πετρωμάτων υπερτερούν στο αδρόκοκκο υλικό, (περίπου 60% λιθοκλάστες), ενώ στο λεπτόκοκκο λιθοκλάστες και κρυσταλλοκλάστες παρατηρούνται στην ίδια περίπου αναλογία.
- στο αδρόκοκκο υλικό η διάμετρος των συστατικών κυμαίνεται από 0,1 ως 1mm, ενώ στο λεπτόκοκκο από 0,05 ως 0,5mm.
- τα σχήματα των κόκκων ποικίλουν πολύ από γωνιώδη ως εντελώς αποστρογγυλωμένα.

Η ορυκτολογική σύσταση των άμμων είναι:

1. **Χαλαζίας** (41%), με κυματοειδή κατάσβεση ή ανακρυστάλλωση (έντονη τεκτονική καταπόνηση).
2. **Καλιούχοι αστρίοι** (11,36%), ορθόκλαστο και μικροκλινής
3. **Αλβίτης** (2,04%) .
4. **Πλαγιόκλαστα** (12,70%).Από τη χημική σύσταση πρόκειται για όξινο πλαγιόκλαστο (ολιγόκλαστο). Σποραδικά συναντάται ένα περισσότερο βασικό πλαγιόκλαστο στα όρια ολιγόκλαστου και ανδεσίνη. Παρουσιάζουν μικρές ως ελάχιστες εξαλλοιώσεις σε σερικίτη.
5. **Αμφίβολοι** (1,92%), κεροστίλβη και νατριούχος αμφίβολος, συναντώνται ως μεμονωμένοι κρύσταλλοι με αποστρογγυλωμένο σχήμα και εγκλείουν μικρά ορυκτά ζιρκονίου και τιτανίτου.
6. **Επίδοτο** (1,81%), σε μικρά γωνιώδη θραύσματα και σε τεμαχίδια πετρωμάτων. Ιδιαίτερη σημασία για τη συγκέντρωση και τον εμπλουτισμό σπανίων γαιών (Σ.Γ.), U και Th, παρουσιάζουν ζωνώδεις κρύσταλλοι περιφερειακά με επίδοτο και κεντρικά με αλλανίτη, εμπλουτισμένο στα παραπάνω στοιχεία.
7. **Αλλανίτης** (2,4%). Υπό μορφή μεμονωμένων κρυστάλλων και συχνά σε τεμαχίδια πετρωμάτων. Τα δείγματα μεταλλεύματος των άμμων παρουσιάζουν ισχυρό εμπλουτισμό σε αλλανίτη και μεταξύ των υπευθύνων ορυκτών για τις πολυμεταλλικές συγκεντρώσεις, οι αλλανίτες συμβάλλουν με το μεγαλύτερο ποσοστό στα περιεχόμενα των Σ.Γ., U, Th, Y κλπ. Για το λόγο αυτό έγιναν 14 αναλύσεις αλλανιτών στο αυτόματο ηλεκτρονικό μικροαναλυτή (Geol 733 super probe) της Διεύθυνσης Ορυκτολογίας Πετρογραφίας του Ι.Γ.Μ.Ε.

Για τρία αναλυθέντα οξείδια των Σ.Γ. La_2O_3, Ce_2O_3, Nd_2O_3, παρατηρούνται συνολικές περιεκτικότητες από 10,3 έως 15%,έναντι 0,008% του αρχικού δείγματος μεταλλεύματος άμμων. Οι αναλογίες Ce_2O_3/La_2O_3 κυμαίνονται σημαντικά από 1,42 έως 2,27, ενώ στα δείγματα μεταλλεύματος παρουσιάζουν μικρή διακύμανση από 1,86 έως 1,94. Παρομοίως οι λόγοι Σ.Γ./Y_2O_3 στην εν λόγω ορυκτή φάση αποκλίνουν από 3,0 έως 5,2 έναντι 43,9 έως 46,7 στα αρχικά δείγματα. Οι παραπάνω παρατηρήσεις συνάγονται από:

- Ένα ισχυρό εμπλουτισμό των ελαφρών Σ.Γ. στους αλλανίτες, σε σχέση με τα αρχικά δείγματα (1400 έως 2150 φορές)
- Μία ισχυρή κλασμάτωση στην ομάδα των ελαφρών Σ.Γ. (σημαντικές διακυμάνσεις λόγων Ce_2O_3/La_2O_3)
- Ένα αξιόλογο εμπλουτισμό των αλλανιτών σε ύτριο (10 φορές, σε σχέση με το αρχικό δείγμα).

Οι περιεκτικότητες σε ουράνιο και χαλκό των αναλυθέντων αλλανιτών παρακτίου μεταλλεύματος άμμων, κυμαίνονται από 0,9 έως 2,3% και από 0,2 έως 2,8% αντίστοιχα, ενώ οι λόγοι ThO_2/UO_2 χαρακτηρίζονται από πολύ μικρές τιμές (0,7-2,0).

Συνεπώς είναι σαφής ένας έντονος εμπλουτισμός σε UO_2 των αλλανιτών 50 φορές περίπου σε σχέση με τη διεθνή βιβλιογραφία (Pagel, 1981) και 29.000 φορές σε σχέση με το αρχικό δείγμα μεταλλεύματος των άμμων.

Επίσης ισχυρός είναι ο εμπλουτισμός σε CuO των αλλανιτών.

Η αρνητική συσχέτιση μεταξύ CaO + ThO_2, CaO + UO_2 και Σ.Γ. δίνει συντελεστές συσχέτισης -0,91 και –0,92, με μία πιθανότητα πολύ μεγαλύτερη από 99%.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις οδηγούν σε δύο αμφίδρομες εξισώσεις υποκατάστασης οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε αποσταθεροποιημένες ζώνες της ορυκτής φάσης των αλλανιτών (metamicte), με τμήματα εμπλουτισμένα σε U – Th και τμήματα εμπλουτισμένα σε Σ.Γ., καθώς και σε ζωνώδεις κρυστάλλους επιδότου, με κέντρα αλλανιτών πλούσια σε Σ.Γ. ή UO_2:

1. $2\Sigma.\Gamma.^{3+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Th^{4+}$
2. $2\Sigma.\Gamma.^{3+} \leftrightarrow Ca^{2+} + U^{4+}$

8. **Γρανάτες** (1,46%). Στην σύσταση των γρανατών επικρατεί ο ανδρανδίτης, παρά ο αλμανδίνης.
9. **Ανθρακικά ορυκτά** (2,45%). Εμφανίζονται με τη μορφή μεμονωμένων κρυστάλλων. Το 80% των ανθρακικών ορυκτών είναι ασβεστίτης, και το υπόλοιπο 20% είναι δολομίτης ή μαγνησιομειγής ασβεστίτης. Εξαιρετικά σπάνια συναντάται σιδηρίτης ή αγκερίτης ενώ ένα μέρος των ανθρακικών ορυκτών οφείλεται στην παρουσία μικροαπολιθωμάτων.
10. **Μοσχοβίτης** (0,99), **βιοτίτης** (0,41) και **χλωρίτης** (0,47) προερχόμενο από εξαλλοίωση του βιοτίτη.
11. **Τιτανιούχα ορυκτά** (0,99%),τιτανίτης, ρουτίλιο, ιλμενίτης και τιτανομαγνητίτης, καθώς και μικροκρυσταλλικό ρουτίλιο. Από ποιοτικές μικροαναλύσεις προκύπτει ότι τιτανίτης και ρουτίλιο περιέχουν μικρό ποσοστό σπανίων γαιών, τανταλίου, και νιοβίου. Οι άμμοι παρουσιάζουν ισχυρό εμπλουτισμό τιτανιούχων φάσεων σε σχέση με όλα τα γνωστά πετρώματα.
12. **Γκαιτίτης** (11,65%). περιέχει σε μικρές ποσότητες κρυπτοκρυσταλλικό SiO_2 στο πλέγμα,
13. **Μαγνητίτης** (7,05%). είναι πρωτογενής φάση που εξαλλοιώνεται δευτερογενώς, πλήρως ή μερικώς. (μεικτοί κρύσταλλοι με πυρήνα από μαγνητίτη και περιφέρεια γκαιτίτη). Από μικροαναλύσεις προκύπτουν δύο ξεχωριστές κατηγορίες μαγνητίτη, καθαρός και τιτανομαγνητίτης που περιέχει από 3,95 ως 8,50% TiO_2. Οι άμμοι παρουσιάζουν ισχυρό εμπλουτισμό σε μαγνητίτη-γκαιτίτη ως κρυσταλλοκλάστες και ως συστατικά λιθοκλαστών.

Σπάνια σε ποσοστό 1,5% περίπου απαντώνται τα εξής ορυκτά:

Απατίτης, μαρκασίτης, ιλμενίτης, ζιρκόνιο, χρυσός, βαρύτης και ουρανινίτης.

Από αυτά το ζιρκόνιο μερικές φορές βρίσκεται σε αποσταθεροποιημένη κατάσταση και περιέχει UO_2 σε ποσοστό 0,74 έως 1%.

Από την ορυκτολογική εξέταση των άμμων προκύπτει ότι προέρχονται από διαφοροποιημένο γρανιτικό πέτρωμα. Προς αυτή την κατεύθυνση συνηγορεί και το είδος των αστρίων, καλιούχοι άστριοι και πλαγιόκλαστα. Τα συστατικά αυτής της "γρανιτοειδούς" τροφοδοσίας έχουν υποστεί κατά την αποσάθρωση και το στάδιο μεταφοράς, ισχυρό εμπλουτισμό σε Fe – Ti - ούχα ορυκτά, μαγνητίτη, τιτανομαγνητίτη και τιτανίτη καθώς και σε αλλανίτη. Η παρουσία τεμαχιδίων επιδότου και νατριούχου αμφιβόλου δείχνουν ότι σε μικρό ποσοστό συμμετέχουν και άλλα πετρώματα, ως πηγή τροφοδοσίας μάλλον μεταμορφωμένα. Τέλος η παρουσία ανθρακικών απολιθωμάτων δείχνει ότι, στην τροφοδοσία συμμετέχουν και θαλάσσιες αποθέσεις, σε πολύ μικρό ποσοστό.

Οι διαφοροποιήσεις στην κοκκομετρία και την ορυκτολογική σύσταση του σχηματισμού, μοιάζουν να οφείλονται είτε σε ενδιάμεση διαλογή κατά το στάδιο της μεταφοράς είτε σε παροδικές μεταβολές των συνθηκών ιζηματογένεσης στην περιοχή της απόθεσης είτε σε συνδυασμό των δύο. Επίσης τα σχήματα των μεμονωμένων κόκκων και των τεμαχιδίων πετρωμάτων, δείχνουν επίσης ότι το εύρος της απόστασης και του χρόνου μεταφοράς είναι μεγάλο.

ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΟΣ ΑΜΜΩΝ

Η επιλογή δειγμάτων για τον προσδιορισμό της σύστασης των άμμων έγινε με μεταλλευτικά κι όχι γεωχημικά κριτήρια. Από αντιπροσωπευτική θέση της παράκτιας ζώνης Ν.Περάμου - Λ. Ελευθερών, η οποία παρουσιάζει επιφανειακά υψηλή ακτινοβολία γ, ελήφθη δείγμα μεγάλου βάρους 2tn από εκσκαφή βάθους έως 2m.

Στη θέση δειγματοληψίας, οι συγκεντρώσεις άμμων διαφορίζονται σε λεπτό, μέσο και χονδρόκοκκους άμμους, με μέσες τιμές ακτινοβολίας γ από 1000 έως 2000c/s, και μέγιστα που φθάνουν έως και 4000c/s SPP2. Το πάχος τους κυμαίνεται από 1,5 έως 2m με μία τάση αυξήσεως έως 1,5m και ελαττώσεως στη συνέχεια για βάθη κάτω των 2m.

ΚΥΡΙΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Οι χημικές αναλύσεις κυρίων στοιχείων έγιναν στο χημείο του ΙΓΜΕ στη Ξάνθη, Π.Μ.Α.Μ.Θ.(Γ. Γρηγοριάδης), αφορούν 2 αντιπροσωπευτικά δείγματα από την τροφή της παραπάνω δειγματοληψίας, 2 εμπλουτισμένα με ελαφρές υδρομεταλλουργικές εργασίες και 2 απορρίμματα με ελαφρά και μαγνητικά ορυκτά ΔΤΕΜ/ΙΓΜΕ (Γ. Καλατζής και Π. Χαραλαμπίδης).

Το επί τοις εκατό (%) των αναλυθέντων κυρίων στοιχείων και ιχνοστοιχείων δείχνει ένα αξιόλογο έλλειμμα κυρίως στα εμπλουτισμένα δείγματα από 4% έως 6%, που θα πρέπει να αναζητηθεί, μεταξύ των άλλων στα ιχνοστοιχεία, Ta, Lu, Nb, Pb, V, Cu καθώς και στο CO_2.

Στα δείγματα μεταλλεύματος των άμμων παρατηρούνται αξιόλογες περιεκτικότητες σε TiO_2 2,5%, FeO_T

20% και CaO 5% και χαμηλές σε SiO_2, K_2O, και P_2O_5, πρόκειται δηλαδή για "τιτανιούχο μαγνητική άμμο" ελαφρώς εμπλουτισμένη σε ασβέστιο,

Οι μηδενικές περιεκτικότητες Cr σε συνδυασμό με την αφθονία Fe-Ti, δείχνουν ότι:

1. η μεταλλογενετική επαρχία από την οποία προέρχονται οι άμμοι είναι Ti, V, Mn, Fe,Cu και όχι Ni, Co, Cr.
2. τα πετρώματα από τα οποία προέρχονται οι άμμοι είναι από ένα γρανιτικό τύπο προχωρημένης διαφοροποίησης φτωχό σε Cr.

Τα ελαφρώς εμπλουτισμένα δείγματα πολλαπλασιάζουν τις περιεκτικότητές τους σε CaO και TiO_2 και μειώνονται σε SiO_2, K_2O, και Na_2O, (εμπλουτισμός ασβεστο-τιτανιούχων ορυκτών).

Οι λόγοι FeO / FeO_T είναι χαμηλοί και φανερώνουν ότι:

- τα δείγματα μεταλλεύματος των άμμων είναι ισχυρά οξειδωμένα.
- περισσότερο οξειδωμένες αναδεικνύονται οι συγκεντρώσεις επουσιωδών ορυκτών στα εμπλουτισμένα δείγματα κάτι που έχει ιδιαίτερη σημασία για τη δυνατότητα ανάκτησης του μεγαλύτερου ποσοστού του ουρανίου, πλέον του 80%.
- μικρότερη οξείδωση παρουσιάζουν τα απορρίμματα των μαγνητικών και ελαφρών ορυκτών.

Η απώλεια πύρωσης διπλασιάζεται στα ελαφρώς εμπλουτισμένα δείγματα σε σχέση με τα αρχικά δείγματα, κάτι που έχει σχέση με το βαθμό εξαλλοίωσης και την αποσταθεροποιημένη κατάσταση των αλλανιτών (metamicte),γεγονός με ιδιαίτερη σημασία για την ανάκτηση του ουρανίου.

ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ TH, NB, Y, ZR, ΚΑΙ U.

Οι αναλύσεις Th, Nb, Y, Zr, U, Hf και Σ.Γ., των δειγμάτων της προηγούμενης παραγράφου έγιναν στο ΙΤΜ της Ρώμης, από την ΔΤΕΜ/ΙΓΜΕ (Γ. Καλατζής, Π. Χαραλαμπίδης), στα πλαίσια της συνεργασίας με το παρών έργο. Από τις περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων φαίνεται ότι:

- Τα δείγματα μεταλλεύματος των άμμων παράκτιας ζώνης Ν. Περάμου – Λ. Ελευθερών, είναι πλούσια σε Th και εμπλουτισμένα σε U, Nb και Y, πρόκειται δηλ. για "θοριούχο – τιτανιούχο μετάλλευμα". Οι περιεκτικότητες Nb, Y και U εξελίσσονται σχεδόν ομοιόμορφα, σε αντίθεση με αυτές του Th, Hf και Zr.
- Τα εμπλουτισμένα δείγματα πολλαπλασιάζουν σχεδόν κάθετα τις περιεκτικότητες σε U, Nb, Y και με ένα ξεχωριστό τρόπο αυτές σε Th, Zr και Hf.
- Στα μαγνητικά ορυκτά οι περιεκτικότητες των παραπάνω ιχνοστοιχείων παρουσιάζουν ομοιόμορφα ένα αξιόλογο έλλειμμα εκτός από το Zr που δεν έχει συμπεριφορά ιχνοστοιχείου όπως το Th, Nb, Y, και U, αφού οι άμμοι περιέχουν ορυκτά ζιρκονίου.

Οι λόγοι Th/U είναι γενικώς υψηλοί από 34 έως 12 και ελαττώνονται από τα δείγματα μεταλλεύματος των άμμων και τα μαγνητικά ορυκτά στα εμπλουτισμένα δείγματα, όπου ο λόγος Th/U παρουσιάζει τη χαμηλότερη τιμή (12), η οποία πάντως παραμένει πολύ υψηλή για φυσικούς σχηματισμούς. Αντίστοιχοι λόγοι γρανιτικών πετρωμάτων της Ροδοπικής μάζας κυμαίνονται με μέσους λόγους από 4,6 έως 6,9 (Koukoulis, 1982). Η διακύμανση των υψηλών λόγων Th/U φανερώνει διαφορετικό έλεγχο υπευθύνων ορυκτών U-Th στα διάφορα δείγματα. Ειδικά στα εμπλουτισμένα δείγματα μία συγκέντρωση τέτοιων ορυκτών, με χαμηλούς λόγους Th/U, (περίπου στο 1), προστιθέμενη στους αντίστοιχους λόγους του αρχικού δείγματος σε αναλογία (1-x) δίνει τους λόγους Th/U των εμπλουτισμένων δειγμάτων, ήτοι:

$(1-x).24+x.1=12$ όπου $x=52\%$

Κατά συνέπεια το αρχικό δείγμα συμβάλλει κατά 48% στα περιεχόμενα U – Th και κατά 52% μία συγκέντρωση επουσιωδών ορυκτών U –Th με χαμηλό λόγο Th/U=1 όπως ο εμπλουτισμένος σε UO_2 αλλανίτης, για να προκύψουν οι λόγοι Th/U των εμπλουτισμένων δειγμάτων.

ΧΡΥΣΟΣ

Ο εντοπισμός ψηγμάτων χρυσού σε δείγματα μεταλλεύματος των άμμων παράκτιας ζώνης Ν. Περάμου – Λ. Ελευθερών (Περγάμαλης κ.άλ.,2000), έγινε από τη ΔΤΕΜ/ΙΓΜΕ,(Γ. Καλατζής, Π. Χαραλαμπίδης), στα πλαίσια συνεργασίας. Από τρεις απομακρυσμένες θέσεις κατά μήκος 12 Km της παράκτιας ζώνης Ν. Περάμου – Λ. Ελευθερών, οι οποίες παρουσιάζουν επιφανειακά υψηλή ακτινοβολία γ, ελήφθησαν δείγματα συνολικού βάρους 5 tn από εκσκαφές βάθους έως 2 m.

Μετά από υδρομεταλλουργικές εργασίες ημιβιομηχανικής κλίμακας, από τα τρία δείγματα ανακτήθηκαν

6, 15.8 και 29.2 mg χρυσού, που αντιστοιχούν σε 4, 14 και 39 mg/tn ΔΤΕΜ/ΙΓΜΕ (Γ. Καλατζής, Π. Χαραλαμπίδης). Οι περιεκτικότητες αυτές προσλαμβάνουν μεγαλύτερη σημασία εάν ληφθεί υπ΄ όψη ότι οι απώλειες στον προσδιορισμό του μετάλλου δεν πρέπει να είναι αμελητέες και ότι στην παράκτια ζώνη η δειγματοληψία δεν κατέστη δυνατό να γίνει σε φυσικές παγίδες, στις κοιλότητες του υποβάθρου (Routier, 1963). Εξ άλλου, νεότερες εργασίες εντοπισμού και εκτίμησης των περιεκτικοτήτων χρυσού με έλεγχο και προσδιορισμό μέρους των απωλειών δίνει 250 mg/tn ΔΤΕΜ/ΙΓΜΕ (Π. Χαραλαμπίδης).

ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

Από τις πολύ υψηλές περιεκτικότητες σε Σ.Γ. (8.000ppm) το 93,5% περίπου περιέχεται στις ελαφρές Σ.Γ., παρατηρείται δηλ. ένας εμπλουτισμός ελαφρών Σ.Γ. 14,3 φορές, σε σχέση με τις βαριές Σ.Γ.. Αυτό οφείλεται στον εμπλουτισμό των άμμων με ορυκτά πλούσια σε ελαφρές Σ.Γ., όπως ο αλλανίτης που παρουσιάζει εμπλουτισμούς ελαφρών Σ.Γ. σε σχέση με το μετάλλευμα άμμων (1400 έως 2150 φορές).

Τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες έχουν κατά σειρά το Ce, La, Nd και Pr, σε αναλογίες που είναι εντός των ορίων διάθεσης συμπυκνωμάτων στη διεθνή αγορά. Επομένως τα αντιπροσωπευτικά δείγματα μεταλλεύματος των άμμων αποτελούν ένα φυσικώς λειοτριβημένο μετάλλευμα σπανίων γαιών, όμοιο με το συμπύκνωμα Ce-La-Nd-Pr, που διατίθεται στην αγορά και έχει υψηλότερη τιμή έναντι των άλλων συμπυκνωμάτων.

Οι περιεκτικότητες Σ.Γ. στα μεταλλεύματα άμμων εμφανίζουν θετική σχέση με Ca, Ti και τα ιχνοστοιχεία Th, Nb, Y, U, γεγονός που σημαίνει όμοια γεωχημική συμπεριφορά των παραπάνω ιχνοστοιχείων και σύνδεση με επουσιώδη ορυκτά Ca-Ti.

Τα δείγματα με τα μαγνητικά και ελαφρά ορυκτά παρουσιάζουν μικρές περιεκτικότητες σε Σ.Γ., κάτι που σημαίνει ότι, οι Σ.Γ. δεν συνδέονται με τα μαγνητικά μαύρα ορυκτά.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εξέλιξη Σ.Γ., TiO_2, FeO_T από την οποία φαίνεται ότι: οι Σ.Γ. αυξάνονται με την αύξηση του TiO_2, που στα εμπλουτισμένα δείγματα παίρνει τις μεγαλύτερες του τιμές 6,5%.

Στην κανονικοποιημένη κατανομή των Σ.Γ., σε σχέση με τους χονδρίτες, το προφίλ των δειγμάτων μεταλλεύματος των άμμων συγκρινόμενο με αυτό γρανιτών, ιζημάτων, βασαλτών και άλλων πετρωμάτων πρωτολίθων, από τη διεθνή βιβλιογραφία, δείχνει :

α) την αφθονία των Σ.Γ. στα δείγματα μεταλλεύματος άμμου
β) την ισχυρή κλασμάτωση των Σ.Γ. με εμπλουτισμό 14,3 φορές των ελαφρών σε σχέση με τις βαριές Σ.Γ.
γ) τη σημαντική ανωμαλία Eu.

Υψηλές περιεκτικότητες Σ.Γ. κυρίως σε ελαφρές και ισχυρή κλασμάτωση, είναι χαρακτηριστικά μιας καταγωγής των άμμων από ένα διαφοροποιημένο γρανιτικό πέτρωμα, που είναι εμπλουτισμένο σε ορυκτά όπως ο αλλανίτης, ο οποίος παρουσιάζει ισχυρό εμπλουτισμό ελαφρών Σ.Γ. σε σχέση με το αρχικό δείγμα,ισχυρή κλασμάτωση στο εσωτερικό των ελαφρών Σ.Γ.(σημαντικές διακυμάνσεις λόγων Ce_2O_3/La_2O_3), καθώς επίσης και σημαντική αρνητική ανωμαλία Eu, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία. Μέτρια αρνητική ανωμαλία παρουσιάζει ο τιτανίτης και ασθενή ο απατίτης, ενώ τα πλαγιόκλαστα και οι καλιούχοι άστριοι παρουσιάζουν θετική ανωμαλία Eu (Fourcade and Allegre, 1981).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΘΑΝΑΣΟΠΟΥΛΟΥ, Β. (1991) Η φυσική ραδιενέργεια των θαλασσίων ιζημάτων του πυθμένα της περιοχής Ιερισσού – Καβάλας (Βόρειο Αιγαίο). Μεταπτυχιακό Επαγγελματικό Ενδεικτικό Ωκεανογραφίας σελ. 92. Παν. Αθηνών Αθήνα.

FOURCADE, S., ALLEGRE, C. (1981) Trace elements Behavior in granite genesis: A case study in calc-alcaline Plutonic association from the Querigut complex (Pyrınıes, France). Contribution to Mineralogy and Petrology 76, p.p.177-195. France.

HERTZ, G. (1957) Prospection de l' uranium et du thorium en Macedoine orientale et en Thrace. Mission GED. Francaise en Grıce.

KOUKOULIS, A., (1982) Les granitoodes du massif de Vrondou - Serres (Grıce), Typologie et ıvolution magmatique Mineralogie et Geochimie de l΄ uranium et du thorium. These 3ᵉᵐ Cycle, Nancy (France), 179p.

PAGEL, M., (1981) Fracteurs de distribution et de concentration de l΄ uranium et du thorium dans quelques granites de la chaξne Hercynienne d Europe. Thıse d΄ Etat, Nancy (France) 530p.

PAPADAKIS, A. (1975) The black sands of Loytra Eleftheron near Kavala. Greece. Sci. Annals Fac. Phys. And Mathem. Univ. 17 pp. 331-390 Θεσσαλονίκη.

ΠΕΡΓΑΜΑΛΗΣ, Φ., ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, Δ.Ε., ΚΟΥΚΟΥΛΗΣ, Α., (2000) Η σημασία εντοπισμού μετάλλων

υψηλών τεχνολογικών εφαρμογών στην οικονομική ανάπτυξη της χώρας. Πρακτικά Ορυκτού πλούτου, τόμος Α σελ. 97-106.

PERISSORATIS, C., MOORBY, S.A., ANGELOPOYLOS, I., CRONAN, P.S., PAPAVASSILIOY, C., KONISPOLIATIS, N., SAKELLARIADOU, F., MITROPOYLOS, D., (1988) Mineral Concentrations in the Resent Sediments Off eastern Macedonia Northern Greece: Geological and Geochemical considerations Min. Dep. Eur. Com. Pp. 530-552.

ROUTIER, P. (1963) Les gisements mıtallifıres, Geologie et principes de recherche, Masson et Cie, Paris.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 851-858, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 851-858, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΑΡΓΑΪΚΩΝ ΕΔΑΦΩΝ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ*

Α. ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ[1] & Θ. ΠΑΠΑΛΙΑΓΚΑΣ[2]

ΣΥΝΟΨΗ

Τα μαργαϊκά εδάφη παρουσιάζονται κυρίως με λευκοκίτρινο χρώμα. Στα ακατέργαστα δείγματα κατά σειρά αφθονίας επικρατούν τα ορυκτά: ασβεστίτης (31-59%), αργιλικά ορυκτά (20-34%) και χαλαζίας (12-20%). Στο αργιλικό κλάσμα (<2 μm) κατά σειρά αφθονίας επικρατούν, σε αμιγείς και ενδοστρωματωμένες φάσεις, τα αργιλικά ορυκτά: ιλλίτης, σμεκτίτης και βερμικουλίτης. Ο χλωρίτης και ο καολινίτης απουσιάζουν. Σύμφωνα με το Ενοποιημένο Σύστημα Κατάταξης Εδαφών κατά ASTM, τα εξεταζόμενα εδάφη ανήκουν κυρίως στις ομάδες MH και CH (ανόργανες ιλύες και ανόργανες άργιλοι αντίστοιχα, με μεγάλη πλαστικότητα και όριο υδαρότητας >50%), καθώς και στην ομάδα CL (ανόργανες άργιλοι με χαμηλή πλαστικότητα και όριο υδαρότητας <50%). Ο βαθμός συνεκτικότητας και αποσκλήρυνσης, καθώς και ο βαθμός συμπαγοποίησης αυτών των εδαφών είναι μέτριος. Περιέχουν σε σημαντικές ποσότητες αμιγή ή ενδοστρωματωμένο σμεκτίτη και παρουσιάζουν κυρίως υψηλό ως πολύ υψηλό δυναμικό διόγκωσης και ενεργότητα μεταξύ 0,5 και 2,0. Συμπεραίνεται ότι πρέπει να παίρνονται ειδικά προστατευτικά μέτρα, όταν είναι αναπόφευκτη η θεμελίωση διάφορων έργων πάνω σε αυτά τα μαργαϊκά εδάφη, γιατί διογκώνονται και συρρικνώνονται εκτεταμένα.

ABSTRACT

The mainly white-yellow marly soils studied present medium degree of consolidation and induration. The predominant grain size of the non - carbonate constituents is that of silt varying from 34 to 64%. According to the textural classification of soils of the SSDS the samples are mainly silty-clay loams with moisture capacity 30-40%. In the untreated samples in decreasing abundance the following minerals predominate: calcite (31-59%), clay minerals (20-34%) and quartz (12-20%). In the clay fraction (<2μm) in decreasing abundance the following clay minerals (in discrete and interstratified phases) predominate: illite, smectite and vermiculite. Chlorite and kaolinite are missing. Mineralogically the marly soils are immature, because of the extended presence of Fe-Mg minerals (i.e. amphiboles, pyroxenes and clay minerals). According to the Unified Soil Classification System of the ASTM the studied marly soils mainly belong to the groups MH and CH (inorganic silts and inorganic clays respectively with high plasticity and liquid limit >50%), as well as to the group CL (inorganic clays with low plasticity and liquid limit <50%). The degree of consolidation and induration, as well as of compaction of these soils is medium. They contain significant amounts of discrete or interstratified smectite and mainly present high to very high swelling potential and activity between 0.5 and 2.0. It is concluded that specific precautions must be taken into account, when it is unavoidable the foundation of various constructions on these marly soils, because they swell and shrink extensively.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: μαργαϊκά εδάφη, ορυκτολογική σύσταση, φυσικά χαρακτηριστικά, Ηράκλειο, Κρήτη.
KEY WORDS: marly soils, mineralogical composition, physical characteristics, Heraklion, Crete.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο όρος μάργα αναφέρεται σε μια ποικιλία υλικών τα περισσότερα των οποίων εμφανίζονται ως γεώδεις, μαλακές και ημιεύθρυπτες αποθέσεις. Αυτές αποτελούνται κυρίως από μίγμα αργίλου και ασβεστόλιθου σε ποικίλες αναλογίες (συνήθως 35-65% άργιλος και 65-35% ασβεστόλιθος). Έχουν σχηματιστεί κάτω από θαλάσσιες ή λιμναίες συνθήκες και συνήθως έχουν χρώμα τεφρό (Pettijohn, 1975). Σήμερα, ο όρος χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει ένα τεφρό ως λευκό, μαλακό και γεώδες ασβεστιτικό ανθρακικό πέτρωμα που σχηματίζεται στους πυθμένες λιμνών ή τεναγών. Το $CaCO_3$ κυμαίνεται από 90% μέχρι <30% (Bates και Jackson, 1980).

* MINERALOGICAL COMPOSITION AND PHYSICAL CHARACTERISTICS OF MARLY SOILS FROM HERAKLION CRETE

1. Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 540 06 Θεσσαλονίκη
2. Τμήμα Πολιτικών Έργων Υποδομής, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονί-κης, 541 01 Θεσσαλονίκη

Οι Σταματάκης και Σκουνάκης (1994) εξετάζοντας τα ψαμμιτομαργαϊκά στρώματα της Νεογενούς λεκάνης του Ηρακλείου, διαπίστωσαν την παρουσία φωσφορικών ορυκτών, η δημιουργία των οποίων οφείλεται στην απευθείας καθίζηση από υπέρκορα διαλύματα ή στην αντικατάσταση ανθρακικού υλικού από φωσφορικό σε ένα πρώιμο διαγενετικό στάδιο.

Οι διεργασίες εξαλλοίωσης των μαργών εξαρτώνται κυρίως από τις διεργασίες διάλυσης/ανακρυστάλλωσης των ανθρακικών συστατικών τους, καθώς και από τη φύση των αργιλικών συστατικών τους. Η παρουσία αυτών των δύο συστατικών προκαλεί ιδιαίτερη ευαισθησία στην αποσάθρωση των μαργών που καταλήγει σε αλλαγές στην καθαρότητα και στις μηχανικές ιδιότητές τους με την πάροδο του χρόνου (Arkin, 1988, El Amrani et al., 1998).

Η διόγκωση αργιλούχων εδαφών σε έκθεση σε υγρασία, μπορεί να προκαλέσει εκτεταμένη καταστροφή σε ποικίλες κατασκευές που είναι θεμελιωμένες πάνω σε τέτοια υλικά. Η έκταση της διόγκωσης εξαρτάται κυρίως από τα γεωλογικά χαρακτηριστικά και τις φυσικομηχανικές ιδιότητές τους όπως περιεχόμενο αργιλικών ορυκτών, περιεχόμενη υγρασία, όρια Atterberg, αντοχή θλίψης κ.λπ. (Hossain et al., 1997, Shakoor και Sarman, 1997). Η συμπεριφορά διόγκωσης εδαφών πλούσιων σε αργιλικά ορυκτά έχει μελετηθεί εκτεταμένα στο παρελθόν. Οι τρεις κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη δυνατότητα διόγκωσης αυτών περιλαμβάνουν τον τύπο και το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών που περιέχουν, τις αλλαγές στην περιεχόμενη υγρασία και την αντοχή τους.

Οι παράγοντες που καθορίζουν τη γεωτεχνική συμπεριφορά των εδαφών είναι κυρίως η σύστασή τους, το μέγεθος των κόκκων τους και το περιεχόμενό τους σε υγρασία. Π.χ. το όριο υδαρότητας (W_l), το όριο πλαστικότητας (W_p), καθώς και η μεταξύ τους αριθμητική διαφορά γνωστή ως δείκτης πλαστικότητας (I_p), αποτελούν σημαντικές ιδιότητες στη γεωτεχνική μελέτη των εδαφών. Εδάφη με πολύ χαμηλό δείκτη πλαστικότητας (<5-10%) μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα, γιατί μικρή αλλαγή του ποσοστού υγρασίας μπορεί να μετατρέψει ένα έδαφος από στερεό σε υδαρές. Επίσης, μεγάλος δείκτης πλαστικότητας (>35-40%) υποδηλώνει έδαφος με σημαντική παρουσία αργιλικών ορυκτών (κυρίως σμεκτίτη) και επομένως δυνατότητα έντονης διόγκωσης ή συρρίκνωσής του κατά την ενυδάτωση ή αποξήρανσή του, αντίστοιχα.

Τα κυριότερα προβλήματα των μαργών ως εδαφών θεμελίωσης σχετίζονται άμεσα με το μεγάλο δυναμικό διόγκωσης που συνήθως παρουσιάζουν, αλλά και με τη μεγάλη διακύμανση της αντοχής τους που μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από ανθρωπογενείς παρεμβάσεις. Οι λευκοκίτρινες μάργες του Ηρακλείου Κρήτης κατά κανόνα είναι ομοιογενείς και σπάνια παρουσιάζουν φύλλωση, ενώ οι τεφροκύανες μάργες παρουσιάζονται συχνά ως φυλλώδεις. Όλοι οι μαργαϊκοί σχηματισμοί της λεκάνης του Ηρακλείου είναι έντονα τεκτονισμένοι (Τσιαμπάος, 1988).

Ορυκτολογικές αναλύσεις και μηχανικές δοκιμές έχουν εφαρμοστεί στα δείγματα που συλλέχτηκαν από διαφορετικά βάθη για να προσδιοριστεί η κατανομή των κόκκων και η ορυκτολογική σύστασή τους, καθώς και τα όρια Atterberg και το δυναμικό διόγκωσης αυτών.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Το υπόβαθρο της λεκάνης του Ηρακλείου Κρήτης αποτελείται κατά σειρά προς τα βαθύτερα στρώματα από τους παρακάτω αλλόχθονους αλπικούς σχηματισμούς: οφειόλιθους του Παλαιογενούς, ασβεστόλιθους του Κρητιδικού – Μ. Ηώκαινου, ασβεστόλιθους και δολομίτες του Α. Τριαδικού – Α. Ιουρασικού και φυλλίτες, χαλαζίτες, σχιστόλιθους και μάρμαρα του Πέρμιου – Α. Τριαδικού (Ι.Γ.Μ.Ε., 1996). Στους παραπάνω αλπικούς σχηματισμούς επικάθονται σε στρωματογραφική ασυμφωνία ιζήματα κυρίως θαλάσσιας προέλευσης του Νεογενούς και Τεταρτογενούς που έχουν μεγάλη εξάπλωση και πάχος στις παραλιακές περιοχές. Αυτά αποτελούνται από λευκοκίτρινες ως τεφροκύανες μάργες, άργιλους, βιοκλαστικούς ασβεστόλιθους, ψαμμίτες, κώνους κορημάτων, ποτάμιες και θαλάσσιες άμμους (Τσιαμπάος, 1988, Ι.Γ.Μ.Ε., 1996). Στη λεκάνη του Ηρακλείου τα πάχη ποικίλουν από 400 m στα δυτικά, μέχρι 200 m στα ανατολικά και μέχρι 800 m νότια της πόλης του Ηρακλείου. Υπολείμματα αυτών των ιζημάτων διατηρούνται σε υψόμετρο μέχρι 800 m στα βουνά του Ψηλορείτη και του Δίκτη (Meulenkamp et al., 1979, Bezes, 1992, Fassoulas, 2000). Τα Νεογενή ιζήματα του βόρειου τμήματος του Νομού Ηρακλείου αποτελούνται από κιτρινότεφρες, αμιγείς ή απολιθωματοφόρες μάργες, τεφρές αργίλους και λεπτές ενστρώσεις διατομιτών με συνολικό πάχος μεγαλύτερο των 100 m (Frydas, 1998). Τα ανώτερα ιζήματα δυτικά της πόλης του Ηρακλείου είναι κυρίως μάργες λευκοκίτρινου χρώματος του Κατώτερου – Μέσου Πλειόκαινου, ανήκουν στο σχηματισμό Φοινικιάς και το πάχος τους υπερβαίνει τα 150 m (Ι.Γ.Μ.Ε., 1996).

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα δείγματα προέρχονται από διαφορετικά βάθη εκσκαφών (Πίνακας 1) μέσα στα μαργαϊκά ιζήματα δυτικά της πόλης του Ηρακλείου για τη θεμελίωση κτιρίων της νέας πανεπιστημιούπολης. Τα δείγματα ξεράθη-

καν σε φούρνο θερμοκρασίας 90° C για 24 ώρες και στη συνέχεια κονιοποιήθηκαν σε μηχανικό γουδί αχάτη για ένα λεπτό. Δέκα γραμμάρια από κάθε κονιοποιημένο δείγμα υποβλήθηκαν στις παρακάτω χημικές κατεργασίες κατά Jackson (1979): Με ρυθμιστικό διάλυμα 1N οξικού νατρίου (NaOAC) - οξικού οξέος (HOAC) με pH = 5, για την αφαίρεση των ανθρακικών αλάτων. Με perhydrol (H_2O_2) 50%, για την αφαίρεση με οξείδωση των οργανικών υλών. Με ρυθμιστικό διάλυμα 0,3M κιτρικού νατρίου ($Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$)-1M διττανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$) με pH = 7,3 και προσθήκη 2 g διθειονικού νατρίου ($Na_2S_2O_4$), για την αφαίρεση των άμορφων χιτώνων ή κρυστάλλων που είναι κυρίως οξείδια του σιδήρου και υδροξείδια του σιδήρου και αργιλίου. Οι κατεργασίες αυτές είναι απαραίτητες στην ανάλυση των λεπτομερών ιζημάτων που είναι πλούσια σε αργιλικά ορυκτά και τα οποία κάτω από φυσικές συνθήκες είναι πάντα συσσωματωμένα. Ακολούθησε κλασματοποίηση με ελεύθερη πτώση και φυγοκέντριση. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετά από αυτές τις κατεργασίες.

Από μέρος του κάθε κονιοποιημένου, αλλά ακατέργαστου χημικά ολικού δείγματος, ετοιμάστηκαν τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα (κόνεως) που υποβλήθηκαν σε ακτινογραφική εξέταση για ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών τους. Επίσης, ετοιμάστηκαν παράλληλα προσανατολισμένα παρασκευάσματα των κλασμάτων 63-2 και <2 μm (μετά τις κατεργασίες των δειγμάτων) που εξετάστηκαν ακτινογραφικά. Τα ίδια παρασκευάσματα υποβλήθηκαν σε ακτινογραφική εξέταση μετά από διαπότισή τους με ατμούς αιθυλενογλυκόλης για 24 ώρες και αυτά σε νέα ακτινογραφική εξέταση μετά από πύρωσή τους στους 550° C για 2,5 ώρες. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία ακτίνων-Χ χαλκού και φίλτρο νικελίου σε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS με περιοχή σάρωσης 3-43° 2θ. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι των Schultz (1964), Perry και Hower (1970) και Moore και Reynolds (1997).

Για τον προσδιορισμό των ορίων Atterberg χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κατά ASTM D 4318 (1993).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα μαργαϊκά εδάφη που εξετάζονται έχουν χρώμα κυρίως λευκοκίτρινο. Ο βαθμός συνεκτικότητας και αποσκλήρυνσης αυτών είναι μέτριος, εξαιτίας της παρουσίας κόκκων ποικίλης κοκκομετρικής και ορυκτολογικής σύστασης, καθώς και των ήπιων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες έχουν υποβληθεί.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 συμπεραίνονται τα παρακάτω:

Το συνολικό ποσοστό των ανθρακικών συστατικών, της οργανικής ύλης και των οξειδίων του Fe και υδροξειδίων του Fe και Al είναι πολύ μεγάλο (23-57%). Στο μεγαλύτερο ποσοστό αυτό ανήκει στα ανθρακικά ορυκτά κυρίως του ασβεστίτη και μερικώς του δολομίτη που είναι κύρια συστατικά της μάργας.

Το επικρατέστερο μέγεθος κόκκων είναι αυτό της ιλύος (63-2 μm) που κυμαίνεται από 34 μέχρι 64%. Ακολουθεί εκείνο της αργίλου (<2 μm) με 27-46%, ενώ το ποσοστό των κόκκων μεγέθους άμμου (>63 μm) είναι σχετικά μικρό (4-36%).

Σύμφωνα με τη λιθολογική ταξινόμηση κατά Folk et al. (1970) τα δείγματα χαρακτηρίζονται από πηλώδη ως αμμοπηλώδη. Σύμφωνα όμως με την κατάταξη των εδαφών σε ιστολογικές τάξεις με βάση την αναλογία του μεγέθους των κόκκων τους (S.S.D.S., 1993), τα δείγματα χαρακτηρίζονται ποικίλως, δηλώνεται όμως καθαρά ο πηλώδης χαρακτήρας τους.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 συμπεραίνονται τα παρακάτω:

Από ορυκτολογική άποψη παρατηρείται μικρή τοπική διαφοροποίηση στην κατανομή των διάφορων ορυκτών σε όλα τα κλάσματα, αλλά σημαντική ποσοτική διαφοροποίηση μεταξύ των ορυκτών στα επιμέρους κλάσματα.

Στο ολικό δείγμα επικρατούν κατά σειρά αφθονίας ο ασβεστίτης (31-59%), τα αργιλικά ορυκτά (20-34%) και ο χαλαζίας (12-20%). Στο κατεργασμένο κλάσμα 63-2 μm βρίσκονται περίπου σε ίσες αναλογίες ο χαλαζίας, οι άστριοι (κυρίως τα πλαγιόκλαστα) και τα αργιλικά ορυκτά. Ίχνη χαλαζία και αστρίων εμφανίζονται στο κλάσμα <2 μm όλων των δειγμάτων. Μικρά ποσοστά κυρίως αμφίβολων (4-7%), αλλά και πυρόξενων (2-3), εντοπίζονται σε πολλά κλάσματα.

Πίνακας 1. Κοκκομετρική κατανομή (κ.β. %) των δειγμάτων που αναλύθηκαν.
Table 1. Grain size distribution (wt. %) of the samples analyzed.

Δείγμα	Βάθος m	Χρώμα	COI[1] %	>63 μm	63-2 μm	<2 μm	Τάξη[2]	Τάξη[3]
Γ3-11	2,30	Λευκοκίτρινο	30	6	61	33	Ì	SCL
Γ3-12	2,70	Λευκοκίτρινο	29	4	64	32	Ì	SCL
Γ3-21	4,20	Καστανοκίτρινο	46	11	56	33	SÌ	SCL
Β2-28	7,60	Λευκοκίτρινο	57	7	58	35	M	SCL
ΗΥ2-14	2,60	Κιτρινοκαστανό	43	36	37	27	SM	L
ΗΥ2-41	9,60	Λευκότεφρο	46	24	48	28	SM	CL
ΦΚ-14	4,10	Λευκοκίτρινο	36	8	59	33	M	SCL
ΦΚ-22	7,80	Λευκότεφρο	44	13	54	33	SM	SCL
ΔΚ-18	2,60	Καστανότεφρο	51	22	43	35	SM	CL
ΔΚ-63	12,60	Καστανό	43	20	34	46	SM	C
Μ2-25	4,50	Καστανότεφρο	50	19	44	37	SM	SCL
Μ1-44	7,10	Λευκοκίτρινο	23	9	49	42	M	SC

[1]COI = Ανθρακικά ορυκτά + Οργανική ύλη + Οξείδια Fe και υδροξείδια Fe και Al.
[2]Λιθολογικές τάξεις κατά Folk et al. (1970): M = πηλώδες, SM = αμμοπηλώδες.
[3]Ιστολογικές τάξεις κατά Soil Survey Division Staff (1993): SCL = ιλυοαργιλοπηλώδες, L = πηλώδες, CL = αργιλοπηλώδες, C = αργιλώδες, SC = ιλυοαργιλώδες.

Στο ακατέργαστο ολικό δείγμα εκτός του κύριου ανθρακικού ορυκτού ασβεστίτη (περιεχόμενο 31 ως 59%), εντοπίστηκε σε τέσσερα δείγματα και δολομίτης σε μικρά ποσοστά (4-7%). Αυτή η σύσταση επιβεβαιώνει το χαρακτηρισμό των δειγμάτων που αναλύονται ως τυπικών μαργών, αφού περιέχουν 35-59% ανθρακικά συστατικά.

Στα ακατέργαστα ολικά δείγματα παρατηρείται μείωση του συνόλου των αργιλικών ορυκτών με αύξηση των ανθρακικών συστατικών.

Με μείωση του μεγέθους των κόκκων, το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών αυξάνει σημαντικά: από 20-34% στο ολικό δείγμα, σε 24-49% στο κλάσμα 63-2 μm και σχεδόν σε 100% στο κλάσμα <2 μm.

Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών, αμιγών ή ενδοστρωματωμένων, επικρατεί ο μαρμαρυγίας (ή ιλλίτης στο < 2 μm κλάσμα), ακολουθεί ο σμεκτίτης και στη συνέχεια ο βερμικουλίτης.

Το ποσοστό του αμιγούς σμεκτίτη (ή μοντμοριλλονίτη) αυξάνει σημαντικά από το κλάσμα 63-2 μm (6-11%) στο <2 μm (16-25%) των κατεργασμένων δειγμάτων. Όμως, μαζί με τις ενδοστρωματωμένες φάσεις του I/S και V/S ξεπερνά το 30% στο κλάσμα 63-2 μm και το 60% στο κλάσμα <2 μm. Έτσι, ιδιαίτερη προσοχή επιβάλλεται στη θεμελίωση ποικίλων κατασκευών πάνω σε τέτοια εδάφη, εξαιτίας της μεγάλης διόγκωσης που παρουσιάζουν σε έκθεση σε υγρασία από την εκτεταμένη παρουσία αυτού του ορυκτού (πράσινη άργιλος).

Η απουσία του χλωρίτη διαπιστώνεται στα περιθλασιογράμματα μετά την πύρωση των αντίστοιχων παρασκευασμάτων τους στους 550° C για 2,5 ώρες. Επίσης, δεν εμφανίζεται καολινίτης.

Η παρουσία αμφίβολων και πυρόξενων, καθώς και η σχετικά υψηλή συμμετοχή του βερμικουλίτη και των ενδοστρωματωμένων φάσεων μαρμαρυγία/σμεκτίτη (ή ιλλίτη/ σμεκτίτη) και βερμικουλίτη/σμεκτίτη, σημαίνει μεγάλη ορυκτολογική ανωριμότητα των εδαφών που εξετάζονται.

Μεταξύ των αστρίων τα πλαγιόκλαστα είναι υπερδιπλάσια σε αναλογία από τους καλιούχους αστρίους, ένα ακόμη χαρακτηριστικό της ορυκτολογικής ανωριμότητας αυτών των εδαφών.

Τα μητρικά πετρώματα της περιοχής, από την αποσάθρωση των οποίων δημιουργήθηκε περίπου το μισό των εξεταζόμενων ιζημάτων, πρέπει να είναι πλούσια σε μαρμαρυγίες και σιδηρομαγνησιούχα ορυκτά μεταμορφωμένα ή ιζηματογενή πετρώματα τα οποία υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή μελέτης (π.χ. φυλλίτες, φλύσχης κ.ά). Το άλλο μισό των εξεταζόμενων δειγμάτων είναι υλικό ανθρακικής σύστασης και σχηματίστηκε είτε βιογενώς από ανθρακική ιζηματογένεση σε θαλάσσιο περιβάλλον είτε από τα υλικά αποσάθρωσης των πλακωδών ασβεστόλιθων που επικρατούν στην Κρήτη.

Οι κλιματικές συνθήκες που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια του Νεογενούς και Τεταρτογενούς στην Ανατολική Μεσόγειο ήταν ευνοϊκές για την αποσάθρωση των παραπάνω πετρωμάτων της ξηράς και το σχηματισμό κλαστικών ιζημάτων με την παραπάνω ορυκτολογική σύσταση. Ο Frydas (1998) μελετώντας την Ανωπλειοκαινική βιοστρωματογραφία της περιοχής Φορτέσας Ηρακλείου συμπέρανε ότι δημιουργήθηκε σε συνθήκες υποτροπικού περιβάλλοντος.

Πίνακας 2. Ορυκτολογική σύσταση (κ.β. %) των δειγμάτων που αναλύθηκαν.
Table 2. Mineralogical composition (wt. %) of the samples analyzed.

Δείγμα	Μέγεθος	Q	F	Am	Px	C	D	T.cl	Ì	S	V
Γ3-11	ολικό	20	8			41		31			
	63-2 μm	23	26	7					29	9	6
	<2 μm								61	25	14
Γ3-12	ολικό	20	7	6		35		32			
	63-2 μm	25	19	7					33	10	6
	<2 μm								61	25	14
Γ3-21	ολικό	15	7			53		25			
	63-2 μm	30	30	7					23	7	3
	<2 μm								69	17	14
Β2-28	ολικό	14	7			59		20			
	63-2 μm	29	36	5					21	6	3
	<2 μm								68	16	16
ΗΥ2-14	ολικό	16	10			50	4	20			
	63-2 μm	34	31	4	3				18	7	3
	<2 μm	ιχ	ιχ						62	24	14
ΗΥ2-41	ολικό	20	9			42	7	22			
	63-2 μm	23	24	5					30	11	7
	<2 μm	ιχ	ιχ						63	24	13
ΦΚ-14	ολικό	18	7			41		34			
	63-2 μm	30	25	5	3				27	10	6
	<2 μm	ιχ	ιχ						62	24	14
ΦΚ-22	ολικό	12	12			49	5	22			
	63-2 μm	22	35	7					23	9	4
	<2 μm	ιχ	ιχ						62	23	15
ΔΚ-18	ολικό	14	6			57		23			
	63-2 μm	29	38	5	2				17	7	2
	<2 μm	ιχ	ιχ						62	23	15
ΔΚ-63	ολικό	17	10			47		26			
	63-2 μm	27	36	4					21	8	4
	<2 μm	ιχ	ιχ						61	23	16
Μ2-25	ολικό	13	6			59		22			
	63-2 μm	37	36		3				16	6	2
	<2 μm	ιχ	ιχ						65	25	10
Μ1-44	ολικό	18	12			31	7	32			
	63-2 μm	26	27	5					27	10	5
	<2 μm	ιχ	ιχ						61	23	16

Q = χαλαζίας, F = άστριοι, Am = αμφίβολοι, Px = πυρόξενοι, C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, T.cl = σύνολο αργιλικών ορυκτών, M = μαρμαρυγίας + μαρμαρυγίας/σμεκτίτης (ή ιλλίτης + ιλλίτης/σμεκτίτης στο κλάσμα <2 μm), S = σμεκτίτης, V = βερμικουλίτης (+ βερμικουλίτης/ σμεκτίτης). ιχ = ίχνη.

Τα πηλώδη εδάφη συνήθως παρουσιάζουν μέσες φυσικομηχανικές αντοχές και μπορούν να συγκρατήσουν υγρασία σε ποσοστά 30-40% μεταξύ των κόκκων τους, χωρίς να επηρεαστούν οι αντοχές τους, σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα του Soil Survey Division Staff (1993). Στα εξεταζόμενα δείγματα η περιεχόμενη υγρασία υπερβαίνει σημαντικά αυτά τα ποσοστά, κυρίως στις φυλλώδεις τεφροκύανες μάργες, γι' αυτό παρουσιάζουν μεγαλύτερη πλαστικότητα (Πίνακας 3).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι ομάδες των μαργαϊκών εδαφών που εξετάζονται, σύμφωνα με το Ενοποιημένο Σύστημα Κατάταξης Εδαφών κατά ASTM (1985), χωρίς την εφαρμογή οποιασδήποτε χημικής κατεργασίας. Διαπιστώνεται ότι αυτά τα εδάφη ανήκουν στις ομάδες MH και CH (ανόργανες ιλύες και ανόργανες άργιλοι αντίστοιχα που παρουσιάζουν μεγάλη πλαστικότητα και όριο υδαρότητας >50%), καθώς και στην ομάδα CL (ανόργανες άργιλοι με χαμηλή πλαστικότητα και όριο υδαρότητας <50%). Αυτά τα μαργαϊκά εδάφη είναι πρακτικά αδιαπέρατα. Ο Τσιαμπάος (1988) εξετάζοντας τις μάργες της πόλης του Ηρακλείου διαπίστωσε ότι από πλευράς συνεκτικότητας είναι μέτριες ως σκληρές, περιέχουν κατά μέσο όρο 25% μοντμοριλλονίτη (σμεκτίτη), έχουν δείκτη πλαστικότητας 3-36% (οι λευκοκίτρινες) ή 33 – 100% (οι τεφροκύανες) και παρουσιάζουν υψηλό δυναμικό διόγκωσης, παράγοντες που θεωρούνται επικίνδυνοι για τη θεμελίωση ελαφρών κατασκευών πάνω σε αυτά τα εδάφη.

Πίνακας 3. Φυσικά χαρακτηριστικά των μαργαϊκών εδαφών Ηρακλείου Κρήτης.
Table 3. Physical characteristics of marly soils from Heraklion Crete.

Δείγμα	Άμμος %	Ιλύς %	Άργιλος %	Τάξη[1]	W_l %	W_p %	I_p %	W %	I_c
Γ3-11	3	59	38	MH	89	52	37	70	0,51 πλαστικό
Γ3-12	2	58	40	MH	89	53	36	68	0,58 πλαστικό
Γ3-21	8	57	35	MH	56	29	26	46	0,38 πολύ πλαστικό
Β2-28	4	56	40	CH	62	23	39	46	0,41 πολύ πλαστικό
ΗΥ2-14	25	41	34	CH	66	26	40	48	0,45 πολύ πλαστικό
ΗΥ2-41	16	49	35	MH	93	55	38	82	0,29 πολύ πλαστικό
ΦΚ-14	6	57	37	MH	104	73	31	91	0,42 πολύ πλαστικό
ΦΚ-22	9	53	38	MH	69	35	34	45	0,70 πλαστικό
ΔΚ-18	14	46	40	CL	40	24	16	16	1,50 ημιστερεό
ΔΚ-63	14	39	47	CL	44	25	19	25	1,00 λίγο πλαστικό
Μ2-25	13	46	41	CL	45	22	23	16	1,26 ημιστερεό
Μ1-44	7	50	43	MH	91	53	38	79	0,32 πολύ πλαστικό

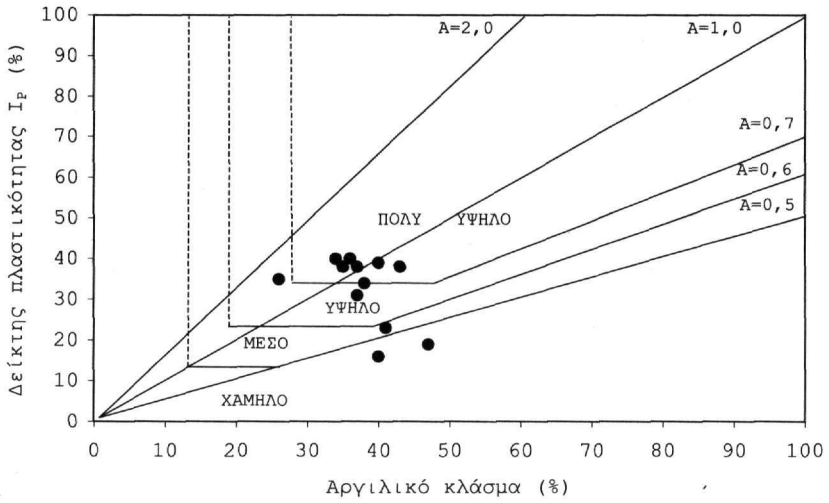
[1]*Κατά ASTM (1985): MH = ανόργανη ιλύς υψηλής πλαστικότητας, CH = ανόργανη άργιλος υψηλής πλαστικότητας, CL = ανόργανη άργιλος χαμηλής πλαστικότητας.*
W_l = όριο υδαρότητας, W_p = όριο πλαστικότητας, I_p = δείκτης πλαστικότητας (W_l-W_p),
W = περιεχόμενη υγρασία, I_c = δείκτης συνεκτικότητας [(W_l-W)/I_p].

Η συνεκτικότητα παρουσιάζεται μειωμένη στα πλουσιότερα σε υγρασία δείγματα. Αυξάνει όμως με μείωση του μεγέθους των κόκκων και αύξηση του περιεχόμενου σμεκτίτη. Υψηλότερο περιεχόμενο σε σμεκτίτη κατά κανόνα δίνει και μεγαλύτερες τιμές ορίου υδαρότητας και δείκτη πλαστικότητας (Πίνακας 3). Η μηχανική συμπεριφορά των μαργών εξαρτάται από το περιεχόμενό τους σε ανθρακικά και αργιλικά συστατικά, καθώς και το βαθμό συμπαγοποίησής τους. Όσο αυξάνει αυτός, θα αυξάνει και η διατμητική τους αντοχή (Τσιαμπάος, 1988, El Amrani et al., 1998 και 2000). Επειδή ο βαθμός συνεκτικότητας και αποσκλήρυνσης, καθώς και ο βαθμός συμπαγοποίησης των μαργών που εξετάζονται είναι μέτριος, χρειάζεται να παίρνονται μέτρα προφύλαξης.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η συσχέτιση του ποσοστού του αργιλικού κλάσματος με το δείκτη πλαστικότητας σε διάγραμμα ταξινόμησης διογκούμενων αργίλων του Van der Merwe (1975). Διαπιστώνεται ότι τα μαργαϊκά εδάφη που εξετάζονται παρουσιάζουν κυρίως υψηλό ως πολύ υψηλό δυναμικό διόγκωσης και ενεργότητα μεταξύ 0,5 και 2,0. Κατά τον Τσιαμπάο (1988) τόσο οι λευκοκίτρινες όσο και οι τεφροκύανες μάργες του Ηρακλείου με όριο υδαρότητας >40% και δείκτη πλαστικότητας >25% παρουσιάζουν φαινόμενα διόγκωσης, στα οποία οφείλονται πολλές βλάβες των παλιών και νέων κτιρίων του Ηρακλείου.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα Πλειοκαινικά μαργαϊκά εδάφη του Ηρακλείου Κρήτης περιέχουν υλικά τόσο κλαστικής όσο και ανθρακικής ιζηματογένεσης. Μεταξύ των μη ανθρακικών ορυκτών επικρατεί ο χαλαζίας, καθώς και τα αργιλικά ορυκτά, αμιγή και ενδοστρωματωμένα. Κυρίως ο ασβεστίτης και μερικώς ο δολομίτης αποτελούν το δεύτερο πιο σημαντικό τμήμα αυτών των ιζημάτων. Τα εξεταζόμενα μαργαϊκά εδάφη περιέχουν σε σημαντικές ποσότητες αμιγή και ενδοστρωματωμένο σμεκτίτη και παρουσιάζουν υψηλό μέχρι πολύ υψηλό δυναμικό διόγκωσης και μέτριο βαθμό συμπαγοποίησης, παράγοντες που μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα στη θεμελίωση έργων πάνω σε αυτά, γι' αυτό απαιτείται η λήψη προστατευτικών μέτρων.



Σχήμα 3. Διάγραμμα ταξινόμησης διογκούμενων αργίλων. Προσδιορισμός δυναμικού διόγκωσης και ενεργότητας (A) κατά Van der Merwe (1975).

Figure 3. Expansive clay classification diagram. Determination of swelling potential and activity (A) according to Van der Merwe (1975).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS 1985. D 2487, Classification of Soils for Engineering Purposes. Annual Book of ASTM Standards, v. 04.08, pp. 395-408.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS 1993. D 4318, Test Method for Liquid Limit, Plasticity Limit, and Plasticity Index of Soils. Annual Book of ASTM Standards, v. 04.08, pp. 488-496.

ARKIN, Y. 1988. Disintegration of marl slopes in Israel. *Envir. Geol. Water Sci.* **11**, 5-14.

BATES, R.L. & JACKSON, J.A. 1980. Glossary of Geology, 2nd ed. American Geological Institute, Falls Church, Virginia, 752 pp.

BEZES, C. 1992. Hydrology of the Tylissos area, Heraklion pr. Municipality of Heraklion. Heraklion.

EL AMRANI PAAZA, N., LAMAS, F., IRIGARAY, C. & CHACON, J. 1998. Engineering geological characterization of Neogene marls in the Southeastern Granada Basin, Spain. *Eng. Geol.* **50**, 165-175.

EL AMRANI PAAZA, N., LAMAS, F., IRIGARAY, C., CHACON, J. & OTEO, C. 2000. The residual shear strength of Neogene marly soils in the Granada and Guadix basins, southeastern Spain. *Bull. Eng. Geol. Env.* **58**, 99-105.

FASSOULAS, CH. 2000. The tectonic development of a Neogene basin at the leading edge of the active European margin: the Heraklion basin, Crete, Greece. *J. Geodyn.* **31**, 49-70.

FOLK, R.L., ANDREWS, P.B. & LEWIS, D.W. 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in N. Zealand. *N.Z.J. Geol. Geophys.* **13**, 937-968.

FRYDAS, D. 1998. Upper Pliocene diatoms and silicoflagellates from section Fortessa, central Crete, Greece. *Bull. Geol. Soc. Greece* **32/2**, 93-100.

HOSSAIN, D., MATSAH, M.I. & SADAQAH, B. 1997. Swelling characteristics of Madinah clays. *Quart. J. Eng. Geol.* **30**, 205-220.

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ 1996. Γενικός Γεωλογικός Χάρτης Ελλάδος (φύλλο Ηράκλειο, κλίμακα 1:50.000). Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.

JACKSON, M.L. 1979. Soil Chemical Analysis - Adv. Course, 2nd ed., 11th printing. Madison, WI, 895 pp.

MEULENKAMP, J.E., DERMITZAKIS, M., GEORGIADOU-DIKEOULIA, E., JONKERS, H.A. & BOEGER, H. 1979. Field Guide to the Neogene of Crete. Publ. Dept. Geol. & Paleont., Univ. Athens, series A, 32 pp.

MOORE, D.M. & REYNOLDS, R.C., JR. 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edn. Oxford Univ. Press, New York, 384 pp.

PERRY, E. & HOWER, J. 1970. Burial diagenesis in Gulf coast pelitic sediments. *Clays Clay Miner.* **18**, 165-177.

PETTIJOHN, F.J. 1975. Sedimentary rocks, 3rd ed. Harper & Row, New York, 526 pp.

SCHULTZ, L.G. 1964. Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data

for the Pierre Shale. U.S. Geol. Surv. Sp. Paper 391-C, 33 pp.
SHAKOOR, A. & SARMAN, R. 1997. Significance of Geological Characteristics in Predicting the Swelling Behavior of Mudrocks. Assoc. Eng. Geol. Sp. Publ., 9.
SOIL SURVEY DIVISION STAFF 1993. Soil survey manual. U.S. Dept. Agri. Handbook No. 18, 437 pp.
ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Μ. & ΣΚΟΥΝΑΚΗΣ, Σ. 1994. Η εμφάνιση φωσφορικών αποθέσεων στη Νεογενή λεκάνη του Καρτερού Ηρακλείου Κρήτης. *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.* **30/3**, 341-350.
ΤΣΙΑΜΠΑΟΣ, Γ. 1988. Τεχνικογεωλογικοί χαρακτήρες των μαργών Ηρακλείου Κρήτης. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 358 σ.
VAN DER MERWE, D.H. 1975. Contribution to specialty session B, current theory and practice for building on expansive clays. In: Proc. 6th Regional Conf. Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Durban, 2, pp. 166-167.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 859-865, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 859-865, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

THE MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF ZEOLITE-BEARING VOLCANICS FROM AKROTIRI (SANTORINI ISLAND) AND POLYEGOS (MILOS GROUP OF ISLANDS), GREECE. IMPLICATIONS FOR GEOCHEMICAL CLASSIFICATION DIAGRAMS

K.P. KITSOPOULOS[1], P.W. SCOTT[2], C.A. JEFFREY[1] AND N.G. MARSH[4]

ABSTRACT

Almost 100 samples of volcanic rocks from Akrotiri (Santorini Island) and Polyegos (Milos group of Islands) were studied. Clinoptilolite and mordenite dominate the mineralogy in Akrotiri and Polyegos respectively. In Akrotiri, an acidic mainly precursor, probably a rhyodacite-dacite type of rock, was the parent precursor, although some samples indicate a more basic one. In Polyegos, it seems that a trachyandesite/rhyodacite type of rock has acted as precursor. However, this could be due to the possible depletion of Y under hydrothermal alteration, the increase of the Nb/Y ratio, and the shift (in the (Nb/Y vs. Zr/TiO_2 diagram) of the nature of the precursor towards a more alkaline character. Thus, the true nature of the unaltered fresh precursor could actually be closer to the rhyodacite-dacite type of rock field. Geochemical classification diagrams using SiO_2, Na_2O and K_2O are not suitable for use with such materials. Diagrams using less mobile elements, such as Zr, Ti, Nb and Y are much more reliable, but with hydrothermal alteration conditions, their usefulness is variably restricted, and they should also be used with caution.

KEY WORDS: volcanic tuffs, ignimbrite, pyroclastics, parent rock, precursor, hydrothermal alteration, zeolite minerals, Santorini, Polyegos, Greece.

1. INTRODUCTION

Zeolite minerals, such as clinoptilolite and mordenite, are often found as alteration products in volcaniclastic materials. The zeolitization involves a diffusion-controlled hydration, mainly of volcanic glass, and an alkali ion exchange procedure. As a result, the zeolitization involves the relative gain and losses of elements initially present, especially alkaline and alkali earths and Si. Under these conditions, the geochemical nature of the parent materials is extremeley difficult to establish. The indiscriminate use of geochemical classification diagrams is not appropriate.

In this study, we examined the petrological characteristics of zeolite-bearing pyroclastics from Akrotiri (Santorini Island) and Polyegos Island (Greece). So far, because of their zeolitization, these materials have not attracted any considerable attention, especially on their geochemistry. Their mineralogy and geochemistry was investigated by using XRD and XRF respectively. The objective was to verify the nature of the parent pyroclastic materials (i.e the nature of the precursors for the formation of zeolites), using geochemical classification diagrams. The SiO_2 vs. K_2O (Rickwood, 1989) and the SiO_2 vs. Na_2O+K_2O (Le Maitre *et al.*, 1989), as well as the Nb/Y vs. Zr/TiO_2 (Winchester and Floyd, 1977) diagrams were finally used. The limitations which result from the application of these diagrams with zeolitized materials, are discussed.

2. MATERIALS

2.1 Santorini Island

The Islands of Thera (Santorini), Therasia and Aspronisi are the remnants of the Santorini stratocone, while Old and New Kameni are the products of a later volcanism (Figure 1). According to Pichler and Kussmaul (1972), a calk-alkaline, high-alumina, basalt-andesite-dacite type of volcanism erupted in Santorini from 8 centres. It began in Akrotiri, where the Lumaravi pyroclastics, mainly expressed as ash and/or lapilli tuffs and tuff breccia, were the initial volcanic products. The sequence also includes minor flows or breccias of hornblende

1. Geology Department, Leicester University, Leicester, LE1 7RH, UK. Correspondence to: Aiolou 16, P.Faliro, Athens, 175 61, GREECE.
2. Camborne School of Mines, University of Exeter, Redruth, Cornwall, TR15 3SE, UK.

dacite, and some more basic rocks such as small domes/flows of andesites and basalts. This study used 47 samples from the entire tuffs outcrop.

2.2. Polyegos Island

Kanaris (1989) considered the Polyegos pyroclastics as a unit of fine-grained glass shards and pumice fragments tuffs, formed during a single eruption (Figure 1). Following the deposition of the tuffs, lavas were erupted, mainly of rhyolitic composition, forming lava domes and flows. Fyticas and Vougioukalakis (1992), divided the pyroclastics in two units; the "Prassa" ignimbrite (eruption between 2.0 and 1.7 Ma) and the "Myrsini" pyroclastics (eruption between 1.1 and 0.9 Ma). The lower part of Prassa ignimbrite includes submarine and terrestrial pyroclastic flows, with a very finely crystallised mass of glass shards and pumice fragments. The upper part is a fine grained, more massive, tuff consisting of pumice fragments and glass shards, with cross bedding structures, being created by surge mechanisms. The Myrsini pyroclastics consists mainly of pumice and some lapilli fragments of the Prassa unit; glass shards are absent. They can be characterised as lapilli tuffs which have undergone hydrothermal alteration. The type of alteration can be described as an intensive hydrolytic, acid sulfate, alteration, as evidenced from the presence of alunite-kaolinite/halloysite-quartz assemblages and Fe-rich bands in the area (Hemley and Jones, 1964; Kitsopoulos, 1995). Fifty three samples were collected, covering the entire outcrop of the Polyegos pyroclastics. Samples P1-P20, P32-P33 and P40-P53 were taken from the Prassa ignimbrite and samples P21-P31 and P34-P39 from the Myrsini pyroclastics.

3. ANALYTICAL METHODS

The mineralogy was examined by XRD. The clay mineralogy was determined using the $<2\mu$ fractions of the samples. Thermal tests were applied to distinguish the heulandite type minerals. The geochemistry was investigated by XRF. Various international standards, as proposed by Govindaraju (1989), were run with the samples as control on the quality of the analyses. The major elements values were determined on fused glass beads and the trace elements values on pressed powder pellets.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Mineralogy

In Akrotiri samples, heulandite type of minerals, smectite, occasionally illite/smectite, and mordenite are the dominant components. The thermal tests showed that the reduction of the 020 diffraction peak of the heulandite type minerals was in all cases <50%. No polymorphic phases nor any complete destruction of the 020 peak was recorded. Following the suggestions by Alietti (1972), Boles (1972) and Boles and Surdam (1979) the results of the the thermal tests indicate the presence of clinoptilolite. The presence of clinoptilolite in the tuffs is confirmed by using a large number of microprobe analyses (Kitsopoulos, 2001). Opal-CT, kaolinite, quartz, halite, feldspar, amphibole, Fe-Ti oxides complete the mineralogy. The genesis of the zeolites in the Akrotiri pyroclastics has been discussed by Tsolis-Katagas and Katagas (1989) and Kitsopoulos (1995, 1997).

The mineralogy of the Prassa ignimbrite samples is dominated by the presence of mordenite, and clinoptilolite, illite, and illite-smectite subordinate. Opal-CT, quartz, feldspar, biotite and some minor kaolinite and halite were also found. The samples from the Myrsini unit are principally composed of kaolinite, halloysite, alunite, and amorphous silica. The genesis of the zeolite minerals has been discussed by Kitsopoulos (1997). Detailed microprobe studies had shown that the Polyegos mordenite includes typical Na-Ca members and exceptionally rich K-rich members (Kitsopoulos, 1998).

4.2. Geochemistry

The XRF analyses were initially plotted on the SiO_2 vs. K_2O and the SiO_2 vs. Na_2O+K_2O diagrams (Figures 2 and 3). The problems involved with the mobilisation and the redistribution of the alkalis during zeolitization are obvious from all plots. Because the magmatism of the South Aegean Sea Volcanic Arc has a calc-alkaline affinity, the samples might be expected to plot (on a SiO_2 vs. K_2O diagram) in the area between the low and high-K line boundaries within one of the andesite-dacite-rhyolite rock fields. However, the actual spread of the Akrotiri and Polyegos (Prassa ignimbrite) samples is wider. Potassium has clearly been affected by re-distribution processes, exhibiting in some samples gains relatively to a presumed initial magmatic content. By taking into account the total amount of alkalis (SiO_2 vs. Na_2O+K_2O) the spread of the parent rock types is narrowed. The majority of the Akrotiri samples plot in the dacite field, but a few samples still plot in the andesite,

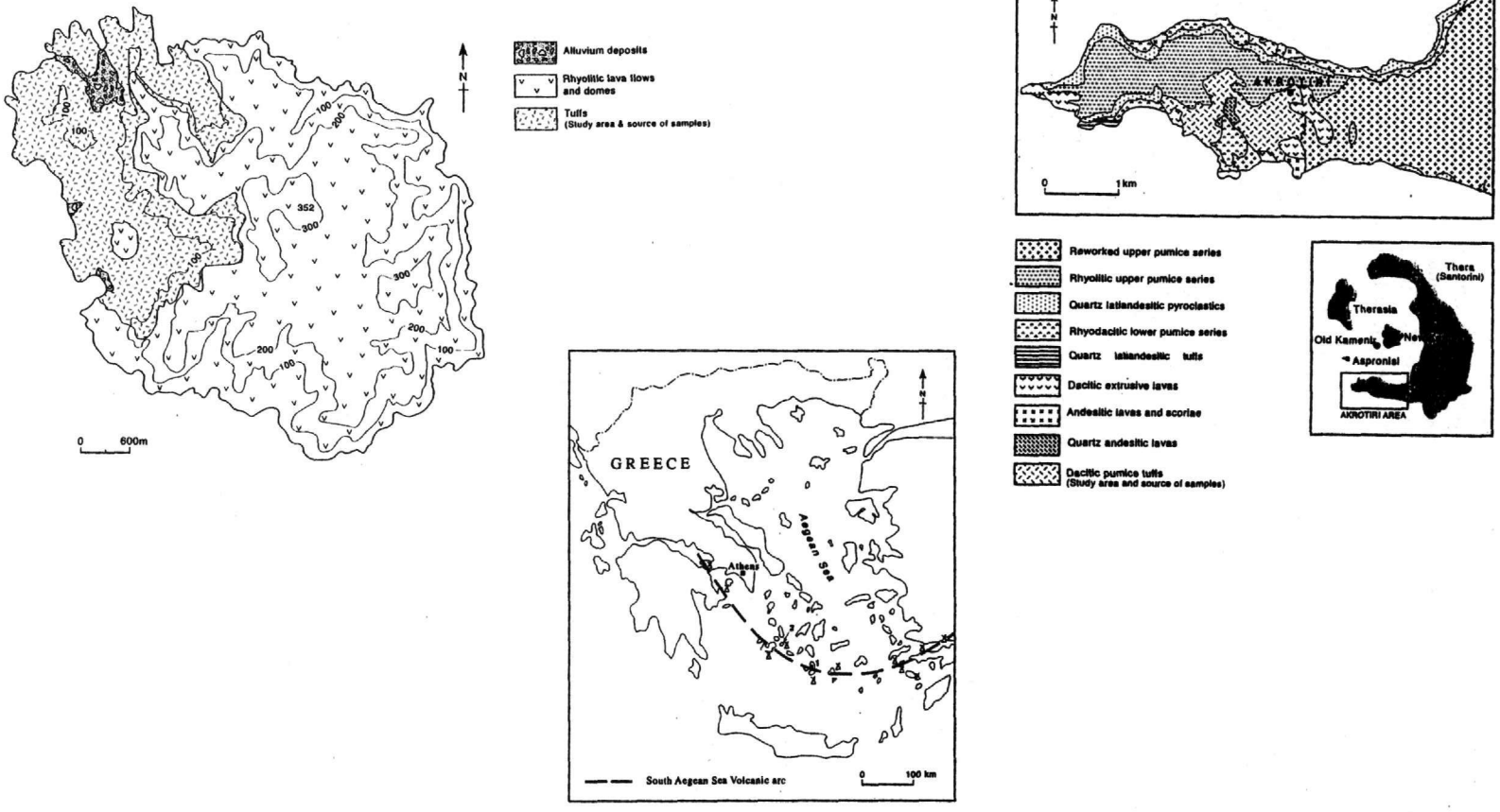


Figure 1. Upper left. Geological map of Polyegos Island (Kanaris, 1989). Middle. South Aegean Sea Volcanic Arc. 1. Santorini. 2. Polyegos. Upper right. Geological map of the Akrotiri area of Santorini Island (IGME, 1980).

trachyandesite, trachydacite and rhyolite fields. The Polyegos (Prassa ignimbrite) samples plot in the dacite and rhyolite fields. The Myrsini samples which had suffered severe hydrothermal alteration show a wider spread, indicating as parent materials basalts to rhyolites type of rocks. It is highly unlikely that the eruption of single unit of pyroclastics would have given all these different type of rocks. Thus, the use of such type of geochemical classification diagrams with zeolitized or heavily altered rocks could lead to misinterpretation and incorrect conclusions.

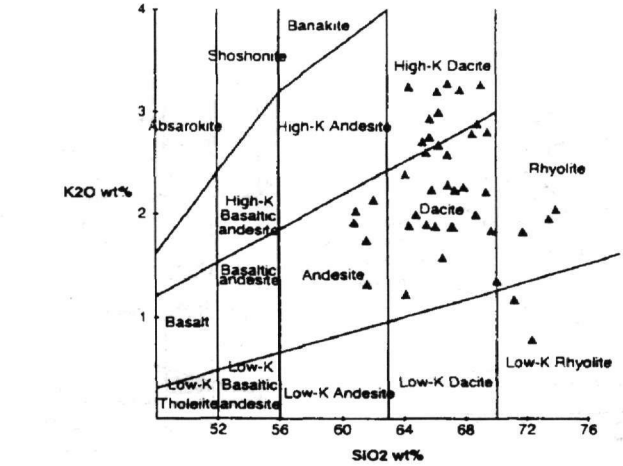
An alternative approach to establish the nature of the parent materials is to use immobile trace element discrimination diagrams such as the Nb/Y vs. Zr/TiO_2 diagram (Winchester and Floyd 1977) (Figures 2 and 3). In the diagram the Zr/TiO_2 ratio can primarily act as a differentiation index, as the differentiation of a basaltic magma can be traced by the decrease of TiO_2, and to a less extent as an alkalinity index, as Zr tends to concentrate in alkaline rocks. The Nb/Y ratio acts only as an alkalinity index (Pearce and Cann 1973) which corresponds with the higher concentrations of Nb in alkaline provinces. The field boundaries of the diagram should be viewed as marking gradational changes rather than sharply defined fields. The main purpose of using the diagram is not to characterise specific rock types, but to identify the nature of the parent material that acted as a precursor for the formation of these zeolite-rich rocks. According to Winchester and Floyd (1977), Ti, Zr, Nb and Y are immobile during post-consolidation alteration and metamorphic processes. The mobility of the trace elements is actually controlled by mineralogical changes during alteration and the nature of the fluid phase possibly involved. In this case it seems that first there was no mineral phase which actually controls the presence of Ti, Zr, Nb and Y elements and at the same time had taken part in the alteration procedure, and second the fluids did not exhibit any high F^- activities. Using this trace element discrimination diagram almost all the Akrotiri samples plot in the field of dacite-rhyodacite and one in the andesite field. The majority of the Prassa ignimbrite samples plot in the fields of trachyandesite and few in the field of dacite-rhyodacite. Most of the Myrsini samples fall in the fields of trachyte, with only four samples plot as trachyandesites.

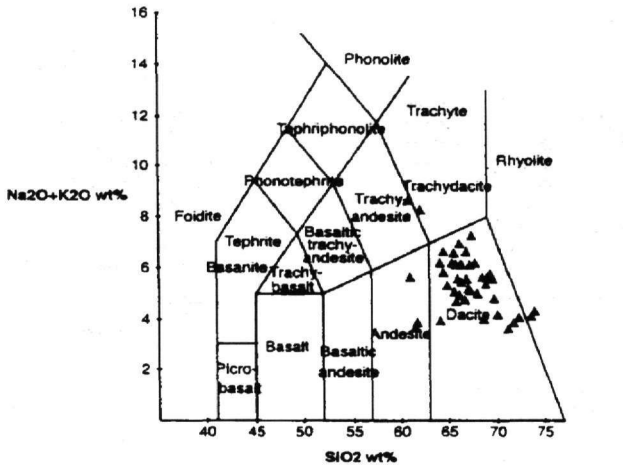
In Akrotiri, the formation of the zeolites should had been mainly facilitated by an acidic precursor, obviously a rhyodacite-dacite type of rock. However, it should be noted that some samples plot very close to the rhyodacite-dacite/andesite boundary and one in the andesite field showing a more basic origin of their precursor. From the same diagram it can be suggested that there was no change in the alkaline affinity recorded during the eruption of the Akrotiri tuffs, but at the same time some degree of magma differentiation is recorded.

In Polyegos, the formation of the zeolites within the Prassa ignimbrite should had been originated from a rhyodacite-dacite/trachyandesite type of rock. From the same diagram it is obvious that during the formation of the Prassa ignimbrite there was no or very little magma differentiation recorded, but the alkalinity show some degree of differentiation. This change of alkalinity seems to be more prominent between the two units of the Prassa ignimbrite and the Myrsini pyroclastics. However, according to Finlow-Bates and Stumpfl (1981), although Zr and Ti can be considered as immobile elements under even intense hydrothermal alteration, Y and Nb can be removed from the altered products. The mineralogy of the Myrsini pyroclastics (principally alunite and kaolinite/halloysite) indicates that the rocks have been affected by severe hydrolytic alteration at extremely low pH, possibly under high water:rock ratio. Under these conditions Y tends to be the least immobile elements of the four elements used. If we define Y as immobile under these conditions, then, the shift of the alkaline affinity recorded by the very high Nb/Y ratios in Myrsini pyroclastics is valid, indicating the eruption of high alkaline products. But such alkaline rocks, in this area of the South Aegean Sea Volcanic Arc, could only be explained by a 'slab window' procedure taking place underneath the Arc. This is a process which could lead to the generation of such a high alkaline magma in such a subduction environment (Hole *et al.*, 1991; 1994). Such a hypothesis, though, should be rejected as evidenced by the present day seismic activity, the numerous geothermal springs, and the signs of active volcanism (Santorini and Nisyros). Therefore, the high Nb/Y ratios of the samples from the Myrsini pyroclastics is probably due to Y depletion under the intense hydrothermal alteration the pyroclastics have suffered and is not inherited. Considering the fact that some hydrothermal alteration has affected the Prassa ignibrite too (Kitsopoulos, 1997), then, it can be suggested that the true nature of the parent precursor for the Prassa ignibrite could actually be closer to the rhyodacite-dacite type of rock field The Winchester and Floyd (1977) diagram must be used with caution for rocks which have suffered hydrothermal alteration. It also seems unreliable in hydrothermal environments where intense conditions and a high water:rock interaction ratio is suspected.

REFERENCES

ALIETTI, A. 1972. Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. *Amer. Mineral.* 57, 1448-1462.





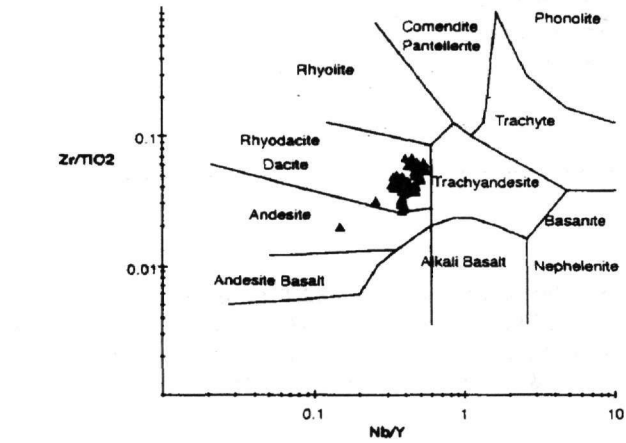


Figure 2. SiO2 vs. K2O (Rickwood, 1989), SiO2 vs. Na2O+K2O (Le Maitre et al., 1989) and Nb/Y vs. Zr/TiO2 (Winchester and Floyd, 1977) plots of XRF analyses of the Akrotiri zeolitized pyroclastics from Santorini Island, Greece.

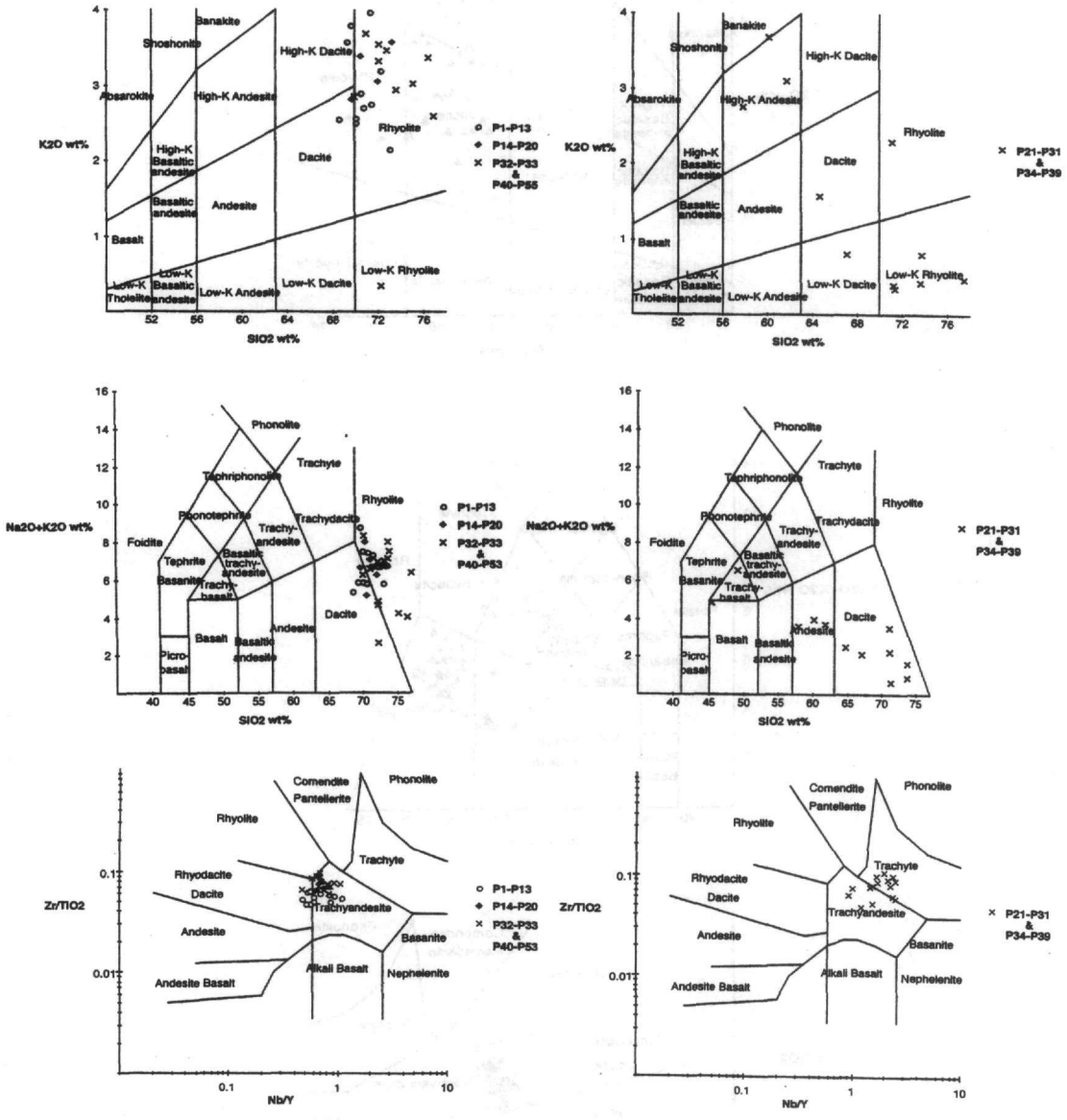


Figure 3. SiO2 vs. K2O (Rickwood, 1989), SiO2 vs. Na2O+K2O (Le Maitre et al., 1989) and Nb/Y vs. Zr/TiO2 (Winchester and Floyd, 1977) plots of XRF analyses of zeolitized pyroclastics from Polyegos Island, Greece. Left column: samples P1-P13, P14-P20, P32-P33 & P40-P53 (Prassa ignimbrite). Right column: samples P21-P31 & P34-P39 (Myrsini pyroclastics).

BOLES, J. R. 1972. Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some Heulandite group zeolites. *Amer. Mineral.* 57, 1463-1493.

BOLES, J. R. & SURDAM, R. C. 1979. Diagenesis of volcanogenic sediments in a Tertiary saline lake; Wagon Bed Formation, Wyoming. *Am. J. Sci.* 279, 832-853.

FINLOW-BATES, T. & STUMPFL, E. F. 1981. The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Mineral. Deposita* 16, 319-328.

FYTICAS, M. & VOUGIOUKALAKIS, G. 1992. *A report of the geological-volcanological-geothermal observations for Kimolos and Polyegos Islands. (Milos group of islands).* Report by IGME (Institute of Geological and Mineralogical Research of Greece), Athens, 14 pp. (in Greek)

GOVINDARAJU, K. 1989. *Geostandards Newsletters* 13, Special Issue, July 1989.

HEMLEY, J. J. & JONES, W. R. 1964. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Econ. Geol.* 59, 538-569.

HOLE, M. J., ROGERS, G., SAUNDERS, A. D. & STOREY, M. 1991. Relation between alkalic volcanism and slab-window formation. *Geology* 19, 657-660.

HOLE, M. J., SAUNDERS, A. D., ROGERS, G. & SYKES, M. A. 1994. The relationship between alkalic magmatism, lithosphere extension and slab-window formation along continental destructive plate margins. In: J.S. Smellie (Editor), *Volcanism Associated with extension at Consuming Plate Boundaries*. Geological Society of London, Special Publications 81, 265-285.

IGME. 1980. *Geological Sheet "Thera". 1:50,000.* Institute of Geological and Mineralogical Research of Greece, Athens.

KANARIS, I. T. 1989. *Zeolites of the island of Polyegos*. Report by IGME (Institute of Geological and Mineralogical Research of Greece), Athens, 21 pp. (in Greek)

KITSOPOULOS, K. P. 1995. *The mineralogy, geochemistry, physical properties and possible industrial applications of volcanic zeolitic tuffs from Santorini and Polyegos islands, Greece.* PhD Thesis, Leicester University, United Kingdom, 442 pp.

KITSOPOULOS, K. P. 1997. The genesis of a mordenite deposit by hydrothermal alteration of pyroclastics on Polyegos island, Greece. *Clays and Clay Miner.* 45, 632-648.

KITSOPOULOS, K. P. 1998. Compositional variations of mordenite from Polyegos island, Greece: Na-Ca and K-rich mordenite. *European Journal of Mineralogy* 10, 569-577.

KITSOPOULOS, K. P. 2001. The relation between the thermal behavior of the clinoptilolite and its chemical composition. *Clays and Clay Miner.* 49, 236-243.

LE MAITRE, R. W., BATEMAN, P., DUDEK, A., KELLER J., LAMEYRE LE BAS, M. J., SABINE, P. A., SCHIMD, R., SORENSEN, H., STRCKEISEN, A., WOOLLEY, A. R. & ZANETTIN, B. 1989. *A classification of igneous rocks and glossary of terms.* (Blackwell, Oxford).

PEARCE, J.A. & CANN J.R. 1973. Tectonic settings of basic volcanic rocks determined using trace elements analyses. *Earth Planett. Sci. Lett.* 19, 290-300.

PICHLER, H. & KUSSMAUL, S. 1972. The calc-alcaline volcanics rocks of the Santorini Group (Aegean Sea, Greece). *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 116, 268-307N.

RICKWOOD, P. C. 1989. Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements. *Lithos* 22, 247-263.

TSOLIS-KATAGAS, P. & KATAGAS, C. 1989. Zeolites in pre-caldera pyroclastic rocks of the Santorini Volcano, Aegean Sea, Greece. *Clays and Clay Miner.* 37, 497-510.

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.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 867-874, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 867-874, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

KAOLINIZATION PROCESSES IN THE RHYOLITIC ROCKS OF KEFALOS, KOS ISLAND, AEGEAN SEA, GREECE.

D. PAPOULIS[1] AND P. TSOLIS - KATAGAS[1]

ABSTRACT

Kaolin occurrences in the South Kefalos peninsula, Kos island, Aegean sea, Greece, are products of hydrothermal alteration of rocks of rhyolitic composition. The chemical, mineralogical and textural characteristics of kaolin occurrences were investigated by X-Ray diffraction (XRD), Analytical scanning electron microscopy (SEM) and bulk rock chemical analyses. Attempts have been made to correlate the primary with secondary mineral assemblages and to establish the factors controlling the stepwise character of the transition from the fresh rhyolitic to kaolinized rocks. The kaolinization processes follows two main alteration pathways: I) K-feldspar → Mixed-layer kaolinite-smectite → kaolinite → dickite. II) Na-plagioclase → kaolinite → dickite.

KEY WORDS: Kos Island; kaolinite; hydrothermal activity; dickite; mixed-layer kaolinite-smectite; rhyolite;

1.INTRODUCTION

The kaolin occurrences of the Kefalos peninsula SW Kos island (fig.1) are associated with rhyolitic rocks of Pliocene age (Paraskevopoulos, 1960; Boven et al, 1987; Dalabakis, 1987; Kelepertsis and Reeves, 1987; Triantaphyllis, 1994;). These rocks exhibit perlitic texture and are mainly composed of quartz, Na-plagioclase, K-feldspar and volcanic glass. The kaolin occurrences are white in color commonly stained reddish by iron oxides and extend over an area of about 0,5Km^2. This study aims at revealing the kaolinization processes of the rhyolitic rocks of the area.

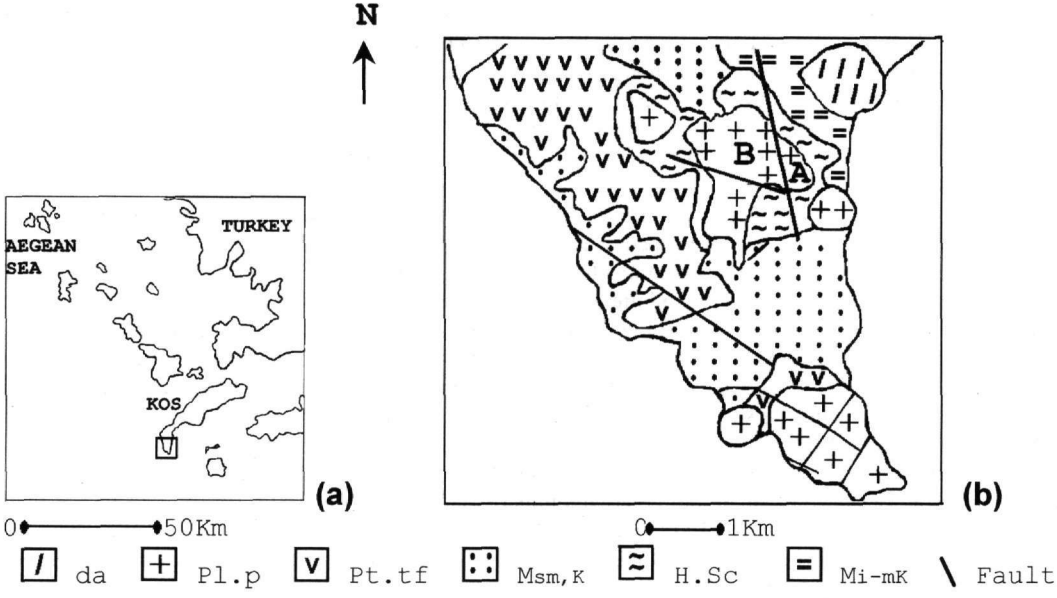


Figure 1.(a)Location of south Kefalos peninsula, Kos island. (b) Geological sketch map of South Kefalos peninsula, Kos island (Triantaphyllis, 1994) showing sample locations A and B.
da: Dacitic domes, Pl.p: Pliocenic rhyolitic domes, Pt.tf: Volcanic tuffs, Msm,K: Lacustrine deposits, H.Sc: Scree, Mi-mK: Neritic marine deposits.

1. Department of Geology University of Patras, Section of earth materials, Rio 26 500 Patra.

2. ANALYTICAL TECHNIQUES

The altered rhyolites outcrop on both sides of the NW-SE fault (fig.1(b)). Forty samples were collected from outcrops A and B, east and west of the above fault respectively (1(b)). Samples were collected in order to represent different stages of alteration from the unaltered rhyolites occurring away from the NW-SE fault to completely altered rhyolites near the fault.

Mineralogical analyses of bulk-rock and clay-fraction (<2μm) samples were performed by XRD, using a Philips PW1050/25, diffractometer with Ni-filtered CuKa radiation. Powders from oriented specimens were scanned (1^0 2θ/min) from 3 to 60 ^{0}2θ. Clay minerals were identified using three XRD patterns per sample (air-dried at 25^{0}C, ethylene-glycolated, and heated at 490^{0}C for 2h) of the clay-sized fraction (<2μm).

The size and form of submicroscopic clay minerals and their assemblages with other minerals and the elemental compositions were determined by a scanning electron microscope (SEM) equipped with EDS (Jeol S250MK3 and JSM 6300) operated at 20 kV. The detection limit was 0.01%.

The degree of kaolinite crystallinity or structural disorder was estimated by defining two crystallinity indices (i) R_2 Liitard's test, determined on the (131) and (131) reflections, which is exclusively sensitive to the presence of stacking faults by translation of ±b/3 (Liitard, 1977) and (ii) test L_{002} related to the number of the layer-stacking faults along the c* axis and is determined by the enlargement at mid-height of the reflection L_{002} (Guinier, 1956). Hinckley index (Hinckley, 1963) has not been determined because the reflections which are used for this index are forming a band and also because the presence of cristobalite affects the reflections intensity at $20^0 - 23^0$ 2Θ.

Chemical analyses of both major oxides and minor elements were carried out using the I.C.P. method on $HCLO_4$/HF solutions. SiO_2 was determined by XRF after $LiBO_2$ fusion. Zircon was measured by the xylenol orange colorimetric method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Five clay mineral phases were detected by XRD in the altered rhyolite: kaolinite, dickite, mixed-layer kaolinite-smectite, smectite and illite. Cristobalite and quartz are also present in most of the samples in considerable amounts. Kaolinite content increases from the unaltered rhyolite to completely kaolinized rocks. From the X-Ray Diffraction patterns it is evident that dickite growths progressively at the expense of kaolinite. Mixed-layer kaolinite-smectite is an intermediate stage in the kaolinization process of feldspars (fig.6, table 6). Smectite and illite are present in few samples and in small amounts. Traces of barite, alunite, pyrophyllite and NaCl were identified in few samples from SEM micrographs and microprobe analyses.

The texture of Kos kaolin is typical of a kaolin produced by hydrothermal alteration (Keller, 1976). The porosity of kaolin is low and it's bulk density is high. Space for the growth of the kaolinite was restricted to all directions. As a result, characteristically tightly packed crystals of kaolinite are formed (fig. 2). Kaolinite is not well-crystallized and it is a product of alteration of feldspars. The results of the crystallinity indices are listed in Table 1. It is evident from the data presented in Table 1 that kaolinite shows layer-stacking faults along the c*-axis because $6<L_{002}<9$ (Cases et al, 1982) and a few stacking faults by translation of ±b/3, (Liitard, 1977). SEM observations show c*-axis disorder of kaolinite and stacking faults by translation of ±b/3 (fig. 3). This is attributed to the limited space available for kaolinite crystals growth due to the removal of silica and K-feldspars in solution during the incongruent dissolution of feldspars and not to substitutions occurring in the octahedral sites as it is commonly observed (e.g. Cases et al, 1982, Tsolis-Katagas and Mavronichi, 1989). The electron microprobe analyses of representative kaolinite crystals listed in Table 2, which show inconsiderable amounts of Fe_2O_3, K_2O, TiO_2, MgO, CaO, Na_2O, SrO and BaO, support the above interpretation.

Books of dickite are shown in fig.4. Electron microprobe analyses of representative dickite crystals given in Table 3 show the presence of small and equal amounts of BaO (0,11%) and SO_3 (0,10%). In fig.5 a sceletal barite crystal is shown (confirmed by EDS spectrum) decomposing as a result of hydrothermal alteration. These observations, combined with the presence of BaO and SO_3 in dickite, indicate that decomposed barite, "intergrowths" with newly formed dickite as a result of the limited space available during the alteration processes.

SEM observations show the presence of partly altered feldspars (fig. 6). A series of quantitative electron microprobe analyses of partly altered feldspar crystals show that the feldspars are altered to mixed-layer kaolinite-smectite in a small distance from the center of the crystal and to kaolinite in the margins, forming a kaolinite rich zone. The results of XRD analysis and electron microprobe analyses (Table 6) show that the mixed-layer phase is composed of 80-85% kaolinite and 15-20% smectite (Newman, 1987). In the most altered samples kaolinite is

altered to dickite forming a dickite rich zone; in this zone pyrophyllite is present in trace amounts. The coexistence of dickite and pyrophyllite suggests that the temperature of formation was probably lower than 280°C '(Inoue, 1995)

Major element and trace element analyses of two slightly altered rhyolite and ten altered samples with different degree of kaolinization are given in Table 4. The lowest K, Ca, Na and Ba and the highest Al and LOI content is found in samples in which the alteration process is more advanced (samples K6, K12, K11, K9).

Table 1. Results of R_2 Liitard's test and test L_{002} of kaolinite of Kos.

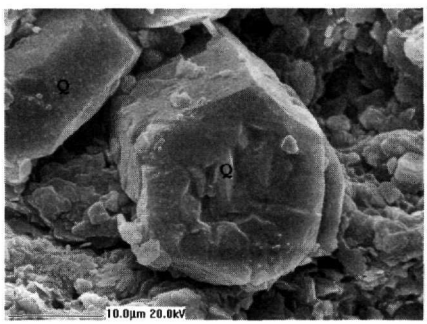
SAMPLE	R_2	L_{002} (mm)	SAMPLE	R_2	L_{002} (mm)
K5	0.99	7	K11	1.15	9
K6	1	7	K12	0.91	6
K8	1.14	8	K13	1.05	8
K9	0.88	8	K18	1.14	8
K10	1.08	6			

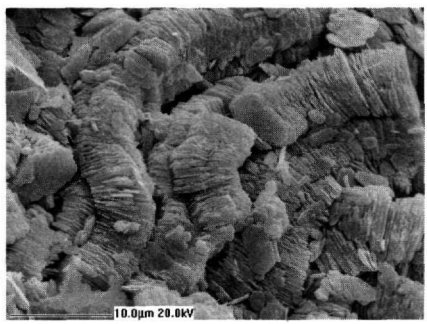
Table 2. Basic statistics of quantitative electron microprobe analyses of Kaolinite from four different samples.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SrO	BaO	SO_3	Total
Minimum	44.87	0.00	37.70	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	83.03
Maximum	46.79	0.01	39.64	0.17	0.06	0.06	0.05	0.05	0.00	0.26	0.08	86.77
Mean	45.71	0.00	38.84	0.12	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.08	0.02	84.86
St.Dev.	0.80	0.00	0.64	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.11	0.03	1.23
n	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6

The correlation coefficient of LOI-K_2O is –0.84, of Na_2O-LOI is –0.92, of K_2O-Na_2O is +0.95, of Ba-K_2O is +0.77 and of Ba-Na_2O is +0.76 (Table 5). The high correlation coefficients found between K, Na and Ba shows that they decrease in the more altered samples following the same geochemical pathway. The high negative correlation coefficient found between K and LOI shows that LOI increases in the more altered samples following the opposite geochemical pathway. These relations indicate that kaolinite, is alteration product produced during the breakdown of K-feldspars and Na-plagioclases. A minor amount of kaolinite could also originate from the alteration of volcanic glass, as it has been observed in few thin sections.

The correlation coefficient of Sr and Al_2O_3 is +0.88 (fig. 7) and of Sr–P_2O_5 is +0.88 (fig. 8). The most altered samples show high amount of Al_2O_3, Fe_2O_3, Sr and P_2O_5 and low amount of SiO_2. The correlation coefficient of P_2O_5-Al_2O_3 is +0.85 (fig. 9), Fe_2O_3-SiO_2 is –0.87 (fig. 10), Zn-Fe_2O_3 is +0.98, Cu-Fe_2O_3 is +0.91 and Cr-Fe_2O_3 is +0.90. The high positive correlation coefficients found between Fe_2O_3, Al_2O_3 and P_2O_5 show that the amount of Fe_2O_3, Al_2O_3 and P_2O_5 increase in the more altered samples, following the same geochemical pathway. From the above relations it is concluded that Fe_2O_3 P_2O_5 and Sr increase in amount with advancing kaolinization by enrichment (the negative correlation coefficient of Fe_2O_3-Sr is attributed to the low Sr values in the oxidized samples K7, K12). The elements Cr, Cu and Zn are strongly correlated with Fe_2O_3 and not to kaolinization process (Table 5). The amounts of Fe_2O_3, Sr, Zn, Cu and Cr are increasing in the most altered samples more radically than the other elements suggesting that hydrothermal fluids may add Fe_2O_3 and Sr (Thorpe, 1982), Zn, Cu and Cr to the altered rhyolite. Varnavas and Cronan (1991) in their investigation of the submarine hydrothermal field off Kos, reported Fe, Sr, Cu and Zn concentrations in the submarine hydrothermal waters from Kefalos Bay 14, 10.2, 1.1 and 1.4 μg/l





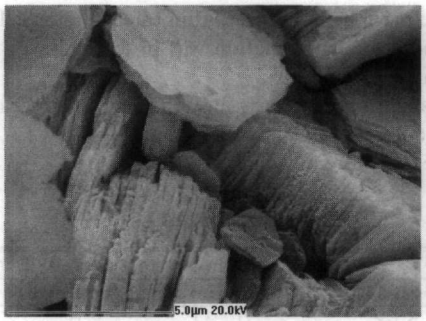


Figure 2.

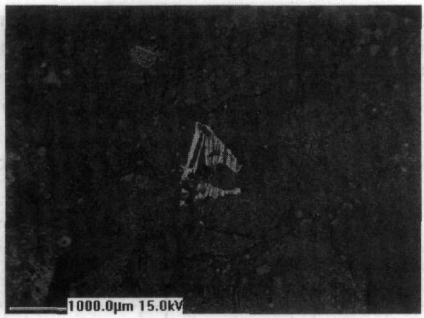


Figure 3.

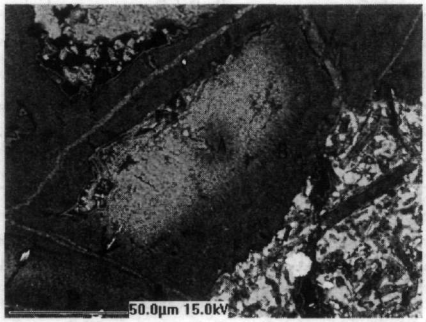


Figure 4.

Figure 5.

Figure 6.

Figure captions

Figure 2: SEM micrograph, showing books and flakes of tightly packed kaolinite and euhedral Quartz (Q) crystals. Figure 3: SEM micrograph of kaolinite books with c*-axis disorder and small stacking faults by translation of ±b/3. Figure 4: SEM micrograph of dickite crystals. Figure 5: SEM micrograph of sceletal barite crystal. Figure 6: SEM micrograph of partly altered Feldspar forming zones, A: altered Feldspar, B: single plates and thin packets of plates of mixed-layer kaolinite-smectite, C: kaolinite rich zone.

Table 3. Basic statistics of quantitative electron microprobe analyses of Dickite. respectively. These hydrothermal waters show no enrichment in S over normal seawater (Varnavas and Cronan, 1991; Dando et al, 1999).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SrO	BaO	SO_3	Total
Minimum	44.75	0.00	37,97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	83.26
Maximum	46.64	0.02	39,91	0.15	0.07	0.12	0.09	0.06	0.10	0.59	0.87	86.77
Mean	45.63	0.01	38,81	0.07	0.04	0.03	0.06	0.04	0.04	0.11	0.10	84.91
St.Dev.	0.53	0.01	0,61	0.05	0.02	0.04	0.03	0.02	0.05	0.18	0.27	1.12
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Table 4. Major and trace element analyses of parent rocks (rhyolite slightly enriched in SiO_2), oxidized rock# and kaolinized rocks listing with increasing degree of alteration, from Kefalos, Kos island.*

Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	H_2O	L.O.I.	TOTAL
K14*	78.80	10.63	0.17	0.01	0.59	4.26	3.85	0.15	0.02	0.01	0.10	0.80	99.39
K15*	77.50	11.71	0.83	0.09	0.62	4.45	3.91	0.14	0.02	0.06	0.13	0.46	99.92
K7#	30.63	7.24	48.10	0.14	0.22	0.06	0.08	0.32	0.06	0.05	2.59	10.88	100.37
K8	66.21	14.99	0.97	0.05	0.12	0.26	0.26	0.63	0.11	0.01	3.80	12.46	99.87
K18	71.49	15.12	0.50	0.03	0.12	0.07	0.90	0.57	0.09	<0.01	0.93	10.11	99.93
K5	67.71	16.98	1.60	0.74	0.10	1.11	0.01	0.48	0.08	<0.01	2.06	9.49	100.36
K10	70.86	17.05	3.32	0.04	0.13	0.14	0.03	0.54	0.13	<0.01	0.61	7.41	100.26
K13	59.89	17.83	3.73	0.03	0.12	0.19	0.96	0.56	0.13	<0.01	2.30	14.46	100.20
K6	63.95	19.66	1.95	0.05	0.14	0.12	0.01	0.64	0.13	0.10	2.62	11.33	100.70
K12#	42.96	21.73	19.16	0.01	0.12	0.08	0.51	0.35	0.17	<0.01	0.69	14.09	99.87
K11	60.44	25.83	1.13	0.02	0.09	1.13	0.14	0.19	0.19	<0.01	0.75	11.94	100.85
K9	55.16	26.04	5.20	0.03	0.10	0.07	0.47	0.42	0.14	0.06	0.59	12.55	100.83

Sample	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Nb	Ni	Sc	Sr	V	Y	Zn	Zr	La	Ce	Nd
K14*	931	16	10	4	20	14	7	1	83	4	7	11	61	17	34	14
K15*	965	14	10	3	14	14	7	1	79	6	11	22	72	19	36	17
K7#	79	21	137	51	5	9	38	5	139	135	15	181	69	17	39	19
K8	130	17	25	10	3	11	36	9	806	67	8	12	115	15	38	15
K18	194	7	18	4	20	11	6	10	439	83	4	7	53	18	42	13
K5	142	7	18	4	3	9	10	25	318	100	5	16	92	36	82	30
K10	150	7	25	4	3	10	8	14	439	94	44	17	91	50	139	49
K13	244	9	38	16	5	10	18	27	759	104	4	12	98	16	45	18
K6	781	11	22	13	3	11	20	8	467	75	5	15	115	19	38	20
K12	320	11	132	43	3	8	22	20	885	225	3	47	68	39	89	36
K11	339	4	23	7	5	4	7	14	1087	107	1	10	35	62	160	58
K9	469	5	48	6	3	9	10	10	1106	109	1	9	85	10	21	11

Explanatory notes: H_2O=loss at 110 ^{0}C, LOI=loss at 1000 ^{0}C, oxides and LOI %, trace elements in ppm

Table 5. The most significant correlation coefficients of major and trace elements from parent rocks and kaolinized rocks of Kefalos, Kos island.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O	LOI	Ba	Sr	Y	Zr	Cu	Zn	Co
Cr	-0.93	-0.11	-0.08	0.90	0.04	-0.11	-0.23	-0.39	-0.33	0.21	0.14	0.44	-0.37	0.12	-0.02	-0.13	0.97	0.79	0.27
Co	-0.12	-0.04	-0.84	0.46	0.13	-0.17	0.41	0.25	0.31	-0.64	0.30	-0.27	0.04	-0.59	0.01	-0.01	0.39	0.54	
Zn	-0.78	-0.20	-0.51	0.98	0.22	0.05	0.03	-0.16	-0.18	-0.22	0.26	0.10	-0.30	-0.33	0.16	-0.14	0.83		
Cu	-0.91	-0.07	-0.21	0.91	0.09	-0.11	-0.17	-0.34	-0.30	0.13	0.28	0.41	-0.32	0.00	-0.05	-0.07			
Zr	0.07	0.72	-0.03	-0.15	0.34	0.18	-0.23	-0.20	-0.28	0.02	0.66	0.23	-0.07	0.01	0.18				
Y	0.13	0.13	-0.31	0.11	-0.11	-0.06	0.06	-0.01	-0.09	-0.12	-0.11	-0.29	-0.21	-0.35					
Sr	-0.28	0.23	0.88	-0.18	-0.19	-0.29	-0.68	-0.62	-0.52	0.88	0.08	0.75	-0.33						
Ba	0.47	-0.50	-0.09	-0.35	0.53	-0.26	0.77	0.76	0.77	-0.42	-0.46	-0.67							
LOI	-0.63	0.58	0.55	0.24	-0.12	-0.04	-0.91	-0.92	-0.84	0.79	0.53								
H_2O	-0.31	0.65	-0.17	0.23	0.13	0.23	-0.45	-0.47	-0.54	0.10									
P_2O_5	-0.36	0.34	0.86	-0.07	-0.19	-0.23	-0.80	-0.77	-0.71										
K_2O	0.53	-0.64	-0.45	-0.26	0.07	-0.20	0.95	0.95											
Na_2O	0.57	-0.66	-0.49	-0.27	0.11	0.05	0.96												
CaO	0.43	-0.68	-0.59	-0.08	0.22	-0.13													
MgO	0.05	0.09	-0.12	-0.01	-0.13														
MnO	-0.13	0.01	-0.05	0.17															
Fe_2O	-0.87	-0.16	-0.37																
Al_2O_3	-0.08	0.16																	
TiO_2	-0.01																		

Table 6. Basic statistics of quantitative electron microprobe analyses of mixed-layer kaolinite-smectite.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SrO	BaO	SO_3	Total
Minimum	48.02	32.29	2.16	0.02	0.23	0.00	0.01	BDL	BDL	BDL	85.11
Maximum	51.20	34.96	3.34	0.18	0.44	0.07	0.11	0.11	0.45	0.11	88.12
Mean	50.03	33.12	2.84	0.09	0.32	0.02	0.06	0.04	0.12	0.04	86.71
St.Dev.	1.03	0.87	0.43	0.05	0.06	0.02	0.03	0.03	0.18	0.05	1.03
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

BDL: below detection limit, TiO_2: BLD.

Figure 7. y=0.006x-0.042

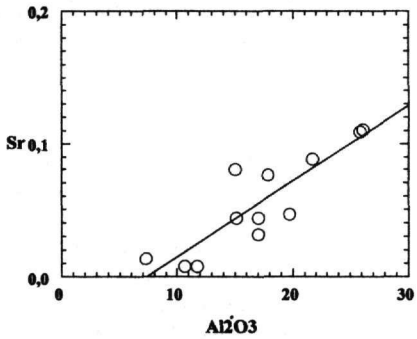
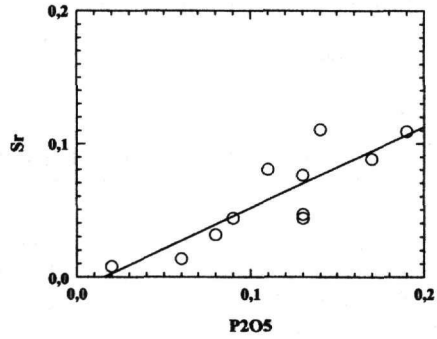


Figure 8. y=0.609x-0.009



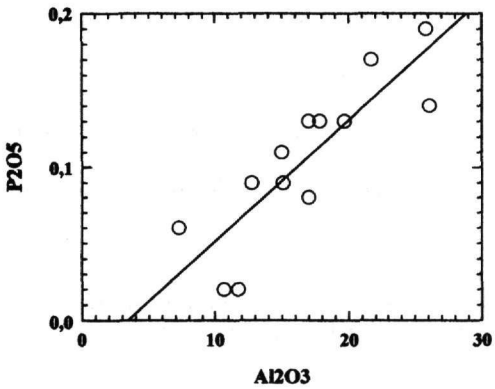


Figure 9. y=0.008x-0.027

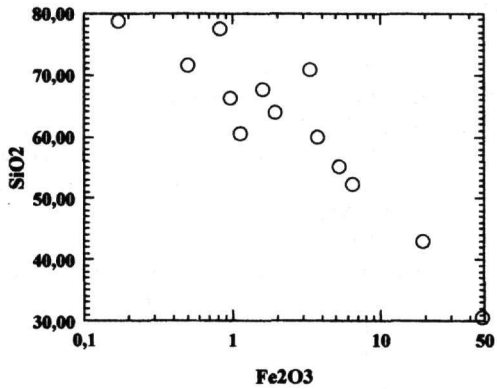


Figure 10. y=0.609x-0.009

Figure 7,8,9,10. Variation diagrams of selected major and trace-elements of kaolinized rocks from Kefalos, Kos island.

4. CONCLUSIONS

1.The kaolinization process of Kos island rhyolites seems to follow two main alteration pathways:

I) K-feldspar ? Mixed-layer kaolinite-smectite ? kaolinite ? dickite.

II) Na-plagioclase ? kaolinite ? dickite.

A minor amount of kaolinite could also originate from the alteration of volcanic glass.

2. Kaolinite shows layer-stacking faults along the c*-axis and a few stacking faults by translation of ±b/3. This is attributed to the limited space available for kaolinite crystals growth due to the removal of silica and K-feldspars in solution during the incongruent dissolution of feldspars and not to substitutions occurring in the octahedral sites.
3. The texture of kaolin is typical of a kaolin produced by hydrothermal alteration.
4. The degree of kaolinization is increasing from the parent rock to completely altered near the fault.
5. Hydrothermal fluids add to the altered rhyolite significant amounts of Sr, Cr, Cu, Zn and Fe. Relative to the volcanic rock (rhyolite), the kaolinitic zone is characterized by depletion of Si, Na, K, Ca, Ba and enrichment of Al, Sr, P and Fe.
6. The presence of dickite and pyrophyllite in the most altered samples indicate that the temperature of hydrothermal alteration was probably lower than 280^{0}C.

AKCNOWLEDGMENTS

The whole rock analyses were carried out at University College London, Department of Geological Sciences. Microprobe analyses and the Scanning Electron Microscope micrographs were obtained at Bristol University, U.K. during the T.M.R., E.C. project and at the Lab. of Electron microscopy and microanalyses, Univer-

sity of Patras. X-Ray diffraction analyses were carried out at the Dept. of Geology, University of Patras. The authors would like to thank Dr. Stuart Kearns and Mr.V. Kotsopoulos for their help with the SEM and Microprobe analyses. The first author is thankful to the State Scholarship Foundation of Greece for the financial support during his Ph.D.Study.

REFERENCES

BOVEN, A., BROUSSE, R., DALABAKIS, P. ET PASTEELS, P. (1987). Geological and geo-chronological evidences on the evolution of KOS-JALI-NISYROS eruptive centres, Aegean arc, Greece. Terra Cognita ,7, 328-329.

CASES, J.M., LIÉTARD, O., YVON, J. ET DELON, J.F. (1982). Etudes des propertiétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. Bull. Minéral.,105, 439-455.

DALABAKIS, P. (1987). La volcanisme recent de l' île de Kos. Thèse de doctorat, Paris xI, 266p.

DANDO, P.R., STUBEN, D. AND VARNAVAS, S.P. (1999). Hydrothermalism in the Mediterranean Sea. Progress in Oceanography, 333-367.

GUINIER, A. (1956). Théorie et Technique de la Radiocristallographie, pp. 462-465. Dunod Ed.,Paris.

HINCKLEY, D.N. (1963). Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays Clay Miner. 11, 229-235.

INOUE, A (1995). Formation of Clay Minerals in Hydrothermal Environments. In: Velde, B. (ed) Origin and Mineralogy of Clays. Springer-Verlag. Berlin, pp 268-329.

KELEPERTSIS, A.E. AND REEVES, R.R. (1987). The geochemistry of the volcan rocks of Kos island, Aegean sea, Greece. Ann.Geol. Des Pays Hell., 33, 2, 443-461.

KELLER, W.D. (1976). Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin-I. Clays and Clay Minerals 24, 107-113.

LIÉTARD, O. (1977). Contribution á l' étude des propriétés physicochimiques, crystallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse Doc. Sci. Phys. Nancy, France.

NEWMAN, A.C.D. (1987). Chemistry of clays and clay minerals. John Wiley & sons. New York, 480p.

PARASKEVOPOULOS, G. (1960). The perlites of the Kefalos peninsula of Kos Island. Ann.Geol. Des Pays Hell.,v. XI. 125-136.

THORPE, S.D. (1982). Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks. John Wiley & sons. Norwich, 724p.

TSOLIS-KATAGAS, P. AND MAVRONICHI, M. (1989). Kaolinization of the Kimolos island volcanics, Cyclades, Greece. Clay Minerals, 24, 75-89.

TRIANTAPHYLLIS, M. (1994). Geological map of Greece. Western Kos sheet (Kefalos) 1:50.000. IGME, Athens.

VARNAVAS, S.P. AND CRONAN, D.S. (1991). Hydrothermal metallogenic processes off the islands of Nisiros and Kos in the Hellenic Volcanic Arc. Marine Geology, 99, 109-133.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 875-882, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 875-882, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

KAOLIN DEPOSITS OF LEUCOGIA, RHODOPE, GREECE: PROCESSES OF KAOLINIZATION

D. PAPOULIS[1], P. TSOLIS - KATAGAS[1]

ABSTRACT

Kaolin deposits of residual origin associated with metamorphic rocks (leucocratic gneisses and schist-gneisses) occur in Leucogia area, NE Greece. The chemical, mineralogical and textural characteristics of kaolin deposits were investigated by X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and chemical analyses. Attempts have been made to correlate the primary and secondary assemblages and to establish the factors controlling the step-wise character of the transition from the fresh gneisses to kaolinized rocks. The kaolinization process seems to follow two alteration pathways: (i) Sodic plagioclases ? Halloysite ? Kaolinite. (ii) K-Feldspars ? Kaolinite.

KEY WORDS: Leucogia; kaolinite; kaolinization; halloysite; weathering; residual kaolin; gneisses;

1.INTRODUCTION

The broader area in which the kaolin deposits occur belongs geotectonically to the Rhodope massif (Osswald, 1938; Dimitrov, 1959; Kronberg et al., 1970, Mposkos, 1989, Burg et al., 1996). It is mainly composed of metamorphic rocks, which according to their mineralogical composition, stratigraphy and metamorphism are distinguished into two tectonic units (Papanikolaou et al, 1982, Zachos and Dimadis, 1983, Mposkos and Liati, 1993, Wawrzenitz and Mposkos, 1997).

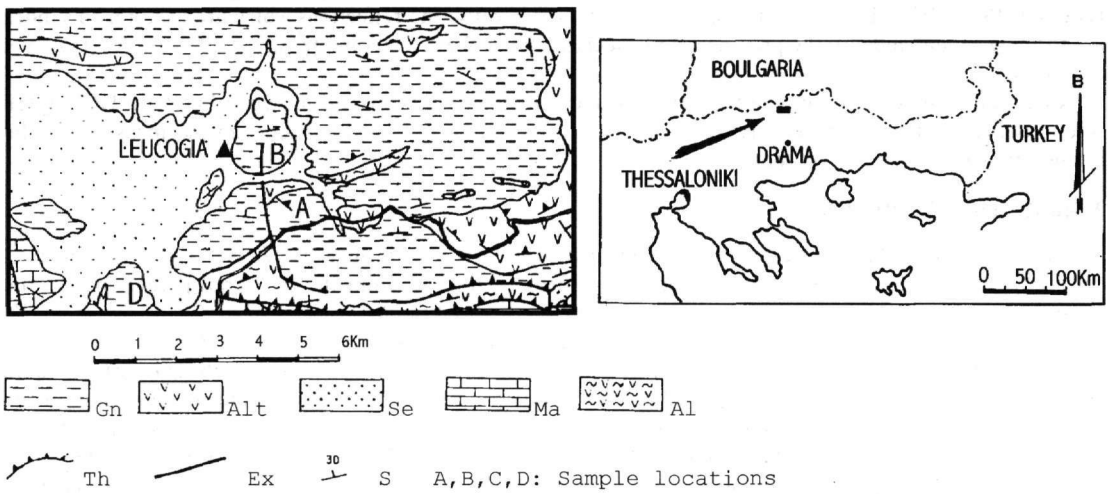


Figure 1. Geological map of Leucogia area (Chatzipanagis, 1991).

Gn: Gneisses, Alt: Alternation of Schist, Amphibolite, Gneisses and Marble, Se: Sediments, Ma: Marble, Al: Alternation of Schist, Gneisses, Marble, Th: Thrust, Ex: Extension fault, S: Inclination of Schistosity planes.

The lower tectonic unit characterized by metamorphism at conditions of the upper greenschist to lower amphibolite facies and the upper tectonic unit characterized by medium to upper amphibolite facies conditions (Mposkos and Liati, 1993). The Leucogia area is mainly composed of gneissic rocks of the upper tectonic unit.

1. Department of Geology University of Patras, Section of earth materials, Rio 26 500 Patras.

These rocks belong to the lower series of the metamorphic rocks of the western Rhodope (Osswald, 1938; Zachos and Dimadis, 1983).

The kaolin deposits lie on fine to coarsely crystalline and thinly bedded leucocratic gneisses and schist-gneisses. These rocks are mainly composed of quartz, feldspars (microcline, sodic plagioclases) and muscovite.

Michailidis and Tsirambides (1986); Tsirambides and Michailidis (1990), suggested a residual origin for the kaolins.

The kaolin deposits extend over an area of ´20 km^2 and their thickness ranges

from 1 to 50 m depending on the topographic relief (Ploumis and Chatzipanagis, 1993). They are grayish, yellowish to pale white in color and rarely stained by iron oxides. Sixty samples were collected from four different outcrops A,B,C and D (Fig. 1). At localities A and B the average thickness of the kaolin deposits is greater and the kaolinization is more advanced. At localities C and D the average thickness is about 10m, kaolins are less extended and show a lower degree of kaolinization.

2. ANALYTICAL TECHNIQUES

The studied samples were collected across several profiles, from the fresh gneiss to the upper parts of the profile wich are intensively kaolinized.

Mineralogical analyses of bulk rock and clay fraction (<2μm) samples were performed by XRD, using a Philips diffractometer PW1050/25, with Ni-filtered CuKa radiation. Powders from oriented speciments were scanned at 1 $^0 2\theta$/min from 3 to 60 $^0 2\theta$. Clay minerals were identified from three XRD patterns (air-dried at 25^{0}C, ethylene-glycolated, and heated at 490^{0}C for 2h) of the clay-sized fraction (<2μm) extracted by the standard sedimentation technique in deionized water.

Kaolin texture and kaolinite morphology were studied by a scanning electron microscope (SEM) equipped with EDS (Jeol SM 6300) operated at 20 kV.

The degree of kaolinite crystallinity or structural disorder was estimated by defining two crystallinity indices (i) R_2 Liıtard's test, determined on the (131) and (131) reflections, which is exclusively sensitive to the presence of stacking faults by translation of ±b/3 (Liıtard, 1977) and (ii) test L_{002} related to the number of the layer-stacking faults along the c*-axis and is determined by the enlargement at mid-height of the reflection L_{002} (Guinier, 1956). Hinckley index has not been determined because the reflections which are used for this index are forming a band and also the presence of plagioclase affects the reflection intensity at $20^0 - 23^0$ 2Θ (Galan et al., 1994).

Chemical analyses of both major oxides and trace elements were carried out using I.C.P. on $HCLO_4$/HF solutions, SiO_2 was determined using the X-Ray Fluorence method after $LiBO_2$ fusion, Zr was measured by the xylenol orange colorimetric method.

3. RESULTS AND DISCUSION

Five clay mineral phases were detected by XRD in the kaolins: kaolinite, halloysite, mixed-layer illite-smectite, smectite and discrete illite. Kaolinite increases significantly upwards from the unaltered parent rock to the upper horizons, whereas halloysite decreases.

The texture of Leucogia kaolin is typical of a residual kaolin produced by weathering (Keller, 1978); kaolin is replete with open interstices, the orientation of particles is random and its porosity is high. This texture would be developed where space for crystal growth is ample, due to leaching of material from the alteration of the parent rock. Morphologically kaolinite occurs as coarse, loosely packed "books" built of crystal plates. The orientation of plates is "face to face" (fig. 2). The results of the crystallinity indices are listed in table 1. It is evident from the data presented in table 1 that kaolinite show a high proportion of layer-stacking faults along the c*-axis because $10<L_{002}<21$ and a few stacking faults by translation of ±b/3, because $1,04<R_2<1,26$ (Cases et al, 1982). SEM observations show c*-axis disorder of kaolinite (fig. 3).

The structural formula of kaolinite from the Leucogia area, calculated from six representative electron microprobe analyses of kaolinite crystals on the basis of $O_{10}(OH)_8$ is given in table 2 and show that kaolinite contains significant amounts of K^+ (0,10 p.f.u.) and Fe^{3+} (0,123 p.f.u.). Fe^{3+} substitutes for Al^{3+} in the octahedral sites and is responsible for the c*-axis disorder of kaolinite (Mestdagh et al, 1980).

SEM observations show a mat of halloysite elongates lying on "books" and flakes of kaolinite (fig. 4). In the upper horizons of the profiles halloysite elongates are altered to kaolinite. In some cases remains of halloysite elongates appear in newly formed crystal plates of kaolinite (fig. 5). These observations indicate that the weathering process is not complete.

Table 1. Results of R_2 Liitard's test and test L_{002} of kaolinite
n.d.: not determined because the presence of halloysite affects the intensity of the reflection 131 at 38^0–$38,5^0$ 2Θ.

Sample	R_2	L_{002} (mm)
L1	1,05	12
L2	1,17	20
L6	1,16	11
L8	1,19	12
L9	1,13	20
L10	1,25	15
L11	1,11	13
L13	n.d.	18
L14	n.d.	19
L16b	n.d.	14
L18	1,15	20
L22	n.d.	16

Table 2. Structural formula of kaolinite, on the basis of $O_{10}(OH)_8$ from Leucogia area.

	Si	Al	Ti	Fe^{3+}	Mn	Mg	Ca	Na	K
Formula	3,982	3,96	0,002	0,123	0,001	0,001	0,003	0,01	0,10

Major and trace element analyses of one gneissic rock and fifteen altered samples with different degree of kaolinization are given in table 3. The lowest potassium, calcium and sodium and the highest LOI contents are found in samples in which the alteration process is most advanced. The correlation coefficient of CaO-Na_2O is +0,85, of Na_2O-LOI is –0,77, CaO-LOI is –0,49 (table 4). The high loadings found between calcium and sodium shows that they decrease in the more altered samples following the same geochemical pathway. The high negative loadings found between LOI and sodium (fig. 6), of Na_2O and Al_2O_3 (fig. 7) and of SiO_2 and Al_2O_3 (fig. 8) show that LOI and Al_2O_3 increases in the more altered samples. These relations indicate that kaolinite is a product of the alteration of sodic plagioclases.

The correlation coefficient of Ba and K_2O, is +0,93 (fig. 9), suggesting that Ba content is related to K-feldspars. Electron microprobe analyses of representative K-feldspars showed high amount of BaO (~3%) and support the above suggestion. The potassium content in kaolin deposits is considered to be a good measure of the degree of alteration of the primary rocks. Tsolis-Katagas (1983) found that in kaolinitic samples with $K_2O<1\%$ kaolinite was the dominant mineral constituent, while in samples with $K_2O>2\%$ K-Feldspars were still present. The kaolinitic samples examined here gave K_2O values between 0,78%–4,73% suggesting that the alteration process is only completed in the upper horizons. The sodium content of the kaolinized rocks ranges between 0,03-2,63, suggesting that sodic plagioclases are practically completely altered.

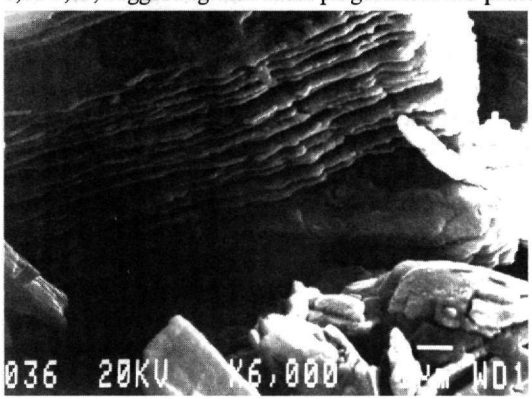


Figure 2.

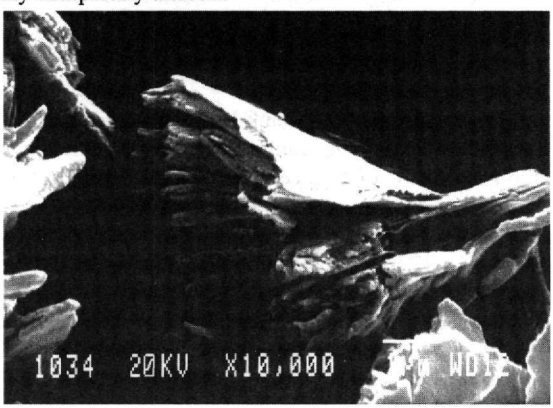


Figure 3.

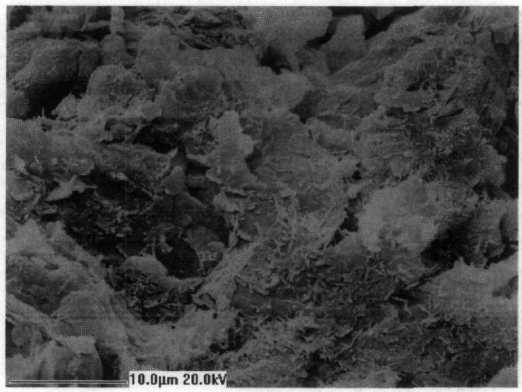


Figure 4.

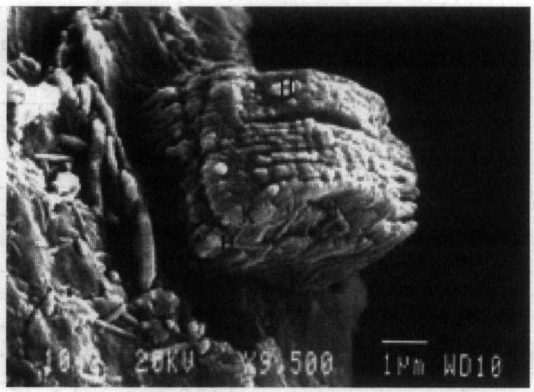


Figure 5.

Figure captions.

Figure 2. SEM micrograph of loosely packed books of kaolinite. Figure 3. SEM micrograph showing c*-axis disorder of kaolinite. Figure 4. SEM micrograph showing mat of halloysite elongates lying on "books" and flakes of kaolinite. Figure 5. SEM micrograph showing remains of halloysite elongates in newly formed crystal plates of kaolinite, H=halloysite, K=kaolinite.

4. CONCLUSIONS

1. The kaolinizatio n process of Leucogia kaolin seems to follow two alteration pathways:
   I Sodic plagioclases → Halloysite → Kaolinite.
   II K-Feldspars → Kaolinite.
   In the first case sodic plagioclases are almost completely altered in the kaolins and the amount of kaolinite is higher than halloysite. In the second case K-feldspars are still present in the kaolins in considerable amount.
2. Kaolinite contains significant amounts of K^+ (0,10 p.f.u.) and Fe^{3+} (0,123 p.f.u.).
3. Kaolinite show a high proportion of layer-stacking faults along the c*-axis (c*-axis disordered) and limited stacking faults by translation of ±b/3 caused by substitutions of Al^{3+} by Fe^{3+} in the octahedral sites.
4. a)The texture of kaolin is typical of residual kaolin produced by weathering, b) kaolinite increases significantly upwards from the unaltered gneissic parent rock to the upper horizons, whereas halloysite decreases, c) with increasing alteration Sr, an element which is related to hydrothermal fluids (Thorpe, 1982) and to kaolins of hydrothermal origin, is leaching and d)the kaolin formation has extensive surficial presence. The above observations indicate that kaolin deposits of Leucogia, are residual deposits formed in situ by the weathering of crystalline gneissic rocks.
5. Relative to the gneisses, kaolin is characterized by depletion of Si, K, Na, Ca, Ba and Sr and enrichment of Al and L.O.I.

AKCNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Vasilis Kotsopoulos from the University of Patras, for his help with the Microprobe analyses and the scanning electron Microscope micrographs. The first author is thankful to State Scholarship Foundation of Greece for the financial support during his Ph.D.Study.

Table 3. Major and trace element analyses of parent rock and kaolinized rocks from Leucogia. Major elements are in wt% and trace elements in ppm.*

Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	H_2O	L.O.I.
L1	74,64	13,72	2,59	0,46	0,21	0,03	2,24	0,31	0,03	0,01	1,60	3,97
L2	69,60	18,27	1,29	0,34	0,25	0,04	1,35	0,30	0,02	0,02	1,70	6,34
L4	72,21	14,65	2,24	0,44	0,30	2,63	3,37	0,34	0.03	<0,01	0.58	2,39
L5	74,95	14,28	0,96	0,23	0,22	2,25	3,90	0,24	0,01	<0,01	0,68	1,92
L6	76,88	14,51	0,43	0,15	0,20	0,48	0,89	0,30	0,02	0,09	1,30	4,50
L8	71,95	16,90	0,62	0,17	0,13	0,36	4,73	0,28	0,02	0,11	0,86	3,84
L9	68,01	18,93	1,13	0,32	0,16	0,05	2,83	0,29	0,03	0,01	2,71	5,52
L10	73,12	16,87	0,79	0,21	0,15	0,06	2,32	0,28	0,01	<0,01	1,12	5,03
L11	65,88	19,11	2,13	0,29	0,20	0,09	3,76	0,26	0,04	0,01	3,11	4,97
L12	72,38	15,93	0,90	0,27	0,21	1,72	3,97	0,29	0,02	<0,01	0,90	3,56
L13	68,81	16,96	1,14	0,33	0,16	0,17	3,26	0,24	0,02	<0,01	4,49	4,30
L14	62,25	22,58	1,54	0,03	0,24	0,03	0,78	0,38	0,03	<0,01	2,67	9,00
L16b	67,74	16,42	0,97	0,26	0,17	0,44	2,72	0,27	0,03	0,01	6,00	4,31
L18	72,43	14,92	1,64	0,39	0,18	0,03	2,47	0,24	0,02	<0,01	9,74	4,41
L21*	72,43	14,92	1,16	0,39	0,48	4,91	3,03	0,24	0,02	<0,01	0,21	1,29
L22	71,37	15,13	1,71	0,42	0,33	1,49	2,86	0,39	0,02	<0,01	2,35	3,86

Sample	Ba	Co	Cr	Cu	Li	Nb	Ni	Sc	Sr	V	Y	Zn	Zr	La	Ce	Nd
L1	683	27	5	4	13	5	9	6	15	30	7	28	28	43	98	31
L2	210	34	32	5	15	4	12	4	15	29	8	18	22	24	50	18
L4	4711	50	6	2	10	7	9	2	288	27	21	34	20	58	100	40
L5	1512	281	10	2	8	4	6	2	144	21	3	15	27	17	31	14
L6	316	76	10	2	12	5	8	2	27	21	10	11	21	35	98	26
L8	2245	31	6	2	8	5	5	3	106	21	28	13	30	46	87	32
L9	720	16	8	2	10	5	7	6	33	25	7	21	27	44	118	28
L10	817	54	8	2	8	5	7	5	43	17	2	12	24	14	30	12
L11	1487	24	2	4	8	4	7	4	70	25	13	17	29	58	144	40
L12	1377	33	8	1	10	6	6	2	131	22	10	17	33	40	83	26
L13	867	23	6	2	11	4	6	4	43	23	10	23	27	44	84	34
L14	157	52	14	4	9	7	11	9	18	30	6	23	28	50	107	32
L16b	1007	14	8	2	12	5	7	4	63	22	15	18	25	51	134	36
L18	463	22	3	4	11	3	8	4	18	32	5	17	24	25	70	24
L21*	867	42	14	2	7	6	10	4	143	27	7	15	16	35	71	24
L22	928	50	25	5	15	11	15	5	75	33	15	24	44	31	71	26

H_2O = loss at 110 ^{0}C , LOI=loss at 1000 ^{0}C

Table 4. The most significant correlation coefficients of major and trace elements from parent rock and kaolinized rocks of Leucogia.

	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI	Ba	Sr	Zr	Zn	Cu	Ni	Cr	Co
Li	-0,05	-0,16	0,51	0,22	-0,01	0,41	-0,19	-0,43	-0,47	-0,01	0,32	-0,53	-0,59	0,32	-0,14	0,57	0,56	0,55	-0,22
Co	0,37	0,10	-0,14	-0,23	-0,05	-0,29	0,03	0,28	0,13	-0,52	-0,31	0,18	0,30	-0,01	-0,12	-0,16	-0,13	0,07	
Cr	0,07	0,03	0,51	-0,05	-0,08	0,17	0,35	0,13	-0,40	-0,25	0,21	-0,39	-0,11	0,13	0,21	0,50	0,79		
Ni	-0,12	-0,02	0,68	0,40	-0,26	0,53	0,49	0,12	-0,53	0,06	0,24	-0,53	-0,22	0,27	0,20	0,75			
Cu	-0,42	0,27	0,52	0,68	-0,19	0,60	0,07	-0,34	-0,43	0,26	0,45	-0,44	-0,49	0,28	0,00				
Zn	-0,27	0,19	0,02	-0,03	-0,30	-0,01	0,44	0,26	0,12	0,22	-0,01	0,12	0,42	0,24					
Zr	-0,05	0,00	0,58	0,27	-0,10	0,14	-0,13	-0,18	0,31	0,09	0,08	0,30	0,05						
Sr	0,45	-0,37	-0,40	-0,18	-0,04	-0,26	0,62	0,81	0,66	-0,08	-0,76	0,73							
Ba	0,31	-0,23	-0,38	-0,15	0,27	-0,39	0,04	0,31	0,93	0,01	-0,58								
LOI	-0,62	0,71	0,60	0,11	0,00	0,00	-0,49	-0,76	-0,63	0,27									
P_2O_5	-0,40	0,15	0,12	0,58	-0,06	0,20	0,08	-0,19	-0,04										
K_2O	0,18	-0,20	-0,48	-0,07	0,04	-0,14	0,02	0,34											
Na_2O	0,42	-0,43	-0,30	-0,12	-0,19	0,05	0,85												
CaO	0,26	-0,38	-0,04	0,20	-0,27	0,27													
MgO	-0,37	-0,04	0,14	0,75	-0,58														
MnO	0,33	-0,20	0,03	-0,47															
Fe_2O_3	-0,30	0,03	0,20																
TiO_2	-0,13	0,18																	
Al_2O_3	-0,77																		

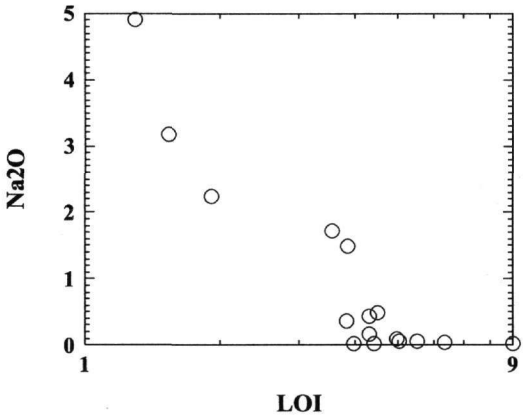


Figure 6.

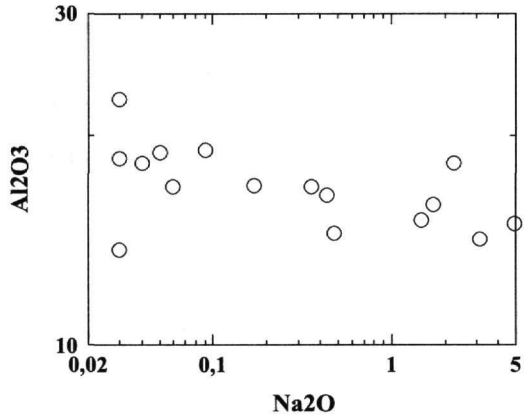


Figure 7.

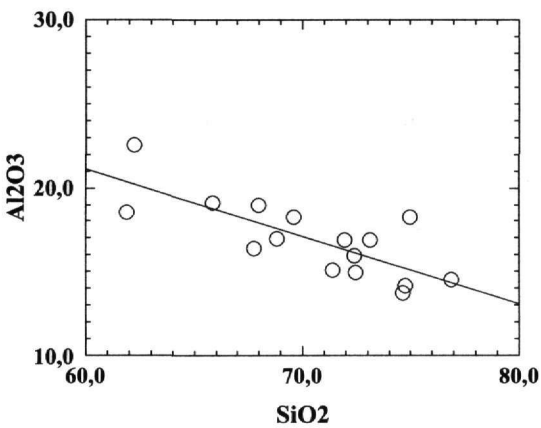


Figure 8. y= -0,400x+45,086

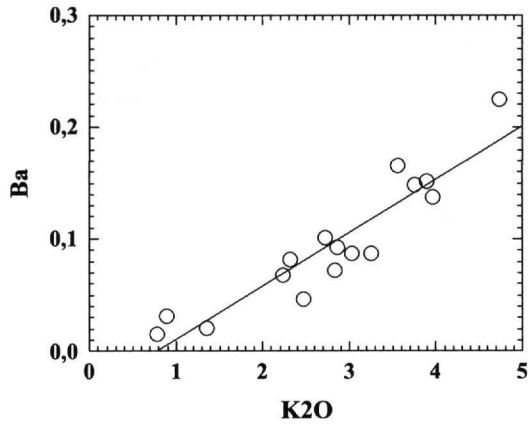


Figure 9. y= 0,048x-0,038

Figures 6,7,8,9. Variation diagrams of selected major and trace elements of Leucogia kaolin and source rock.

REFERENCES

BURG, JEAN-PIERRE., RICOU, LUK-EMMANUEL., IVANOV, ZIVCO., GODFRIAUX., DIMOV, DIMO. AND KLAIN, LASLO. (1996). Syn-metamorphic nappe complex in the Rhodope Massif. Structure and kinematics. Terra Nova, 8, 6-15.

CASES, J.M., LIÉTARD, O., YVON, J. ET DELON, J.F. (1982). Etudes des propertiétés cristallochimiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. Bull. Minéral.,105, 439-455.

CHATZIPANAGIS, I. (1991). Geological structure of the broader area of Falakro mountain. Ph.D Thesis. Technical University of Athens, Department of Mining Engineering and Metallurgy 170p.

DIMITROV, S. (1959). Kurze Ubersicht der metamorphen Komplexe in Bulgarien. Freiberger Forschung – shefte, c57, 62-72.

GALAN, E., APARICIO, P., GONZÁLEZ, I. AND LA INGLESIA, A. (1994). Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD. Geol.Carph.Serie Clays, 42(5):59-75.

GUINIER, A. (1956). Théorie et Technique de la Radiocristallographie, pp. 462- 465. Dunod ED.,Paris.

KELLER, W.D. (1978). Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrographs, Clays and Clay Minerals, Vol. 26, pp. 1-20.

KRONBERG, B., MEYER, W. AND PILGER, A. (1970). Geologie der Rila – Rhodope – Masse zwischen Strimon und Nestos (Nord – Griechenland), Beih. Geol. Jb. 88, 133-180.

LIÉTARD, O. (1977). Contribution á l' étude des propriétés physicochimiques, crystallographiques et morphologiques des kaolins. Thèse Doc. Sci. Phys. Nancy, France.

MESTDAGH, M.M., VIELVOYE, L. AND HERBILLON, A.J. (1980). Iron in kaolinite II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. Clay Minerals. 15, 1-13.

MICHAILIDIS, K. AND TSIRAMBIDES, A. (1986). The Kaolin deposits of Leucogia, NE Greece. Clay Minerals, 21, 417-426, (Note).

MPOSKOS, E. (1989). High-pressure metamorphism in gneisses and pelitic schist in the East Rhodope Zone, Northern Greece. Mineral.Petrol., 41, 15-39 .

MPOSKOS, E. AND LIATI, A. (1993). Metamorphic evolution of metapelites in the high-pressure terrane of the Rhodope Zone, Northern Greece. Can. Mineral ., 31, 401-424.

OSSWALD, K. (1938). Geologische Geschichte von Griechisch-Nord-Macedonien. Athen, Denkschr. Geol. Land. Griechenland., 3, 141p.

PAPANIKOLAOU ,D., SASSI, F.P. AND SKARPELIS,N. (1982). Outlines of the pre-Alpine metamorphism in Greece. In Sassi, F.P. ed. I.G.C.P. No 5, Newsletter, 4, 56-62.

PLOUMIS, P. AND CHATZIPANAGIS, I. (1993). Alterations of the Leucogia basin, N.Drama. Report I.G.M.E. 14p, (in Greek).

THORPE, S.D. (1982). Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks. John Wiley & sons. Norwich, 724p.

TSIRAMBIDES, A. AND MICHAILIDIS, K. (1990). Oxygen isotope evidence on the origin of kaolin deposits of Leucogia Drama, Greece. Geologica Rhodopica, 2, 345-351.

TSOLIS-KATAGAS, P. (1983). Investigation of Kaolins deposits associated with extrusive rocks in Lesvos island, Greece. N. Jb. Miner. Abh. 146. 182-196.

WAWRZENITZ, N. AND 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.

ZACHOS, S. AND DIMADIS, E. (1983). The geotectonic position of the Skaloti- Echinos granite and it's relationship to the metamorphic formations of Greek Western and Central Rhodope. Geol.Balc., 13:5,17-24.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 883-890, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 883-890, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

X-RAY POWDER DIFFRACTION OF MINERALOGICAL SAMPLES BY X-RAY GOEBEL MIRRORS

V. PERDIKATSIS[1], V. PSYCHARIS[2]

ABSTRACT

Comparative studies are presented on a series of standard and mineralogical samples with X-ray powder diffraction methods, which have been made with a diffractometer possessing the traditional Bragg-Brentano geometry and a second one equipped with a parabolic Goebel mirror (parallel optics). The diffractometers with the Bragg-Brentano geometry are used extensively for the analysis of polycrystalline samples, the main drawback of which is the high expertise needed by the user in order to maintain an instrument in perfect alignment and the careful preparation of the studied samples. Samples measured with a Goebel mirror in parallel optics are free from displacement errors caused by the displacement of the surface or by the surface roughness of the samples. The advantages of the parallel optics are valuable in the case of study of mineralogical samples with the same structure and variable chemical composition (feldspars, amphiboles, pyroxenes, clays etc.) or samples with irregular shapes. Another advantage of Goebel mirrors is the high intensity.

KEY WORDS: X-ray powder diffraction, Goebel mirror, Parallel x-ray beam diffractometer, Quartz, Montmorillonite.

1.INTRODUCTION

X-ray Diffraction is one of the most common tools in determinative Mineralogy. The design of modern X-ray powder Diffractometers is based on Bragg-Brentano parafocusing geometry (Fig.1a. This was the basic geometry of the most popular diffractometers used in geology and material science and contributed to the invention and development of new materials. Because of the importance of x-ray powder diffraction in the study of materials, many changes have been made in the different components that compose a powder diffractometer (x-ray sources, detectors, monochromators etc.) The origin for these changes is new applications or improve-

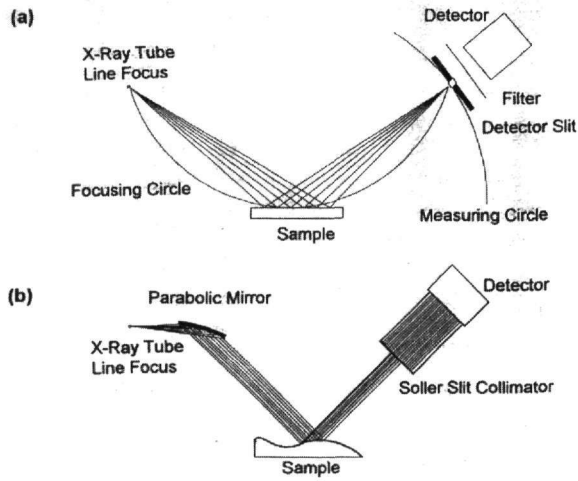


Figure 1. Diffractometers with a) Bragg-Brentano parafocusing geometry and b) with parabolic Goebel mirror (parallel optics).

1. Insitute of Geology and Mineral Exploration, Messogion 70, 115 27 Athens
2. Institute of Materials Science, NCSR « Demokritos», 15310 Ag. Paraskevi Attiki, Greece

ments in order to overcome disadvantages caused by the parafocusing geometry. For this diffractometer one of the main sources of errors in the measured 2Θ angles of Bragg reflections is the displacement of the sample surface from the center of the measuring circle (Figure 1) and the roughness of the sample surface. In recent years X-ray mirrors (Goebel mirrors) have been designed which produce a parallel X-ray beam (Fig.-1b). Using a diffractometer with such a parallel X-ray beam optic (fig.1b), the measurements are free from displacement errors and errors due to surface roughness. One important point concerning these mirrors is that they are very easily adapted to the Bragg-Brentano diffractometer.

Most mineral-groups consist of mixed crystal phases, due to cation replacement. Such mineral groups are the feldspars $(Ca,Na)Si_2(Si,Al)O_8$), pyroxenes ($(Ca,Mg,Fe^{2+},Al)Si(Al)O_3$), amphiboles ($(Ca,Na)_2(Fe^{2+},Mg)_4Al(Si_7(Si,Al)O_{22}(OH,F)_2$), garnets ($(Ca,Mg,Fe^{2+},Mn^{2+})_3(Al,Fe^{3+})_2Si_3O_{12}$), micas ($(K,Na)_2(R^{3+})_2(R^{2+})_2(Si_6(Si,Al)_2)O_{20}(OH)_4$), where R^{3+} is Al or Fe^{3+} and R^{2+} is Mg or Fe^{2+}, clay minerals etc.

In the above minerals the d values of the X-ray patterns depend on the chemical composition. This fact occurs in diffractograms as a shift in 2θ positions, which could also be produced by displacement and surface errors.

It is evident that the parallel beam optic in X-ray powder diffraction, which is free of displacement and surface errors, can offer measurements of high quality in everyday routine mineralogical analysis, especially in minerals with high d values, such as mica and clay minerals.

In this work, an international mica standard of the National Bureau of Standards and a quartz sample are measured and compared with both diffractometer arrangements. To check the sensitivity of the Parallel Beam Instrument to detect chemically substituted elements at specific crystallographic sites, a montmorillonite sample, Na and Ca saturated, with and without glycerol was measured with both techniques.

2.EXPERIMENTAL

Measurements with diffractometers with Bragg-Brentano parafocusing geometry.

The 2Θ angle of a Bragg peak measured with a well-aligned Bragg-Brentano diffractometer, depends mainly on the relative position of the sample surface with respect to the center of the measuring circle of the diffractometer [Figure 1a]. For the measurement of an X-ray powder diffraction diagram special sample holders are used and if the studied samples are prepared with care, these types of errors are usually avoided. In cases of samples of small amount these types of errors do exist, because the powders are positioned in modified holders or are spread on glass surfaces and then positioned in the proper place for measurement. In the case of organic samples (small X-ray absorption) even a well prepared sample could present a displacement error because of its transparency to X-rays. Finally, irregularly shaped samples are impossible to measured with these diffractometers.

A displacement (S) of the sample surface from the center of the diffractometer causes an error Δ2Θ given by the relation (Bish et al.,1989):

$\Delta 2\theta = 2 \cdot S \cdot \cos \Theta / r$

Where θ is the diffraction angle and r (205mm) the distance from the X-ray source to the center of the diffractometer (or the radius of the measuring circle). For positive S values the Bragg peaks move to higher angles and for negative to smaller angles. The above relation has been plotted for different values of S as a function of the diffraction angle in Figure 2. In Figure 3 the error in d values is plotted as a function of Δ2Θ error. From fig.-2 it is concluded that a displacement in the order of 100μ causes an error in 2Θ in the order of 0.060°. In turn this error at small angles (<10°) causes an error in the first decimal place of the d values (E) (Figure 3). An error of this order of magnitude could be very crucial for phase characterization, for example of clay minerals with lattice plane spacing >10 Å ($2\Theta_B$= for CuK_α radiation) for a poorly prepared sample.

Parabolic Goebel Mirrors-Parallel beam optics

Goebel Mirrors are one dimensional artificial diffraction gratings that have recently been developed and have been given different focusing schemes, parabolic for the production of a parallel beam of X-rays and elliptic for the production of a focusing beam. The applications discussed in this paper concern the parabolic shaped mirrors (Fig.-4).

These focusing devices have been developed by a German researcher named Herbert Goebel, (Goebel 1995, Shuster and Goebel 1995) of Siemens Group and are widely used in X-ray powder diffraction applications, named after him in honor of his contribution.

Goebel mirrors are periodic multilayers, consisting of 20 to 100 bilayers made from W/Si or W/B_4C with a

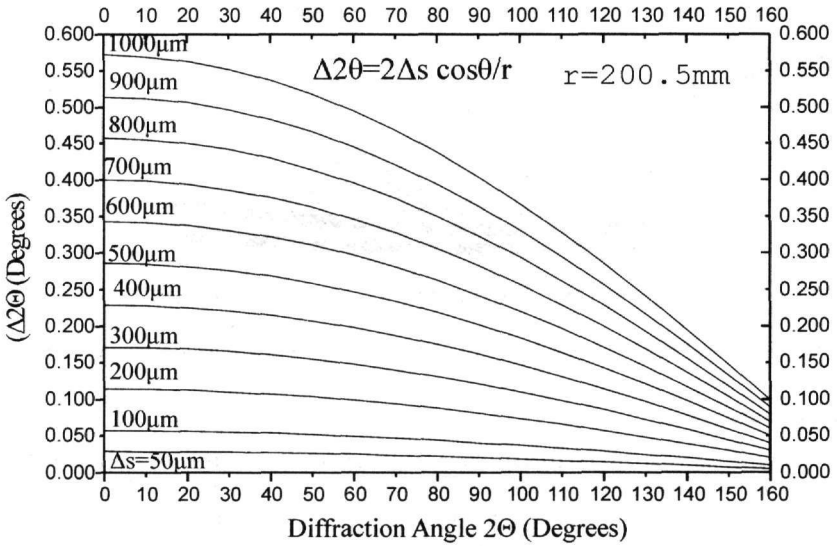


Figure 2. Variation of Δ2Θ as a function of diffraction angle Θ for different values of the displacement error.

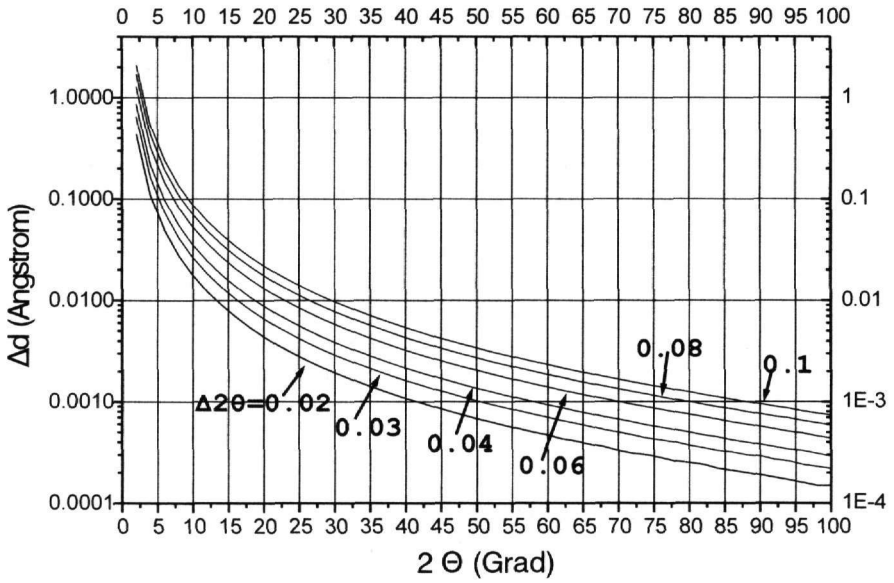


Figure 3. Error (Δd) in lattice spacing values d as a function of the diffraction angle for different error values Δ2Θ.

bilayer thickness in the range of 30-50Å (Figure 4). The focusing property of the parabolic mirrors is based on the appropriate curvature of their shape which have and on the fact that the d spacing (the bilayer thickness)is graded (Figure 4). These two factors define the focusing properties to the mirrors and a high intensity flux (>70% of the primary beam intensity).

As one can clearly see in Figure 1b, when a parabolic mirror is placed between the source and the sample a parallel beam of rays is produced which fall on the sample and as a result the rays reflected by the sample are parallel. The parallel optics of the x-rays result in the suppression of the displacement errors. Lattice spacing greater than 10E could be measured with accuracy greater than 0.01Å .

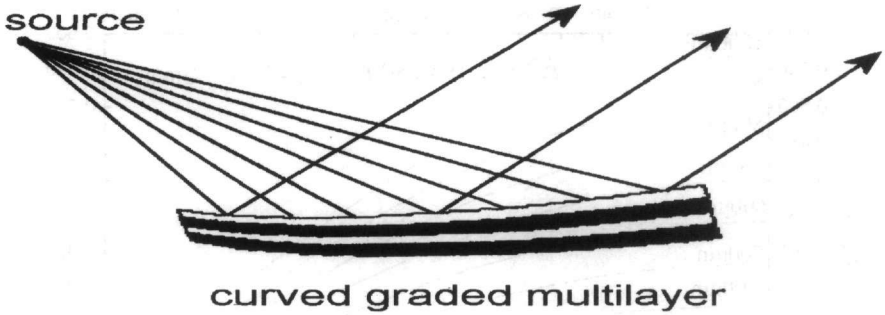


Figure 4. Parabolic Goebel mirror with bilayers of W/Si or W/B_4C and graded d spacing (parallel optics).

Experimental measurements

In order to verify the possible advantages of the parallel optics against the parafocusing Bragg-Brentano geometry, a series of measurements was performed using diffractometers with both focusing geometries. The Bragg-Brentano diffractometer (BB-instrument) is a D500 Siemens instrument and the diffractometer with the parallel optics is a D500 Siemens instrument supplied with a parabolic Goebel mirror (P-instrument). For the measurements CuKα radiation was used. For the measurements with the Bragg-Brentano diffractometer a secondary graphite monochromator was used and the scattered and diffraction slits were 1^0.

Bragg-Brentano type diffractometers are located at the Institute of Materials Science of "Democritos" and at IGME. The later was supplied with a parabolic Goebel mirror with a soller slit of 0.16° aperture.

The samples were prepared once and they were measured with both instruments.

The data evaluation were done using DIFFRAC Plus from BRUKER AXS and SOCABIM.

3.RESULTS AND DISCUSSION

In order to investigate the influence of displacement errors on the X-ray diffraction diagrams, with Bragg-Brentano and Parallel beam instruments, three samples were measured: Phlogopite, Quartz and Montmorillonite.

Phlogopite standard: *($KMg_3Si_3AlO_{10}(F,OH)_2$, National Bureau of Standards Report, Hubbard (1982), Standard No 675).*

The Phlogopite standard was selected as a low 2Θ angle standard. The X-ray pattern of Phlogopite have a very intense peak at 2Θ angle of ≈ 9.0° for CuKα radiation, Figure 5. The surface of the sample prepared for this standard was placed at ≈ 250μm above the ideal position. Figure 5 shows the diffraction patterns recorded with both instruments from the same sample.

The expected 2Θ angle for the (001) peak is 8.86°. The peak recorded with the BB-instrument is at 9.0°. The error Δ2Θ=0.14° is close to the value expected from the diagrams given in [Figure 2] for S=250μm. The corresponding d-spacing values are 9.98 Å (standard value) and 9.81 Å (BB-instrument). The corresponding peak recorded with the P-instrument was at 2Θ=8.85° (d-spacing 9.98 Å). From the direct comparison of these values with those of the standard, it is clearly concluded that the displacement of the sample has no influence on the 2Θ values recorded by the P-instrument. (Table 1).

Quartz standard (SiO_2): The other standard studied was natural Quartz in the form of powder with a grain size of less than 20μm. This material is very stable and pure and very rare chemical substitution at Silicon sites is observed. These properties make quartz a very useful material as a standard in X-ray powder diffraction experiments with very stable structural parameters (unit cell dimensions etc., independent of its origin.

The measured sample with the P-instrument was prepared with no special care. The derived d-spacing values are very close to the theoretical ones. The error in Δ2Θ is less than 0.01°, which gives an accuracy less than ±0.001E in the values of unit cell dimensions derived by the Rietveld method (Bish and Howard 1988).

The corresponding measurements with the BB-instrument give an average error in the order of $\Delta 2\theta \sim 0.02^0$, which corresponds to a surface displacement of ~50μm. The unit cell dimensions derived from this measurement are the same as the previous one (P-instrument case) but with a higher error (±0.002Å).

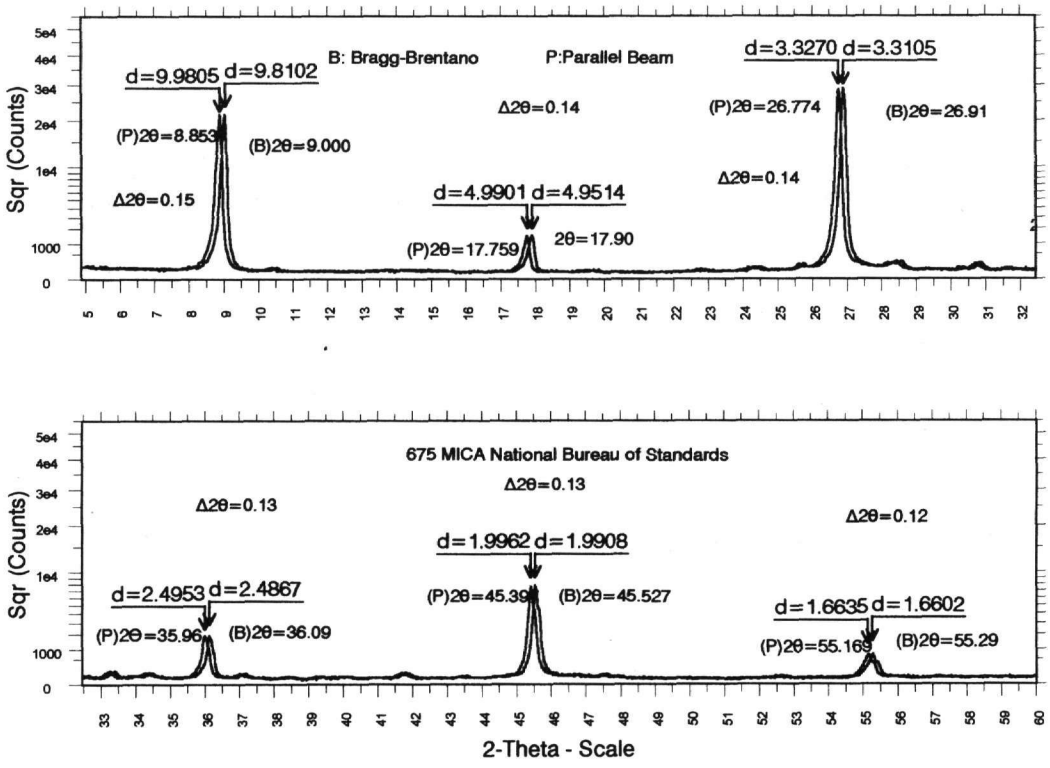


Figure 5. X-ray diffraction diagrams for the Mica 675 Standard, recorded with the diffractometer with the Bragg-Brentano parafocusing Geometry and with the Parobolic Goebel Mirror.

Table 1. Comparative measurements for Bragg-Brentano and Parallel Beam Optic diffractometer of Standard Reference Material 675, Phlogopite (National Bureau of Standards).

	hkl	(001)	(002)	(003)	(004)	(005)	(006)
Bragg-Brentano	**2θ°**	**9.00**	**17.90**	**26.91**	**36.09**	**45.527**	**55.29**
	d. Å	9.8102	4.9514	3.3105	2.4867	1.9908	1.6602
Parallel beam optic	**2θ°**	**8.853**	**17.759**	**26.774**	**35.962**	**45.397**	**55.169**
	d. Å	9.9805	4.9901	3.3270	2.4953	1.9962	1.6635
Differences	Δ2θ°	0.15	0.14	0.14	0.13	0.13	0.12
	Δd Å	0.17	0.039	0.016	0.008	0.005	0.003
Expected 2θ (National Bureau of Standards)	**2θ°**	**8.853**	**17.759**	**26.774**	**35.962**	**45.397**	**55.169**
	d. Å	9.9805	4.9901	3.3270	2.4953	1.9962	1.6635

Montmorillonite:

Normally for x-ray powder diffraction of clays a <2μm grain size is taken. The most widely used method is to pipette a clay-water suspension onto a glass slide, as a sample holder. The method is easy, quick and produces a good orientation of the basal reflections. The sedimentation of the clay gives a layer thickness of 20-100 μm, which cannot be exactly controlled and therefore displacement errors can occur very easily in Bragg-Brentano geometry. This problem can be more serious in treatment of the clay with glycerol.

For this comparative study a pure Montmorillonite sample from Melos island was used. The sample was studied after saturation with Ca^{++}- and Na^{+}- ions. The measurements were performed in 50%RH, with and without glycerol treatment. No special care was taken for the sample surface regarding surface smoothness and specimen displacement, regarding the theoretical position on the diffractometer axis.

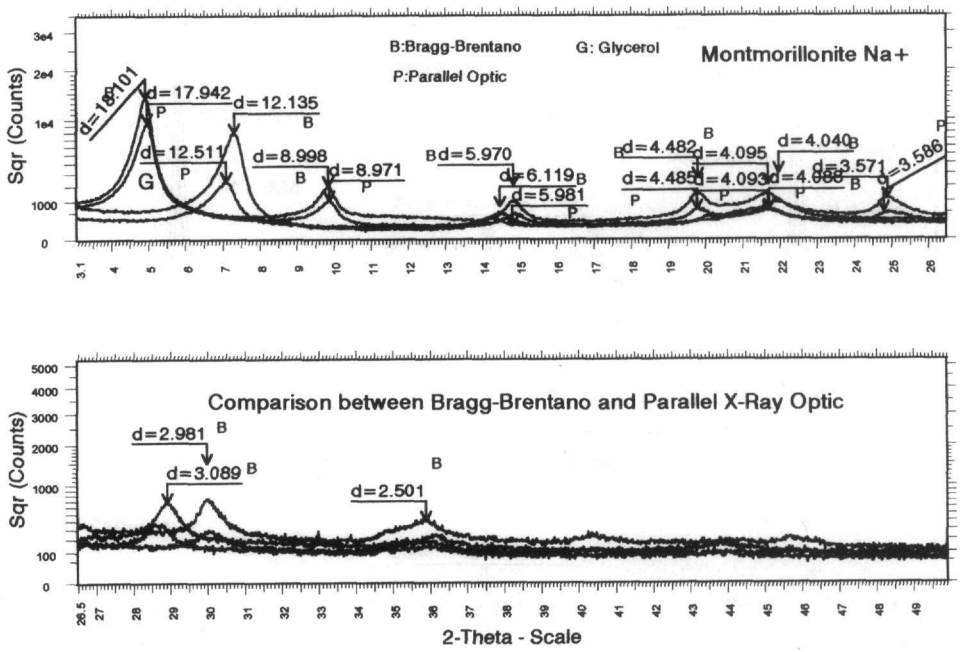


Figure 6. X-ray diffraction diagrams for Montmorillonite Na^+, recorded with diffractometer with the Bragg-Brentano parafocusing Geometry and with the Parobolic Goebel Mirror.

In figures 6 and 7 the corresponding diffractograms are represented and in tables 2 and 3 the corresponding d values.

Table 2. Comparative measurements for Bragg-Brentano and Parallel Beam Optic diffractometer of Montmorillonite Na^+ saturated.

		Air (50% RH)		Glycerol			
Bragg-Brentano	2θ°	7.28	14.46	4.90	9.82	14.83	19.79
	D Å	12.14	6.12	18.10	8.99	5.97	4.482
Parallel beam optic	2θ°	7.06	14.15	4.92	9.85	14.80	19.80
	D Å	12.51	6.255	17.94	8.971	5.981	4.485
Differences	Δ2θ°	0.22	0.31	0.02	.003	0.03	0.01
	Δd Å	0.37	0.14	0.16	0.02	0.01	0.003

Taking in to account the exact diffractometer adjustment at 2θ=0°, the differences between Bragg-Brentano and parallel beam optic are due to specimem surface displacement and surface roughness. The consequence is a shift in 2θ position in the Bragg-Brentano geometry.

The d-values measured by the parallel beam optic are the correct ones and comparable with those in literature (Wilson 1987, Brindley 1980).

4.CONCLUSIONS

The measurements of X-ray powder diffraction patterns of a series of mineral samples have shown that the measurements made with the parallel beam optics diffractometer are of higher precision than these made with the Bragg-Brentano parafocusing geometry diffractometer. The measurements made on montmorillonite is an example of how useful the parallel beam optic in X-ray powder diffraction can be. Since free from displacement and surface errors, it can offer measurements of high quality in everyday routine mineralogical analysis, especially in minerals with high d values, such as mica and clay minerals or in mineral groups with cation replacement as in the case of fepdspars $(Ca,Na)Si_2(Si,Al)O_8$), pyroxenes ($(Ca,Mg,Fe^{2+},Al)Si(Al)O_3$), amphiboles

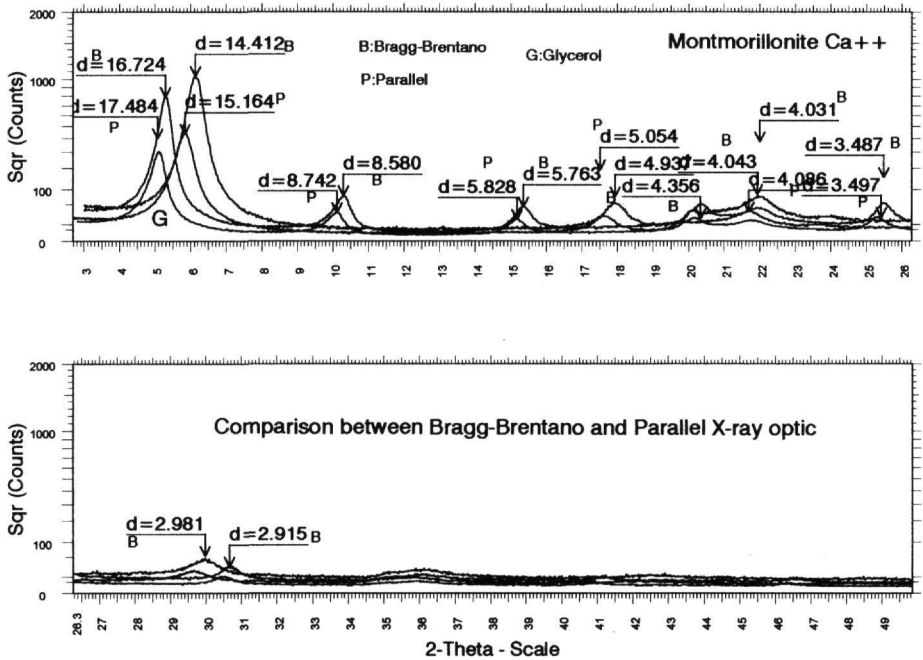


Figure 7. X-ray diffraction diagrams for Montmorillonite Ca^{++}, recorded with diffractometer with the Bragg-Brentano parafocusing Geometry and with the Parobolic Goebel Mirror.

Table 3. Comparative measurements for Bragg-Brentano and Parallel Beam Optic diffractometer of Montmorillonite Ca^{++} saturated.

		Air (50% RH)		Glycerol		
Bragg-Brentano	**2θ°**	6.13	17.95	5.28	10.30	15.36
	D Å	14.41	4.937	16.72	8.58	5.776
Parallel beam optic	**2θ°**	5.82	17.53	5.05	10.11	15.19
	D Å	15.16	5.054	17.48	8.742	5.828
Differences	Δ2θ°	0.31	0.42	0.23	0.19	0.17
	Δd Å	0.75	0.12	0.23	0.16	0.05

$((Ca,Na)_2(Fe^{2+},Mg)_4,Al(Si_7(Si,Al)O_{22}(OH,F)_2)$,garnets $((Ca,Mg,Fe^{2+},Mn^{2+})_3(Al,Fe^{3+})_2Si_3O_{12})$, micas$((K,Na)_2(R^{3+})_2(R^{2+})_2(Si_6(Si,Al)_2)O_{20}(OH)_4)$, where R^{3+} is Al or Fe^{3+} and R^{2+} is Mg or Fe^{2+}, clay minerals etc.

ACKNOWLEDGMENT

We are grateful to Dr. H. Goebel for his advise and technical assistance in the installation and adjustment of the Goebel mirror.

Dr. V. Psycharis acknowledges the support from the Greek General Secretariat of Research and Technology within the framework of the Greek Operational Program fro Research and Technology.

REFERENCES

BISH D.L., POST J.E. 1989: Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy Vol. 20, The Mineralogical Society of America.

BISH D.L., HOWARD,S.A. 1988: Quantitative phase analysis using the Rietveld method. J. Appl. Cryst. 21, pp. 86-91.

Brindley G.W., Brown G. 1980: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification, Mineralogical Society, London.
GOEBEL H. (1995): Adv. X-Ray Anal. 38.
HUBBARD C.R. 1982:Fluorophlogopite –Low 2È Large d-Spacing Powder Diffraction Standard Reference Material 675. J. Appl. Cryst.
Wilson M.J. 1987: A hanbook of determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie (editor) .
SCHUSTER M., GOEBEL H. 1995: Phys. D:Appl. Phys. 28, A270-275.

ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑ
PETROLOGY

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 893-900, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 893-900, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΥΠΕΡ-ΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΜΦΙΒΟΛΙΤΙΚΩΝ ΞΕΝΟΛΙΘΩΝ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΓΡΑΝΙΤΗ ΤΗΣ ΑΡΝΑΙΑΣ*

Ν. ΙΩΑΝΝΙΔΗΣ[1], Σ. ΣΚΛΑΒΟΥΝΟΣ[2]

ΣΥΝΟΨΗ

Στην περιοχή της Μαραθούσας μελετήθηκε αμφιβολιτικός ξενόλιθος μέσα στον γρανίτη της Αρναίας, στα όριά του με την Σερβο-Μακεδονική μάζα. Εντός του αμφιβολίτη, αλλά και εντός της ζώνης επαφής με τον γρανίτη, ανευρέθησαν τετραεδρικές και οκταεδρικές μορφές "γραφιτιωμένων διαμαντιών". Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο πρωτόλιθος του αμφιβολίτη (εκλογίτης;) μεταμορφώθηκε σε συνθήκες υπέρ υψηλών πιέσεων, πιθανόν στο Άνω Παλαιοζωικό. Κατά τη διάρκεια του Τριαδικού ο εκλογίτης (;) μεταμορφώνεται ανάδρομα σε αμφιβολίτη, σε πίεση 15 kb και θερμοκρασία 670 °C περίπου. Ο αμφιβολίτης εγκλωβίζεται κατά την άνοδο του γρανίτη της Αρναίας υφιστάμενος ανάδρομη μεταμόρφωση στην πρασινοσχιστολιθική φάση, η οποία συμπίπτει με τη μεταμόρφωση του γρανίτη, σε P-T συνθήκες των 8,4 ± 1,2 kb και 380 ± 34 °C αντίστοιχα.

ABSTRACT

In this paper an amphibolite rock presented as xenolith into the Arnea granite close to Marathousa village has been examined. In particular, the xenolith is exposed into the aplitic granite portion of the Arnea granite at its contact with the Serbomacedonian massif.

Microscopic studies and chemical analyses carried out in samples from the amphibolite xenolith and its contact zone with the aplitic granite has indicated the existence of tetrahedral and octahedral forms of "graphitized diamonds". This denotes that the amphibolite xenolith is the retrograde metamorphic rock of a previously, possibly eclogite rock, which the later was metamorphosed at least under ultra-high pressure metamorphic conditions.

Mineral parageneses of the xenolith, as well as the use of the geobarothermometric methods have shown that the xenolith has been subjected to at least three metamorphic events. The first was attributed to a ultra-high pressure of at least 30-35kb, the second to a P-T conditions corresponding to 15kb and about 670°C and the latest to 8.4 ± 1,2 kb and 380 ± 34 °C. The latest greenschist metamorphic event is the only metamorphic one imprinted in the Arnea granite.

Taking account the latest dating of the Arnea granite crystallization age in Late Triassic (215 ± 1,8 Ma), we suggest that the examined xenolith was probably a part of a sedimentary crustal rock that metamorphosed to ultra-high pressure conditions associated with a deep subduction zone in the Late Paleozoic times. During Triassic it was retrograde metamorphosed to the amphibolitic metamorphic phase probably associated with a general uplifting of the area and finally it ascended as xenolith along with the Arnea granite to more shallow depths where they both subjected to the greenschist metamorphic event.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Αρναία, Γρανίτης, Αμφιβολίτης, Υπέρ-υψηλή πίεση μεταμόρφωσης, Τριαδικό, Νόριο, Εκλογίτης, Γραφιτιωμένο διαμάντι, Γεωτεκτονική εξέλιξη.

KEY WORDS: Arnea, Granite, Amphibolite, UHP metamorphism, Triassic, Norian, Eclogite, Graphitized Diamond, Geotectonic Evolution.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εφαρμογή μεθόδων γεωβαροθερμομετρίας για τον προσδιορισμό των συνθηκών σχηματισμού των πετρωμάτων θεωρείται σήμερα απαραίτητη, ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται με μικροσκοπικές και μακροσκοπικές παρατηρήσεις.

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό την εξακρίβωση των συνθηκών μεταμόρφωσης υπερ-υψηλών πιέσεων

* INDICATIONS FOR ULTRA-HIGH PRESSURE METAMORPHISM OF AMPHIBOLITE XENOLITH IN THE ARNEA GRANITE.

1. 89-91 Vosporou Str. 544 54 Thessaloniki.
2. Aristotle University, Thessaloniki, GR-54006, GREECE.

του αμφιβολίτη, που εντοπίσθηκε εντός του γρανίτη της Αρναίας, Α της Μαραθούσας. Στο κείμενο αναλύονται όλα εκείνα τα στοιχεία, τα οποία οδηγούν σε νέα συμπεράσματα για τη γεωτεκτονική εξέλιξη της περιοχής.

2. ΘΕΣΗ – ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Η περιοχή μελέτης οριοθετείται 1-1,5 km Α της Μαραθούσας (Σχ. 1) και εντός του γρανίτη της Αρναίας, ο οποίος εντοπίζεται 40 km περίπου Α-ΝΑ της Θεσ/νίκης. Ο εν λόγω γρανίτης έχει επίμηκες σχήμα με τη μεγάλη διάστασή του να είναι περίπου 22 km και τη μικρή 13 km (Oladeji 1997). Γεωτεκτονικά εντάσσεται στις Εσωτερικές Ελληνίδες Ζώνες και βρίσκεται στο όριο μεταξύ της Σερβο-Μακεδονικής μάζας και της Περιροδοπικής Ζώνης, όπως αυτή ονομάστηκε από τους Kauffmann et al. (1976), ή Αυτόχθονη Σειρά της Σβούλας κατά Χατζηδημητριάδη (1990 b).

Ο γρανίτης της Αρναίας θεωρείται από τους Kockel et al. (1971,1977) ως ένας λευκοκρατικός-διμαρμαρυγιακός γρανίτης, ο οποίος διείσδυσε μέσα στους γνευσίους της Σερβο-Μακεδονικής μάζας και μάλιστα παράλληλα στο δυτικό της όριο. Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς, ο γρανίτης μεταμορφώθηκε στην πρασινοσχιστολιθική φάση, πριν το Άνω Ιουρασικό-Κάτω Κρητιδικό, στοιχειοθετώντας την άποψη αυτή από το γεγονός, ότι η Άνω Ιουρασική-Κάτω Κρητιδική μολλάσα της περιοχής «Δούπκον» δεν συμμετείχε στη μεταμόρφωση αυτή. Ως ηλικία διείσδυσης του γρανίτη πρότειναν τα 180 M.a., ηλικία που προσδιόρισε με μέθοδο K-Ar για τον γρανίτη του Μονοπήγαδου ο Ricou (1965), με την προϋπόθεση ότι τα δύο πλουτωνικά σώματα είναι συνήλικα.

Οι De Wet et al. (1989) και De Wet (1989) χαρακτηρίζουν τον πλουτωνίτη της Αρναίας ως υπεραργιλλικό καθώς και γρανίτη S-τύπου, που δημιουργήθηκε από ανάτηξη φλοιού με περιορισμένη διαφοροποίηση του υλικού του. Εξαιτίας της παρουσίας μυλωνίτη στο ΝΔ όριό του, θεωρούν την τοποθέτησή του τεκτονική. Υποθέτουν ότι ο γρανίτης διείσδυσε μετά το τεκτονικό γεγονός που προκάλεσε τη δημιουργία σχιστότητας στους σχηματισμούς της Σερβο-Μακεδονικής μάζας, επειδή η σχιστότητα του γρανίτη νότια της λίμνης Βόλβης, σχηματίζει γωνία με εκείνη των πετρωμάτων του περιβάλλοντός του. Προσδιόρισαν την ηλικία μεταμόρφωσής του σε 136 ± 0,9 M.a. με Ar^{40}/Ar^{39} σε φλογοπίτη και την ερμηνεύουν ως ηλικία της νεότερης παραμόρφωσης, ενώ για τη διείσδυσή του προσδιόρισαν ηλικία 155 ± 11 M.a. με Rb/Sr σε ολικό πέτρωμα.

Σύμφωνα με τον Oladeji (1997) ο γρανίτης της Αρναίας είναι αυτόχθονος, υπέστη όμως τόσο στη διάρκεια της διείσδυσης όσο και μετά έντονα τα φαινόμενα της τεκτονικής καταπόνησης, με αποτέλεσμα η τεκμηρίωση της αυτοχθονότητας να καθίσταται σήμερα αρκετά δύσκολη.

3. ΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΑ – ΜΕΤΑΜΟΡΦΩΣΗ

Ο μελετούμενος αμφιβολίτης έχει διαστάσεις 150Χ8 m. Έχει ως επί το πλείστον σκούρο πράσινο χρώμα, παρουσιάζει όμως και τεφρό πράσινο και είναι λιγότερο συμπαγής κατά μήκος της ίδιας παράταξης. Εμφανίζεται υπό μορφή ξενολίθου σε απλίτη του γρανιτικού σώματος της Αρναίας, ο οποίος τον εγκλώβισε κατά την άνοδο του μάγματος. Απλιτικοί φακοί διαστάσεων μέχρι 40 cm καθώς και απλιτικά φλεβίδια πάχους 10 cm και μήκους 3-4 m βρίσκονται μέσα στον αμφιβολίτη, κοντά στην επαφή με τον απλίτη.

Μελετήθηκαν μικροσκοπικά τόσο ο αμφιβολίτης και ο απλίτης όσο και η ζώνη επαφής μεταξύ απλίτη και αμφιβολίτη.

Α) Μετα-απλίτης

Στον μετα-απλίτη η μικροσκοπική μελέτη έδειξε την εξής ορυκτολογική παραγένεση: χαλαζίας + αλβίτης + φεγγίτης + επίδοτο + τιτανομαγνητίτης + απατίτης + μαγνητίτης ± ζιρκόνιο.

Οι φεγγίτες είναι σχετικά φτωχοί σε σελαδονίτη. Ο αριθμός των ατόμων Si στο δομικό τύπο κυμαίνεται από 3,2-3,3 a.p.f.u. (11 O), περιεκτικότητα που διατηρείται σταθερή προς όλες τις κατευθύνσεις, δείχνοντας την ύπαρξη μιας γενιάς φεγγιτών. Σε κρύσταλλο τιτανομαγνητίτη παρατηρούνται ελασμάτια ιλμενίτη (παράλληλα στο σχισμό). Τον τιτανομαγνητίτη περιβάλλει τιτανίτης μεγάλης περιεκτικότητας σε Al_2O_3, που κυμαίνεται από 6,55-9,69 wt.% (Σχ. 2C), γεγονός που δείχνει την υφιστάμενη μεταμόρφωση και την τελική μετατροπή του τιτανομαγνητίτη σε τιτανίτη. Ο αλβίτης κατά θέσεις μεταβάλλεται σε σερικίτη, ενώ η μερική παρουσία επιδότου εντός πλαγιοκλάστου οφείλεται πιθανόν στην αλλοίωση βασικότερων πλαγιοκλάστων σε συνθήκες χαμηλού έως μέσου βαθμού μεταμόρφωσης πρασινοσχιστολιθικής φάσης (Vernon 1975, Gapais 1989). Σύμφωνα με τα ορυκτά που προσδιορίσθηκαν και στην παραγένεση που εντάσσονται αυτά, η μεταμόρφωση του απλίτη εντάσσεται στην πρασινοσχιστολιθική φάση (Bucher & Frey 1994), η οποία πραγματοποιείται σε συνθήκες σχετικά υψηλής πίεσης λόγω της ύπαρξης των φεγγιτών (Massone & Szpurka, 1997).

LEGEND

Axios Zone
Circum-Rhodope Zone
Rhodope Zone
Serbo-Macedonian Zone
Štip-Axios Zone
Arnaea granite
Tectonic boundary
◊ Diamond locality
• Village

Σχ. 1 Σχηματικός γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Θεσσαλονίκης, κεντρική Μακεδονία, βόρεια Ελλάδα, που δείχνει τη διευθέτηση των γεωτεκτονικών ενοτήτων των Εσωτερικών Ελληνίδων και τις θέσεις των υπερυψηλής πίεσης μεταμορφωμένων πετρωμάτων (Kostopoulos et al. 2000).

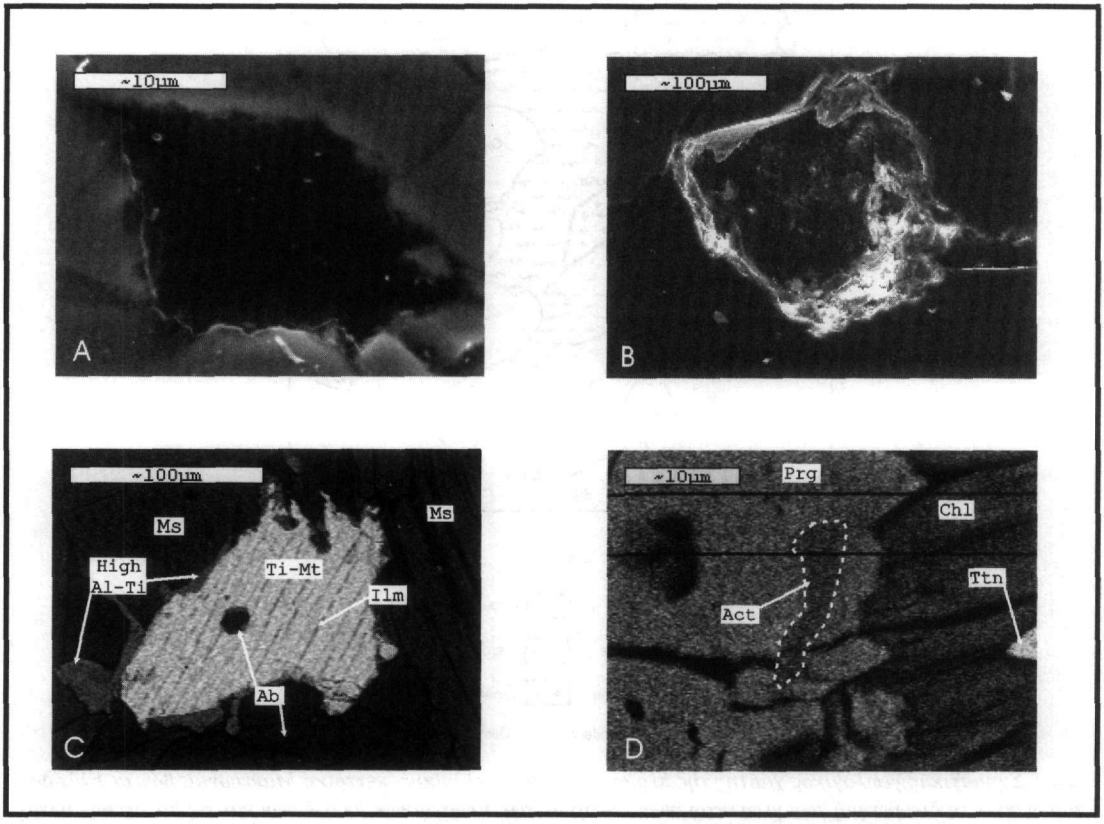
Fig. 1 Simplified geological map of the Thessaloniki area, Central Macedonia, northern Greece, showing the disposition of the Innermost Hellenic geotectonic units and the localities of ultrahigh-pressure crustal metamorphic rocks (Kostopoulos et al. 2000).

Β) Αμφιβολίτης

Η κύρια ορυκτολογική παραγένεση του αμφιβολίτη είναι: αμφίβολος + επίδοτο (ζοϊσίτης) + ιλμενίτης + γραφίτης + χαλαζίας + πλαγιόκλαστο + χλωρίτης + ρουτίλιο + απατίτης + μοσχοβίτης + φεγγίτης + ορθόκλαστο ± ζιρκόνιο. Η αμφίβολος είναι κυρίως παργασίτης και σπανιότερα εδενίτης. Πρόκειται για πέτρωμα ιζηματογενούς προέλευσης, όπως προκύπτει από την παραγένεση και τη μακροσκοπική παρατήρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο παργασίτης μετατρέπεται στα όριά του σε ακτινόλιθο (Σχ. 2D), γεγονός που δείχνει την ανάδρομη μεταμόρφωση, η οποία πραγματοποιείται σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης. Μέσα σε παργασίτη με διαστάσεις 173Χ1525 μm, παρατηρήθηκαν τα εξής ορυκτά: χαλαζίας + αλβίτης + χλωρίτης + ζιρκόνιο + επίδοτο (ζοϊσίτης) + ρουτίλιο + τιτανίτης. Τα κύρια οξείδια του αμφιβολίτη είναι ιλμενίτες, στα οποία παρατηρούνται κατά θέσεις κόκκοι οι οποίοι περιέχουν νησίδες ρουτιλίου και μεταβαίνουν σταδιακά από τον πυρήνα προς την περιφέρεια σε τιτανο-ιλμενίτη, τιτανομαγνητίτη και τελικώς μεταπίπτουν σε τιτανίτη, δείχνοντας τα στάδια της ανάδρομης μεταμόρφωσης, η οποία ολοκληρώνεται με τον σχηματισμό τιτανίτη στην περιφέρεια του ορυκτού.

Ο παργασίτης περιέχει εγκλείσματα φεγγίτη χαμηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, που ανέρχεται σε 3,3 a.p.f.u. (11 O). Ίδιας περιεκτικότητας φεγγίτες υπάρχουν διάσπαρτοι στον αμφιβολίτη, παρατηρήθηκαν όμως και κόκκοι οι οποίοι μετατρέπονται στα όριά τους σε μοσχοβίτη, ως αποτέλεσμα της ανάδρομης μεταμόρφωσης.

Τα πλαγιόκλαστα είναι κυρίως αλβίτες. Σπάνια διαπιστώνονται και πλαγιόκλαστα με μικρή περιεκτικότητα σε ανορθίτη (An=20%), τα οποία αλλοιώνονται σε σερικίτη. Αλβιτίωση και σερικιτίωση των πλαγιοκλάστων είναι αποτέλεσμα της ανάδρομης μεταμόρφωσης. Επίσης παρατηρούνται κόκκοι ορθοκλάστου εγκλεισμένοι σε αλβίτες. Ζιρκόνια εμφανίζονται διάσπαρτα στη μάζα του αμφιβολίτη, καθώς και ως εγκλείσματα σε



Σχ. 2 Μορφολογίες γραφίτη σε μεταμορφωμένο πέτρωμα υπέρ-υψηλής πίεσης, εντός του γρανίτη της Αρναίας (A, B). Εικόνα οπίσθιας σκέδασης (BSE image) συσσωματώματος τιτανομαγνητίτη, ιλμενίτη, τιτανίτη, αλβίτη, μοσχοβίτη, σε απλίτη (C). Εικόνα οπίσθιας σκέδασης (BSE image) συσσωματώματος τιτανίτη, χλωρίτη, ακτινόλιθου, παργασίτη, σε αμφιβολίτη (D).

Fig. 2 Graphite morphologies in ultra high-pressure crustal metamorphic rock, within Arnaea granite (A, B). BSE image of Ti-Mt, Ilm, Ti, Ab, Ms assemblage, from aplite (C). BSE image of Ttn, Chl, Act, Prg, from amphibolite (D).

ιλμενίτη και ρουτίλιο.

Σε παργασίτη ανευρέθη έγκλεισμα "γραφιτιωμένου διαμαντιού", μεγέθους 20 μm περίπου (Σχ. 2A). Πρόκειται για μια τετραεδρική, κρυσταλλική μορφή γραφίτη, η ύπαρξη της οποίας πιστοποιήθηκε με ηλεκτρονική μικροανάλυση, με σύστημα διασποράς ενέργειας (EDS), καθοδηγούμενη από σύστημα Link ISIS και υποβοηθούμενη από εικόνες οπισθο-σκέδασης ηλεκρονίων (BSE) υψηλής ευκρίνειας, καθώς και από τη χρήση φάσματος RAMAN. Παρόμοιες τετραεδρικές αλλά και οκταεδρικές και κυβικές μορφές του γραφίτη ως είδη ψευδόμορφων διαμαντιών, έχουν ανακαλυφθεί στη θέση τους (in situ), σε μεταμορφωμένα πετρώματα από την κεντρική Μακεδονία (Kostopoulos et al. 2000). Πρόκειται για πετρώματα ιζηματογενούς προέλευσης, όπως εκλογίτης, φυλλίτης, χαλαζίτης και σχιστόλιθος, τα οποία έχουν υποστεί ανάδρομη μεταμόρφωση στην πρασινοσχιστολιθική φάση. Τα γραφιτιωμένα διαμάντια στους παραπάνω σχηματισμούς παρατηρούνται ως εγκλείσματα μέσα σε γρανάτη, χαλαζία και γραφίτη, το μέγεθός τους δε ποικίλει από 2 έως 300 μm. Σε αντίθεση με δημοσιευμένα φάσματα RAMAN σε γραφιτιωμένα διαμάντια από κρυσταλλικά μεταμορφωμένα πετρώματα, τα φάσματα RAMAN των ελληνικών δειγμάτων παρουσιάζουν χαμηλή κρυστάλλωση άνθρακα. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται σε μία γρήγορη εναλλαγή φάσης η οποία διευκολύνθηκε από μη υδροστατικές συμπιεστικές τάσεις επαφής, σε ζώνες διάτμησης πολύ μεγάλου βάθους, με αποτέλεσμα την ταχύτατη απελευθέρωση πίεσης (Gogotsi et al. 1999).

Η ύπαρξη γραφιτιωμένων διαμαντιών εντός του αμφιβολίτη δείχνει, ότι το αρχικό πέτρωμα (εκλογίτης ;) σχηματίσθηκε σε συνθήκες εξαιρετικά υψηλών πιέσεων και ακολούθως ανάδρομα μεταμορφώθηκε σε αμφιβολίτη.

Γ) Ζώνη επαφής μεταξύ απλίτη-αμφιβολίτη

Κατά τη μικροσκοπική εξέταση της ζώνης επαφής μεταξύ απλίτη και αμφιβολίτη, η κύρια ορυκτολογική παραγένεση που παρατηρείται είναι: χαλαζίας + αλβίτης + μοσχοβίτης + επίδοτο + χλωρίτης. Εντός του απλίτη και κοντά στην επαφή με τον αμφιβολίτη παρατηρούνται διάσπαρτα εγκλείσματα της αμφιβόλου (παργασίτης), καθώς και έγκλεισμα "γραφιτιωμένου διαμαντιού" μεγέθους 200 μm περίπου, προερχομένου από τον αμφιβολίτη, το οποίο περικλείει επίσης έγκλεισμα χαλαζία (Σχ. 2Β). Πρόκειται για μια οκταεδρική μορφή γραφίτη, η οποία παρουσιάζεται ως ένα είδος ψευδόμορφου διαμαντιού.

Μέσα σε αμφίβολο παρατηρείται χλωρίτης καθώς και νησίδες τιτανίτη μέσα σε χλωρίτη, ενώ μέσα σε αλβίτη διαπιστώνονται πολύ μικροί κόκκοι ορθοκλάστου καθώς και χλωριτιωμένος βιοτίτης, γεγονός που δείχνει την ανάδρομη μεταμόρφωση. Μερικοί κόκκοι επιδότου έχουν αλλανιτικό πυρήνα, ενώ παρατηρούνται και αρκετοί κόκκοι ιλμενίτη, οι οποίοι κατά τόπους σχηματίζουν κορώνα από τιτανίτη (με λίγο Al_2O_3) και απομίξεις ρουτιλίου, γεγονός που δείχνει επίσης την ανάδρομη μεταμόρφωση.

Εντός αμφιβόλου προερχομένης από τον αμφιβολίτη υπάρχει βιοτίτης και φεγγίτης με πλούσια περιεκτικότητα σε πυρίτιο, που ανέρχεται σε 3,55 a.p.f.u. (11 Ο). Πρόκειται περί ενός υπολειμματικού φεγγίτη, του οποίου η ύπαρξη υποδηλώνει ότι η μεταμόρφωση του αμφιβολίτη έγινε σε πολύ υψηλή πίεση (Massone & Szpurka, 1997).

4. ΓΕΩΘΕΡΜΟΒΑΡΟΜΕΤΡΙΑ

Γνωρίζοντας την ορυκτολογική παραγένεση που προέκυψε από τη μεταμόρφωση του αμφιβολίτη και με βάση την παραγένεση αμφίβολος-χλωρίτης-επίδοτο-αλβίτης-χαλαζίας, εφαρμόσθηκε η μέθοδος Triboulet (1992). Έτσι λοιπόν από πέντε διαφορετικά δείγματα του αμφιβολίτη προέκυψαν μεταμορφικές P-T συνθήκες 8,4 ± 1,2 kb και 380 ± 34 °C. Επομένως η ανάδρομη μεταμόρφωση του αμφιβολίτη έγινε σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση. Επίσης από τη χρήση θερμομέτρου μεταξύ ιλμενίτη και τιτανομαγνητίτη (Andersen et

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις ορυκτών

Πέτρωμα	Αμφιβολίτης								Απλίτης	
Δείγμα	17	7	4	6	8	6	15	2	20	26
Ορυκτό	Φεγγίτης	Φεγγίτης	Παργασίτης	Εδενίτης	Ακτινόλιθος	Χλωρίτης	Επίδοτο	Πλαγιόκλαστο	Φεγγίτης	Τιτανίτης
SiO_2	52,23	48,67	42,66	46,20	54,09	26,03	37,28	63,16	48,96	35,50
TiO_2	0,04	0,46	0,48	0,25	0,03		0,02		0,60	26,66
Al_2O_3	22,07	27,95	12,85	9,42	1,60	20,56	24,31	23,36	28,31	8,08
FeO	6,80	4,80	16,57	14,98	10,45	19,65	11,77	0,02	4,81	1,61
MnO	0,05	0,03	0,29	0,33	0,26	0,50	0,14		0,14	0,37
MgO	4,06	2,48	10,13	12,17	17,11	18,71	0,25		2,56	0,03
CaO	0,55		11,25	11,40	12,74		23,25	4,18		26,98
Na_2O	0,22	0,29	2,81	2,13	0,59	0,32	0,09	9,16	0,41	0,16
K_2O	8,89	9,28	0,23	0,06	0,06	0,05	0,07	0,08	10,33	0,02
Cr_2O_3				0,05		0,09				0,01
NiO		0,09	0,01						0,04	0,02
Total	94,91	94,05	97,28	96,99	96,93	85,91	97,18	99,99	96,16	99,44

Ο υπολογισμός κατιόντων έγινε με βάση τα ακόλουθα οξυγόνα ανά δομική μονάδα: Φεγγίτης: 11, Αμφίβολος: 23, Χλωρίτης: 28, Επίδοτο: 12.5, Άστριος: 8, Τιτανίτης: 5.

Si	3,55	3,32	6,42	6,87	7,79	5,46	3,05	2,79	3,29	1,14
Ti		0,02	0,05	0,03					0,03	0,64
Al	1,77	2,24	2,28	1,70	0,27	5,08	2,34	1,22	2,24	0,31
Fet	0,39	0,27	2,09	1,86	1,26	3,44	0,80		0,27	0,04
Mn			0,04	0,04	0,03	0,09	0,01		0,01	0,01
Mg	0,41	0,25	2,27	2,70	3,67	5,85	0,03		0,26	
Ca	0,04		1,81	1,82	1,96		2,04	0,20		0,93
Na	0,03	0,04	0,82	0,61	0,16	0,13	0,01	0,79	0,05	0,01
K	0,77	0,81	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01		0,89	
Cr						0,01				
Ni		0,01								

al. 1993) στον αμφιβολίτη, προκύπτει θερμοκρασία 700 °C περίπου. Με βάση τη θερμοκρασία αυτή και με τη χρήση των διαγραμμάτων των Massone & Szpurka (1997) για το φεγγίτη που βρέθηκε εντός παργασίτη με περιεκτικότητα σε πυρίτιο που ανέρχεται σε 3,55 a.p.f.u. (11 Ο) και με δεδομένη την ύπαρξη βιοτίτη, χαλαζία και ορθοκλάστου στην παραγένεση του αμφιβολίτη (προϋπόθεση απαραίτητη για τη χρήση των διαγραμμάτων), προκύπτει πίεση 15 kb περίπου, η οποία θεωρείται ως πίεση σχηματισμού του αμφιβολίτη.

Από τη χρήση θερμομέτρου αμφιβόλου-πλαγιοκλάστου (Holland & Blundy 1994) στον αμφιβολίτη, προκύπτει θερμοκρασία 670 °C σε πίεση 15 kb. Η πίεση αυτή προκύπτει τόσο από τα διαγράμματα των Massone &

Szpurka (1997) όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όσο και με τη χρήση των διαγραμμάτων των Ernst & Liu (1998) από την περιεκτικότητα του παργασίτη σε wt.% Al_2O_3 και TiO_2. Η πίεση αυτή αν και αρχικά ελήφθη με επιφύλαξη υπόψη, καθόσον τα διαγράμματα των Ernst & Liu (1998) αναφέρονται σε αμφιβόλους από βασάλτες μεσο-ωκεάνιας ράχης (MORB), τελικά έγινε αποδεκτή λόγω ταύτισης με την προσδιορισθείσα πίεση των 15 kb από τα διαγράμματα των Massone & Szpurka (1997). Αν θεωρηθεί ότι το πλαγιόκλαστο είναι λιγότερο βασικό λόγω της μεταμόρφωσης, τότε η θερμοκρασία των 670 °C πρέπει να ληφθεί ως η ελάχιστη θερμοκρασία μεταμόρφωσης του αμφιβολίτη. Λαμβάνοντας υπόψη επίσης τις υψηλές τιμές πίεσης (13-14 kb) στερεοποίησης του γρανίτη της Αρναίας, που προσδιόρισε ο De Wet (1989) με τη γεωβαρομέτρηση φεγγίτη υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο (3,54 a.p.f.u. 11 O), τις οποίες δεν αξιολόγησε, καθώς και τις τιμές πίεσης των 9 kb περίπου που προσδιόρισε ο Oladeji (1997) σε κερατίτες που σχηματίσθηκαν από μεταμόρφωση επαφής με τον γρανίτη, αλλά και σε φογκεσίτη εντός του γρανίτη, συμπεραίνεται ότι η μεταμόρφωση του αμφιβολίτη πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες πίεσης παρόμοιες με αυτές του σχηματισμού του γρανίτη.

Επίσης από τη χρήση θερμομέτρου πλαγιοκλάστου-ορθοκλάστου (Elkins & Grove 1990) στον αμφιβολίτη, προκύπτει θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης των παραπάνω ορυκτών στους 425 °C. Η θερμοκρασία αυτή είναι συγκρίσιμη με τη θερμοκρασία που προκύπτει από τη χρήση της μεθόδου του Triboulet (1992), δείχνοντας ότι η ανάδρομη μεταμόρφωση του αμφιβολίτη ολοκληρώνεται στην παραπάνω θερμοκρασία. Παρόμοια θερμοκρασία (448 °C) ανακρυστάλλωσης πλαγιοκλάστων στον γρανίτη της Αρναίας προσδιορίζει ο Oladeji (1997), την οποία θεωρεί ως μέγιστη θερμοκρασία μεταμόρφωσης του γρανίτη. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η θερμοκρασία της ανάδρομης μεταμόρφωσης του αμφιβολίτη και η θερμοκρασία μεταμόρφωσης του γρανίτη είναι περίπου ταυτόσημες.

Η παρουσία "γραφιτιωμένων διαμαντιών" στον αμφιβολίτη συνηγορεί υπέρ της άποψης για πρόδρομη μεταμόρφωση ενός ιζηματογενούς πετρώματος σε εκλογίτη, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των 700 °C) και πιέσεις που κατ' ελάχιστον εκτιμώνται στα 30-35 kb. Ο εκλογίτης μεταμορφώνεται ανάδρομα σε αμφιβολίτη, εγκλωβίζεται από τον γρανίτη της Αρναίας κατά την άνοδό του και τελικά υφίσταται ανάδρομη μεταμόρφωση στην πρασινοσχιστολιθική φάση. Όλες οι μεταμορφικές φάσεις, όπως αυτές αναλύθηκαν παραπάνω, αναπαριστώνται σχηματικά στο διάγραμμα (Σχ 3).

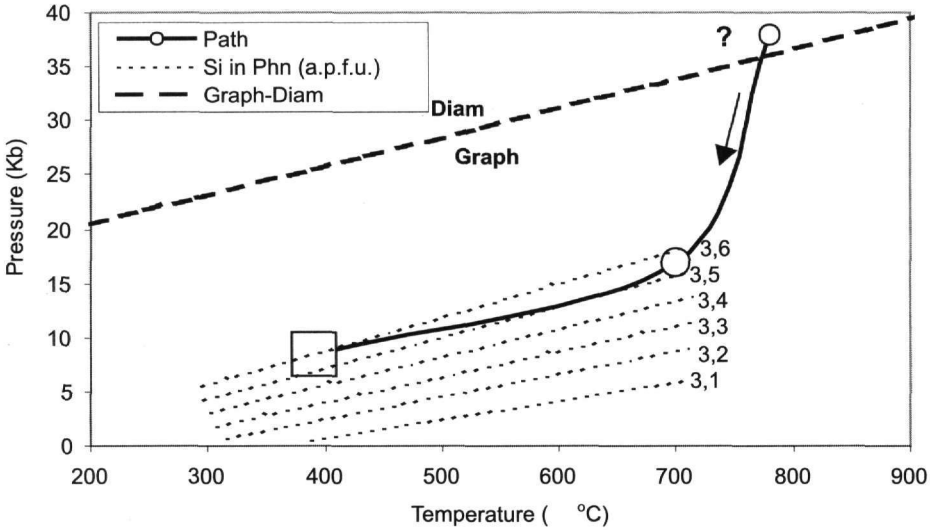
5. ΧΡΟΝΟΛΟΓΗΣΗ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΓΕΓΟΝΟΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο αμφιβολίτης που μελετήθηκε στην περιοχή της Μαραθούσας αποτελεί ένα ξενόλιθο μικρών διαστάσεων, ο οποίος εγκλωβίσθηκε σε νατριούχο απλίτη του γρανίτη της Αρναίας, κατά την άνοδο του μάγματος.

Εντός του αμφιβολίτη, αλλά και εντός της ζώνης επαφής με τον απλίτη, ανευρέθησαν τετραεδρικές και οκταεδρικές μορφές "γραφιτιωμένων διαμαντιών", γεγονός που υποδηλώνει ότι το μητρικό πέτρωμα, ιζηματογενούς προέλευσης, μεταμορφώθηκε σε εκλογίτη, σε συνθήκες πολύ υψηλών πιέσεων.

Από τη μελέτη της ορυκτολογικής παραγένεσης του αμφιβολίτη, του απλίτη και της ζώνης επαφής μεταξύ αμφιβολίτη-απλίτη, καθώς και από την εφαρμογή μεθόδων γεωβαροθερμομετρίας, προκύπτουν τα εξής: Ο εκλογίτης μεταμορφώνεται σε συνθήκες πολύ υψηλής πίεσης (30-35 kb κατ' ελάχιστον) και ακολούθως ανάδρομα μεταπίπτει σε αμφιβολίτη, σε μεταμορφικές P-T συνθήκες που αντιστοιχούν σε πίεση 15 kb και ελάχιστη θερμοκρασία 670 °C. Ο αμφιβολίτης εγκλωβίζεται κατά την άνοδο του γρανίτη της Αρναίας υφιστάμενος ανάδρομη μεταμόρφωση στην πρασινοσχιστολιθική φάση, η οποία συμπίπτει με τη μεταμόρφωση του γρανίτη σε P-T συνθήκες των 8,4 ± 1,2 kb και 380 ± 34 °C αντίστοιχα. Παρόμοιες μεταμορφικές συνθήκες αναφέρονται σε μεταμορφωμένα πετρώματα ιζηματογενούς προέλευσης από την κεντρική Μακεδονία, στα οποία ανευρέθησαν γραφιτιωμένα διαμάντια (Kostopoulos et al. 2000).

Από δεδομένα χρονολόγησης του γρανίτη της Αρναίας με μέθοδο προσδιορισμού Pb-Pb σε ζιρκόνια του γρανίτη (Kostopoulos et al. 2001), προκύπτει ότι η ηλικία κρυστάλλωσης αυτού οριοθετείται στα 215 ± 1,8 M.a. (Νόριο). Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η μεταμόρφωση του εκλογίτη πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες υπέρ υψηλών πιέσεων πριν το Άνω Τριαδικό, πιθανόν το Άνω Παλαιοζωϊκό. Η παραπάνω διαπίστωση σε συνδυασμό με την αρχική παρουσία διαμαντιών μικρού μεγέθους και σε άλλους σχηματισμούς στο χώρο της κεντρικής Μακεδονίας, καταδεικνύει μία νέα ζώνη υψηλότατης πίεσης, το πλάτος της οποίας δεν έχει ακόμα καθοριστεί. Ο εκλογίτης, κατά τη διάρκεια του Τριαδικού, λόγω ανόδου της περιοχής υφίσταται ανάδρομη μεταμόρφωση και μετατρέπεται σε αμφιβολίτη. Τελικά ως αμφιβολιτικός ξενόλιθος εντός του γρανίτη της Αρναίας, μεταμορφώνεται μαζί με τον γρανίτη σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης.



Σχ. 3 Σχηματική πορεία των P-T συνθηκών μεταμόρφωσης από υπέρ-υψηλής πίεσης αμφιβολίτη, εντός του γρανίτη της Αρναίας.

Fig. 3 Shematic path of the P-T metamorphic conditions from UHP amphibolite, within Arnaea granite.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συνάδελφοί μας Μάνος Κατριβάνος, Στέλιος Αυγερινάς και Μάρκος Τρανός, με τη βοήθειά τους στην καλύτερη παρουσίαση των σχημάτων και του κειμένου, συνέβαλαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωση της εργασίας. Τους ευχαριστούμε θερμά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ANDERSEN, D. J., LINDSLEY, D., H. & DAVIDSON, D., M. (1993): Quilf: a pascal program to assess equilibria among Fe-Mg-Mn-Ti oxides. Pyroxenes, olivine, and quartz. *Comput. Geosci.,* 19, 1333-1350 pp.

BUCHER, K. & FREY, M. (1994): Petrogenesis of metamorphic rocks. 6th edition, Complete Revision of Winkler's Textbook. *Springer–Verlag.*

DE WET, A. P., MILLER, J. A., BICKLE, M. J & CHAPMAN, H. J. (1989): Geology and geochronology of the Arnea, Sithonia and Ouranopolis intrusions, Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Tectonophysics,* 161, 65-79 pp.

DE WET, A. P. (1989): Geochemistry of the Ouranopolis, Sithonia and Arnea intrusions, Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Ph.D. Thesis,* Univ. of Cambridge.

ELKINS, L., T. & GROVE, T., L. (1990): Ternary feldspar experiments and thermodynamic models. *American Mineralogist,* vol. 75, 544-559 pp.

ERNST, W. & LIU, J. (1998): Experimental phase-equilibrium study of Al- and Ti- contents of calcic amphibole in MORB-A semiquantitative thermobarometer. *American Mineralogist,* vol. 83, 952-969 pp.

GAPAIS, D. (1989): Shear structures within deformed granites: Mechanical and thermal indicators. *Geology,* v. 17, 1144-1147 pp.

GOGOTSI, Y. G., KAILER, A. & NICKEL, K. G. (1999): Transformation of diamond to graphite: *Nature,* v. 401, 663-664 pp.

HOLLAND, T. & BLUNDY, J. (1994): Non-ideal interaction in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Cont. Miner. Petrol.,* 116, 433-447 pp.

KAUFFMANN, 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. géol.* France, (7), 18/2, 225-230 pp.

KOCKEL, F., MOLLAT, H., & WALTHER, H. (1971): Geologie des Serbo-Mazedonishen Massivs und eines mesozoishen Rahmens (Nordgriechenland). *Geol. Jb.* 89, 529-551 pp. Hannover.

KOCKEL, F., MOLLAT, H., & WALTHER, H. (1977): Erlauterungen zur geologischen Karte der Chalkidhiki und angrenzender Gebiete 1:100.000 (Nord-Griechenland) *Bundesanstalt fur Geowissenschaften und Rohstoffe,* Hannover.

KOSTOPOULOS, D., REISCHMANN, T. & SKLAVOUNOS, S. (2001): Palaeozoic and Early Mesozoic Magmatism and Metamorphism in the Serbo-Macedonian Massif, Central Macedonia, Northern Greece. *EUG XI,* 8-12/4/2001. J. conf. Abs., 318 p. Strasbourg.

KOSTOPOULOS, D., IOANNIDIS, N. & SKLAVOUNOS, S. (2000): A new occurrence of ultrahigh-pressure metamorphism, central Macedonia, northern Greece: evidence from graphitized diamonds?. *International Geology Reviw,* vol. 42, 545-554 pp.

MASSONE, H. –J. & SZPURKA, Z. (1997): Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O and K_2O-FeO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. *Lithos,* 41, 229-250 pp.

OLADEJI, A. (1997): Η έρευνα του γρανίτη της Αρναίας από γεωλογική και πετρογραφική άποψη. *Διδακτορική διατριβή,* Α.Π.Θ., 181 p.

RICOU, L. (1965): Contribution a l' etude geologique de la bordur sud-ouest du Massiv Serbo-Macedonian aux environs de Salonique. *These 3^{em} sycle,* Paris, 1-121 pp.

TRIBOULET, C. (1992): The (Na-Ca) amphibole-albite-chlorite-epidote-quartz geothermobarometer in the system S-A-F-M-C-N-H_2O. 1. An empirical calibration. *J. Metamorphic Geol.,* 10, 545-556 pp.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 901-910, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 901-910, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΚΗ – ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΙΤΩΝ (ΠΡΑΣΙΝΙΤΩΝ) ΤΗΣ ΛΑΥΡΕΩΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ

K. ARIKAS[1], M. PAPE[1], Κ. ΣΕΡΕΛΗΣ[2] & Α. ΤΣΑΓΚΑΛΙΔΗΣ[2]

ΣΥΝΟΨΗ

Η ΝΑ Αττική, μέρος της Αττικοκυκλαδικής μάζας αποτελείται από γνεύσιους, χαλαζίτες, μεγάλες σειρές μαρμάρων και σχιστόλιθων και διάφορα μεταβασικά και μεταϋπερβασικά πετρώματα. Οι μεταβασίτες - πρασινίτες στη Λαυρεωτική εντοπίζονται σε περισσότερες από 60 εμφανίσεις. Τα σημαντικότερα ορυκτά τους είναι ο ακτινόλιθος, η ακτινολιθική κεροστίλβη και ο γλαυκοφανής ο οποίος συχνά αντικαθίσταται από χλωρίτη, αλβίτη και επίδοτο – κλινοζωισίτη. Με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση θεωρείται ότι έχουν υποστεί μέσης πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωση. Η παρουσία όμως του γλαυκοφανούς δείχνει ότι προηγήθηκε μια μεταμόρφωση υψηλής πίεσης σε συνθήκες υποβύθισης. Η λεπτομερής μελέτη των διακριτικών διαγραμμάτων ταξινόμησης κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των πρασινιτών της Λαυρεωτικής δείχνει ότι οι πρωτόλιθοι ήταν βασάλτες με υποαλκαλικό χαρακτήρα. Το γεωτεκτονικό περιβάλλον γένεσης των μαγμάτων ήταν η μεσοωκεάνεια ράχη MORB. Τα μάγματα αυτά έχουν θολεϊτικό χαρακτήρα και κατατάσσονται στους εμπλουτισμένους βασάλτες τύπου E- ή P-MORB.

ABSTRACT

The SE part of Attica belong to the Attico Cycladic massif and comprises gneiss, quartzites series of marble and scists, metabasites and metaultrabasites. The metabasites (prasinittes) of Laurium area recognized in over 60 outcrops. The main mineral of the metabasites are actinolites, actinolitic hornblende glaucophan frequently altered to chlorite, albite, epidot – clinozoisite and chlorite which in the most frequent mineral. According to the mineral composition those metabasites have been affected by an intermediate to high temperature green – schist metamorphic phase. Nevertheless the presence of glaucophane shows that a high pressure metamorphic phase under subduction conditions was preceded. The detailed study of distinctive classification diagrams based on the main and trace elements of the Laurium prassinites showed a subalkalic basaltic character. The geotectonic environment of thoss basaltic magmas should be of MORB type with a tholeiitic character belonging the E or P-MORB type basalts.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Λαύριο, μεταβασίτες, πρασινίτες, ορυκτολογία, πετρολογία, γεωτεκτονικό περιβάλλον.
KEY WORDS: Laurio, metabasites, prasinites mineralogy, petrology, geotectonic environment.

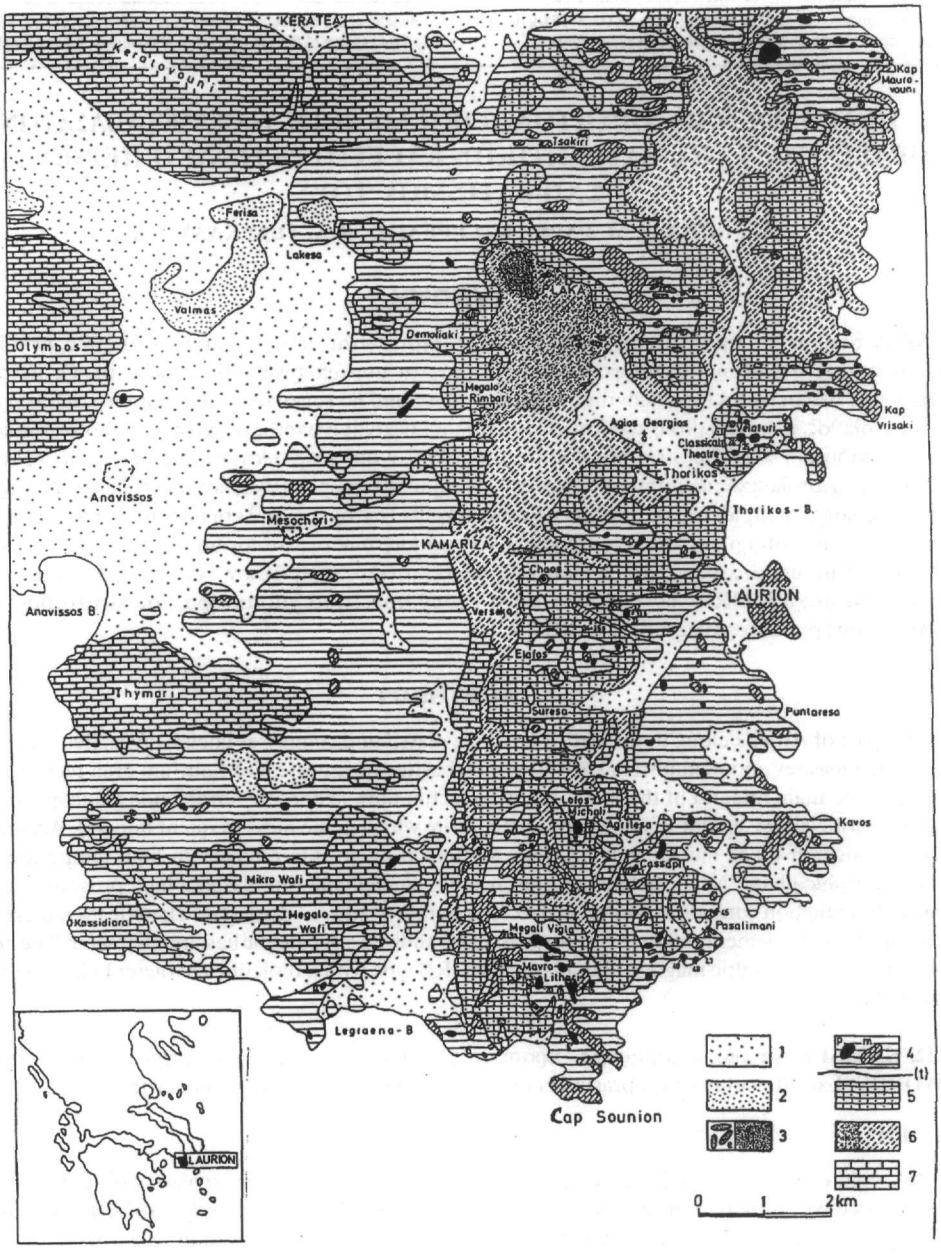
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ΝΑ τμήμα της Αττικής, η Νότια Εύβοια και όλες σχεδόν οι Κυκλάδες ανήκουν στην Αττικοκυκλαδική μάζα που επεκτείνεται ανατολικά στη μεταμορφωμένη μάζα του Μεντερές στη Μ. Ασία. Τα μεταμορφωμένα πετρώματα της μάζας αυτής αποτελούνται κυρίως από γνεύσιους, χαλαζίτες και μεγάλες σειρές μαρμάρων με παρεμβολές μεταβασιτών και μεταϋπερβασικών πετρωμάτων.

Τεκτονικές φάσεις των Μέσο και Νεοελληνίδων διαμόρφωσαν τη δομή της Αττικής. Στις φάσεις αυτές διείσδυσαν γρανιτοειδή πλουτώνια πετρώματα που τα συναντάμε συχνά στις Κυκλάδες αλλά και στη Λαυρεωτική. Οι LEPSIUS (1893), KOBER (1929), κ.ά. ήταν οι πρωτοπόροι στη γεωλογική μελέτη της Αττικής.

Λεπτομερής γεωλογική και κοιτασματολογική περιγραφή του ΝΑ τμήματος της Αττικής έγινε από τους MAPINO & PETRASCHECK (1956), οι οποίοι διέκριναν δύο σειρές γεωλογικών σχηματισμών: α) μία αυτόχθονη, που αποτελείται από μάρμαρα και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους, και β) μία αλλόχθονη υπό μορφή φυλλιτικού, καλύμματος που περιέχει σώματα μεταβασιτών οι οποίοι φέρουν το όνομα «πρασινίτες».

1. Mineralogisch-Petrographisches Inst., Grindelallee 48, 20146, Hamburg, Germany.
2. Εργ. Ορυκτολογίας-Γεωλογίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Ιερά Οδός 75, 118 55, Αθήνα.



Υπόμνημα

1 Τεταρτογενή
1 Τριτογενή (Νεογενή)
3 Γρανοδιορίτης Πλάκας
e γρανοδιορητικές φλέβες (Ευρίτες)
4 Αλλόχθονο σχιστολιθικό κάλυμμα
m = Ενδιάμεσο μάρμαρο
p = Πρασινίτες t = Γραμμή επώθησης
5 Ανώτερο μάρμαρο
6 Μαρμαρυγιακός σχιστόλιθος Καισαριανής
7 Κατώτερο μάρμαρο

Legend

1 Quaternary
2 Tertiary (Neogen)
3 Granodiorit of Plaka
e – Granodioritic dykes (Eurites)
4 Allocthon schist nappes
m = intermediate marbles
p = Prasinites t = overthrust line
5 Upper marble
6 Mica schists Kesariani
7 Lower marbles

3 – 52 Αριθμοί δειγμάτων

Σχ. 1 Γεωλογικός χάρτης της Λαυρεωτικής (Γ. Μαρίνου & W. Petrascheck, 1956)
Fig. 1 Geological map of Laurium by G. Marinos & W. Petrascheck, 1956)

Στο γεωλογικό χάρτη της περιοχής (ΜΑΡΙΝΟΣ & PETRASCHECK, 1956) έχουν χαρτογραφηθεί περισσότερες από 60 εμφανίσεις μεταβασιτών. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής έγινε δειγματοληψία από τις 28 σημαντικότερες εμφανίσεις. Μελετήθηκε μεγάλος αριθμός λεπτών τομών με πολωτικό μικροσκόπιο και πραγματοποιήθηκαν 36 χημικές αναλύσεις. Οι αναλύσεις έγιναν με XRF σε συσκευή τύπου Philips PW 1410 του πετρογραφικού εργαστηρίου του Πανεπιστημίου του Αμβούργου. Μικροαναλύσεις ορυκτών έγιναν σε 15 δείγματα με μικροαναλυτή τύπου Cameca, Camebax-microbeam, στο ίδιο Πανεπιστήμιο.

Μορφολογία των μεταβασιτών - πρασινιτών

Ο όρος «πρασινίτης» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον KALKOWSKY το 1886. Προέρχεται από τη λέξη <<πράσινο>>, που είναι το χρώμα του πετρώματος λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε χλωρίτη, επίδοτο και αμφίβολο.

Οι πρασινίτες, ως μεταμορφωμένα βασικά και εν μέρει υπερβασικά πετρώματα έχουν αρκετά χαμηλές τιμές σε SiO_2 (έως 41,6%). Τα ιστολογικά χαρακτηριστικά των πρασινιτών δείχνουν ότι τα πετρώματα αυτά είχαν εν μέρει ηφαιστειακό έως πορφυριτικό ιστό και ρευστική υφή, συχνά όμως δείχνουν κρυπτόλιθους με πλουτωνικό χαρακτήρα. Στην ύπαιθρο ορισμένες εμφανίσεις πρασινιτών έχουν τη μορφή <<Pillow lava>> ή ενστρώσεις που δίνουν την υφή ρευστικής βασαλτικής λάβας. Οι πρασινίτες, ως ανθεκτικά πετρώματα στη μηχανική και χημική διάβρωση, εμφανίζονται - λόγω της διαφορικής διάβρωσής τους σε σχέση με τα περιβάλλοντα πετρώματα - στις οξύληκτες κορυφές πολλών λόφων όπως.στο Μαύρο Λιθάρι, στη Μεγάλη Βίγλα κ. ά. βόρειοδυτικά του Σουνίου και στο Βελατούρι, βόρεια της πόλης του Λαυρίου.

Ορυκτολογία - Πετρολογία

Οι πρασινίτες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία όσον αφορά τον ιστό, την ορυκτολογική σύσταση και το χημισμό τους.

Τα κύρια ορυκτά τους είναι ο ακτινόλιθος, ο χλωρίτης, το επίδοτο, ο ζωισίτης και ο αλβίτης. Συχνά συμμετέχει κατά τόπους σε σχετικά μεγάλη ποσότητα και ο ασβεστίτης. Σε μερικά δείγματα (από το λόφο Βελατούρι) ο γλαυκοφανής αποτελεί το κύριο ορυκτό. Στα δευτερεύοντα ορυκτά ανήκουν ο γλαυκοφανής, ο φεγγίτης και ο τιτανίτης. Σε ελάχιστες ποσότητες συμμετέχουν επίσης ο βιοτίτης, ο χαλαζίας και τα μεταλλικά ορυκτά μαγνητίτης και χαλκοπυρίτης. Σε ένα δείγμα (52) βρέθηκαν πολλοί κρύσταλλοι πρενίτη.

Κλινοπυρόξενοι: Μόνο στις βόρειες εμφανίσεις της Λαυρεωτικής, Α και ΒΔ του ακρωτηρίου Μαυροβούνι, διατηρήθηκαν υγιείς μαγματικοί κλινοπυρόξενοι των αρχικών βασικών πετρωμάτων. Το μέγεθος των κρυστάλλων τους είναι συνήθως 1X0,5 mm και μερικές φορές 2X1 mm. Με βάση τη χημική τους σύσταση ταξινομούνται στο διάγραμμα του MORIMOTO et al. (1988) στο πεδίο του διοψιδίου έως το πεδίο του διοψιδικού αυγίτη (σχήμα 2). Από τη μικροσκοπική εξέταση προκύπτει ότι οι κλινοπυρόξενοι της μεγαλύτερης εμφάνισης (δείγμ. 50 & 51) αποτελούν το κύριο ορυκτό ενός αρχικού γάββρου, ενώ σε δύο γειτονικές εμφανίσεις πρασινιτών (δείγμ. 52 & 53) αποτελούν φαινοκρύσταλλους βασάλτου με πορφυριτικό ιστό.

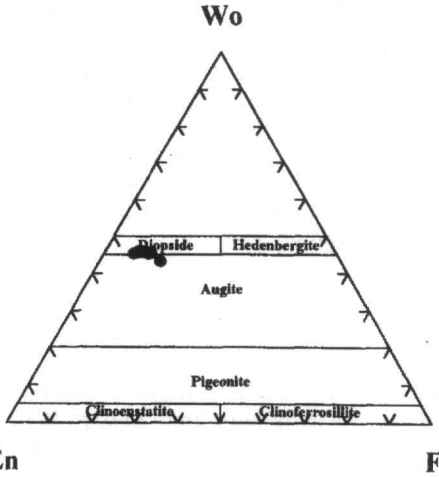
Ακτινόλιθος: Οι αμφίβολοι που επικρατούν στους πρασινίτες μας εντάσσονται στην κατηγορία του ακτινόλιθου ή της ακτινολιθικής κεροστίλβης HAWTHORNE (1981) (σχήμα 4). Ο ακτινόλιθος σχηματίζει συχνά λεπτοπρισματικούς κρυστάλλους που συμφύονται στενά μεταξύ τους. Συχνά όμως εμφανίζεται και με τη μορφή μεγάλων ινωδών πορφυροβλαστών. Επιμήκεις κρύσταλλοι ακτινόλιθων εγκλείονται συχνά σε αλβίτη.

Γλαυκοφανής: Απαντά σε ορισμένες μόνο εμφανίσεις. Σε ορισμένες θέσεις (π.χ. στο λόφο Βελατούρι) αποτελεί το κύριο ορυκτό του πετρώματος και συνοδεύεται από αλβίτη και χλωρίτη. Σχηματίζει συνήθως ιδιόμορφους επιμήκεις και μερικές φορές ακτινοειδείς – σφαιρολιθικούς κρυστάλλους. Σε όλα τα δείγματα που παρατηρήθηκαν στο μικροσκόπιο διαπιστώθηκε ότι ο γλαυκοφανής αντικαθίσταται από όλα τα άλλα ορυκτά του πετρώματος. Πιο συχνή είναι η αντικατάστασή του από χλωρίτη, όπου διακρίνονται όλα τα στάδια μερικής μέχρι και πλήρους αντικατάστασής του. Με βάση τη χημική του σύσταση και σύμφωνα και με το διάγραμμα ταξινόμησης κατά HAWTHORNE (1981) διακρίνεται σε σίδηρο-γλαυκοφανή και σε κροσσίτη (σχήμα 4).

Χλωρίτης: Ο χλωρίτης ανήκει στα κύρια ορυκτά του πρασινίτη. Παρουσιάζει μικρές αποκλίσεις στη χημική του σύσταση. Στο διάγραμμα των DEER et al. (1972) καταλαμβάνει μια στενή περιοχή μεταξύ ριπιδόλιθου, πυκνοχλωρίτη και βρουνσφιγκίτη (σχήμα 3).

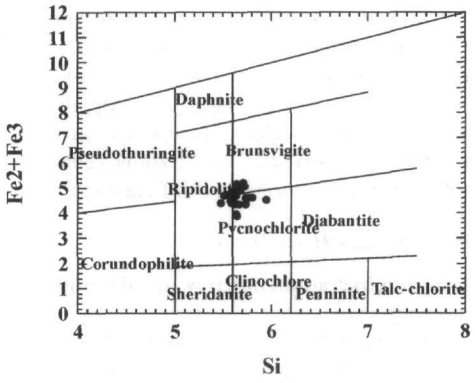
Αλβίτης: Από 35 μικροαναλύσεις αλβίτη δύο μόνο έδωσαν τιμές CaO 2,3% και 1,6%. Στις υπόλοιπες αναλύσεις η τιμή του CaO ήταν κάτω από 0,2%. Ο αλβίτης εμφανίζεται με διάφορες μορφές. Συχνά παρουσιάζεται με τη μορφή κόκκων και συνυπάρχει με ιδιόμορφους κρυστάλλους επίδοτου. Επίσης, συχνά πληροί τους χώρους μεταξύ των άλλων ορυκτών του πετρώματος. Σε ορισμένα δείγματα στα οποία τα ορυκτά διατηρούν κάπως τον ιστό του πρωτόλιθου (όπως αυτά με τους υπολειμματικούς κλινοπυρόξενους) τα αλβιτιωμένα πλαγιόκλαστα διατηρούν ακόμη την αρχική πρισματική τους μορφή.

Επίδοτο–κλινοζωισίτης: Το ορυκτό επίδοτο–κλινοζωϊσίτης εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα αλλά σε διαφορετικές αναλογίες. Σε μερικά δείγματα αποτελεί το επικρατέστερο ορυκτό, ενώ σε ένα δείγμα (24) ήταν το μοναδικό σχεδόν ορυκτό του πετρώματος (επιδοτίτης). Το μέγεθος (0,3 – 1,8 mm) και η μορφή των κρυστάλλων του διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Στα δείγματα που είναι πλούσια σε γλαυκοφανή εμφανίζονται αποστρογγυλεμένοι, θαμποί και ρυπαροί κόκκοι, που δίνουν την εντύπωση ότι είναι προϊόντα μιας παλαιότερης μεταμόρφωσης. Συνήθως όμως οι κρύσταλλοι του επιδότου-κλινοζωισίτη είναι διαυγείς, γωνιώδεις και ιδιόμορφοι. Από 33 μικροαναλύσεις προέκυψε μεγάλη διακύμανση σε Fe_2O_3 (από 0,9% έως 14,6% κ.β.) και σε Al_2O_3 (από 32,8% έως 21,3% κ.β). η οποία καλύπτει σχεδόν όλο το φάσμα χημισμού από κλινοζωισίτη έως πλούσιο σε σίδηρο επίδοτο. Μερικοί από τους κρυστάλλους που αναλύθηκαν έδωσαν 2,88% MgO (ασυνήθιστα υψηλό για επίδοτο-κλινοζωισίτη) και ανάλογα χαμηλότερες τιμές σε CaO.



Σχ. 2. Διάγραμμα ταξινόμησης πυρόξενων κατά MORIMOTO et al.(1988)

Fig. 2. Pyroxen classification diagram after MORIMOTO et al.(1988)



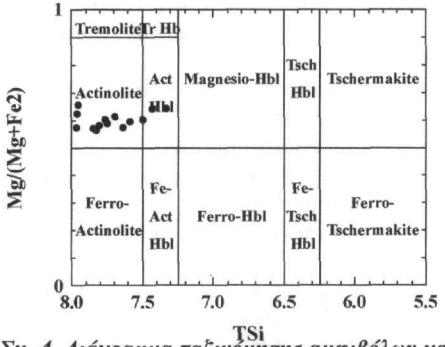
Σχ. 3 Διάγραμμα ταξινόμησης χλωριτών κατά DEER et al. (1972)

Fig. 3 Chlorites classification diagram after DEER et al. (1972)

Ασβεστίτης: Απαντά συχνά και σε σχετικά μεγάλες ποσότητες (βλ. ποσοστά CO_2 στον πίνακα αναλύσεων 1). Οι μικροαναλύσεις έδειξαν ότι πρόκειται για καθαρό ασβεστίτη.

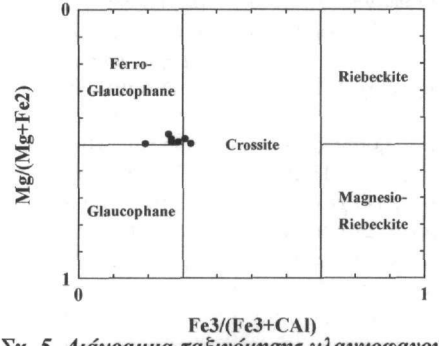
Πρενίτης: Μόνο σε μία εμφάνιση πρασινίτη (1,5 χιλιόμ. ΒΔ του ακρωτηρίου Μαυροβούνι, δείγμα 52) διαπιστώθηκε η παρουσία πρενίτη υπό μορφή ιδιόμορφων επιμήκων κρυστάλλων μεγέθους έως 0,7X0,1mm. Οι μικροαναλύσεις έδειξαν ότι έχει σταθερή σύσταση με: SiO_2=38.5%, Al_2O_3= 31.7% & CaO=18%.

Ως επουσιώδη ορυκτά εμφανίζονται ο Φεγγίτης (MgO έως 4,8 & FeO έως 5,4%), ο βιοτίτης, ο χαλαζίας, ο τιτανίτης και τα μεταλλικά ορυκτά μαγνητίτης, μαγνητοπυρίτης, σιδηροπυρίτης και χαλκοπυρίτης.



Σχ. 4. Διάγραμμα ταξινόμησης αμφιβόλων κατά HAWTHORNE (1981)

Fig. 4. Amphiboles classification diagram after HAWTHORNE (1981)



Σχ. 5. Διάγραμμα ταξινόμησης γλαυκοφανούς κατά HAWTHORNE (1981)

Fig. 5. Glaucophane classification diagram after HAWTHORNE (1981)

Πετρογένεση και πετρολογική ταξινόμηση των πρασινιτών της Λαυρεωτικής

Η ορυκτολογική σύσταση των πρασινιτών της Λαυρεωτικής δείχνει ότι έχουν υποστεί πρασινοσχιστολιθικής φάσης μεταμόρφωση.

Η ύπαρξη υπολειμμάτων γλαυκοφανούς, ο οποίος συχνά αντικαθίσταται από χλωρίτη του οποίου είναι μητρικό ορυκτό, δείχνει ότι προηγήθηκε μεταμόρφωση υψηλών πιέσεων – χαμηλών θερμοκρασιών κυανοσχιστολιθικής φάσης. Κατά τον BALTATZIS (1996), η μεταμόρφωση αυτή έγινε σε περιβάλλον υποβύθισης με συνθήκες πίεσης 7–7,5 Kbar και θερμοκρασίας 300 – 340^{0}C.

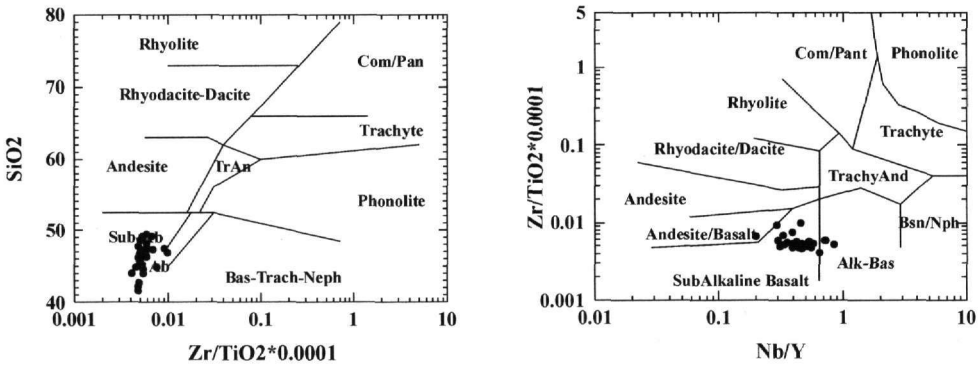
Παρόμοιες συνθήκες μεταμόρφωσης παρατηρήθηκαν στην Εύβοια και στα νησιά των Κυκλάδων Ανδρο, Τήνο Φολέγανδρο και Σίφνο (ALTHER 1979, 1982, DIXON, 1968, DIETRICH & DAVIS 1986). Λαμβάνοντας υπόψη τις ομοιότητες αυτές φαίνεται να δικαιολογείται η άποψη των KATSIKATSOS et al. (1986) και του JACOBSHAGRN (1986) ότι η Ν. Αττική, η Ν. Εύβοια και οι Β. Κυκλάδες αποτελούν ενιαία γεωτεκτονική ενότητα.

Από το συνδυασμό ορισμένων διακριτικών διαγραμμάτων ταξινόμησης συμπεραίνονται τα εξής:

- Σύμφωνα με τα διαγράμματα των COX et al. (1979) (σχήμα 8) και IRVINE & PARAGAR (1971) (σχήμα 9), οι πρασινίτες έχουν υποαλκαλικό – αλκαλικό βασαλτικό χαρακτήρα.
- Στο διάγραμμα Na_2O vs SiO_2 (σχήμα 11) τα περισσότερα δείγματα προβάλλονται στο πεδίο των αλκαλικών βασαλτών, ενώ στο διάγραμμα K_2O vs SiO_2 (σχήμα 10) προβάλλονται στο πεδίο των υποαλκαλικών βασαλτών και εν μέρει στο πεδίο των βασαλτών με χαμηλές περιεκτικότητες καλίου.
- Λαμβάνοντας υπόψη την προσφορά νατρίου και την έντονη αλβιτίωση κατά τη μεταμόρφωση των πρασινιτών, πρέπει να δεχθούμε ότι ο υποαλκαλικός χαρακτήρας ανταποκρίνεται καλύτερα στον αρχικό πετρολογικό χαρακτήρα των πρασινιτών. Η θέση των πρασινιτών κυρίως στο πεδίο των υποαλκαλικών βασαλτών στα διαγράμματα διάφορων ιχνοστοιχείων (Zr, Nb, Y) με SiO_2 και TiO_2 (σχήματα 6 και 7) κατά WINHCESTER & FLOYD (1976) ενισχύουν αυτή την άποψη.

Γεωτεκτονικό περιβάλλον δημιουργίας των πρωτόλιθων

Σχετικά με το γεωτεκτονικό περιβάλλον της γένεσης των βασαλτικών αυτών μαγμάτων η συσχέτιση ορισμένων ιχνοστοιχείων με οξείδια κύριων στοιχείων έδωσε συγκεκριμένα συμπεράσματα. Το διάγραμμα που φαίνεται στο σχήμα 12 δίνει στους πρωτόλιθους θολεϊτικό χαρακτήρα. Η προβολή των δειγμάτων στο διακριτικό διάγραμμα V vs Ti (σχήμα 13) κατατάσσει τους πρωτόλιθους στο πεδίο που προβάλλονται βασάλτες μεσοωκεάνιας ράχης (Ocean Floor Basaltes, OFB ή Mid Ocean Ridge Basaltes, MORB).

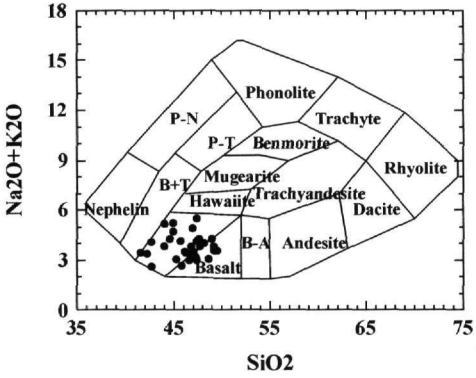


Σχ. 6 & 7. Διαγράμματα ταξινόμησης κατά WINHCESTER & FLOYD (1976)
Fig. 6 & 7. Classification diagrams after WINHCESTER & FLOYD (1976)

Πιν.1: ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΜΕΤΑΒΑΣΙΤΩΝ (ΠΡΑΣΙΝΙΤΩΝ) ΤΗΣ ΛΑΒΡΕΩΤΙΚΗΣ
Table1: CHEMICAL ANALYSIS METABASITES (PRASINIT) OF LAVRION

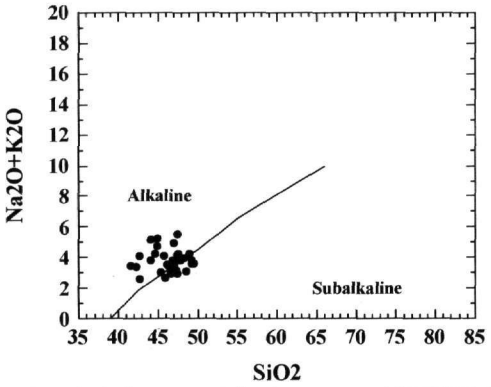
Δείγματα	Pr 2	Pr 3	Pr 4c	Pr 5	Pr 6	Pr 7	Pr8	Pr14	Pr15	Pr16	Pr17b	Pr18	Pr20	Pr21	Pr22	Pr23	Pr24	Pr25a
SiO_2	47.53	46.84	44.05	49.53	41.59	45.84	46.13	44.08	42.69	45.73	47.56	46.82	47.37	37.33	48.21	49.00	47.03	47.39
Al_2O_3	16.58	17.68	13.61	11.94	14.59	15.03	14.43	16.40	15.12	15.21	12.97	14.44	15.82	12.04	13.31	13.88	14.80	16.54
Fe_2O_3	10.69	7.71	15.48	14.07	12.43	9.94	11.87	8.07	11.42	9.81	13.81	9.58	13.21	6.99	13.18	11.38	10.96	11.71
MnO	0.24	0.16	0.21	0.21	0.17	0.18	0.19	0.16	0.17	0.15	0.19	0.16	0.18	0.18	0.20	0.16	0.17	0.14
MgO	7.91	7.02	7.00	7.67	7.01	5.68	7.19	4.25	6.37	6.11	7.72	7.36	6.57	3.69	7.24	7.07	6.22	3.63
CaO	4.82	9.03	7.89	8.20	10.52	14.57	9.39	11.73	13.18	10.31	7.49	11.23	7.74	18.85	7.65	8.32	10.87	8.91
Na_2O	2.96	2.80	3.61	3.48	2.76	2.56	3.39	4.99	2.38	3.15	3.22	3.00	3.84	3.86	3.75	2.95	3.44	4.73
K_2O	1.25	0.34	0.19	0.08	0.68	0.07	0.13	0.17	0.22	0.96	1.03	0.80	0.31	0.68	0.23	1.31	0.07	0.78
TiO_2	1.41	1.71	1.63	1.65	1.41	0.97	1.37	0.93	1.30	1.49	1.29	1.27	1.16	0.70	1.24	1.21	1.22	1.86
P_2O_5	0.19	0.27	0.17	0.02	0.13	0.09	0.15	0.15	0.11	0.16	0.12	0.14	0.17	0.10	0.06	0.10	0.11	0.39
SO_3	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.06	0.05	0.04	0.04
H_2O t	5.41	5.01	4.29	2.37	3.13	2.56	2.97	3.02	3.65	3.10	3.14	2.84	3.51	2.34	2.94	2.33	2.64	2.36
CO_2	0.14	0.20	1.33	0.70	4.04	2.64	1.33	5.10	2.99	2.52	1.01	2.19	0.36	12.39	2.20	1.60	0.37	1.51
Σύν.	99.44	98.81	99.52	99.97	98.50	100.18	98.58	99.09	99.65	98.74	99.61	99.88	100.29	99.21	100.26	99.36	97.94	100.00
Ιχνοστ. (ppm)																		
Ba	296	43	22	22	69	26	34	23	35	101	70	92	31	48	18	125	15	88
Ce	46	61	34	40	54	27	22	12	32	32	30	26	56	14	44	35	21	58
Co	46	34	71	65	60	64	57	70	66	63	60	73	66	55	54	106	67	32
Cr	258	199	146	286	272	193	137	254	262	155	128	147	225	124	138	314	179	106
Cu	21	41	159	95	110	70	82	118	107	95	117	107	84	86	117	70	84	47
Ga	24	24	17	10	21	20	18	20	23	19	11	20	15	19	18	15	21	18
La	9	6	18	3	10	9	9	7	1	0	3	15	2	1	11	0	7	9
Nb	12	15	16	16	16	11	11	10	15	15	17	14	15	10	11	16	16	17
Nd	17	26	12	11	17	6	14	8	11	13	11	12	16	8	16	16	11	19
Ni	43	90	75	100	85	81	72	84	92	80	64	81	71	67	62	82	79	47
Pb	8	6	11	5	3	0	7	0	0	1	0	2	1	6	1	0	2	49
Rb	29	6	8	3	22	0	2	4	8	26	22	19	12	24	9	28	4	21
Sr	62	64	108	64	280	183	99	261	131	119	80	109	128	297	129	91	132	287
Th	0	0	1	2	6	0	0	0	0	8	0	3	0	9	1	0	5	4
U	1	0	0	0	1	0	0	0	0	4	1	0	0	0	3	0	1	2
V	269	218	270	290	314	249	316	222	331	309	305	300	283	195	281	283	282	332
Y	41	33	25	22	29	27	28	28	29	31	24	27	29	29	26	19	30	52
Zn	94	67	122	107	78	71	86	48	68	60	83	79	98	52	80	71	78	112
Zr	130	168	67	97	67	49	66	51	64	73	76	70	65	46	72	64	70	129

Δείγματα	Pr25b	Pr26	Pr27	Pr32	Pr33	Pr36	Pr37	Pr38	Pr39	Pr40	Pr42	Pr45	Pr46	Pr47	Pr48	Pr49
SiO_2	44.96	50.94	44.55	47.38	46.93	46.61	47.77	49.22	47.27	42.71	45.25	44.94	48.57	42.21	46.29	49.22
Al_2O_3	15.29	16.14	14.35	15.74	13.52	13.91	14.37	14.13	15.49	12.32	15.33	14.61	13.53	13.59	13.20	14.82
Fe_2O_3	11.19	8.17	10.17	9.84	9.07	12.05	11.05	11.03	11.45	12.41	9.66	8.62	11.34	9.30	13.38	8.68
MnO	0.17	0.13	0.16	0.19	0.17	0.21	0.22	0.19	0.21	0.64	0.18	0.22	0.17	0.15	0.20	0.13
MgO	3.78	7.78	5.49	7.57	6.06	7.78	6.63	7.99	7.40	5.58	6.68	6.43	7.39	6.43	6.85	7.58
CaO	10.81	7.42	11.83	12.68	9.14	9.62	9.50	7.17	9.02	10.06	13.97	8.34	10.17	12.79	6.10	10.16
Na_2O	4.32	4.22	4.03	2.82	4.79	2.85	3.58	3.61	3.05	3.90	2.92	2.81	2.84	2.59	3.32	3.11
K_2O	0.91	0.33	0.21	0.13	0.14	0.10	0.21	0.22	0.13	0.20	0.12	1.91	0.22	0.79	0.12	0.46
TiO_2	1.12	0.94	1.05	0.92	0.95	1.50	1.41	1.20	1.33	2.47	1.11	1.22	1.38	1.03	1.69	1.06
P_2O_5	0.32	0.13	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.14	0.12	0.28	0.13	0.13	0.11	0.10	0.15	0.15
SO_3	0.04	0.04	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
H_2O t	1.91	3.50	2.03	2.45	-1.71	3.30	3.05	3.66	3.51	3.15	2.64	3.69	2.64	1.21	4.73	-4.16
CO_2	4.60	0.22	5.04	0.26	10.37	1.15	1.91	1.20	0.00	5.86	1.16	6.21	0.92	9.56	3.54	8.52
Σύν.	99.42	99.96	99.11	100.12	99.58	99.22	99.86	99.76	98.98	99.59	99.15	99.14	99.29	100.39	99.37	99.75
Ιχνοστ. (ppm)																
Ba	89	19	48	29	17	13	36	52	31	39	25	194	43	109	28	67
Ce	28	21	29	22	1	18	15	19	33	27	0	23	21	13	27	14
Co	51	63	51	74	46	66	67	58	75	39	93	67	61	58	53	68
Cr	159	277	137	44	67	158	139	75	267	52	298	284	155	251	92	251
Cu	61	17	77	84	94	79	63	63	87	55	114	89	66	89	111	33
Ga	24	18	20	18	16	15	15	15	15	17	17	15	16	15	12	20
La	15	0	13	1	0	0	8	25	0	2	1	1	0	0	5	0
Nb	13	7	13	10	11	15	14	15	12	16	11	13	14	11	13	6
Nd	12	17	15	11	6	7	2	4	13	11	6	9	9	6	14	12
Ni	48	103	66	61	65	85	84	57	105	43	94	129	83	110	54	83
Pb	4	6	0	14	3	7	12	30	30	13	5	8	7	6	4	9
Rb	26	12	7	2	2	0	4	7	2	2	4	51	2	16	3	14
Sr	262	74	161	120	163	105	155	108	192	108	114	110	117	184	63	160
Th	1	4	2	3	0	0	0	0	1	2	6	3	0	0	2	0
U	0	1	1	2	0	0	1	1	0	1	1	2	0	0	2	2
V	267	190	272	260	259	337	328	328	296	433	280	226	313	263	386	229
Y	33	23	28	30	25	30	31	26	28	52	28	28	33	25	44	30
Zn	76	41	64	61	57	80	81	101	109	91	57	91	75	61	87	24
Zr	85	64	57	48	48	74	67	64	73	122	59	56	69	49	99	71



Σχ. 8. Διάγραμμα ταξινόμησης κατά COX et al. (1979)

Fig. 8. Classification diagrammes after COX et al. (1979)

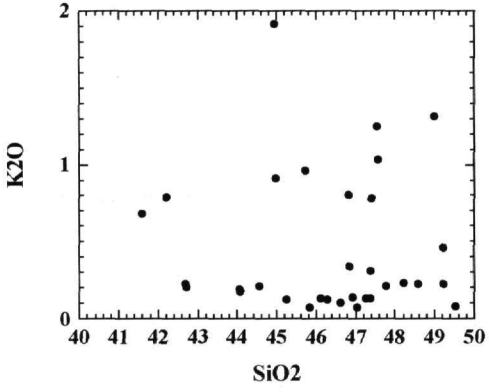


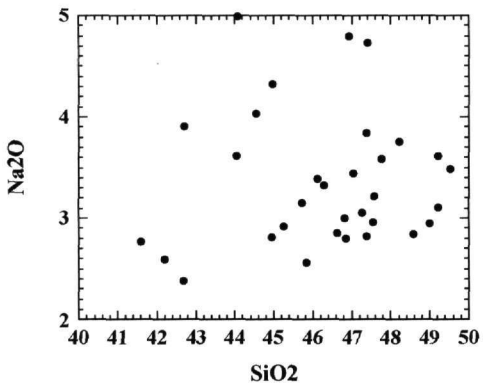
Σχ. 9. Διάγραμμα ταξινόμησης κατά IRVINE & PARAGAR (1971)

Fig. 9. Classification diagrams after IRVINE & PARAGAR (1971)

Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και από την προβολή των δειγμάτων στα διακριτικά διαγράμματα Ti vs Zr vs Y κατά PEARCE & CANN (1973), Ti vs Cr κατά PEARCE et al. (1975) και Ti vs Zr vs Sr κατά PEARCE & CANN (1973), που φαίνονται στα σχήματα 14, 15, 16.

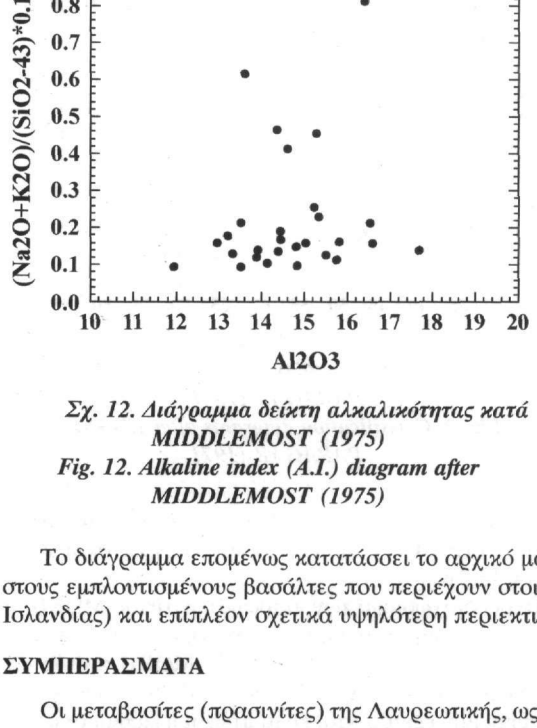
Στη συνέχεια γίνεται μία προσπάθεια για τον περαιτέρω διαχωρισμό των πετρωμάτων τύπου MORB, η οποία έχει ως σκοπό να προσδιορισθεί ο βαθμός εμπλουτισμού ή μη της αρχικής μανδυακής πηγής. Έτσι διακρίνονται οι κατηγορίες των κανονικών N–MORB και των εμπλουτισμένων P-MORB ή E-MORB, καθώς και ο μεταβατικός τους τύπος T-MORB (BRUAN et al. 1976, SUN et al. 1979, SCHILLING et al. 1983). Οι διαφορές των τύπων αυτών συνίστανται στο κατά πόσο οι λιθότυποι που εξετάζονται είναι πτωχοί ή εμπλουτισμένοι σε λιθόφιλα στοιχεία. Η προβολή των δειγμάτων για τη διάκριση αυτή γίνεται στο διάγραμμα Nb vs Zr vs Y κατά MESCHEDE (1986), που απεικονίζεται στο σχήμα 17.



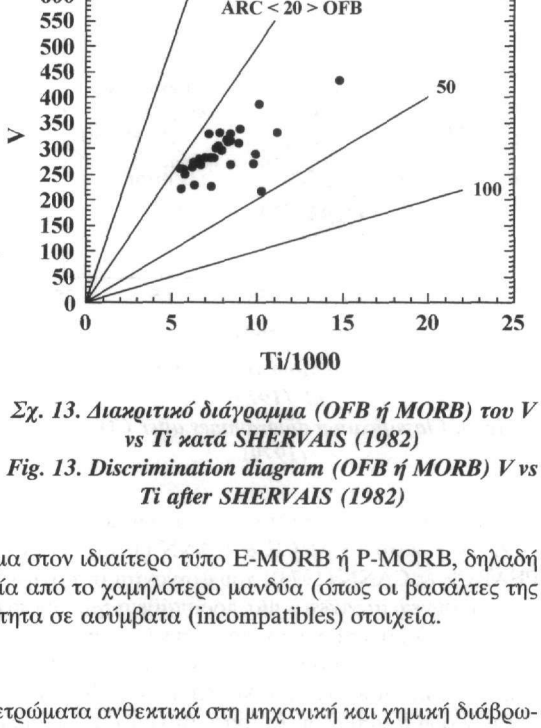


Σχ. 10 & 11. Διαγράμματα δείκτη αλκαλικότητας κατά MIDLEMOST (1975)

Fig. 10 & 11. Alkaline index diagrams after MIDLEMOST (1975)



Σχ. 12. Διάγραμμα δείκτη αλκαλικότητας κατά MIDDLEMOST (1975)
Fig. 12. Alkaline index (A.I.) diagram after MIDDLEMOST (1975)



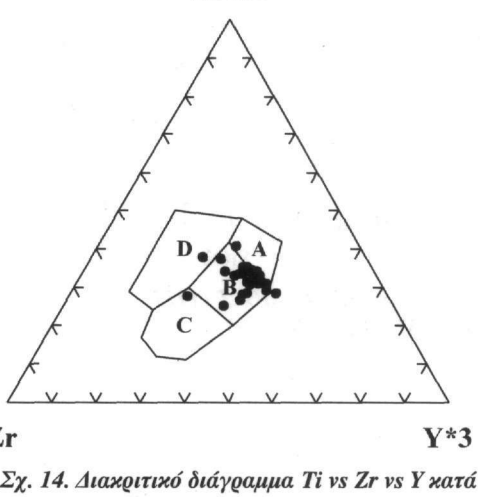
Σχ. 13. Διακριτικό διάγραμμα (OFB ή MORB) του V vs Ti κατά SHERVAIS (1982)
Fig. 13. Discrimination diagram (OFB ή MORB) V vs Ti after SHERVAIS (1982)

Το διάγραμμα επομένως κατατάσσει το αρχικό μάγμα στον ιδιαίτερο τύπο E-MORB ή P-MORB, δηλαδή στους εμπλουτισμένους βασάλτες που περιέχουν στοιχεία από το χαμηλότερο μανδύα (όπως οι βασάλτες της Ισλανδίας) και επίπλεον σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε ασύμβατα (incompatibles) στοιχεία.

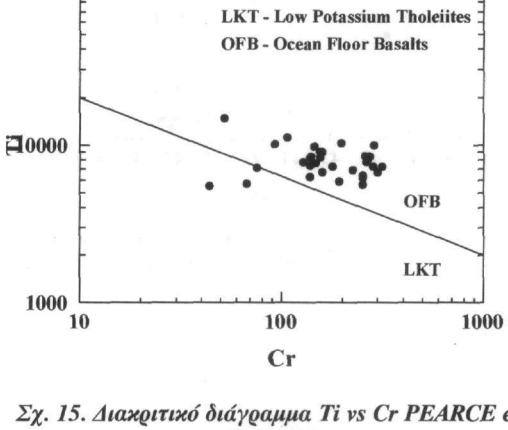
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι μεταβασίτες (πρασινίτες) της Λαυρεωτικής, ως πετρώματα ανθεκτικά στη μηχανική και χημική διάβρωση, επηρέασαν τη γενικότερη μορφολογία της περιοχής.

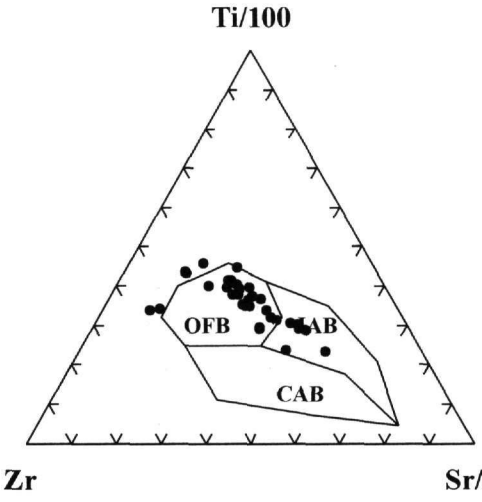
Τα κύρια ορυκτά των πρασινιτών της Λαυρεωτικής είναι οι πράσινοι αμφίβολοι, ιδιαίτερα ο ακτινόλιθος που στο διάγραμμα ταξινόμησης καταλαμβάνει το πεδίο ακτινόλιθου και ακτινολιθικής κεροστίλβης Οι μπλέ αμφίβολοι οι οποίοι συχνά αντικαθίστανται από χλωρίτη, ταξινομούνται χημικά ως σιδηρο-γλαυκοφανής και κροσσίτης. Ο χλωρίτης, κύριο ορυκτό του πρασινίτη, χαρακτηρίζεται ως ριπιδόλιθος, πυκνοχλωρίτης ή βρουνσφιγκίτης. Τα πλαγιόκλαστα είναι αλβίτες. Τέλος, στα κύρια ορυκτά εντάσσεται τα επίδοτο κλινοζωισίτης, που συμμετέχει σε όλα τα δείγματα αλλά σε διαφορετικές αναλογίες.



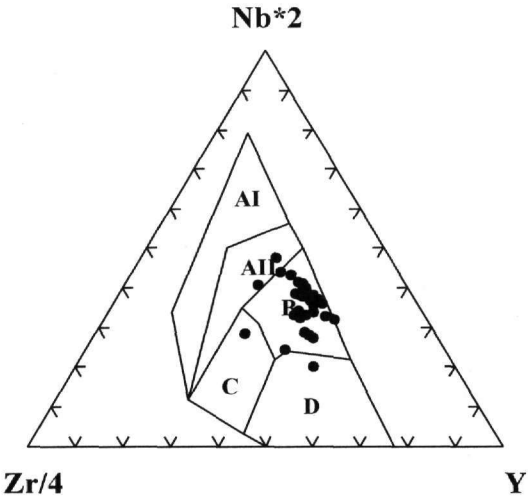
Σχ. 14. Διακριτικό διάγραμμα Ti vs Zr vs Y κατά PEARCE & CANN (1973)
Fig. 14. Discrimination diagramme Ti vs Zr vs Y, after PEARCE & CANN (1973)



Σχ. 15. Διακριτικό διάγραμμα Ti vs Cr PEARCE et al. (1975)
Fig. 15. Discrimination diagramme Ti vs Cr PEARCE et al. (1975)



Σχ. 16. Διακριτικό διάγραμμα Ti vs Zr vs Sr κατά PEARCE & CANN (1973)
Fig. 16. Discrimination diagramme Ti vs Zr vs Sr κατά PEARCE & CANN (1973)



Σχ. 17. Διακριτικό διάγραμμα Nb vs Zr vs Y κατά MESCHEDE (1986)
Fig. 17. Discrimination diagramme Nb vs Zr vs Y κατά MESCHEDE (1986)

Σύμφωνα με βάση την ορυκτολογική τους σύσταση εκτιμάται ότι οι πρασινίτες μεταμορφώθηκαν σε συνθήκες πρασινοσχιστολιθικής φάσης, ενώ η παρουσία του γλαυκοφανούς δείχνει ότι προηγήθηκε μια μεταμόρφωση κυανοσχιστολιθικής φάσης.

Η μελέτη των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων των πρασινιτών της Λαυρεωτικής οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι πρωτόλιθοι ήταν βασάλτες με υποαλκαλικό χαρακτήρα και με χαμηλή εν μέρει περιεκτικοτήτα σε κάλιο.

Ο χαρακτήρας των βασαλτικών αυτών μαγμάτων είναι θολεϊτικός. Το γεωτεκτονικό περιβάλλον γένεσης των βασαλτών αυτών εντάσσεται σε εκείνο των μεσοωκεάνιων ράχεων MORB και μάλιστα στους εμπλουτισμένους βασάαλτες (E-MORB ή P-MORB) που περιέχουν στοιχεία από το χαμηλότερο μανδύα, όπως είναι οι βασάλτες της Ισλανδίας με σχετικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε ασύμβατα (incompatibles) στοιχεία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ALTHERR, R. & SEIDEL, E. (1979): Speculations on the geodynamic evolution of the Attic-Cycladic Cyristalline Complex during alpidic times. - *Proceed. 6th Colloq. Geol. Aegean Region Athens 1977, 1: 347 - 352, Athen.*

ALTHERR, R.; KREUZER, H.; WENDT, J.; LENZ, H.; WAGNER, G. A.; KELLER, J.; HARRE, W. & HÖHNDORF. A. (1982): A late Oligocene/early Miocene high temperature belt in the Attic-Cycladic Cristalline Complex (SE Pelagonian, Greece). - *Geol. Jb., E23: 97 - 164, Hannover.*

BALTATZIS, E. (1996): Blueschist-to-greenschist transition and the P-T path of Prasinites from the Lavrion area, Greece. - *Min. Mag., 60: 551 - 561.*

BRUAN, W.B., THOMPSON, G., FREY, F.A. & DICKEY, J.S. (1976): Inferred setting and differentiation in basalts from the Deep Sea Drilling Progect. *J. Geoph. Res., 81, 4285-4304.*

COX, K. G., BELL, J. D. & PANKHURST, R. J. (1979): The interpretation of igneous rocks. - *Allen and Unwin, London, 450 p.*

DEER, W., HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. (1974): Rock forming Minerals. - *Longman, London, Vol. 1 - 5.*

DIETRICH, V. J. & DAVIS, E. N. (1986): Ophiolitic Relicts in the Cycladic Blueschist-belt (AEGEAN SEA) A geochemical approach IGME Special Issue. *Ceol. & Geoph. Res.* P.p. 89-97.

DIXON, J. E. (1968): The metamorphic rocks of Syros, Greece. - *Unveröff. Ph. D. Thesis Univ. Cambridge.*

IRVINE, T. N. & BARAGAR, W. R. A. (1971): A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. - *Can. J. Earth Sci., 8(5).*

JACOBSHAGEN, J. Hrsgb. (1986): Geologie von Griechenland. - *Gebrüder Bornträger, Berlin, 363 S.*

KATSIKATSOS, G., MIGIROS, G., TRIANTAPHYLLIS, E., & METTOS, A., (1986): Geological Structure of Internal Hellenides (E. Thessaly, SW. Macedonia, Euboea, Attica, Nortn. Cyclades Islands & Lesvos) *I.G.M.E.Geoph. Res., Special Issue, p.p. 191-212*

KOBER, L. (1929): Beiträge zur Geologie von Attika. - *Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., 1, 138(7): 299 - 327, Wien.*

LEPSIUS, R. (1893): Geologie von Attika. - *Reimer, Berlin, 196 S.*

MARINOS, E. P. & PETRASCHEK, W. E. (1956): Laurium. - *Geol. Geophys. Res., 4(1): 1 - 252.*

MESCHEDE, M. (1986): A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalt and continental tholeiites with the Nb-Zr-Y-diagram. - *Chem. Geol., 56: 207 - 218.*

MIDDLEMOST, E. A. K. (1975): The Basalt Clan. - *Earth Sci. Rev., Amsterdam, 28: 337 - 364.*

MORIMOTO, N., FABRIES, J., FERGUSON, A.K., GINZBURG, I.V., ROSS, M., SEIFERT, P.A., ZUSSMAN, J., AOKI, K. & GOTTARDI, G. (1988): Nomenclature of pyroxenes. *Am. Mineral. 73, 1123-1133..*

PEARCE, J. A. & CANN, J. R. (1973): Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. - *Earth Planet. Sci. Lett., 19: 290 - 300.*

PEARCE, T. H., GORMAN, B. E. & BIRKETT, T. C. (1975): The TiO_2-K_2O-P_2O_5 diagram: a method of discriminating between oceanic and non-oceanic basalts. - *Earth Planet. Sci. Lett., 24: 419 - 426.*

SCHILLING, J.-G.; ZAJAC, M.; EVANS, R.; JOHNSTON, T.; WHITE, W.; DEVINE, J. D. & KINGSLEY, R. (1983): Petrologic and geochemical variations along the Mid-Atlantic Ridge from 27°N to 73°N. - *Am. J. Sci., 283: 510 - 586.*

SHERVAIS, J. W. (1982): Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. - *Earth Planet. Sci. Lett., 57: 101 - 118.*

SUN, S. S., NESBITT, R.W. & SHARASKIN, A. Y., (1979): Geochemical characteristics of mid-ocean ridge basalts. *Earth Planet. Sci. Lett., 44, 119-138.*

WEG, O. (1931): Die Zwischengebirgische Prasinitscholle bei Hainichen – Berbersdort - *Abhdl. D. Sachs Geol. Landesamtes Kaufmann Leipzig. 140 S*

WINCHESTER, J. A. & FLOYD, P. A. (1976): Geochemical magma type discrimination; application to altered and metamorphosed basic igneous rocks. - *Erth Planet. Sci. Lett., 28: 459 - 469.*

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 911-916, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 911-916, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

$^{40}AR/^{39}AR$ DATING AND COOLING HISTORY OF THE PANGEON GRANITOIDS, RHOPOPE MASSIF (EASTERN MACEDONIA, GREECE)

G. ELEFTHERIADIS[1], W. FRANK[2], K. PETRAKAKIS[3]

ABSTRACT

The Pangeon granitoids are distinguished into two petrographic types with sharp contacts: (a) heterogranular, medium- to coarse-grained, hornblende+biotite- bearing **p**orphyritic **t**onalites and **g**ranodiorites (PTG), and, (b) equigranular, **m**edium-grained, biotite±muscovite-bearing **g**ranodiorites and **g**ranites (MGG). Dark-coloured, medium-grained monzodioritic enclaves occur in PTG rocks.

Hornblende $^{40}Ar/^{39}Ar$ spectra from the PTG rocks yielded cooling ages of 21.7±0.5 Ma to 18.8±0.6 Ma. With the exception one sample, the corresponding hornblende ages from enclaves coincide well with the above ages. The age of 21.7±0.5 Ma is considered as the lower limit for the PTG rocks emplacement. Muscovite-plateau ages of c. 15.7±0.5 Ma and total gas biotite ages of 15.2±0.4 Ma to 13.8±0.5 Ma from the studied rocks, constrain the cooling history of the Pangeon granitoids (with some local variations) in the range 430 - 300°I C.

KEY WORDS: Rhodope massif, Pangeon granitoids, $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating, cooling history.

1.INTRODUCTION

The Pangeon granitoids belong to the Rhodope crystalline belt and are located in the Pangeon Mountains, west of Kavala city, in eastern Macedonia, Greece (Fig. 1). On the basis of geological and petrological criteria, their age was previously considered as Tertiary to pre-Tertiary. Erdmannsdoerffer (1920), for example, supposed that the Mesolakkia granitoids were consolidated almost contemporaneously with the post-Jurassic to pre-Middle-Eocene regional alpine metamorphism. Latter, Osswald (1938) suggested an Eocene age on the basis of petrographic similarities of the Pangeon granitoids with other Macedonian granitoids. Schenck (1970) accepted an Eocene to Lower Oligocene age on the basis of structural relationships of the Pangeon granitoids with the surrounding rocks. K/Ar dates of 15.0 ± 0.3 Ma and 13.8 ± 0.2 Ma (Harre et al., 1968) from the Pangeon granitoids (Mesolakkia) were interpreted by these authors as well as by Meyer (1968) as rejuvenation ages. Dinter and Royden (1993) and Dinter et al. (1995) reinterpreted these dates as cooling ages relating to the exhumation of the Rhodope metamorphic core complex.

The aim of this paper is to constrain the emplacement and cooling history of the Pangeon granitoids using the $^{40}Ar/^{39}Ar$ technique on hornblende, biotite and muscovite separates. Knowledge of the emplacement age of the Pangeon granitoids is critical for understanding the tectonometamorphic evolution of the western part of the **H**ellenic **R**hodope **C**rystalline **C**omplex (HRCC).

2. GEOLOGY

The Rhodope Crystalline Complex occupies an intermediate position between the Carpathian-Balkan branch in the NE and the Dinarides-Hellenides branch of the Alpine orogen in the SW, covering large areas of north-eastern Greece and southern Bulgaria.

The Pangeon granitoids intrude the **L**ower **T**ectonic **U**nit (LTU) or Pangeon Unit (Papanikolaou and Panagopoulos, 1981) of the HRCC, which, in the studied area, consists mainly of (a) a lower more or less uniform sequence of schists and gneisses; (b) a middle sequence of strongly alternating marbles, gneisses and amphibolites and (c) an upper thick marble zone (Schenk, 1970). The studied granitoids form small isolated bodies that are exposed in several erosion windows (Fig. 2). From southwest to northeast, the most important bodies are those of Mesolakkia (ME), Podochori (PO), Mesoropi (MR) and Nikisiani (NI). These bodies obviously belong to the same pluton that forms the core of a large (>25 km), SW-NE striking anticline that runs parallel to the neighbouring Kavala Pluton (cf. Figs 1 and 2). Emplacement of the Pangeon Pluton was accommodated by late tectonic activity that formed the Pangeon anticline (Schenck, 1970).

1. University of Thessaloniki, Dept. of Mineralogy-Petrology-EconomicGeology, Thessaloniki,Greece.
2. Universitδt Wien, Institut fδr Geologie, Geochronologisches Labor, Wien, Austria.
3. Universitδt Wien, Institut fδr Petrologie, Wien, Austria.

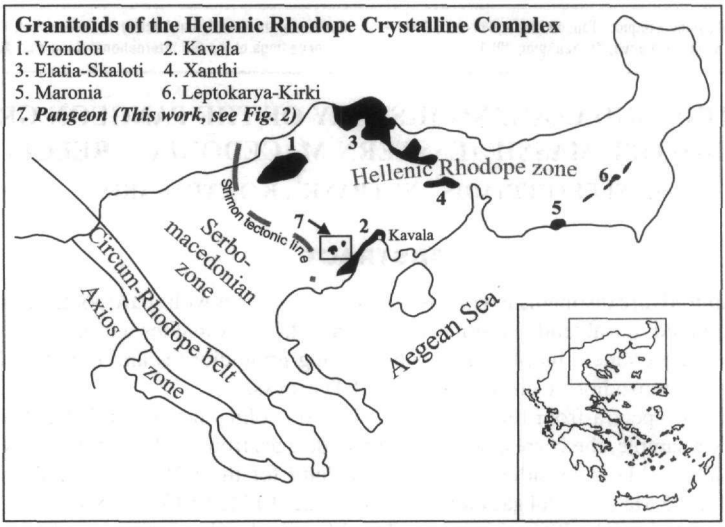


Fig. 1: Simplified geologic map of the Hellenic Rhodope Crystalline Complex showing the distribution and names of the main occurrences of granitoid rocks.

Aplitic up to 1 m thick dykes crosscut the pluton and the surrounding rocks. Dark-coloured, cm-dm sized, rounded to elongated microgranular enclaves occur in some granitoids, most commonly in that of Mesolakkia. Being close to the Strymon detachment zone (Fig. 2), the Mesolakkia granitoids bear also conspicuous dark-coloured veins of pseudotachylites and ultramylonites.

3. PETROGRAPHY

Based on field and petrographical relations, the Pangeon granitoids are divided into two types: An heterogranular, medium- to coarse-grained, porhyritic type (PTG), and an equigranular, fine- to medium-grained, non porphyritic type (MGG). Both rock types are weakly to intensively deformed, in particular, close to the contact with the country rocks. Along with plagioclase, K-feldspar and quartz, PTG rocks contain biotite+hornblende and MGG rocks biotite ± muscovite. The accessory phases in both rock types are apatite, titanite, zircon, allanite, epidote and iron oxides. The contacts between the two rock types are sharp and suggest that the MGG rocks intruded the PTG rocks.

The dark-coloured, microgranular enclaves (ENC) occur only in PTG rocks. They have similar mineralogical composition with their host, but contain more hornblende and biotite.

The SiO_2 content of the Pangeon granitoids varies from 66 to 71 wt% for PTG rocks, and from 68 to 76 wt% for MGG rocks. The ENC are more basic with SiO_2 contents ranging from 59 to 64 wt%. According to the R_1-R_2 classification diagram of de la Roche et al. (1980), PTG rocks are tonalites and granodiorites, and MGG rocks are granodiorites and granites. The ENC turned out to be monzodiorites.

4. ANALYTICAL TECHNIQUES

The analysed samples from the Pangeon granitoids are representative of the three rock types (PTG, MGG, ENC) described earlier. They were collected from all main occurrences (Fig. 2; Tab. 1).

Separates of hornblende, biotite and muscovite were gained by crushing, magnetic separation and subsequent handpicking. This work was curried out at the Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, University of Thessaloniki and at the Laboratory of Geochronology, University of Vienna. The separates purification was estimated to be >98%. The separates (10 to 20 mg for mica and 50 to 70 mg for hornblende) were put in quartz capsules and irradiated together with standard minerals at the ASTRA reactor of the Austrian Research Centre Seibersdorf.

Hornblende separates were incrementally heated in 6-11 steps. The obtained results are given as age spectra in Fig. 3a,b. Biotites from the same samples were analysed using the total fusion technique. Two muscovite separates (NI8) were analysed by the step heating technique (Fig. 3b).

The K_2O content of hornblende, ranging from 1.1 to 1.7 wt% is considered enough to produce reasonable Ar ages.

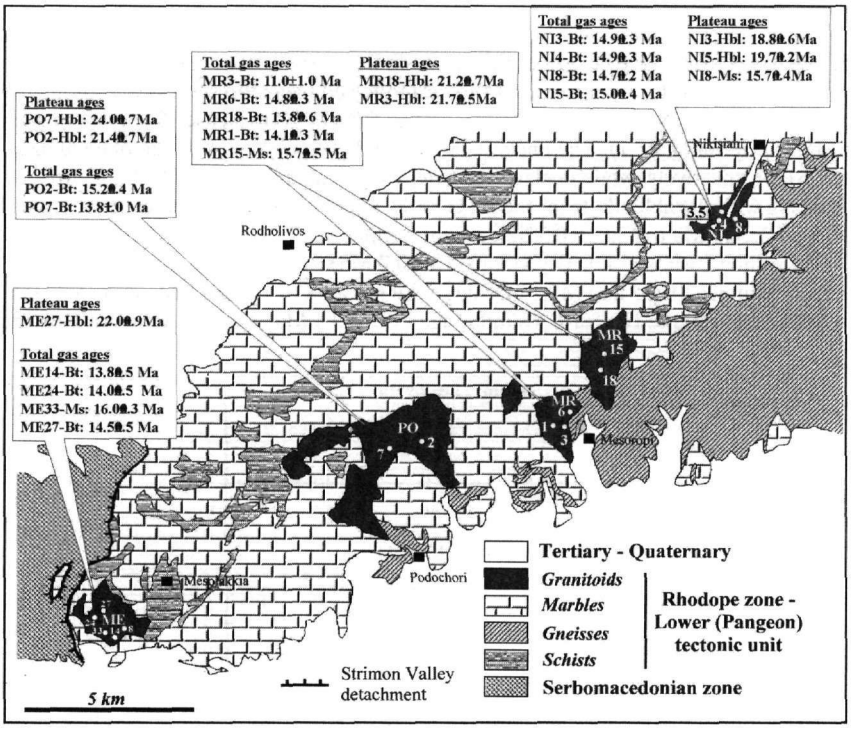


Fig. 2: Simplified geological map (after Schenck, 1970) of the Pangeon granitoids showing the major lithologic types of the sampling area, the sample name and location and the Ar/Ar-ages obtained from Bt (biotite), Hbl (hornblende) and Ms (muscovite) separates.

Table 1. Representative $^{40}Ar/^{39}Ar$ dates from the Pangeon granitoids

Locality (see Fig. 2)	Sample	Rock type	Mineral	Fraction size (mm)	$^{40}Ar/^{39}Ar$	Age (Ma)	STD	Steps
Podochori	PO2	PTG-ton	**Hbl**	0.1-0.25	4.0-5.3	21.4	± 0.7	PL
Mesoropi	MR3	PTG-grd	**Hbl**	0.1-0.25	2.9-5.4	21.7	± 0.5	PL
Mesoropi	MR18	PTG-ton	**Hbl**	0.1-0.25	3.3-5.4	21.2	± 0.7	PL
Nikisiani	NI3	PTG-grd	**Hbl**	0.1-0.25	3.0-5.0	18.8	± 0.6	PL
Mesolakkia	ME27	ENC-mzd	**Hbl**	0.1-0.25	2.7-5.3	22.0	± 0.9	PL
Podochori	PO7(*)	ENC-mzd	**Hbl**	0.1-0.25	2.8-6.0	24.0	± 0.7	PL
Nikisiani	NI5	ENC-mzd	**Hbl**	0.1-0.25	2.2-4.9	19.7	± 0.2	PL
Mesolakkia	ME14	PTG-ton	**Bt**	0.1-0.2	3.42	13.8	± 0.5	TG
Mesolakkia	ME24	PTG-ton	**Bt**	0.1-0.2	3.46	14.0	± 0.5	TG
Podochori	PO2	PTG-ton	**Bt**	>0.2	3.8	15.2	± 0.4	TG
Mesoropi	MR3	PTG-grd	**Bt**	>0.2	2.73	11.0	± 1.0	TG
Mesoropi	MR6	PTG-grd	**Bt**	>0.2	3.65	14.8	± 0.3	TG
Mesoropi	MR18	PTG-ton	**Bt**	>0.2	3.42	13.8	± 0.6	TG
Nikisiani	NI3	PTG-grd	**Bt**	0.1-0.2	3.7	14.9	± 0.3	TG
Mesolakkia	ME8	ENC-mzd	**Bt**	>0.2	3.5	14.1	± 0.7	TG
Mesolakkia	ME27	ENC-mzd	**Bt**	>0.2	3.58	14.5	± 0.5	TG
Podochori	PO7	ENC-mzd	**Bt**	>0.2	3.4	13.8	± 1.0	TG
Nikisiani	NI5	ENC-mzd	**Bt**	0.1-0.2	3.72	15.0	± 0.4	TG
Mesoropi	MR1	MGG-grd	**Bt**	0.1-0.2	3.49	14.1	± 0.3	TG
Nikisiani	NI4	MGG-gr	**Bt**	0.1-0.2	3.67	14.9	± 0.3	TG
Nikisiani	NI8	MGG-gr	**Bt**	0.1-0	3.63	14.7	± 0.2	TG
Mesolakkia	ME33	MGG-gr	**Ms**	0.1-0.2	3.94	16.0	± 0.3	TG
Mesoropi	MR15	MGG-gr	**Ms**	>0.2	3.88	15.7	± 0.5	TG
Nikisiani	NI8	MGG-gr	**Ms**	0.1-0.2	3.9	15.7	± 0.4	PL

(*) PO7: Block of a coarse-grained enclave not found in place.

Abbrreviations: ***PTG: coarse-grained porphyritic tonalite or granodiorite; MGG: medium-grained granodiorite or granite; ENC: enclave in PTG rock; mzd: monzodiorite; ton: tonalite; grd: granodiorite gr: granite; Hbl: hornblende; Bt: biotite; Ms: muscovite; PL: plateau; TG: total gas.***

5. RESULTS

Hornblende separates from the PTG granitoids show similar $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectra (Fig. 3a,b; Tab. 1). They are characterized by low ages at low temperatures that are followed by a more or less well-defined plateau after c. 35-45% ^{39}Ar release. Sample NI3 attained its plateau after 57% of ^{39}Ar release. The plateau ages range from 21.7±0.5 Ma to 18.8±0.6 Ma (Tab. 1). The enclaves ME27 and NI5 gave hornblende plateau ages of 22.0±0.9 Ma and 19.7±0.2 Ma, respectively, while enclave PO7 yielded the highest date of 24.0±0.7 Ma.

Biotites coexisting with hornblende from the PTG rocks and ENC gave distinctly lower (total fusion) ages ranging both from 15.2±0.4 Ma to 13.8 ± 0.5 Ma, except sample MR3 that yielded 11.0±1.0 Ma. Biotites from MGG rocks yielded similar results (14.9±0.3 Ma to 14.1±0.7 Ma).

Muscovites from samples ME33 and MR15 yielded total gas ages of 16.0±0.3 Ma and 15.7±0.5 Ma, respectively, and muscovite from sample NI8 gave a similar age (15.7±0.4 Ma) using incremental heating technique.

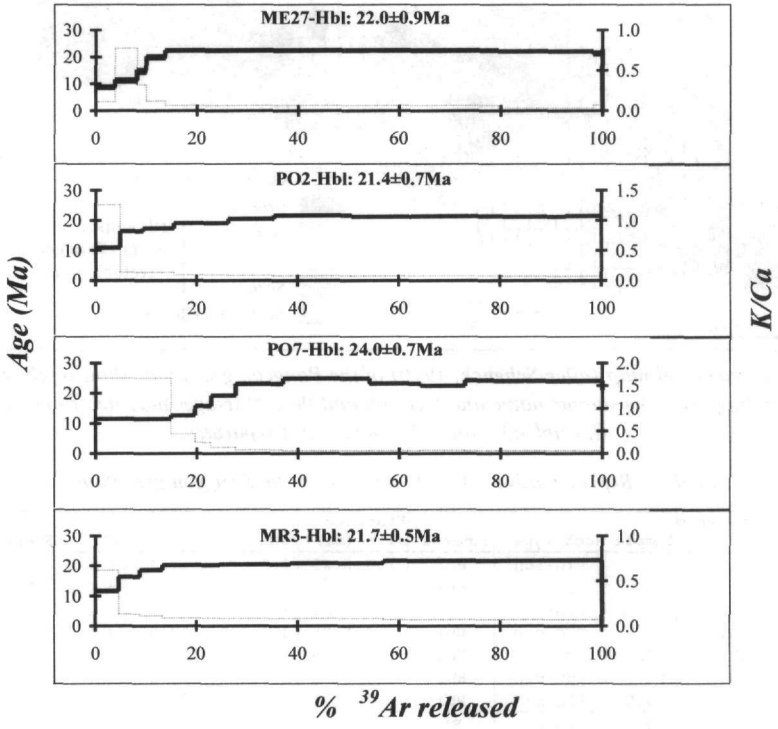


Fig. 3a: Graphical representation of the results obtained by the incremental heating technique of hornblende separates from the Pangeon granitoids (continued)

6. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

As shown in Tab. 1, most of the hornblende $^{40}Ar/^{39}Ar$ high temperature plateau ages obtained from PTG rocks of the Pangeon Mountains are almost the same and range mainly from 21.7±0.5 to 21.2±0.7 Ma. This narrow age spread as well as the observed textural, mineralogical and chemical similarities suggest that the PTG rocks from all sampled occurrences are co-magmatic and belong to the same pluton. The younger hornblende plateau age of 18.8 ± 0.6 Ma from sample NI3 is rather due to partial rejuvenation of hornblende than to a younger emplacement age.

For a blocking temperature of hornblende at c. 500°I C (Harrison, 1981), the measured hornblende plateau age of 21.7±0.5 Ma is considered as the lower time limit for PTG-magma emplacement. This suggestion is supported also by titanite U/Pb ages (21.1±0.8 to 19.1±0.2 Ma) and $^{40}Ar/^{39}Ar$ hornblende ages (21.7±0.4 to 20.1±0.3 Ma) constraining the intrusion of the structurally and petrologically similar Kavala granodiorite (Dinter et al., 1995). The oldest age of 24.0 ±0.7 Ma, obtained from enclave PO7, is not considered significant, because

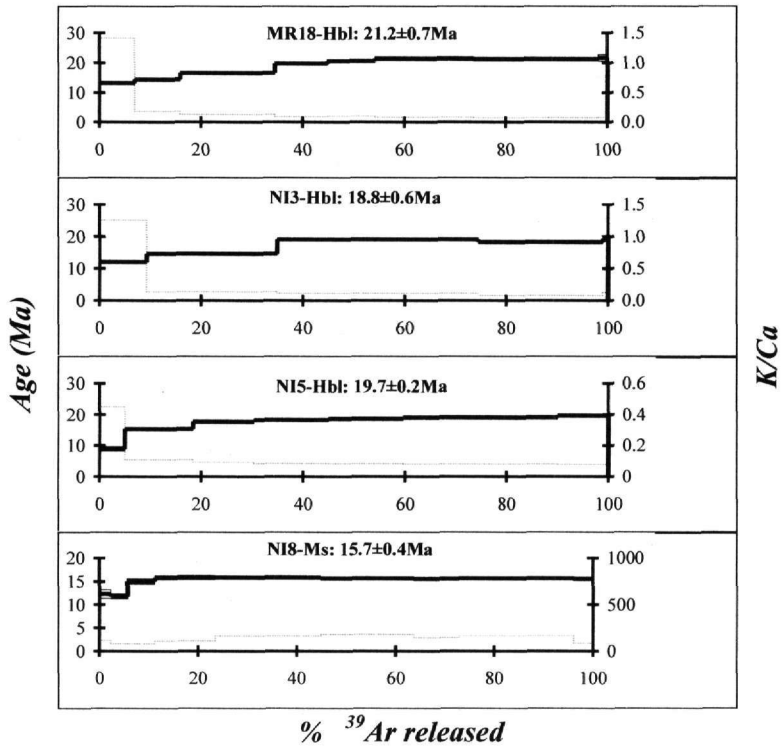


Fig. 3b: Graphical representation of the results obtained by the incremental heating technique of hornblende and muscovite separates from the Pangeon granitoids.

(a) it deviates considerably from most other ages and (b) the PO7 relation to the other plutonic rocks is not clear (see caption in Tab. 1).

Muscovite ages of 16.0±0.3 to 15.7±0.4 Ma and the lower total gas ages of biotites (15.2±0.4 to 13.8±0.5 Ma) from all the studied rocks (PTG, MGG, ENC), constrain the cooling history of the Pangeon granitoids at lower temperatures. It should be mentioned here that the K/Ar biotite ages of 15.2±0.3 to 13.8±0.2 Ma from the Mesolakkia plutonic body given by Harre et al. (1968) were interpreted as "rejuvenation ages" and "cooling ages" by Meyer (1968) and Dinter et al. (1995), respectively. The Ar/Ar mica ages reported here are close to and partly overlap with apatite fission track ages from the same area (Hejl et al., 1998; Kyriakopoulos et al., 1997).

In summary, the results of this study as well as literature data suggest that the cooling history of the Pangeon granitoids is characterized by a two-stage evolution. The first stage (a) is constrained by the hornblende and muscovite Ar/Ar-cooling ages between c. 22 and 16 Ma, respectively; (b) was characterized by a rather "normal" cooling rate over 8 Ma from c. 500 to c. 450°C; (c) took place during declining deformation that is documented by the late syn-tectonic textural features of the rocks. The second stage is characterized by temperatures <450°C and started at c. 16-14 Ma. It is constrained by the partial overlap of the Ar/Ar-cooling ages from muscovites and biotites of this study with the fission track ages mentioned above. This overlap suggests a rapid cooling that was most probably induced by rapid tectonic exhumation and erosion. As suggested by the several occurrences of pseudotachylites within the granitic rocks of Mesolakkia, this stage continued below the ductile-to-brittle transition of the Pangeon granitoids.

A difference in emplacement age for the PTG and MGG rock types cannot be established by the presented data. Unfortunately no hornblendes are present in the MGG rocks. However, although there are field observations that the MGG type rocks intrude the PTG rocks, the absolute age difference between the emplacement ages of both rock types may be within the uncertainty of the analyses.

REFERENCES

DE LA ROCHE, H., LETERRIER, J., GRAND CLAUDE, P.& MARCHAL, M. (1980): A classification of volcanic and plutonic rocks using R_1 - R_2 diagrams and major element analyses - its relationships and current

nomenclature. *Chem. Geol.*, 29, 183-210.

DINTER, D.A. & ROYDEN, L. (1993): Late Cenozoic extension in northeastern Greece: Strymon Valley detachment and Rhodope metamorphic core complex. *Geology*, 21, 45-48.

DINTER, D.A., MACFARLANE, A., HAMES, W., ISACHSEN, C., BOWRING, S. & ROYDEN, L. (1995): U-Pb and $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology of the Symvolon granodiorite: Implications for the thermal and structural evolution of the Rhodope metamorphic core complex, northeastern Greece. *Tectonics*, 14, 886-908.

ELEFTHERIADIS, G., FRANK, W. & PETRAKAKIS, K. (1999): $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology of the Pangeon granitoids, Rhodope Unit (northern Greece). *Beih. z. Eur. J. Mineral.*, 11, 62.

ERDMANNSDOERFFER, O.H. (1920): Über metamorphe Gesteine in Mazedonien. Sitzungsber. Preuss. *Akad. Wiss- Mitt. aus der Sitzung der phys.-math. Kl.*, 32, 576-583, Berlin.

HARRE, W., KOCKEL, F., KREUZER, H., LENZ, H., MUELLER, P. & WALTHER, H.W. (1968): Über Rejuvenationen im Serbo-Madzedonischen Massiv (Deutung radiometrischer Altersbestimmungen). *23rd Int. Geol. Cong.*, 6, 223-236.

HARRISON, T. M. (1981): Diffusion of ^{40}Ar in hornblende: *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78, 324 - 331.

HEJL, E., WEINGARTNER, H., VAVLIAKIS, E. & PSILOVIKOS, A. (1998): Macrorelief features and fission-track thermochronology of the Rila-Rhodope massif (eastern Macedonia, Greece). *Z. Geomorph. N.F.*, 42, 517-530.

KYRIAKOPOULOS, G. K., MAGGANAS, C. A., NORELLI, P., BIGAZZI, G., DEL MORO, A. & KOKKINAKIS A. (1997): Thermochronological evolution of Symvolon and Pangeon plutons and their country rocks, Kavala area, N. Greece: an apatite fission track analysis. *N. Jb. Miner. Mh.*, 519-529.

MEYER, W. (1968): Zur Altersstellung des Plutonismus im Südteil der Rila-Rhodope-Masse (Nordgriechenland). *Geologica et Paleontologica*, 2, 173-192.

OSSWALD, K. (1938): Geologische Geschichte von Griechisch-Nordmazedonien. *Denkschr. Geol. Landesanst.* Griechenland, 3, 142 p, Athen.

PAPANIKOLAOU, D. & PANAGOPOULOS, A. (1981): On the structural style of Southern Rhodope, Greece. *Geol. Balcanica*. 11, 3, 13-22.

SCHENCK, P.-F. (1970): Geologie des westlichen Pangaion in Griechisch-Ostmakedonien. *Beih. Geol. Jb.*, 88, 81-132.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 917-921, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 917-921, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

THE POLYCHNITOS IGNIMBRITE OF LESVOS ISLAND

S. LAMERA[1], K.ST. SEYMOUR[1], C. VAMVOUKAKIS[1], M. KOULI[1], E. PARASKEVAS[1], PE-PIPER[2]

ABSTRACT

Miocene volcanism on Lesvos was particularly explosive giving rise to two extensive pyroclastic formations, the Sigri pyroclastics to the west and the Polychnitos ignimbrite to the east of the island. The Polychnitos ignimbrite at 17.2±0.5 Ma (Borsi et al.1972) is part of the shoshonitic succession on Lesbos which ranges in composition from basalt to rhyolite and is both underlain and overlain by calcalkaline volcanic rocks (Pe-Piper and Piper 1993) resting on a late Paleozoic metamorphic basement which has acted as an impediment to the free flow of the ignimbrite. The Polychnitos ignimbrite consists of eight lithological units, six of which are presumed to be facies of the same ignimbrite sheet ("PK", "PU", "MGF I, II, III", "Z"). Ignimbrite deposition at elevated temperatures is advocated by its columnar jointing, eutaxitic texture, gas escape structures and glassy zones of intense welding. The typical mineral assemblage of all Polychnitos ignimbrite units consists of plagioclase, K-feldspar and biotite. It displays phenocryst microtextures indicative of magma mixing. Magma mixing is corroborated of glasses of two discrete compositions. Lithic clast measurements indicate a northeasterly trending fissure vent passing from the northeastern corner of the Kalloni Gulf.

KEY WORDS: Polychnitos ignimbrite, ignimbrite petrology, source, magma mixing, shoshonitic Miocene Cenozoic Volcanism, Lesbos.

INTRODUCTION

The island of Lesvos lies off the coast of Asia Minor in northeastern Aegean (Fig.1) and mostly consists of a Tertiary volcanic succession on a Late Paleozoic metamorphic basement. The volcanic succession comprises of shoshonites ranging from basalt to rhyolite, both underlain and overlain by calcalkaline volcanic rocks. The shoshonitic volcanic rocks range in compositions from andesite to rhyolite in the form of flows, domes and pyroclastics (Pe-Piper and Piper, 1993). Miocene volcanism in northern Hellas and the Aegean Archipelago was the result of the subduction of Africa under Eurasia but with a different geometry of plates than the one which has resulted in the present Quaternary Volcanic Arc which lies more to the south. The petrology and geochemistry of the volcanic succession in Lesvos were first described by Von Hauer (1873) and later by Georgalas (1949), Prager (1966), Borsi et al. (1972), Hecht (1972-5). Pe-Piper (1979) subdivided the Miocene-Pliocene volcanic rock stratigraphy of Lesvos on the basis of field relationships, paleomagnetic polarity and radiometric dating using Hecht's map as a base.

IGNIMBRITE STRATIGRAPHY

A polymictic breccia underlies the Polychnitos ignimbrite sheet. Lapilli tuff, tuff breccia and agglomerates were discontinuously mapped at the base of the ignimbrite by Hecht (1972-5). We have additionally to Hecht's occurences mapped the breccia in three positions, one of which was on Barbalia island (Fig.1). This unit presents a different lithological character depending on the rocks underlying the Polychnitos ignimbrite, therefore we feel it might represent a basal (foot) breccia to it. For example, to the north and northeast, where the ignimbrite is in contact with the lavas and domes of the "Lower Lava Unit" of Pe-Piper (1979), the breccia is observed in a small quarry near Mantamados to underlie the base of the ignimbrite and be stubbed with clasts of a felsic lava with lithologies similar to the ones of Kapi rhyolite (this work and Pe-Piper, 1979).

The Polychnitos ignimbrite consists probably of eight (8) cooling units (including MGF I, II, III, see below) all observed superimposed only at one location at the end of a small private road at the Skala of Mistegna (Fig.1). The relative stratigraphic position and the lithological characteristics of six cooling units and the discon-

1.Postgraduate student, University of Patras, Laboratory of Ore Deposits and Volcanology, 26500 Patras, Hellas
2. Associate Professor, University of Patras, Laboratory of Ore Deposits and Volcanology, 26500 Patras, Hellas
3.Professor, St.Mary's University, Department of Geology, Halifax, Nova Scotia, Canada

Figure 1: ***Geological map of Lesbos island modified from Pe-Piper and Piper, 1992. Asterisk: proposed vent of Polychnitos ignimbrite. Dashed lines: Grabens of the Gulfs of Kalloni and Gera. The black triangle is the Barbalia island. Stratigraphy from bottom to top: A:basement, B:undivided lower lavas, C: Eressos formation, D:Skoutaros formation, E:Sigri pyroclastic formation, F:Kapi rhyolite formation, G:Polychnitos and Skopelos ignimbrites, H:Skalohorion formation, I:Sykaminea formation, J:Mytilene formation, M: Mesotopos dykes, K: post-Miocene sediment.***

"Z"	QUARRY UNIT
"MGF"	MEGAFIAMMA UNIT
"PU"	PURPLE UNIT
"PK"	PINK UNIT
"GR"	GREY UNIT
"WH"	WHITE UNIT
"BRCC"	BASAL BRECCIA

Figure 2:
Idealized stratigraphic column of Polychnitos ignimbrite

tinuous basal breccia have been established in this work and are depicted in the idealized section of Fig.2. At least two or more units are absent in each outcrop. The type localities where exposure is more complete is at the village and Skala of New Kidoniai (Fig.1) and on the roadcut at the northeast tip of the Gulf of Kalloni (Fig.1). The lithological descriptions of the units are given here from the top towards the bottom.

"Z" "Quarry Unit"7

This unit is very poor in lithic (2-6%) and pumice component (0-10%). When present the fiammes are small, whitish, weathered, lightly welded, and are concentrated near the base of the unit together with the sparse lithic components. It is a pink unit displaying prominent columnar jointing and good welding, signs of having been deposited at elevated temperatures. Since the "Z" Quarry Ignimbrite is well welded and quite indurated, it is used for masonry, as building-and tomb-stone. The phenocryst component is 6-30%. The main mineral assemblage includes plagioclase, K-feldspar and biotite.

"MGF" "Megafiamme Unit" 6

This consists of three cooling subunits (I,II,III) with visible contacts at the type location Skala of N. Kydoniai. It is characterized by a pinkish, earth-brown colour, progressive upwards depletion in lithic components (10-20% and up to 30% in some sections) and increase in the size of fiammes the content of which varies between 10-30%. It is a well welded (vitric zones near Agios Charalambos, Fig.1) to moderately welded unit with gently curving columnar jointing, lithified, characterized by gas holes and "frothy" flow tops and large, black glassy fiammes with rugged, flame-like terminations in good eutaxitic arrangement. Within each subunit the size of the fiamme increases upwards. The pink-brown colour of the matrix is due to devitrification. The unit is crystal-rich (10-40%) with crystals of plagioclase, K-feldspar, biotite and some quartz diminishing from I to III. The "Megafiamme Unit" is of extensive occurrence.

"PU" "Purple Unit" 5

This is an extensively outcropping unit, present in a large number of roadcuts on the paved roads connecting Mytilene-Mamtamados, Mytilene-Kalloni, Vasilika-Polychnitos and the unpaved road connecting Agia Paraskevi-Agios Charalambos. The unit is characterized by a purplish-tint colour, good to excellent welding with black, glassy fiammes (up to 20%) and a purplish devitrified matrix rich in lithic (10-15% and up to 25% in some sections) and crystal components (10-35%). Well rounded, whitish lithics are ubiquitous and characteristic for this unit, and aid to its identification.

The units of White, Grey and Pink Ignimbrite

At the northeastern side of the Gulf of Kalloni, the following stratigraphic units have been identified:

a) White ignimbrite: the unit consists of pumiceous matrix which contains grey, black and red glassy lithic fragments (15%), the size of which ranges from 3 to 5 mm, and thin, non-welded fiammes (15%). A small subunit has been recognised at the top of this unit, with very characteristic layering (marked as parallel lines at the top of "WH" unit in Fig.2) of large lithic fragments (up to 60%) which are concentrated near the contact with the underlain white unit. The lithic fragments in this layered subunit seem to be similar to the ones in the underlain ignimbrite.
b) Grey ignimbrite: the unit consists of very fine grey matrix, with white, non welded fiammes (up to 20%), the size of which is 1-2 cm, and purplish lithic fragments (2-3% and up to 10% in some sections), up to 2 cm large. The phenocryst component is 5-17% and the main mineral assemblage includes K-feldspar, biotite and quartz. The grey ignimbrite is not welded. It has been observed near the monastery of St. Charalambos, at the entrace of the village Vasilika (Fig.1) and on the Barbalia island.
c) Pink ignimbrite: the unit consists of pink, fine-grained pumiceous matrix rich in lithic fragments of grey and brown-red colour, which have been derived from aphyric lavas and have a cherty surface. The phenocryst content is 10-15%. A lot of biotite and quartz crystals are present. The fiammes (5-20%) are of white colour, small and rugged, with size ranging from 0.5-3 cm.

PETROGRAPHY OF THE POLYCHNITOS IGNIMBRITE

Crystals & Crystal Fragments

The main crystalline assemblage in the cooling units of the Polychnitos ignimbrite consists of plagioclase (2-40%, average

between 10-20%), K-feldspar and biotite (0-10%, average between 3-4%). The plagioclase is andesine and anorthoclase.

Other crystals include clinopyroxene and rare quartz, apatite, sphene and inherited olivine. The feldspars and biotite all display signs of deformation and strain such as: undulatory extinction, shattered or partly broken or bend crystals. This is expected from the pyroclastic character of the host rock. Some deformation in a plastic state has been expressed, such as bending of the crystals around (presumably hot) pumice fragments (fiammes).

Disequilibrium growth of the crystalline assemblage is indicated by the complex mineral zoning in the plagioclase and pyroxene crystals. Extremely unstable conditions are indicated for the final stages of crystal growth, by the intensely resorbed rims of biotite and plagioclase and the K-feldspar overgrowths on plagioclase and dark rims on clinopyroxene. Decompression during ascent is indicated by the "sieve" cores of plagioclase and biotite. Degassing, high fO_2 and contiguous mixing in the subvolcanic magma chamber are indicated by a plethora of features: ubiquitous opaque oxide dusting which is pervasive, resorbed, skeletal biotite and other phenocrysts, synneusis of phenocrysts and the presence of two glasses in mechanical mixing textures (ribbons), separate shards or chemical mixing (ie. the presence of unmixing ocelli).

Pumice fragments – Fiamme

We have discerned two end member types (forms) of pumice fragments:(1) Firstly, pumice fragments with irregular non-flattened shape and spherical vesicules; on the other end of the morphological spectrum, with all possible variations existing in between, there is flattened lenticule-like obsidian glass with perlitic and conchoidal fracturing, eutaxitic arrangement, rugged, flame-like edges and with collapsed, or most commonly elongated, vesicules. This second type of pumice has been deposited at elevated temperatures ie. in a plastic state and has collapsed during welding and development of the eutaxitic texture.

The percentage of the pumice fragments ranges between 0-30% and that of the fiamme between 0-25%. The sperical vesicules are often lined with tridymite (vapour phase crystallization). In one case of pumice fragment, glass of a different refraction index has been observed to form unmixing ocelli.

The most-collapsed pumice fragments have perlitic texture and are commonly in a more advanced state of devitrification, as indicated by the ubiquitous presence of spherulites and of alteration (oxidation) as becomes apparent from abundant opaque oxides. This is mainly due to the fact that they display a larger reactive surface vis-ŭ-vis their collapsed counterparts.

Sparse crystals are found in the fiamme and pumice fragments in the same mineral assemblage, with the exception of clinopyroxene, as in the one found in the crystic assemblage of the ignimbrite.

Lithic Components

They can be as high as 45% (average 10%), or they can be almost completely absent (eg. "Z" Quarry Unit). They range in size from microscopic to over 4 cm and near the proposed here ignimbrite fissure vent, over 13 cm. The lithic components, particularly in the PU ignimbrite, are subrounded to subangular. Many lithics are altered. Lithic components of volcanic origin are the most common and those of plutonic origin are the most rare. Plutonic lithic components represent probably autoliths of the subvolcanic magma chamber since they represent possible combinations of the main phenocrystic assemblages of the ignimbrite.

Lithic components of metamorphic origin include weathering-resistant rocks such as quartzite and sandstone. Serpentinite rounded fragments are ubiquitous, especially in the PU ignimbrite, due to the proximity and extensive interpacing of this ophiolite with the Polychnitos ignimbrite.

The volcanic lithic clasts range in composition from basalt-andesite, to dacite, to rhyolite. Fragments very similar lithologically to the Kapi rhyolites are the most common ones in the ignimbrite sharing a border with them (Fig.1).

Microscopically, the lithic components are observed to have acted as rigid anchors, with the glass shards and fiammes being in plastic-state and either drapping (mandling) over or being squeezed between them. Devitrification of glass is not uncommon when in contact with lithic components.

DISCUSSION & CONCLUSIONS

The Polychnitos ignimbrite is an important pyroclastic unit, part of the shoshonitic succession of Tertiary volcanism on the island of Lesbos, and occupies the 1/6 of the central eastern part of Lesbos. The Sigri pyroclastics in the west part of the island is another extensive formation. One has to conclude that Tertiary volcanism on Lesbos was particularly explosive in character. The Polychnitos ignimbrite has been K/Ar dated by Borsi et al. (1972) at 17.2±0.5 Ma and a correlative ignimbrite from Asia Minor at 17.5±0.5 Ma (Karacik and Yilmaz, 1995). SPOT image observations (Kouli et al., 2001, in preparation) have identified the possible continuation of the Polychnitos ignimbrite on a small island northeast of the Barbalia island, where it has been located, just off the coast of Asia Minor (Fig.1).

Six (6) lithological units ("WH", "GR", "PK", "PU", "MGF", "Z") have been identified in the field underlain by a basal polymictic breccia (Fig.2). This is reported by Hecht (1972-5) to be a lapilli tuff, or tuff breccia or agglomerate. The MGF (Megafiamme Unit, Unit 6 of Fig.2), consists of three (3) cooling subunits: (MGF I, II, III). In SPOT-PAN imaging the POLYCHNITOS ignimbrite displays 6 discontinuous terraces (Kouli et al., 2001, in preparation) which most probably correspond to the following lithologies of Figure 2:(1) Basal Breccia (2) Purple Ignimbrite (3), (4), (5) MGF I, II, III and (6) the Z-Quarry Unit.
Overall depletion in lithic components from unit GR to Z, maximum welding with glassy inferiors mostly in the PU unit, increase in fiamme size upwards, with a maximum in the MGF cooling unit and the nature of the Z unit which alludes to an origin from the most elutriated parts of the pyroclastic flow, all these argue that PU to Z represent cooling units of the same ignimbrite sheet and the lithological variations we observe express a vertical facies change.

Maximum and average lithic component measurements in the PU unit indicate that the Polychnitos ignimbrite sheet has originated from a fissure vent paralleling the Kalloni graben and particularly in the northeastern corner of the Gulf of Kalloni (Fig.1). Flow directions in the ignimbrite derived from tephra orientations by Pe-Piper (1979) following the techniques developed by Elston & Smith (1970) and our SPOT-PAN image observations (Kouli et al, 2001, in preparation), all agree with this localization of the ignimbrite vent and also point to the fact that the 108 Ma metamorphic basement has acted as an impediment prohibiting the free flow of the ignimbrite to the southeast and even in the graben of Geras Gulf. Due to the restricted occurrence of the Skopelos ignimbrite (Pe-Piper, 1979) this argument will not be challenged even if this unit is correlative to the Polychnitos ignimbrite.

Complex zoning patterns in the plagioclase and clinopyroxene, hiatus in the crystal growth of plagioclast phenocryst(Pe-Piper, 1979;1980), the presence of two compositions of glass shards and streaks of glass of contrasting compositions in the pumice fragments, all these argue for magma mixing having played an important role in the Lesbos subvolcanic magma chamber.

REFERENCES

BORSI, S., FERARRA, G., INNOCENTI, F. AND MAZZUOLI, R. (1972), Geochronology and petrology of recent volcanics in the Eastern Aegean Sea (West Anatolia and Lesvos Island), *Bulletin of Volcanology*, Vol. 36, pp. 473-493.

ELSTON, W. E., SMITH, E. L. (1970), Determination of flow direction of rhyolithic ash flow tuffs from fluidal textures, *Bulletin of Geological Society of America*, Vol. 81, pp. 3393-3406, Boulder, Colo.

GEORGALAS, G., (1949), Contribution à la connaissance de roches eruptives de la île de Metélin, *Bulletin of Volcanology*, Vol. 9, pp. 31-63, Napoli.

HAUER, F., V. (1873), Analysenvon Felsarten von Mytilini, *Verh. Geol. Reichsanst.*, Jg. 1873, pp. 218-222, Wien.

HECHT, J. (1972-1975),IGME, Geological map of Greece, 1:50.000. Plomari-Mytilene, Ayia Paraskevi, Mithimna, Polichnitos and Eressos sheets.

KARACIK,Z.AND YILMAZ, Y. (1995), Geology of the ignimbrite eruptionsof Ezine-Ayvacik region, NW Anatolia, *Proceedings of the "International Earth Sciences Colloquium on the Aegean region"*, Vol.2, pp.415-427, Izmir-Gulluk, Turkey.

PE-PIPER, G. (1979), Source of Miocene ignimbrites of Lesvos as shown by tephra orientations, *Proc. VI., Colloq. Geol. Aegean Region*, vol. 3, pp. 939-944, Athens.

PE-PIPER, G. (1980), Geochemistry of Miocene shoshonites, Lesbos, Greece, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Vol, 72, pp. 387-396, Berlin.

PE-PIPER, G. (1992), Geochemical variation with time in the Cenozoic high-K volcanic rocks of the island of Lesbos, Greece; Significance for shoshonitic petrogenesis, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 53, pp. 371-387.

PE-PIPER, G. AND PIPER D.J.W.(1993), Revised stratigraphy of the Miocene volcanic rocks of Lesbos, Greece, *N. Jb. Geol. Paläont. Mh*, H2, pp. 97-110.

PRAGER, M. (1966), Presentation d'une esquisse geologique des terrains volcaniques de l' île de Lesbos (Grèce), *Ann. Geol. Pays Hellen.*, Vol. 16, pp. 512-527, Athènes.

KOULI et al.(2001), (Title in preparation)

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 923-929, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 923-929, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

SCHREINEMAKERS DIAGRAMS OF QUINARY SYSTEMS WITH K+2 PHASES: A SYSTEMATIC CLASSIFICATION

KONSTANTIN MARIOLACOS[1]

ABSTRACT

In the present study, a systematic classification of the Schreinemakers diagrams for quinary systems with K+2 phases is undertaken. The indifferent phases of the respective systems are also considered. In doing so, the same characterization already applied in the Schreinemakers diagrams of quaternary systems is used. In addition, as an application of the above classification, the theoretical treatement of the system KMASH is undertaken.

KEY WORDS: Schreinemakers diagrams, quinary Systems, K+2 phases

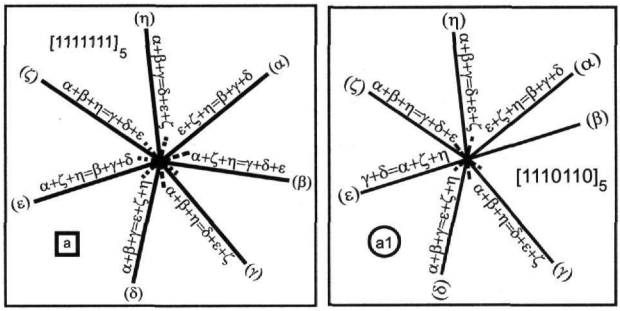
1. CLASSIFICATION AND CHARACTERIZATION

In his pioneering work on P-T-diagrams, which also carry his name, Schreinemakers (1915-25) considered only the general cases of the quinary systems. In this way he found a total of eight different cases following his principle of the odd number of the bundles of the monovariant reactions in the respective system. As he has not made any systematical classification of the so called indifferent phases, it is the primary intention of the present study to do so. The same art of the classification that Mariolacos (1998) introduced for the quaternary systems is hereby applied. It is based on the following principle: one begins with the bivariant field of highest metastability and moves around the invariant point along the quickest path in the direction of the bivariant field with the same or second-highest metastability until one is again at the starting point. In doing so, every bivariant field is labelled with its number of metastabilities written in square brackets. Furthermore an index, which indicates the class of the system - for the quinary systems: 5 - completes the notation. In this way it results to a combination of numbers, like the Miller indices in the Crystallography, which are characteristic for the system under consideration. The resulting "type" is significant for the respective system when its phases occupy arbitrary places in the space and, in this case, the sum of its indices is equal to the number of the coexisting phases at the invariant point, which for the quinary systems is 7. This number is reduced with increasing number of indifferent phases in the respective system.

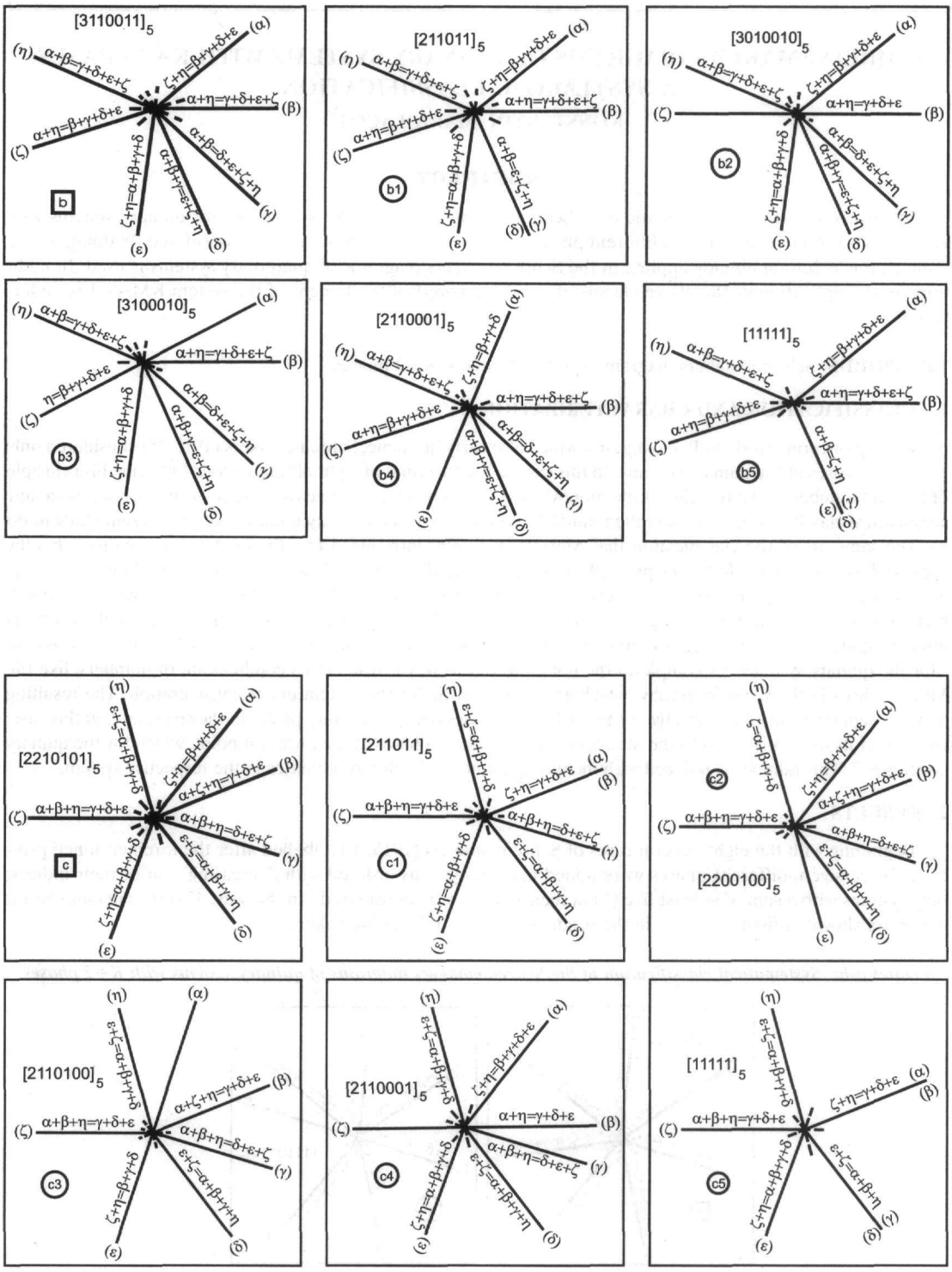
2. RESULTS

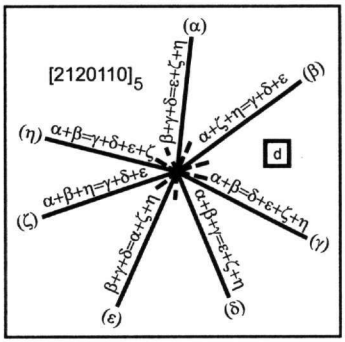
Beginning with the eight general cases of Schreinemakers (1915, V), labelled after the forementioned principle, successive indifferent phases were added and the systems ordered with decreasing sum of their indices; only systems with a sum of at least five (5) in their indices were considered. In this way, 43 different cases result which are shown in figures a to h in the original notation of Schreinemakers.

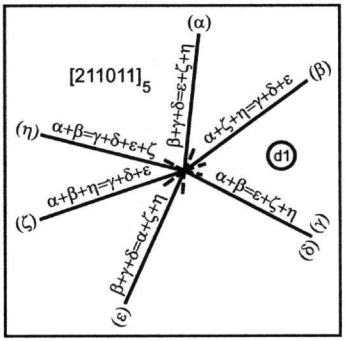
Figures a-h: ***Systematical classification of the Schreinemakers diagrams of quinary systems with K+2 phases***

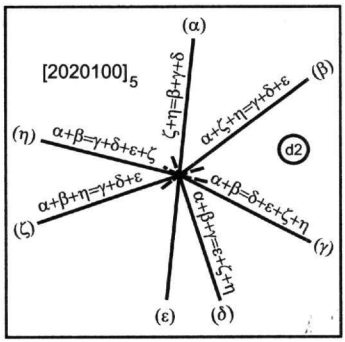


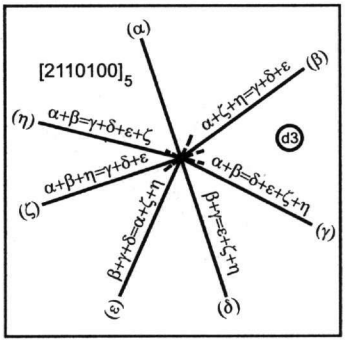
1. Mineralogisch-Kristallographisches Institut, Georg-August Universitδt, Goldschmidtstr. 1, D-37077 Goettingen, Germany

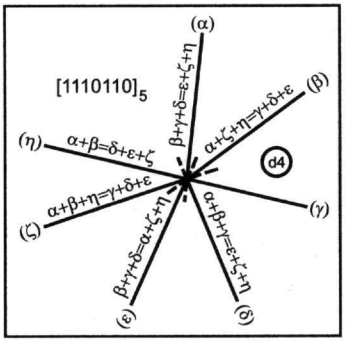

[3110011]5
[211011]5
[3010010]5
[3100010]5
[2110001]5
[11111]5
[2210101]5
[211011]5
[2200100]5
[2110100]5
[2110001]5
[11111]5
b
b1
b2
b3
b4
b5
c
c1
c2
c3
c4
c5

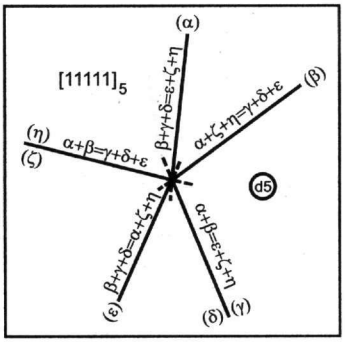

[2120110]5
d

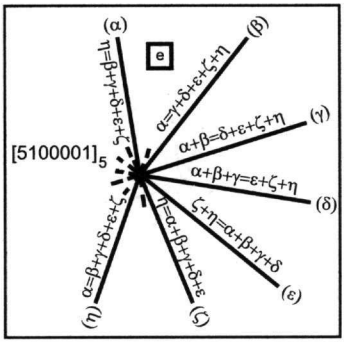

[211011]5
d1

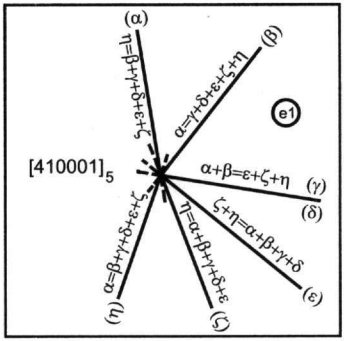

[2020100]5
d2

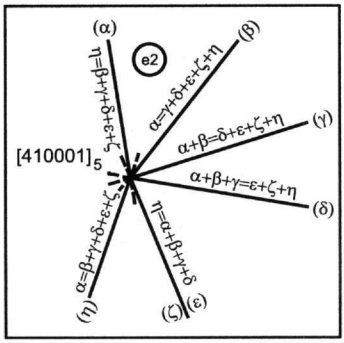

[2110100]5
d3

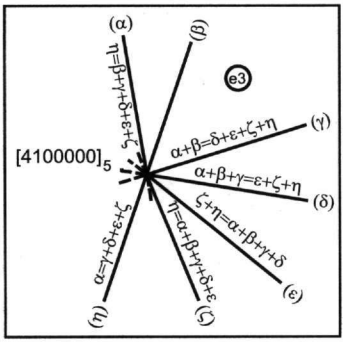

[1110110]5
d4

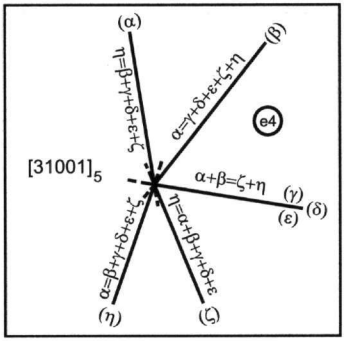

[11111]5
d5

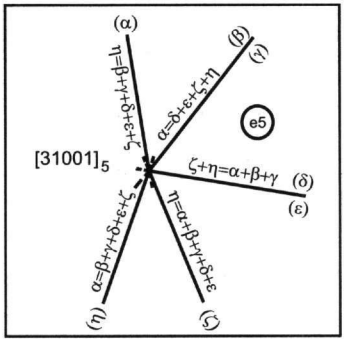

[5100001]5
e

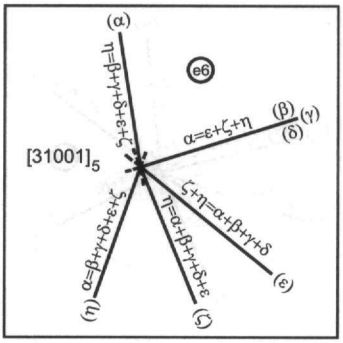

[410001]5
e1

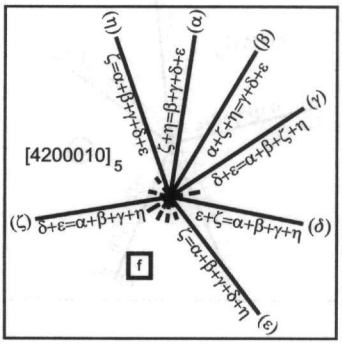

[410001]5
e2

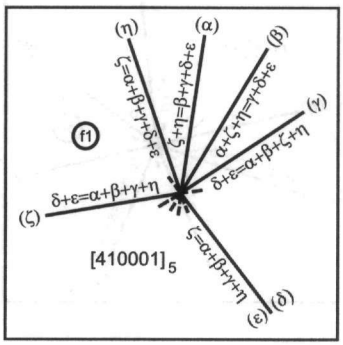

[4100000]5
e3

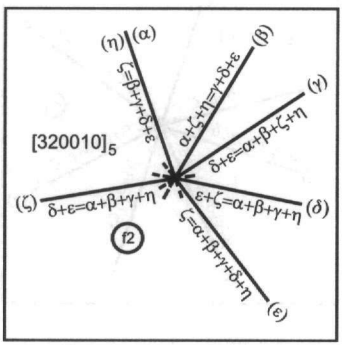

[31001]5
e4

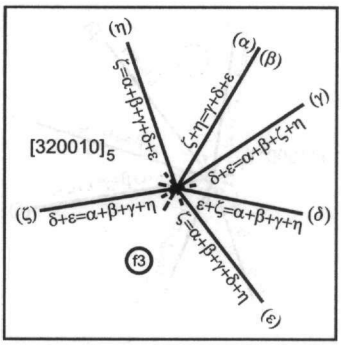

[31001]5
e5

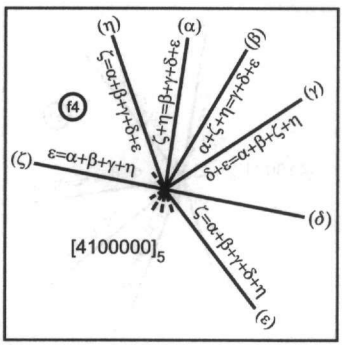

e6
[31001]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
α=ε+ζ+η
ζ+η=α+β+γ+δ
η=α+β+γ+δ+ε
α=β+γ+δ+ε+ζ
η=β+γ+δ+ε+ζ

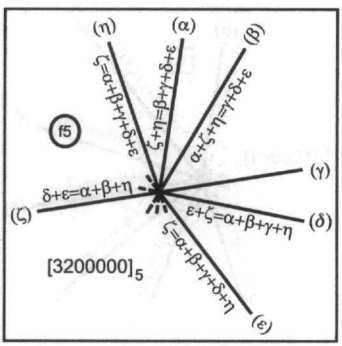

f
[4200010]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+γ+η

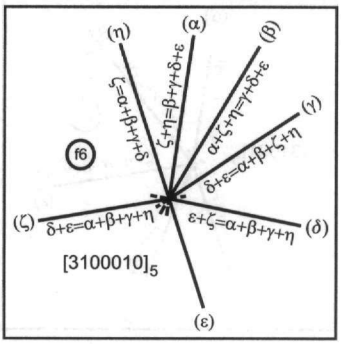

f1
[410001]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+γ+η

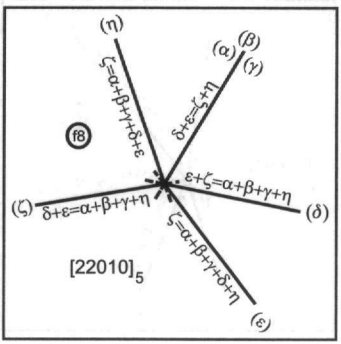

f2
[320010]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+γ+η

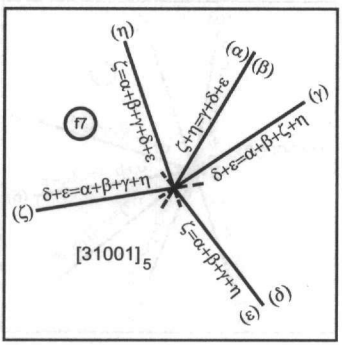

f3
[320010]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+γ+η

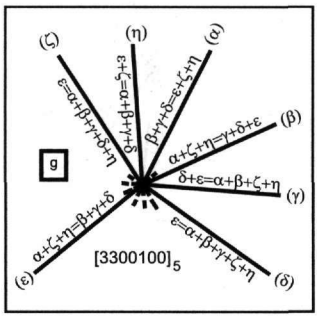

f4
[4100000]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
ε=α+β+γ+η

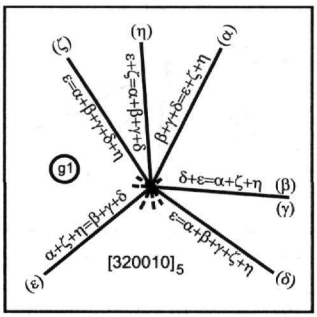

f5
[3200000]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+η

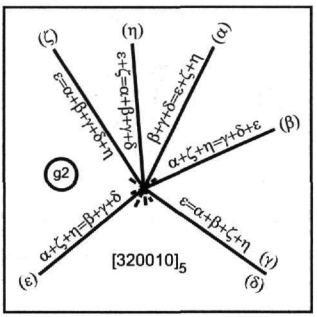

f6
[3100010]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+γ+η

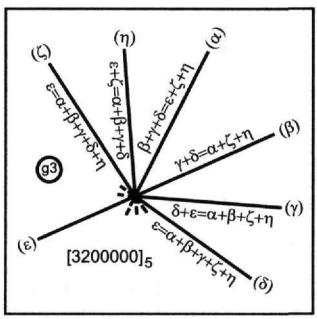

f8
[22010]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+γ+η

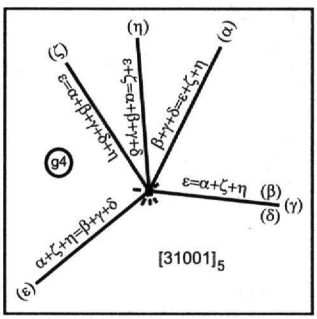

f7
[31001]5
(α)
(β)
(γ)
(δ)
(ε)
(ζ)
(η)
ε+ζ=α+β+γ+η
δ+ε=α+β+ζ+η
α+ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ+η=β+γ+δ+ε
ζ=α+β+γ+δ+ε
η=α+β+γ+δ+ε
δ+ε=α+β+γ+η

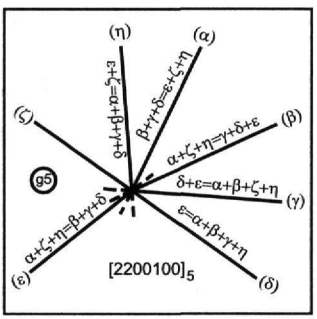

g
[3300100]5

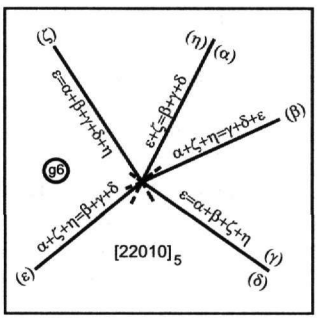

g1
[320010]5

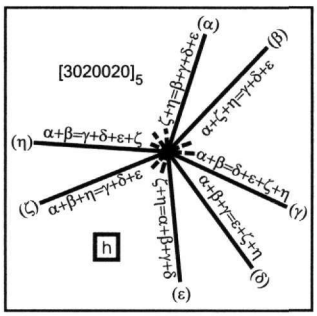

g2
[320010]5

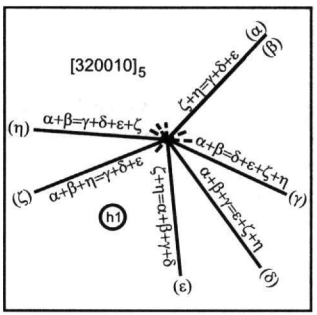

g3
[3200000]5

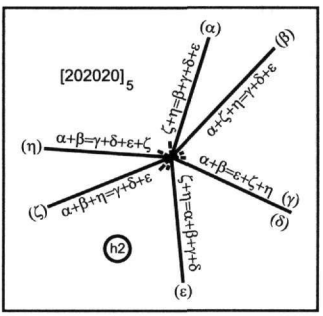

g4
[31001]5

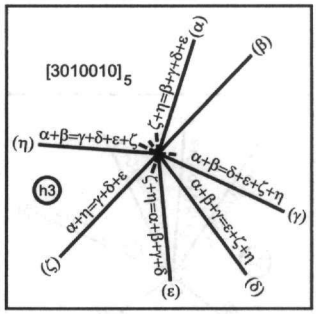

g5
[2200100]5

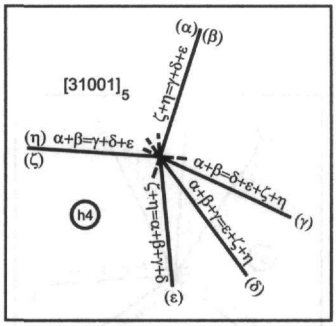

g6
[22010]5

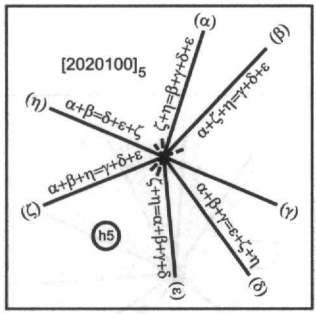

h
[3020020]5

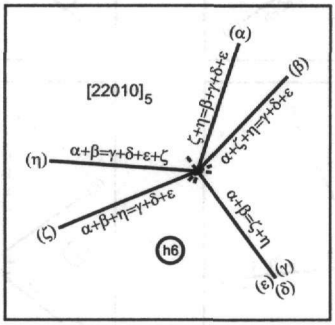

h1
[320010]5

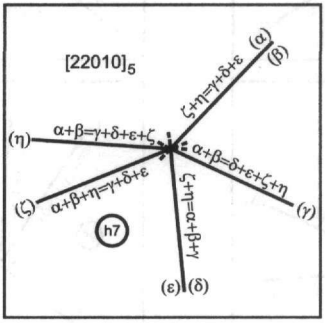

h2
[202020]5











As it is obvious from the above figures, there are only two systems with significant indices: $[3010010]_5$ and $[202020]_5$; in all other cases the indices are common to at least two systems. The indices $[31001]_5$ are the most frequent as they are found in six systems. Nevertheless, if one takes in account the kind of the reactions which take place along the monovariant curves, one can find out that in the same class of systems these reactions are different to each other, eg. in the systems e4, e5, and e6, the the monovariant reactions are as follows:

Case **e4**: 1 ⟶ 5 4x; 2 ⟶ 2 1x

Case **e5**: 1 ⟶ 4 1x; 1 ⟶ 5 3x; 2 ⟶ 3 1x

Case **e6**: 1 ⟶ 3 1x; 1 ⟶ 5 3x; 2 ⟶ 4 1x.

The systems with the indices $[1110110]_5$ (**a1**, **d4**), $[2020100]_5$ (**d2**, **h5**), $[2110100]_5$ (**c3**, **d3**), and $[3100010]_5$ (**b3**, **f6**) have indeed the same constellation of reactions along the monovariant curves, but nevertheless the respective systems belong to different groups of the Schreinemakers diagrams. The constellation of reactions with the indices $[320010]_5$, which is common to five systems differs from each other and are as follows:

f2: 1 ⟶ 4 1x; 1 ⟶ 5 1x; 2 ⟶ 4 3x; 3 ⟶ 3 1x

f3: 1 ⟶ 5 2x; 2 ⟶ 3 1x; 2 ⟶ 4 3x

g1: 1 ⟶ 5 2x; 2 ⟶ 3 1x; 2 ⟶ 4 1x; 3 ⟶ 3 2x

g2: 1 ⟶ 4 1x; 1 ⟶ 5 1x; 2 ⟶ 4 1x; 3 ⟶ 3 3x

h1: 2 ⟶ 3 1x; 2 ⟶ 4 3x; 3 ⟶ 3 2x

3. MINERALOGICAL APPLICATION

As a study case the system K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (**KMASH**) is theoretically treated. The considered phases of the system are as follows: K_2O Potassium **O**xide; MgO **P**ericlase; Al_2O_3 Corundum (**K**); SiO_2 **Q**uartz; H_2O **W**ater; $K_2MgAl_4Si_7O_{20}(OH)_4$ Ph**E**ngite; $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ Ph**L**ogopite.

Table 1. The calculated entropy and volume changes and the P-T slopes of the reactions in the system K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O (KMASH)

Monovariant Reactions	ΔS [dJ/mol.grd]	ΔV [cm³/mol]	dP/dT [bar/grd]
E = O + P + 2K + 7Q + 2W (L)	3677.4	23.8	154.5
2L = O + 6P + K + 6Q + 2W (E)	560.4	5.8	96.6
E + 5P = K + Q + 2L (O) (W)	3117.0	18.0	173.2
4L = E + O + 11P + 5Q + 2W (K)	-2556.6	-12.0	209.6
6E = 5O + 11K + 36Q + 10W + 2L (P)	21504.0	137.0	157.0
5K + 14L = 6E + O + 36P + 2W (Q)	-18141.2	-102.2	177.5

The reactions involved in the system together with the entropy and volume changes and the P-T slopes are given in Table 1. The data are taken from Robie, Hemingway and Fisher (1979) and those for phengite from Woods and Garrels (1987), while its density is estimated to 2.9 g/cm³. The Schreinemakers diagram of the system has the type $[410001]_5$ (case **e1**) and is given in Fig. 1.

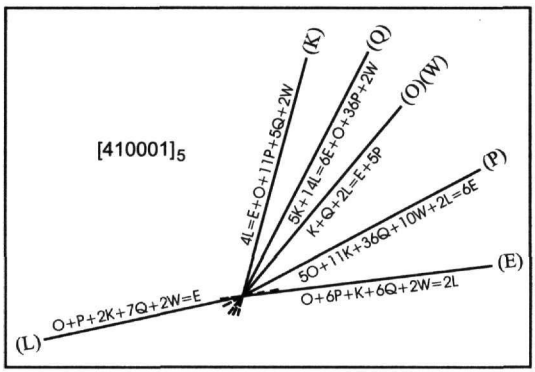


Figure 1: The Schreinemakers diagram of the system KMASH has the type $[410001]_5$

ACKNOWLEDGEMENT

I am indebted to my colleague Colin Lobban for the translation in English.

REFERENCES

MARIOLACOS K. (1998): Klassifizierung und topologische Systematik der Schreinemakers Diagramme für quaternäre Systeme mit K+2 Phasen. Bulletin of the Geological Society of Greece vol. XXXII/3, 49-58.

ROBIE R. A., HEMINGWAY B. S., AND FISHER J. R. (1979): Thermodynamic properties of Minerals and related Substances at 298.15 K and 1 bar Pressure and at higher Temperatures.

SCHREINEMAKERS F. A. H. (1915-25): In-, Mono-, and Di-Variant Equilibria. A Series of 29 Papers appearing in the Proceedings of Koninklijke Akademie van Watenschappen Te Amsterdam, I-XIII.

WOODS T. L., GARRELS R. M. (1987): Thermodynamic Values at low Temperature for Natural Inorganic Materials: An Uncritical Summary

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 931-938, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 931-938, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHISM OF CRUSTAL ROCKS FROM THE RHODOPE METAMORPHIC PROVINCE: EVIDENCE FROM COESITE, DIAMOND AND MAJORITIC GARNET IN ECLOGITES AND METAPELITES

E. MPOSKOS[1] & D. KOSTOPOULOS[2]

ABSTRACT

The Rhodope Metamorphic Province represents an area of continental collision between the Balkan domain to the north and the Pangaeon domain to the south. Today, exposed astride the suture zone are Palaeozoic and Mesozoic protoliths of both continental and oceanic provenance that underwent Alpine deformation and metamorphism in a subduction zone setting. From petrostructural studies the picture that emerged is one of a central, structurally lower, marble-dominated terrain (i.e. a metamorphic core complex), and a surrounding, structurally higher, gneiss-dominated terrain.

Here, for the first time, we report the presence of ultrahigh-pressure metamorphic indicator minerals such as coesite, diamond and Si-Ti-Na-P-rich (i.e. majoritic) garnet in amphibolitized eclogites and garnet-biotite-kyanite gneisses from localities scattered throughout the structurally higher terrain. These findings, corroborated by optical microscopy, electron microprobe analyses and in situ laser Raman microspectroscopy, suggest that the protoliths of these rocks were dragged down to mantle depths exceeding 200 km. The individual pressure-temperature paths published before for various subunits of the structurally higher terrain should henceforth be regarded as peculiarities of the exhumation path followed by the subunits.

KEY WORDS: Rhodope Metamorphic Province (RMP), ultrahigh-pressure metamorphism (UHPM), coesite, rutile, diamond, majorite, laser Raman microspectroscopy.

1. INTRODUCTION

ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHISM OF CRUSTAL ROCKS

To what depth can continental material be subducted? Up until the discovery of coesite in crustal lithologies from the Italian Alps (Dora Maira Massif; Chopin, 1984), the subduction of continental material to great depths, especially below the crust-mantle boundary, was considered impossible. The presence of coesite signalled the possibility of driving continental material to a depth of at least 85-95 km by placing a minimum pressure of about 2.6-3.0 GPa (Hemingway et al., 1998) at the inferred range of peak metamorphic temperatures (i.e. 600-1100°C). The documentation of diamond in crustal metamorphic rocks from continental plate collision zones such as the Kokchetav Massif, Kazakhstan (Sobolev and Shatsky, 1990), the Maksyutov Complex, Russia (Leech and Ernst, 1998), the Dabie Shan - Su Lu terrain, China (Xu et al., 1992), the Western Gneiss Region, Norway (Dobrzhinetskaya et al., 1995), and recently the Saxonian Erzgebirge, Germany (Massonne, 1998, Nasdala and Massonne, 2000) indicates continental subduction to even greater mantle depths. At the temperature range of 600-1100°C, diamond is stable only at pressures above 3.1-4.5 GPa (see Chatterjee, 1991, and Chatterjee et al., 1998, for a thermodynamic treatment of the Kennedy and Kennedy, 1976, high-temperature experiments and extrapolation to lower temperatures), bringing the depth of metamorphism to a minimum of 100-150 km. Moreover, Daniels et al. (1996) reported the existence of a staurolite inclusion in a demonstrably mantle diamond from the Dokolwayo kimberlite, Swaziland.

The staurolite had an iron-rich composition with a striking resemblance to that of staurolites from normal pelitic rocks, and these authors concluded that material of crustal provenance had been incorporated in the mantle.

In addition to the above, Huang et al. (2000) identified submicrometer-size inclusions of TiO_2 with an α-PbO_2-type structure in porphyroblastic garnet from the diamondiferous quartzofeldspathic rocks of the Saxonian

1. National Technical University of Athens, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Section of Geological Sciences, 9 Heroon Polytechniou, GR-15780, Zografou, Athens, Greece, e-mail: mposkos@metal.ntua.gr; Tel.: +30-1-7722099; Fax: +30-1-7722126.
2. Aristotle University, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, GR-54006, Thessaloniki, Greece.e-mail: mimis@geo.auth.gr; Tel.: +30-31-998142; Fax: +30-31-998568.

Erzgebirge, Germany. Given Massonne's (1998) inference of temperatures in the vicinity of 1000°C (using the Ti content of Al-garnet coexisting with rutile and a SiO_2 phase) for the diamond-building stage and the U-shaped boundary between rutile and α-PbO_2-type TiO_2 (Olsen et al., 1999), minimum pressures of 4.5 and 6.5 GPa can be calculated for the peak of metamorphism, depending on whether nanophase or bulk α-PbO_2-type TiO_2 respectively is considered.

Recently, Ye et al. (2000) have documented the exsolution of clinopyroxene, rutile, and apatite in porphyroblastic garnet from eclogites of the Su Lu region from within the Dabie Shan - Su Lu orogen, China. Their reconstructed pre-exsolution garnet composition matched that of experiments conducted at P>7 GPa and T>1000°C on basaltic systems and proposed the possible subduction of continental material to depths greater than 200 km.

2. GEOLOGICAL BACKGROUND

The Rhodope Metamorphic Province (RMP) is one of the major geotectonic units of northern Greece. It extends northwards into eastern former Yugoslavia and southern Bulgaria, and includes the Serbo-Macedonian (Kerdillion, Vertiskos and Ograden blocks) and the Rhodope Massifs. It mainly comprises amphibolites, often enclosing eclogite bodies, amphibolite-facies para- and orthogneisses and schists, in places migmatitic, and marbles, all invariably intruded by large granitic masses. The RMP has traditionally been viewed as a stable continental block, consolidated in Precambrian to Palaeozoic times. Recent structural and petrological work has nevertheless shown the RMP in fact to be a complex of Alpine synmetamorphic nappes characterized by south- to southwestward stacking and associated with both coeval and subsequent extension in an Alpine active margin setting (Ricou et al., 1998, Dinter, 1998, Barr et al., 1999).

Mposkos and Krohe (2000) have further subdivided the RMP into discrete entities on the basis of calculated metamorphic P-T paths and exhumation age criteria for the various metamorphic rocks. Thus, the earliest exhumed and structurally uppermost entity is the Kimi Complex (65-48 Ma), followed by the Sidironero (Central Rhodope) and Kechros Complexes (East Rhodope) (42-30 Ma), and then by the Pangaeon Complex (26-8 Ma), which also forms the well-defined Rhodope metamorphic core complex. In terms of metamorphic P-T paths the major difference between the structurally lower complexes (i.e. Pangaeon, lower Sidironero [Albite-Gneiss Series] and Kechros) and the overlying complexes (i.e. upper Sidironero and Kimi) is that in the latter, prograde assemblages developed at T>550°C, whereas in the former they developed at T<550°C. Available peak pressure estimates range from ca. 1.2 GPa for Pangaeon to about 1.4 for Kechros and 1.9 GPa for Sidironero (~1.6 GPa for Kimi; see Mposkos and Krohe, 2000).

3. ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHISM INDICATORS

In this paper, for the first time, we report UHP metamorphic indicator minerals discovered in crustal rocks belonging to the Kimi and Sidironero Complexes as exemplified above (Fig. 1). With regard to the former, UHPM indicators include:

i) multicrystalline polygonal quartz (MPQ) aggregates included in garnet (Fig. 2A) from amphibolitized eclogites (Kimi-Smigada area),
ii) minute carbon cubes and octahedra included in garnet porphyroblasts (Figs. 2B, C) from grt-ky-st-chl schists and grt-bt-ky gneisses (Sidiro and Kimi-Smigada areas),
iii) rods (or needles) of silica, rutile, and apatite exsolved inside sodic garnet porphyroblasts (Figs. 3A, B, C, & D) in grt-bt-ky gneisses (Kimi-Smigada area)

As for the Sidironero Complex, UHPM indicators include:

i) MPQ aggregates included in garnet from garnet amphibolites (Pilima area) and, most importantly,
ii) minute carbon cubes and octahedra (Fig. 2D) included in garnet porphyroblasts in grt-bt-ky gneisses (Pilima area).

The preservation of coesite and microdiamond in UHP metamorphic crustal rocks is confined to rigid hosts such as garnet, clinopyroxene or kyanite and depends on various factors, the most important of which are the rate of exhumation, grain size of precursor coesite or diamond, fluid availability, and P-T conditions of superimposed retrograde metamorphism. Liou and Zhang (1996) have delineated six steps for the coesite to quartz conversion starting with the growth of fine-grained, thin, palisade quartz aggregates (within a single coesite grain), then proceeding to the development of polygonal coarser-grained quartz aggregates, and to final formation of a single quartz grain with either homogeneous or undulatory extinction. These authors have also stressed that positive identification of intergranular or matrix coesite in UHP metamorphic rocks strongly indicates the

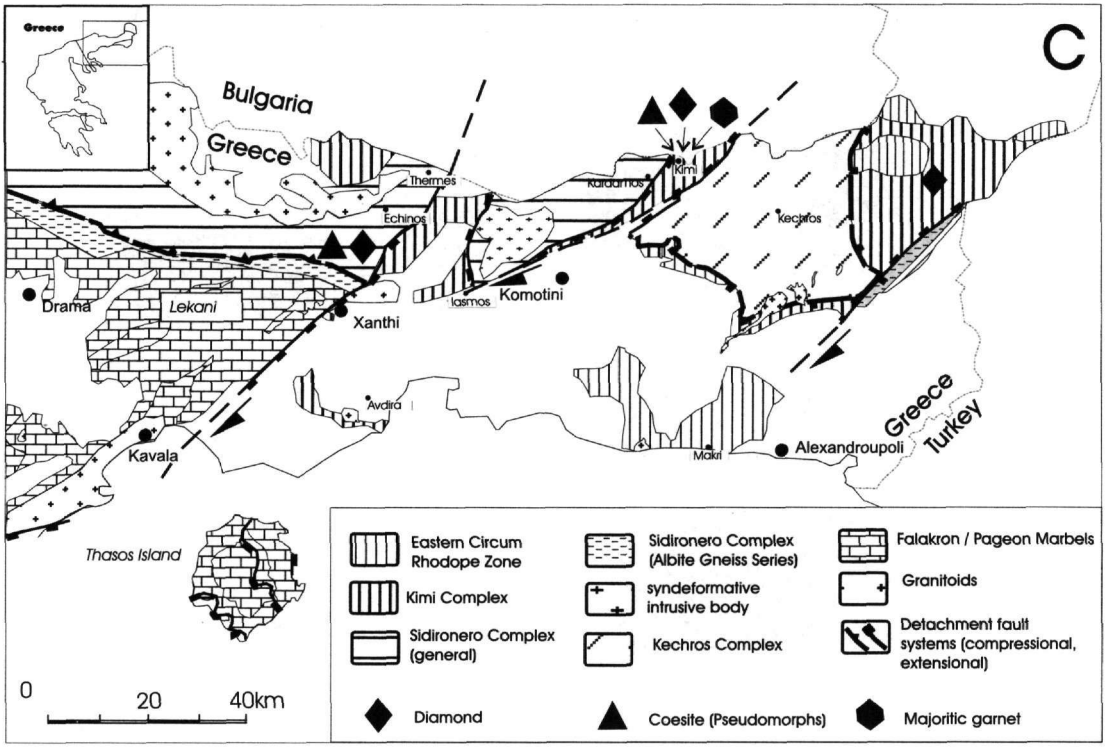


Figure 1: Geological map of central and eastern Rhodope (after Mposkos and Krohe, 2000, simplified) with locations of samples containing diamond, coesite, and majoritic garnet.

lack of fluids during rapid exhumation (see also Mosenfelder and Bohlen, 1997). Wain et al. (2000) have further elaborated on the morphology and significance of quartz aggregates resulting from coesite transformation. They emphasized that only polycrystalline radial quartz (PRQ) aggregates, which develop prior to radial fracturing and stress release, may be regarded as conclusive pseudomorphs after coesite, whereas polycrystalline polygonal quartz (PPQ; 10-50 grains per inclusion), multicrystalline polygonal quartz (MPQ; 2-10 grains per inclusion), and finally monocrystalline quartz develop by continued recovery post-dating radial fracturing and should be treated with caution. We have optically identified and subsequently verified by electron microprobe (EMP) analyses (pure SiO_2) MPQ aggregates as inclusions in garnet porphyroblasts in amphibolitized eclogites from the Pilima and Kimi- Smigada areas. Strong sub-radial cracks emanate from the inclusions (Fig. 2A).

As was the case with coesite, diamonds in RMP rocks were also initially identified optically and subsequently verified by both EMP analyses (pure carbon) and in situ laser Raman microspectroscopy. They appear as minute(average size ´10 μm) cubo-octahedral inclusions in garnet porphyroblasts in grt-bt-ky gneisses from the Kimi-Smigada, Sidiro and Pilima areas (Fig. 2B, C, D). Their mode of occurrence highly resembles that of diamonds in very similar rocks from the Kokchetav Massif, Kazakhstan (grt-bt±ky±cpx gneisses; Sobolev and Shatsky, 1990) and the Saxonian Erzgebirge, Germany (grt-phe-ky±bt gneisses; Massonne, 1998). Occasionally, the garnets are literally teeming with microdiamonds (~30 per 1.5 cm^2), a feature that has also been observed for the Erzgebirge garnets (Massonne, 1998). As mentioned above, in situ diagnosis of the physical state of carbon in selected samples was achieved through laser Raman microspectroscopy. First-order spectra were obtained at room temperature from 1000 to 1800 cm^{-1}. The Raman spectrum of diamond is dominated by a narrow, intense band observed at 1331-1337 cm^{-1}, which represents the main C-C bond vibration (Nasdala and Massonne, 2000). Despite consisting of virtually only one main band this Raman spectrum is highly typical of diamond and sufficient for its identification.

The Raman spectrum of graphitic material is a sensitive function of its degree of crystallinity. The latter is judged from the length of the crystallite along the **a** crystallographic direction, designated as L_a. Well-crystallized graphite is characterized by a single band at about 1580 cm^{-1} (order-peak [O]); disorder in graphite brings

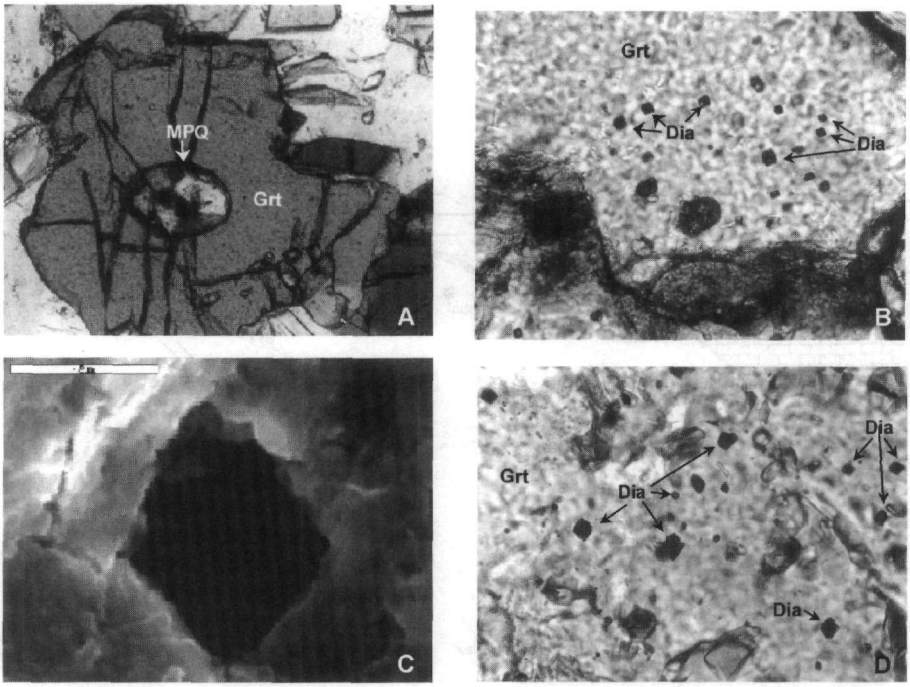


Figure 2

A: Photomicrograph of multicrystalline polygonal quartz (MPQ) aggregate pseudomorphs after coesite, included in garnet from amphibolitized eclogite of the Kimi area, Kimi Complex. Note the radial fracturing of the garnet host. Field of view: 0.9 mm; crossed polars.

B: Photomicrograph of inclusions of microdiamonds in garnet porphyroblast. Some of the diamonds show well-developed octahedral crystal faces. Grt-Ky-St-Chl-schist (Sample PS-11) Sidiro area, Kimi Complex. Field of view: 0.3 mm; polarizer only.

C: SEM image of idiomorphic diamond included in garnet porphyroblast. Grt-Ky-St-Chl-schist (Sample PS-11). Sidiro area, Kimi Complex.

D: Photomicrograph of inclusions of microdiamond in garnet porphyroblast. Some of the diamonds show well developed-octahedral crystal faces. Grt-Bt-Ky gneiss (sample XTH-1). Pilima area, Sidironero Complex. Field of view: 0.3 mm; polarizer only.

about broadening of the 1580 cm^{-1} band and shifts it towards higher wavenumbers because of the development of an additional band near 1360 cm^{-1} (disorder-peak [D]; Pasteris and Wopenka, 1991; Wopenka and Pasteris, 1993; Pasteris and Chou, 1998). The D:O ratio of both the maximum intensities and the peak areas of these two bands are sensitive functions of the L_a value of the graphitic material, i.e., the larger the D:O intensity or area ratio, the smaller the L_a and the more disordered the graphite.

Figure 4B shows the Raman spectrum obtained for a carbon octahedron enclosed by porphyroblastic garnet from a grt-bt-ky gneiss of the Pilima area, Sidironero Complex. Two narrow, intense bands become immediately apparent, one at 1334 cm^{-1}, the other at 1581 cm^{-1}, which are diagnostic of diamond and ordered graphite respectively. The total absence of a graphite disorder-peak suggests a high degree of crystallinity for the graphitized part of the diamond.

But perhaps the most important of our discoveries is the identification (by means of optical microscopy, EMP analyses and in situ laser Raman of quartz, rutile and apatite exsolution rods (or needles) in porphyroblastic garnet from grt-bt-ky gneisses of the Kimi-Smigada area, Kimi Complex. Similar exsolution textures (i.e., clinopyroxene, rutile, and apatite exsolution rods in garnet) have been reported only once in the literature (Ye et al., 2000) for eclogites - not metapelites – from Yangkou, Su Lu UHP metamorphic province, China. As is the case for the rods in the Yangkou eclogitic garnet, the rods in the Rhodope metapelitic garnet also occur in groups of parallel rods along crystallographically controlled planes of the host garnet, thus displaying an orthogonal or equilateral triangular pattern in cross-section (Figs. 3A, B, C); oriented apatite rods are also observed (Fig.

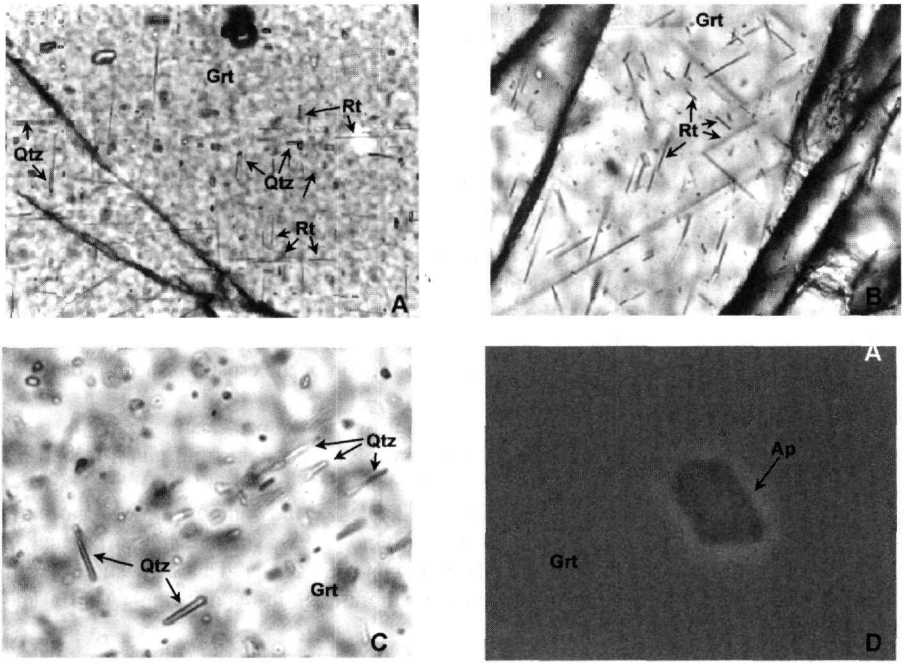


Figure 3

A: Photomicrograph of rutile needles and quartz rods exsolved from majoritic garnet. Note the preferred orientation of the exsolved phases in the host garnet. Grt-Bi-Ky-gneiss (Sample OS-3). Kimi area, Kimi Complex. Field of view: 0.4mm; polarizer only.

B: Photomicrograph of rutile needles exsolved from a majoritic garnet. The needles are oriented parallel to the octahedral faces of the host garnet. Grt-Bi-Ky-gneiss (Sample OS-4A). Kimi area, Kimi Complex. Field of view: 0.3 mm; polarizer + condenser.

C: Photomicrograph of quartz rods exsolved from majoritic garnet. Grt-Bi-Ky-gneiss (Sample OS-4A). Kimi area, Kimi Complex. Field of view: 0.4mm; polarizer + condenser.

D: SEM image of apatite inclusion in majoritic garnet, verified by electron microprobe analysis. Field of view: 0.023mm.

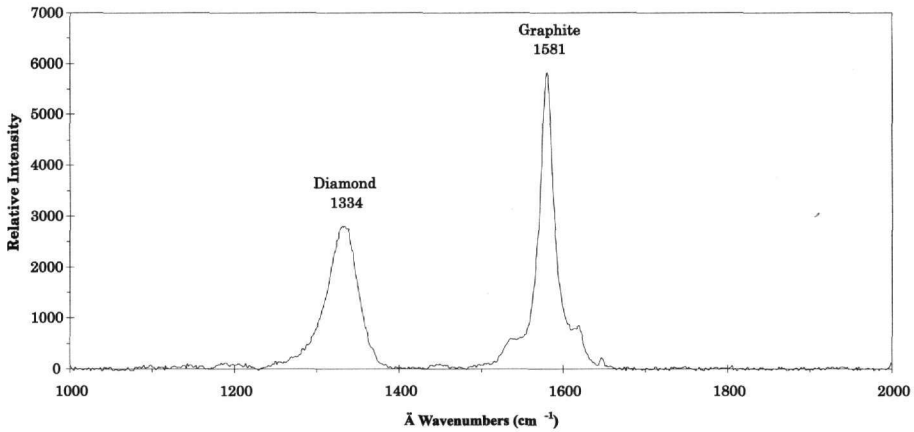


Figure 4: Laser Raman spectrum of octahedral carbon inclusions in garnet from Grt-Bt-Ky gneiss, Pilima area, Sidironero Complex (Sample XTH-1).

3D) as well as hexagonal basal sections. The exsolution of quartz, rutile, and apatite is taken here as indicative of the existence of a garnet precursor phase richer than normal in Si, Ti and P, that is, of a majoritic garnet (see Collerson et al., 2000). The significance of the presence of coesite, diamond, and majoritic garnet in Rhodope crustal metamorphic rocks and the contribution of these phases to evaluating peak pressures of metamorphism will now be addressed.

4. CONDITIONS OF ULTRAHIGH-PRESSURE METAMORPHISM IN THE RHODOPE METAMORPHIC PROVINCE – CONCLUDING REMARKS

In the RMP, the presence of MPQ aggregates as inclusions in porphyroblastic garnet from amphibolitized eclogites is attributed to the breakdown of pre-existing coesite and constrains metamorphic pressures to a minimum of 2.6-2.9 GPa at 600-900°C. Moreover, the mere presence of diamonds in porphyroblastic garnet from metapelites dictates metamorphic pressures in excess of 3.1-3.9 GPa at 600-900°C for the host rocks. Thus, at a first approximation, minimum depths of 80-140 km for the subduction of the crustal protoliths of the RMP can be inferred by using only mineralogical criteria.

An estimate as to the P-T conditions that prevailed during formation of pre-existing majoritic garnet in the RMP grt-bt-ky gneisses may be obtained from experiments on relevant systems and majorite barometry. We have conducted detailed EMP traverses of the rod-bearing garnet porphyroblasts and discovered rare unexsolved domains of the composition shown in Table 1. Also shown in Table 1 is the composition of a garnet produced experimentally at 7 GPa and 1100°C on a pelite composition by Ono (1998). The match is surprisingly good and suggests similar P-T conditions of formation for the Rhodope majoritic garnet. This suggestion is further reinforced by the results obtained (7 GPa) by applying the recently calibrated Si-in-majorite and (Al+Cr)-in-majorite barometers of Collerson et al. (2000).

Taken collectively, the above pieces of evidence conclusively demonstrate the subduction of the RMP to depths of the order of 220 km and establish the province as one of the most important UHP metamorphic belts in the world.

	Rhodope majoritic garnet	Experimental majoritic garnet
SiO_2	38.52	39.89
TiO_2	1.03	1.02
Al_2O_3	19.58	20.38
FeO	31.65	24.92
MnO	2.06	-
MgO	3.87	5.04
CaO	2.80	8.47
Na_2O	0.60	0.62
K_2O	-	0.11
P_2O_5	0.13	-
Total	100.25	100.45

Table 1: Electron microprobe analyses (wt.%) of majoritic garnet from grt-bt-ky gneiss, Kimi area, Kimi Complex (Sample OS-3), and of that produced experimentally at 7 Gpa / 1100 0C on a pelitic composition (Ono, 1998; run # sh23).

ACKNOWLEDGEMENTS

Prof. I. Chryssoulakis, National Technical University, Athens, Greece, kindly provided access to laser Raman microanalytical facilities. Dr. K. Andrikopoulos helped in obtaining and processing the Raman spectra. Prof. S. Sklavounos, Aristotle University, Thessaloniki, Greece, helped in obtaining SEM images. Dr. P. Gautier, Université Rennes 1, France, provided the coesite-bearing amphibolitized eclogite sample from the Pilima area.

REFERENCES

BARR, S. R., TEMPERLEY, S. & TARNEY, J. 1999. Lateral growth of the continental crust through deep level subduction-accretion: a re-evaluation of central Greek Rhodope. *Lithos*, 46, 69-94.

CHATTERJEE, N. D. 1991. *Applied mineralogical thermodynamics.* Berlin, Springer-Verlag, 321 p.

CHATTERJEE, N. D., KRÜGER, R., HALLER, G. & OLBRICHT, W. 1998. The Bayesian approach to an internally consistent thermodynamic database: theory, database, and generation of phase diagrams. *Contrib. Min-*

eral. Petrol., 133, 149-168.

CHOPIN, C. 1984. Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the western Alps: a first record and some consequences. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 107-118.

COLLERSON, K. D., HAPUGODA, S., KAMBER, B. S. & WILLIAMS, Q. 2000. Rocks from the mantle transition zone: Majorite-bearing xenoliths from Malaita, southwest Pacific. *Science*, 288, 1215-1223.

DANIELS, L. R. M., GURNEY, J. R. & HARTE, B. 1996. A crustal mineral in a mantle diamond. *Nature*, 379, 153-156.

DINTER, D. A. 1998. Late Cenozoic extension of the Alpine collisional orogen, northeastern Greece: Origin of the north Aegean basin. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 110, 1208-1230.

DOBRZHINETSKAYA, L. F., EIDE, E. A., LARSEN, R. B., STURT, B. A., TRØNNES, R. G., SMITH, D. C., TAYLOR, W. R. & POSUKHOVA, T. V. 1995. Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss Region, Norway. *Geology*, 23, 597-600.

HEMINGWAY, B. S., BOHLEN, S. R., HANKINS, W. B., WESTRUM, E. F., JR. & KUSKOV, O. L. 1998. Heat capacity and thermodynamic properties for coesite and jadeite: reexamination of the quartz-coesite equilibrium boundary. *Am. Mineral.*, 83, 409-418.

HUANG, S. –L., SHEN, P., CHU, H. -T. & YUI, T. –F. 2000. Nanometer-size á-PbO_2-type TiO_2 in garnet: A thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism. Science, 288, 321-324.

KENNEDY, C. S. & KENNEDY, G. C. 1976. The equilibrium boundary between graphite and diamond: J. Geophys. Res., 81, 2467-2470.

KOSTOPOULOS, D. K., IOANNIDIS, N. M. & SKLAVOUNOS, S. A. 2000. A new occurrence of ultrahigh-pressure metamorphism, central Macedonia, northern Greece: Evidence from graphitized diamonds?. *Int. Geol. Rev.*, 42, 545-554.

LEECH, M. L. & ERNST, W. G. 1998. Graphite pseudomorphs after diamond? A carbon isotope and spectroscopic study of graphite cuboids from the Maksyutov Complex, south Ural Mountains, Russia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2143-2154.

LIOU, J. G. & ZHANG, R. Y. 1996. Occurrences of intergranular coesite in ultrahigh-P rocks from the Sulu region, eastern China: implications for lack of fluid during exhumation. *Am. Mineral.*, 81, 1217-1221.

MASSONNE, H. J. 1998. A new occurrence of microdiamonds in quartzofeldspathic rocks of the Saxonian Erzgebirge, Germany, and their metamorphic evolution. In: Gurney, J. J., Gurney, J. L., Pascoe, M. D., and Richardson, S. H., (eds), Proc. Viith Int. Kimb. Conf., The P. H. Nixon Volume, 2, 533-539.

MOSENFELDER, J. L. & BOHLEN, S. R. 1997. Kinetics of the coesite to quartz transformation. EARTH PLANET. SCI. LETT., 153, 133-147.

MPOSKOS, E. & KROHE, A. 2000. Petrological and structural evolution of continental high pressure (HP) metamorphic rocks in the Alpine Rhodope Domain (N. Greece): In: Panayides, I., Xenophontos, C., and Malpas, J., (eds), Proc. 3rd Int. Conf. Geol. E. Mediterranean, Nicosia, Cyprus, 221-232.

NASDALA, L. & MASSONNE, H. J. 2000. Microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany: *in situ* micro-Raman characterization. *Eur. J. Mineral.*, 12, 495-498.

OLSEN, J. S., GERWARD, L. & JIANG, J. Z. 1999. On the rutile/á-PbO_2-type phase boundary of TiO_2. *J. Phys. Chem. Solids*, 60, 229-233.

ONO, S. 1998. Stability limits of hydrous minerals in sediment and mid-ocean ridge basalt compositions: Implications for water transport in subduction zones. *J. Geophys. Res.*, 103, 18253-18267.

PASTERIS, J. D. & CHOU, I. –M. 1998. Fluid-deposited graphitic inclusions in quartz: comparison between KTB (German Continental Deep-Drilling) core samples and artificially reequilibrated natural inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 109-122.

PASTERIS, J. D. & WOPENKA, B. 1991. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Can. Mineral.*, 29, 1-9.

RICOU, L. –E., BURG, J. P., GODFRIAUX, I. & IVANOV, Z. 1998. Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. *Geodinamica Acta*, 11, 285-309.

SMITH, D. C. 1984. Coesite in clinopyroxene in the Caledonides and its implications for geodynamics. *Nature*, 310, 641-644.

SOBOLEV, N. V. & SHATSKY, V. S. 1990. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation. *Nature*, 343, 742-746.

WAIN, A., WATERS, D., JEPHCOAT, A. & OLIJYNK, H. 2000. The high-pressure to ultrahigh-pressure eclogite transition in the Western Gneiss Region, Norway. *Eur. J. Mineral.*, 12, 667-687.

WOPENKA, B. & PASTERIS, J. D. 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Am. Mineral.*, 78, 533-557.

XU, S., OKAY, A. I., JI, S., SENGÖR, A. M. C., SU, W., LIU, Y. & JIANG, L. 1992. Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. *Science*, 256, 80-82.

YE, K., CONG, B. & YE, D. 2000. The possible subduction of continental material to depths greater than 200 km. *Nature*, 407, 734-736.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 939-947, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 939-947, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

HIGH PRESSURE ALPINE METAMORPHISM OF THE PELAGONIAN ALLOCHTHON IN THE KASTANIA AREA (SOUTHERN VERMION), GREECE

E. MPOSKOS[1] & M. PERRAKI[1]

ABSTRACT

The Pelagonian allochthon in the Kastania area (Southern Vermion) consists of pre-alpine and alpine rocks that underwent two episodes of Alpine HP/LT metamorphism. The first episode, of Lower Cretaceous age, is represented by the mineral assemblages: Quartz-albite-microcline-phengite±garnet-clinozoisite± biotite±rutile-titanite in orthogneisses and the Kastania metagranite and garnet-chloritoid-chlorite±kyanite-white K-mica-paragonite-rutile in high alumina metapelites. Pressures, were estimated at ´10 kbar at 500 ^{0}C, applying the phengite geobarometry and more than 22 Kbar, calculating the reaction Grt+Rt+Qtz+W®Ttn+Czo, occurred in the Kastania metagranite during decompression. Recrystallization at albite-epidote-amphibolite facies conditions accompanied by penetrative deformation defines the dominant mineral assemblages and textures in orthogneisses, metapelites and metabasites. The second metamorphic episode of a probable Eocene age occurred under blueschist/greenschist facies conditions and produced fine-grained phengite, stilpnomelane, green biotite and blue amphibole in orthogneisses and amphibolites.

KEY WORDS: Pelagonian allochthon, HP/LT alpine metamorphism, Southern Vermion

1. INTRODUCTION

The Pelagonian Zone consists of various tectonic units composed of pre-alpine and alpine protoliths showing different geodynamic evolution. The two lowermost units, the neritic carbonate unit of Olympos-Ossa and Rizomata-Krania, which is exposed as tectonic window and the blueschist unit (Ambelakia Unit), have suffered only one tectonometamorphic event of Tertiary age. On the contrary, the overlying Pelagonian nappe (Kilias & Mountrakis, 1989) is characterized by a more complex tectonometamorphic evolution. It comprises pre-alpine metamorphic and igneous rocks, clastic and volcanic rocks of Permotriassic age, platform carbonates of Triassic-Jurassic age, ophiolites tectonized in the Upper Jurassic-Lower Cretaceous, transgressive limestones of Cretaceous age and flysch of Paleocene age. Shear zones and westward thrusting accompanied the intense tectonism of Lower Cretaceous and Tertiary.

Orthogneisses and metapelites are the dominant pre-alpine rock types. Petrological investigation on metapelites from Vernon Massif (Mposkos et al, this volume) and eastern Orthrys and northern Euboea (Perraki & Mposkos, unpublished data) showed that the Pelagonian prealpine metamorphic rocks had suffered a LP/HT metamorphism (andalusite-sillimanite Series) that led to migmatite formation. The alpine tectonometamorphic events and particularly that of Lower Cretaceous, taken place under epidote-amphibolite facies conditions (Yarwood & Dixon, 1977, Barton, 1976) erased, almost completely, the pre-alpine assemblages and textures. Thus, the discrimination of pre-alpine and alpine protoliths is, extremely, hard, especially in the areas of central Macedonia and eastern Thessaly. In the pre-alpine lithologies of High-Pieria and southern Vermion, Yarwood and Dixon (1977) recognized a greenschistfacies/epidote- amphibolite facies metamorphism of Early Cretaceous age (122 Ma). The deformed Pieria granodiorite, part of which are the orthogneisses and the Kastania metagranite in southern Vermion, has an Upper Carboniferous crystallization age (Yarwood and Aftalion, 1976). It constitutes the upper part of the Pieria allochthon and is tectonically overlain by the carbonate nappe.

In this paper, petrological data are presented, from the Kastania metagranite and from the metapelites and metabasites of a probable Permotriassic protolith age, that are intercalated between the metagranite and the overlying marbles (of the carbonate nappe), in order to constrain more precisely the alpine metamorphic evolution of the Pelagonian nappe in the southern Vermion area.

1. National Technical University of Athens, Section of Geological Sciences, Heroon Politechniou 9, GR-15780, Zografou, Athens, GREECE, e.mail:mposkos@metal.ntua.gr

2. GEOLOGICAL SETTING

The broader Kastania area, in southern Vermion, consists of: a) the Kastania metagranite (Fig. 1) that, due to more intense deformation in its margins, turns into leucocratic phengitic orthogneisses, mainly augengneisses, b) two-mica gneisses and metamigmatites with intercalations of amphibolites and a marble horizon of 2 m thickness, c) pelitic muscovite gneisses (60-80 m thick), which turn into garnet-chloritoid-mica schists of ´50 m thickness westerly of Panagia Soumela. Amphibolite intercalations with a thickness of some dcm, are, also, present, d) Triassic-Jurassic marbles of the eastern Pelagonian margin, overlying the garnet-mica schists. Along the Veria-Kastania road, the marbles lie through a tectonic contact over the leucocratic orthogneisses, while, to the southwest of Lefkopetra, they lie over mylonitized migmatites. In the Mikri Santa village, the garnet-chloritoid-mica schists are intercalated between the metagranite and the overlying marbles.

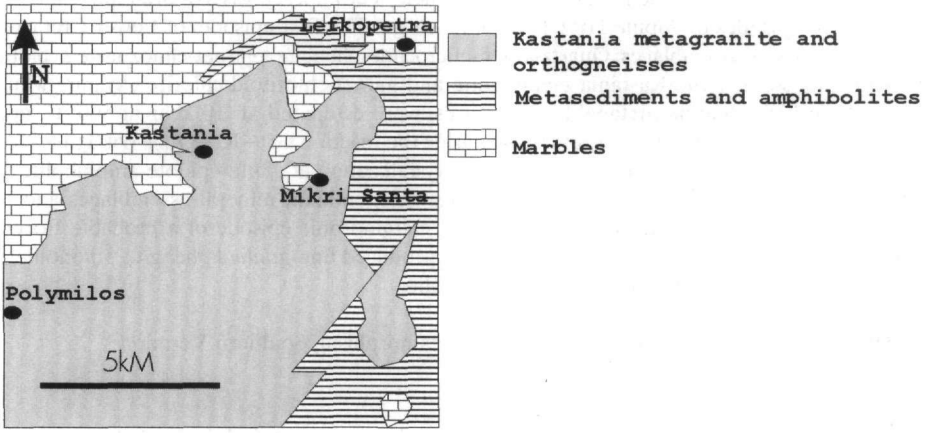


Figure 1: Geological sketch map of the Pelagonian allochthon in the Kastania area, Southern Vermion (after Yarwood & Dixon, 1977).

3. METAPELITES

Petrography and Mineral Chemistry

The metapelites of the Panagia Soumela and Mikri Santa areas are, mainly, high-alumina pelites, characterized by the following mineral assemblages:

A: chloritoid-white K-mica-chlorite-quartz-graphite, B: garnet-chloritoid- white K-mica±kyanite±paragonite-chlorite-quartz-rutile±ilmenite-tourmaline-graphite, C: garnet-white K-mica-chlorite-clinozoisite-rutile-graphite.

They have suffered a polyphase metamorphism and deformation. Two major deformation phases led to the formation of two foliations (S1, S2). The second one (S2) dominates macroscopically. It is imprinted by the parallel growth of muscovite and chlorite flakes (Ms2, fig. 4A) and chloritoid plates. The first schistosity is characterized by muscovite (Ms1) and chlorite flakes having the (001) face in a high angle to S2 (fig. 4A). Garnet appears as porhyroblasts. It contains inclusions of quartz, rutile, clinozoisite as well as chloritoid in the chloritoid-bearing schists (fig. 3B). Inclusions of quartz, rutile and clinozoisite with a sigmoidal orientation signify a syntectonic growth of the garnet. A third deformation phase is characterized by crenulation cleavage, especially in bands rich in micas.

Mineral compositions were obtained by electron microprobe analyses using the ARL-SEMQ microprobe analyser at the University of Innsbruck, Austria. *Garnet* is an almandine-rich garnet (Table 1) having the composition $Alm_{63\text{-}80}Grs_{5\text{-}20}Prp_{5\text{-}16}Sps_{1\text{-}9}And_{1.5\text{-}5.5}$. (Abbreviations after Bucher & Frey, 1994). It, usually, shows a compositional zoning with increase in FeO and MgO and decrease in CaO and MnO from core to the rim. Representative compositional profile of a garnet is shown in figure 2. It is a growth zoning pattern indicating garnet growth during prograde metamorphism.

Chloritoid is iron rich with a Mg/(Mg+Fe) ratio ranging from 0.17 to 0.27. The lowest values are observed in chloritoid inclusions in garnet (Table 1). The composition of the chloritoid included in garnet, changes systematically in relation to that of the host garnet. The Mg/Fe ratio in chloritoid increases with increasing Mg/Fe ratio at the adjacent point of the garnet indicating that the chloritoid inclusions were, always, in chemical equilibrium with the host garnet.

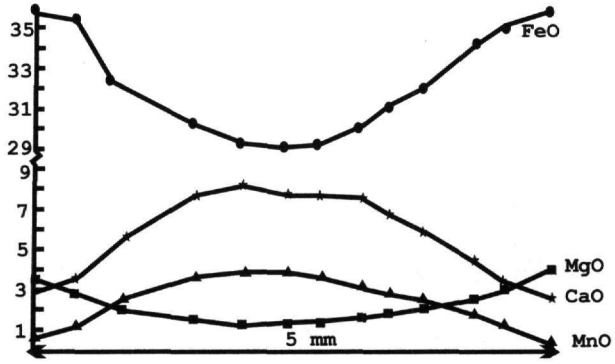


Figure 2: Compositional profile of garnet (wt%) showing growth zoning from a garnet-chloritoid-mica schist

Representative compositions of *white K-micas* are given in Table 1. The relation Altot:Si is given in fig. 5A. Almost, all analyses are plotted below the line that expresses the 2Al=Si+(Fe+Mg) tchermak substitution, indicating that part of the iron is present as Fe^{+3}. The presence of phengitic and non phengitic muscovite, indicated by the wide range of Si values from 6.15 to 6.6 atoms per formula unit (p.f.u.), records the metamorphic evolution of the metapelites, from higher to lower pressure conditions. Phengites document a high-pressure stage, while the less phengitic muscovites have been formed during decompression.

The high-Si phengites have a low Na content. The inverse correlation between paragonite and celadonite component (Fig. 5B) has been, widely, observed in white K-micas (Guidotti, 1984, Evans & Patrick 1987, Mposkos, 1989) and is due to the reluctance of paragonite to accommodate more than 6 atoms p.f.u., limiting the degree of miscibility between phengite and paragonite. Thus, the increase in paragonite content accompanying the change from phengite to less phengitic muscovite, during decompression of the Pelagonian allochthon in the southern Vermion area, is a crystal-chemical effect (see Guidotti, 1984, p.382).

Paragonite is poor in Ca with a margarite component ranging from 1 to 4% and a muscovite component ranging from 7 to 11%.

Chlorite is ferromagnesian with a Mg/(Mg+Fe) ratio ranging from 0.50 to 0.52%.

Phase relations

In figure 3, the phase relations between garnet-chloritoid-chlorite of the metapelites of southern Vermion, are shown. The two-phase assemblage Cld-Grt corresponds to chloritoid inclusions in a garnet core (tie-line 1) and a garnet rim (tie-line 2). The shifting of the tie-line 1 towards more magnesian garnet and chloritoid (tie-line 2) indicates garnet growth at the expense of chloritoid and chlorite during prograde metamorphism, according

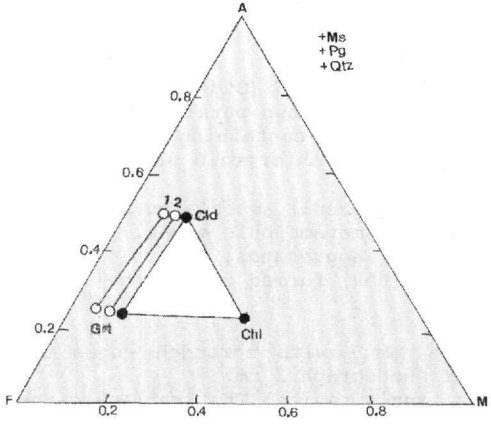


Figure 3: AFM projection of coexisting Grt-Cld-Chl in the high-alumina metapelites. Lines 1 and 2 tie Grt and Cld included in Grt core and Grt rim respectively.

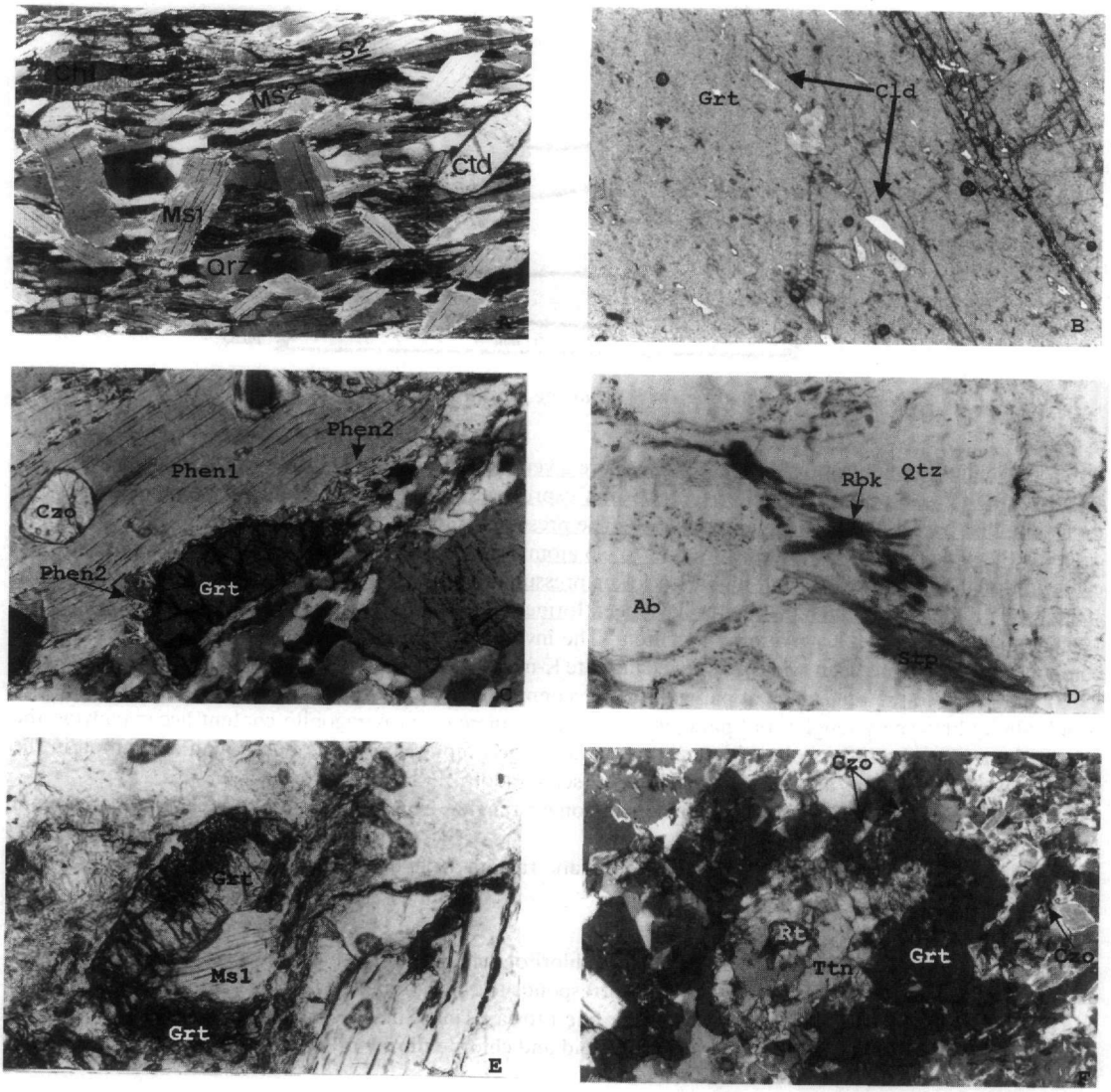


Figure 4:

A,B: Garnet-chloritoid-mica schist

A: Muscovite1 (Ms1) and chloritoid (Ctd) are cut to a high angle by the second schistosity S2. Muscovite2 (Ms2) is grown parallel to S2. (Length of photograph 2 mm)

B: Garnet porphyroblast (Grt) containing oriented chloritoid inclusions (Cld). Note the corroded edges of the chloritoid plates. Length of photograph 2 mm.

C,D: Orthogneisses

C: Phengite porphyroclast (phen1) associated to garnet (Grt) and clinozoisite (Czo) deformed during the second metamorphic event. At the rims it is recrystallized to fine-grained phengite (phen2) aggregates. Length of photograph 2 mm.

D: Bundle of riebeckite (Rbk) formed during the second metamorphic event. Length of photograph 2 mm.

E,F:Metagranite

E: Magmatic muscovite (Ms1) with corroded edges is replaced by garnet aggregates (Grt). Length of photograph 2 mm.

F: Clinozoisite (Czo) and titanite (Ttn) replace garnet (Grt) and rutile (Rt). Note the relics of rutile, rimmed by titanite aggregates. Length of photograph 2 mm.

to the reaction Cld+Chl+ Qtz®Grt+W. The phase assemblage Grt-Cld-Chl in the matrix shows even higher Mg/(Mg+Fe) ratio, indicating a still higher grade of metamorphism.

4. METAGRANITE AND ORTHOGNEISSES

In the Kastania area, leucocratic orthogneisses dominate. Depending on the grade of deformation, they occur either as plate gneisses or as augengneisses.

They are, mainly, composed of phengite, albite, microcline, quartz, and clinozoisite. Biotite, garnet and amphibole are present in small amounts. Two major tectonometamorphic events are recognized in orthogneisses. The first one is characterized by the growth of large phengite flakes and large grains of microcline, albite, clinozoisite, biotite and garnet. Phengites, formed during the first tectonometamorphic event, behaved, during the second one, as porphyroclasts. They show typical mica-fish textures (fig. 4C). In their rims, they are recrystallized to fine-grained phengite aggregates and biotite.

In some gneisses, bundles of blue amphibole (riebeckite) (fig. 4D), green biotite and stilpnomelane have been formed. Biotite and stilpnomelane replace garnet. They document the effect of a second, lower temperature, retrograde metamorphism.

The Kastania metagranite is exposed as tectonic megaboudin in the orthogneisses. It represents a part of the Pieria metagranodiorite, much less deformed compared to the surrounding orthogneisses. Due to weak deformation, the magmatic assemblage Kfs-Plg-Qtz-Ms-Bi and the magmatic textures are still preserved. Perthitized K-feldspar is microcline. It contains inclusions of magmatic plagioclases (often with corroded edges) that, as the matrix plagioclases, have been replaced by Phen+Czo+Ab±Grt. Magmatic muscovite flakes are replaced by garnet aggregates (Fig. 4E). Garnet contains inclusions of phengite, titanite, rutile and quartz. Garnet and matrix rutile are replaced by titanite and clinozoisite (Fig. 4F), indicating that the reaction Grt+Rt+Qtz+W®Ttn+Czo took place, probably, during decompression.

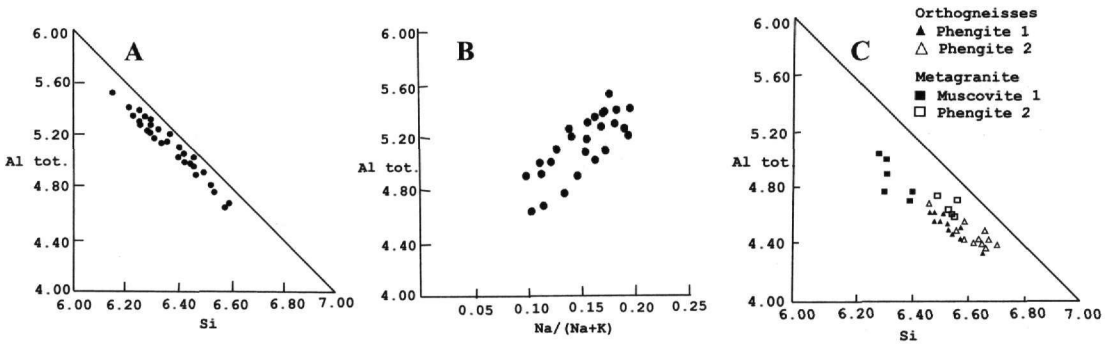


Figure 5: Variation in chemical composition of white K-mica in high-alumina metapelites in term of Altot:Si (A) and Altot:Na/(Na+K) and in orthogneisses and the Kastania metagranite in term of Altot:Si (C).

Representative compositions of *phengites* from orthogneisses and the metagranite are given in Table 2. The relation of Altot:Si is shown in fig. 5C. All the analyses are plotted below the line expressing the relation 2Al Si+(Fe^{+2}+Mg), indicating that appreciable amount of iron in white mica is ferric. The Si content of white K-mica ranges from 6.40 to 6.73 atoms p.f.u.. In some phengites, chemical zoning was observed with decreasing Si content from the core to the rim. The two phengite generations, distinguished on textural criteria, have no significant difference on their Si content, indicating that both mica generations formed under high pressures. In the Kastania metagranite, the magmatic muscovite is relatively rich in Fe and Mg (Mg=0.42-0.77 atoms p.f.u.). The Mg values are, always, higher than the corresponding Si ones that express the celadonite substitution (Si-6=0.19-0.38 atoms p.f.u.). Moreover, the total sum of the octahedral cations is higher than 4, indicating solid solution between dioctahedral and trioctahedral mica. The metamorphic phengite has a flake size 10-20 times smaller than that of the magmatic muscovite and has higher Si values. The Si content ranges from 6.48 to 6.58 atoms p.f.u.

Garnet is rich in almandine and grossular component. Higher grossular contents are recorded on garnets from the orthogneisses (Table 2). In metagranite, garnet shows a compositional zoning having a core composition $Grs_{37}Alm_{59}Prp_{3}Sps_{1}$ and a rim composition Grs46Alm48$Prp_{5}Sps_{1}$ (Table 2). Almandine and grossular rich

garnets from Pieria granodiorite are, also, reported by Kotopouli et al (2000). *Clinozoisite* shows small variations in iron content with $Fe^{+3}/(Fe^{+3}/Al)$ ratio ranging from 0.14 to 0.16. Plagioclase from orthogneisses and metagranite is *albite* with an anorthite component of 0-3%.

Table 1: Representative mineral compositions from high-alumina metapelites of the Pelagonian allochthon in the Kastania area, southern Vermion

	Ms		Pg	Chl	Grt		Ctd		
	1	2	3	4	5c	6r	7i	8i	9
SiO_2	49.12	46.91	46.72	24.19	37.37	36.81	23.81	24.67	24.63
TiO_2	0.36	0.40	0.10	0.05	0.06	0.03	-	-	0.05
Al_2O_3	29.51	33.44	39.20	21.54	20.43	20.98	20.25	20.79	20.03
FeO_{tot}	2.30	1.64	0.48	25.70	31.50	34.82	25.36	24.01	23.03
MnO	-	-	-	-	5.45	2.92	-	0.25	0.01
MgO	2.55	1.52	0.14	15.24	1.69	3.55	2.94	3.22	4.69
CaO	-	-	0.20	-	3.50	0.70	0.44	0.03	0.06
Íà$_2$Ï	0.83	1.42	7.07	0.03	-	-	-	-	-
Ê$_2$Ï	10.10	9.85	1.06	-	-	-	-	-	-
Total	94.78	95.20	94.98	86.75	100.00	99.80	92.80	92.98	92.53
Number of cations/O		(22)			(28)			(24)	
Si	6.591	6.260	6.002	5.179	6.021	5.954	3.945	4.039	4.001
Ti	0.037	0.041	0.009	0.008	0.007	0.004	-	-	0.007
Al	4.667	5.260	5.935	5.435	3.900	4.000	7.861	7.870	7.661
Fe	0.258	0.183	0.052	4.602	4.266	4.709	3.514	3.288	3.128
Mn	-	-	-	-	0.747	0.400	-	0.034	0.001
Mg	0.511	0.302	0.027	4.863	0.408	0.855	0.726	0.787	1.135
Ca	-	-	0.028	-	0.607	0.121	0.078	0.005	0.011
Na	0.216	0.367	1.761	0.012	-	-	-	-	-
K	1.729	1.677	0.173	-	-	-	-	-	-
Mg/(Mg+Fe	-	-	-	-	0.09	0.16	0.17	0.19	0.27

Table 2: Representative mineral compositions from othogneisses and the metagranite of the Pelagonian allochthon in the Kastania area, southern Vermion

	Orthogneiss				Metagranite				
	Phen1		Phen2	Grt	Ms1		Phen	Grt	
	1	2	3	4	5	6	7	8r	9c
SiO_2	49.46	48.46	49.76	38.10	46.43	47.28	50.73	37.13	37.43
TiO_2	0.48	0.55	0.22	-	0.69	0.77	0.65	-	-
Al_2O_3	25.74	26.16	25.71	21.62	31.01	30.48	28.05	20.85	21.61
FeO_{tot}	4.96	4.92	4.75	18.37	2.96	2.59	2.23	26.60	21.80
MnO	-	-	0.51	1.21	-	-	-	0.52	0.57
MgO	3.31	3.33	3.66	-	3.46	2.66	3.47	0.83	1.34
CaO	0.30	-	-	20.55	0.32	0.36	0.23	13.10	16.51
Íà$_2$Ï	-	-	-	-	0.93	-	-	-	-
Ê$_2$Ï	10.98	10.88	11.30	-	11.07	10.73	11.37	-	-
Total	95.25	94.41	95.93	99.87	97.27	94.87	96.73	99.03	99.26
Number of cations/O		(22)			(24)		(22)		
(24)									
Si	6.709	6.632	6.731	5.983	6.227	6.383	6.700	5.977	5.931
Al	4.115	4.220	4.098	4.002	4.859	4.849	4.360	-	-
Ti	0.049	0.057	0.023	-	0.069	0.078	0.064	-	-
Fe	0.562	0.563	0.537	2.412	0.329	0.292	0.246	3.581	2.889
Mn	-	-	0.058	0.161	-	-	-	0.071	0.076
Mg	0.670	0.679	0.737	-	0.685	0.535	0.683	0.199	0.316
Ca	0.044	-	-	3.458	0.045	0.052	0.032	2.259	2.803
Na	-	-	-	-	0.239	-	-	-	-
K	1.900	1.900	1.950	-	1.877	1.848	1.916	-	-

5. AMPHIBOLITES

The amphibolites of the Kastania area, are common amphibolites with the mineral assemblage Hbl-Ab-Chl-Czo-Qtz-Rt and garnet-amphibolites with the mineral assemblage Grt-Hbl-Ab-Czo-Qtz-Ilm-Rt-Ttn. Garnet forms small isometric grains, often with rutile and clinozoisite inclusions. Hornblende is a magnesio- hornblende or edenitic hornblende with an Al_2O_3 content ranging from 9.51 to 12.36%, a Na_2O content ranging from 2.58 to 3.42% and a TiO_2 content ranging from 0.34 to 0.47%. The amphiboles of a metagabbro from Sfikia area, exposed 100m below the Triassic marbles (Mposkos, 1987) have a similar composition. Hornblende is, rarely, replaced by blue amphibole. Albite (An 1-1.5%) forms equigranular grains containing clinozoisite and quartz inclusions. Rutile is replaced by ilmenite. Chlorite is magnesium rich with a Mg/(Mg+Fe) ratio in the range of 0.69-0.73.

6. PT CONDITIONS

The mineral assemblage Hbl+Ab+Czo±Chl± Grt+Qtz+Rt in amphibolites indicates an albite – epidote - amphibolite facies metamorphism. Moreover, the presence of phengite in the orthogneisses and the metagranite of the Kastania area, with maximum Si=6.75 atoms p.f.u., indicates that the metamorphic event occurred at high pressures.

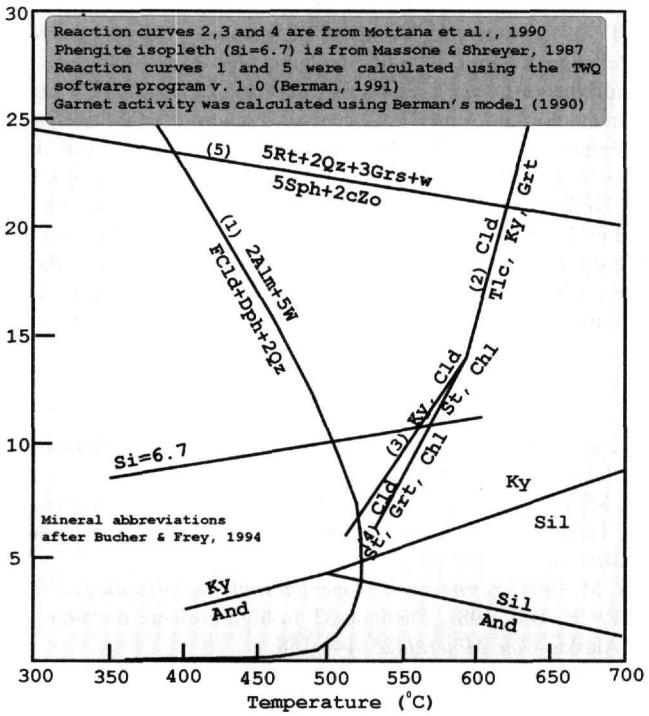


Figure 6: P-T diagram with reaction curves constraining the metamorphic conditions of the Pelagonian allochthon in Southern Vermion.

P-T conditions are estimated, using known reaction curves and applying thermodynamic calculations on the mineral assemblages of the metapelites and the orthogneisses (fig. 6). The mineral paragenesis Grt-Cld-Chl, which is common in the high-alumina metapelites of the Kastania area, limits the metamorphic conditions between the curves 1 and 2 (fig. 6). The presence of kyanite, limits the maximum temperature on the left-hand side of the curve 3. The intersection of curve 1 with the phengite isopleth Si=6.7, constrains the peak P-T conditions at 10 kbar and 500 ^{0}C. The calculated reaction Grt+Rt+Qtz+W→Czo+Ttn, which has taken place during the first stages of decompression, indicated by the replacement of associated garnet and rutile by titanite and clinozoisite in the Kastania metagranite (fig. 4F), gives minimum pressure of 22 Kbar for assumed temperature of 500 ^{0}C (fig. 6). Due to the absence of experimental data and the effect of the composition of the fluid phase, the calculated pressure has to be taken with caution.

7. CONCLUSIONS

Petrological data from the Kastania metagranite, the orthogneisses, the amphibolites and the garnet-chloritoid schists showed that the Pelagonian nappe, in southern Vermion, suffered a HP/LT metamorphism. In the garnet-chloritoid schists, it is represented by the mineral assemblage Grt-Cld-Chl±Ky-Phen-Pr-Rt. In the Kastania metagranite and orthogneisses, it is represented by the mineral assemblage Qtz-Ab-Kfs-Phen-Grt-Czo-Rt-Ttn and in metabasites by the assemblage Hbl-Ab-Czo-Chl-Grt-Qtz-Rt.

Phengite geobarometry applied on orthogneisses, combined with the reaction Cld+Chl+Qtz→Grt+W, taken place in the associated metapelites, yielded P-T conditions of about 10 kbar and 500 0C for the peak of the HP-event. However, the calculated reaction curve Grt+Rt+Qtz+W→Ttn+Czo, taken place in the Kastania metagranite during the first stages of decompression, indicates minimum pressures of 22 kbar at 500 ^{0}C for the peak of the HP event, assuming that the fluid phase consisted of pure water.

Recrystallization at albite-epidote-amphibolite facies conditions accompanied by penetrative deformation imprints the dominant mineral assemblages and textures in the orthogneisses, the metapelites and the metabasites.

U/Pb isotope dating on zircons from the undeformed domain of the Pieria metagranodiorite, part of which is the orthogneisses and the Kastania metagranite, yielded crystallization ages of 302±5 Ma (Yarwood & Aftalion, 1976). Therefore, the metamorphic events recorded on the orthogneisses and the overlying high-alumina metapelites are of alpine age. $^{39}Ar/^{40}Ar$ and Rb/Sr isotope dating on phengites from Olympos and High Pieria areas (Schermer et al.,1990, Yarwood and Dixon, 1977), documents the effect of two alpine metamorphic events on the lithologies of Pelagonian nappe. The first metamorphic event took place under greenschist to epidote-amphibolite facies conditions in Lower Cretaceous (Yarwood & Dixon, 1977) and is related to the ophiolites obduction. The second metamorphic event is of Eocene age (Schermer et al., 1990) and took place under blueschist facies conditions contemporaneous to the blueschist facies metamorphism of the underlying Ambelakia tectonic unit. Isotope dates from the Southern Vermion area have not been reported. Nevertheless, the first metamorphic event was of HP/LT conditions followed by decompression under albite-epidote-amphibolite facies similar to that referred by Yarwood and Dixon (1977) for the Lower Cretaceous event.

The second metamorphic event, leading to the formation of fine grained phengite aggregates (Si=6.6-6.7) replacing large phengite flakes, green biotite replacing brown biotite and garnet, stilpnomelane replacing garnet, and the growth of blue amphiboles (riebeckite) in orthogneisses, is possibly related to the Eocene metamorphism.

REFERENCES

BARTON, C.M. 1976. The tectonic vector and emplacement age of an allochthonous basement slice in the Olympos area, N.E. Greece. *Bull.Soc. Geol. France*, 18, 253-258.

BERMAN, R.G. 1990. Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. *Am. Mineral.*, 75, 328-344.

BERMAN, R.G. 1991. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Can. Mineral.*, 29, 833-855.

BUCHER, K. & FREY, M. 1994. *Petrogenesis of metamorphic rocks* (Springer Verlag).

EVANS, W.B. & PATRICK, B.E. 1987. Phengite-3T in high-pressure metamorphosed granitic orthogneisses, Seward Peninsula, Alaska. *Can. Mineral.* 25, 141-158

GUIDOTTI, V.C. 1984. Micas in metamorphic rocks. *In Bailey S. M. (ed). Micas.Min.Soc.Am. Reviews in Mineralogy,* 13. 357-456.

KILIAS, A. & MOUNTRAKIS, D. 1989. The Pelagonian nappe. Tectonics, metamorphism and magmatism. *Bull. Geol. Soc. Greece*, V23/1, 29-46.

KOTOPOULI C.N., PE-PIPER, G., PIPER, D.J.W. 2000. Petrology and evolution of the Hercynian Pieria Granitoid Complex (Thessaly, Greece): paleogeographic and geodynamic implications. *Lithos*, 50, 137-152.

MASSONE, J.H. & SHREYER, W. 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 212-224.

MOTTANA, A., CARSWELL, D.A., CHOPIN, C. & OBERHAENSLI, R. 1990. Eclogite facies mineral parageneses, *in Eclogite facies rocks: edited by D.A. Carswell.* Blackie, New York, 14-52.

MPOSKOS, E. 1987. The chemical composition of calcic and sodic-calcic amphiboles in metabasic rocks from the Pelagonian Zone (Greece) as indicator of pressure and temperature. *Chem. Erde*, 46, 161-169.

MPOSKOS, E. 1989. High-pressure metamorphism in gneisses and pelitic schists in the Eastern Rhodope Zone (N. Greece). *Miner. Petrol.*, 41, 25-39.

MPOSKOS, E., KOSTOPOULOS, D. & KROHE, A. 2001. Low P/T prealpine metamorphism and medium-P

alpine overprinting of Pelagonian Zone documented on high alumina metapelites of the Vernon Massif, Western Macedonian, Northern Greece (this volume).

SCHERMER, E.R., LUX, D.R. & BURCHFIELD, B.C. 1990. Temperature-time history of subducted continental crust, Mount Olympos region, Greece. *Tectonics*, 9, 1165-1195.

YARWOOD, G.A. & AFTALION, M. 1976. Field relations and U-Pb geochronology of a granite from the Pelagonian Zone of the Hellenides (High Pieria, Greece). *Soc. Geol. De France Bull.*, 18, 259-264.

YARWOOD, G.A. & DIXON, J.E. 1977. Lower Cretaceous and younger thrusting in the Pelagonian rocks of High Pieria, Greece. *Colloq. Aegean Region*, Athens 6th, 1, 269-280.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 949-958, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 949-958, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

LOW-P / HIGH-T PRE-ALPINE METAMORPHISM AND MEDIUM-P ALPINE OVERPRINT OF THE PELAGONIAN ZONE DOCUMENTED IN HIGH-ALUMINA METAPELITES FROM THE VERNON MASSIF, WESTERN MACEDONIA, NORTHERN GREECE

E. MPOSKOS[1], D.K. KOSTOPOULOS[2] & A. KROHE[3]

ABSTRACT

A low-P / high-T metamorphic event (andalusite-sillimanite series) of pre-Alpine age, identified here for the first time, has affected the metapelitic rocks of the Vernon Massif. P-T conditions of metamorphism in the western part of the Massif are estimated at ~2.5 kb / 600-610°C, while in the northeastern part they are estimated to have exceeded 4.5 kb / 640°C respectively. Such P-T conditions correspond to geothermal gradients of 68°C/km and 40°C/km for the western and the northeastern parts of the Massif respectively. The inferred steep geothermal gradients require transport of heat from deeper to shallower levels within the crust, achieved via magmatic intrusions in a continental magmatic arc setting. Alpine overprinting is characterized by P-T metamorphic conditions of ~6 kb / <350°C in the western part and ~9 kb / <570°C in the northeastern part of the Massif respectively.

Low-P / high-T metamorphic rocks, occurring as klippen in the Cyclades and as blocks in the ophiolitic mılanges of Crete, are interpreted as remnants of the pre-Alpine Pelagonian nappe similar to those occurring in the Vernon Massif.

KEY WORDS: LP/HT pre-Alpine metamorphism, Alpine overprinting, Pelagonian Zone, Macedonia, Greece.

1. INTRODUCTION

The area occupied by what is known as the Pelagonian Zone is composed of several tectonic units. The bottom two units, namely the neritic carbonate unit, now exposed in the form of tectonic windows (Olympos-Ossa, Rizomata, Krania), and the blueschist unit (Ambelakia) are characterized by Tertiary metamorphism and deformation. By contrast, the overlying Pelagonian nappe displays a more complex tectonometamorphic evolution during pre-Alpine and Alpine times.

The Pelagonian nappe comprises: a)The pre-Alpine crystalline and magmatic rocks of Mts. Voras, Vernon and Pieria-Kamvounia (Kilias and Mountrakis, 1989) as well as those outcropping further to the south (E. Mt. Othris, S. Mt. Pelion, Skiathos Isl., and N. Euboea Isl.), b)The Permo-Triassic volcano-sedimentary and the Triassic-Jurassic carbonates which are non- to only weakly metamorphosed at the western margin and more intensely metamorphosed at the eastern margin of the Pelagonian nappe, c)The ophiolites, characterized by Late Jurassic – Early Cretaceous deformation, and d)The transgressive Creta-ceous limestones that pass upwards into Palaeocene flysch. Strong tectonism during the Early Cretaceous and Tertiary brought about multiple zones of mylonitization and imbrication, and thrusting of the units from east to west.

Granites, orthogneisses and metapelites are predominant amongst the pre-Alpine lithologies. Various dating techniques applied to the granites and orthogneisses invariably yielded Hercynian crystallization ages (e.g., U-Pb on zircon, Mountrakis, 1983, Yarwood and Aftalion, 1976; Rb-Sr on muscovite and biotite, Katerinopoulos et al., 1992; Ar-Ar on muscovite, Lips et al., 1999; whole-rock Rb-Sr, Koroneos, 1991). Pre-Alpine low-P / high-T metamorphism of the metapelites at amphibolite facies conditions led to the formation of migmatites. Subsequent metamorphic events during Alpine times, especially that of epidote-amphibolite facies by Early Cretaceous (Yarwood and Dixon, 1977; Mposkos and Perraki, 2001), were accompanied by penetrative deformation

1. Technical University of Athens, Section of Geological Sciences, 9 Heroon Polytechniou, GR-15780, Zografou, Athens, Greece. e-mail: mposkos@metal.ntua.gr
2. Aristotle University, School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, GR-54006, Thessaloniki, Greece. e-mail: mimis@geo.auth.gr
3. University of Muenster, Institute for Mineralogy, Laboratory for Geochronology, Corrensstrasse 24, D-48149, Muenster, Germany.

and almost completely erased the pre-Alpine mineral assemblages and textures, making it difficult to discriminate pre-Alpine from Alpine protoliths in the Pelagonian nappe.

In this paper we present the pre-Alpine and Alpine metamorphic evolution of the Pelagonian nappe as recorded in high-alumina metapelitic rocks of the Vernon Massif in the Florina and Kastoria areas and correlate the Vernon pre-Alpine metapelites with similar rocks occuring as tectonic blocks in Crete and as klippen in the upper tectonic unit of the Cyclades.

2. GEOLOGICAL BACKGROUND OF THE VERNON CRYSTALLINE MASSIF

The Vernon crystalline Massif is composed predominantly of orthogneisses with a granitic-granodioritic to monzonitic composition. The age of crystallization of these rocks is ca. 300 Ma (Mountrakis, 1983; Katerinopoulos et al., 1992; Koroneos, 1991). Field observations suggest that the acid plutonites intruded into low-P / high-T metamorphic rocks (andalusite-sillimanite series), typical of magmatic arc settings. Dominant lithologies are two-mica gneisses, andalusite-cordierite schists and gneisses, and sillimanite-biotite gneisses with subordinate amphibolites, quartzites and muscovite pegmatites. Alpine tectonometamorphic episodes transformed the metapelites to phyllites in the western part, and to garnet-chlorite-muscovite and garnet-staurolite schists in the eastern part.

In the areas of Vernon and Askion mountains there are sizeable outcrops of rocks that have been affected only by Alpine tectonometamorphic episodes. Their protoliths probably represent a Permo-Triassic volcano-sedimentary sequence including conglomerates, shales, limestones, and acid and basic volcanics. At the W-SW side of the Vernon Massif they display lower greenschist facies metamorphism (this is the 'metaclastics' series' of Kilias and Mountrakis, 1989), whereas over the eastern side of the Massif their metamorphic grade increases and reaches that of epidote-amphibolite facies (this is the 'Klisoura series' of Kilias and Mountrakis, 1989, which according to these authors was metamorphosed in pre-Alpine times).

Occurrences of high-Al metapelites are scattered throughout the Vernon Massif. Figure 1 shows the positions of sampling sites and associated mineral parageneses related to the degree of pre-Alpine and Alpine metamorphism. It can be seen from Fig. 1 that pre-Alpine andalusite-cordierite-biotite-bearing metapelites predominate over to the western side of Mt. Vernon, whereas sillimanite-biotite and garnet-sillimanite-biotite-bearing rocks predominate over to the eastern and northeastern side of Mt. Varnous. In between the two areas, andalusite-sillimanite-biotite-cordierite-bearing metapelites are common.

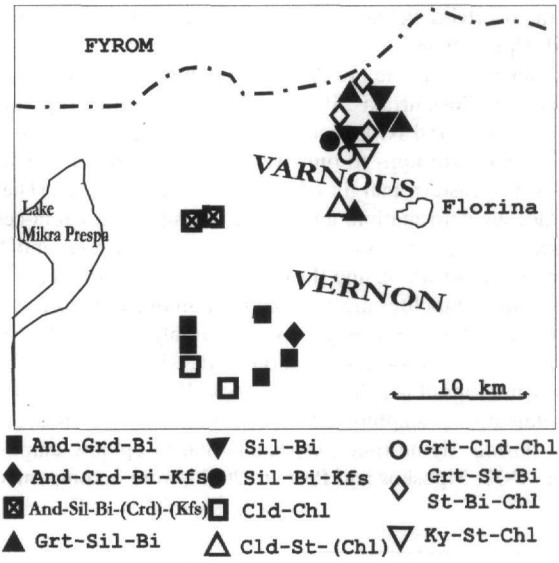


Figure1:Locations withindex mineral assemblages in metapelites from the Vernon Massif, Florina area, Pelagonian zone. Filled symbols = pre-Alpine assemblages

3. PETROGRAPHY – MINERAL CHEMISTRY

a: Andalusite-cordierite schists and gneisses

Andalusite-cordierite schists and gneisses are characterized by the mineral assemblage: And+Crd+Bt+Ms+Qrz+Ilm±Pl±Grt (abbreviations after Bucher and Frey, 1994). In addition, K-feldspar and occasionally fibrous sillimanite occur in the andalusite-cordierite gneisses.

Andalusite usually forms idiomorphic to xenomorphic porphyroblasts rich in ilmenite, quartz, biotite, and occasionally, muscovite and K-feldspar inclusions. Andalusite, biotite and quartz aggregates, pseudomorphic after garnet, may also be observed (Fig. 2A). Such a texture is indicative of the reaction: Grt+Ms=And+Bt+Qtz. In rocks where andalusite coexists with K-feldspar, muscovite is either present in only small amount or it is completely absent. K-feldspar is often perthitic and has been formed via the reaction: $Ms_{ss}+Ab_{ss}+Qtz=And+Kfs_{ss}+W$. Cordierite coexists with andalusite and biotite. It usually forms large poikiloblasts, often elongated parallel to the schistosity planes of the host rock. It is rich in quartz, ilmenite, biotite, muscovite, and to a lesser degree, garnet and andalusite inclusions. Andalusite inclusions in cordierite and muscovite (Fig. 2B) display corroded edges suggesting that cordierite formed at the expense of andalusite according to the reaction: And+Bt+Qtz=Crd+Ms. Cordierite is rich in Fe with Mg# [Mg/(Mg+Fe)] ranging between 0.44 and 0.46 (Table 1). Coexisting biotite is also rich in Fe with Mg# ranging between 0.30 and 0.34 (Table 1). Garnet was found as inclusions in cordierite porphyroblasts. It is an MnO-rich almandine with a composition: $Alm_{63}Grs_4Prp_6Sps_{27}$.

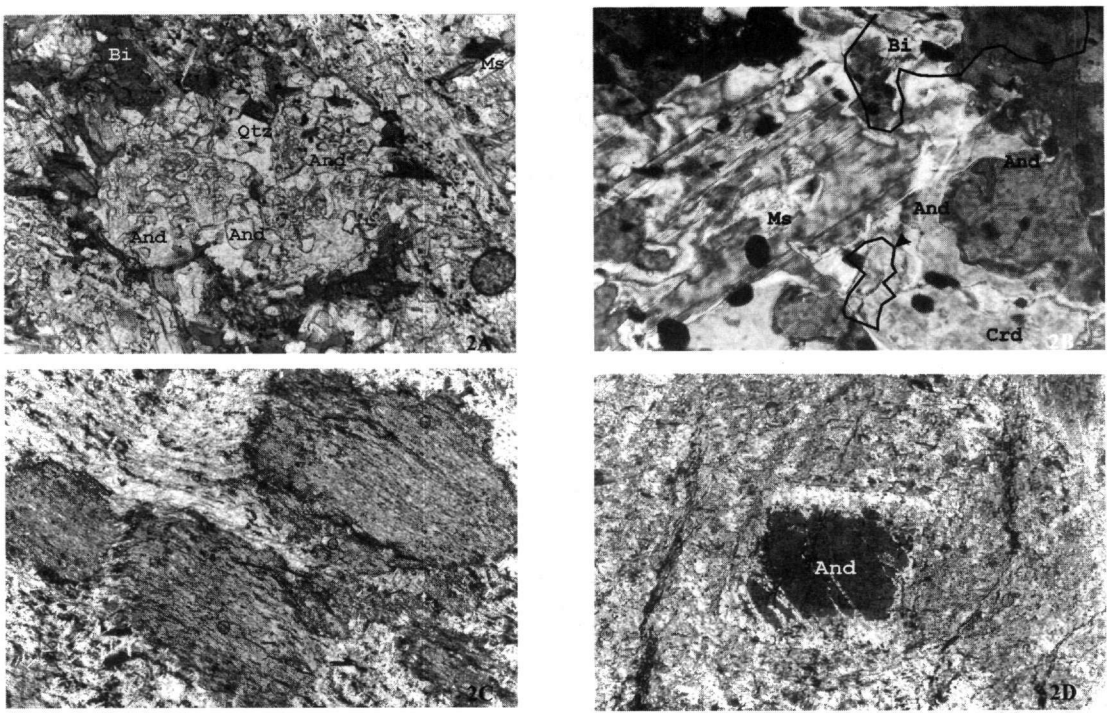


Figure 2: Andalusite - cordierite schists A: Andalusite (And) - biotite (Bt) - quartz assemblage, pseudomorphic after garnet, B: Andalusite (And) and biotite (Bt) with corroded edges, replaced by cordierite (Crd) and muscovite (Ms). The large muscovite flake on the left includes corroded and alusite grains, C:Fine-grainedchlorite+muscoviteaggregates, pseudomorphic after cordierite (Crd) inapenetrative lyde formedf ormerandalusite-cordieriteschist,nowcompletelytransformed into phyllite, D: Relict of andalusite (And) in a fine-grained matrix of phyllite.The outer part of and alusite is replaced by fine-grained muscovite aggregates. FiguresA,C:polarizeronly;B,D:crossedpolars.Lengthofphotographs: A, C, D=2,4 mm, B=1mm.

b: Alpine overprinting

The extent of Alpine overprinting depends on the degree of deformation. Rocks that escaped Alpine tectonics display only partial or complete replacement of cordierite by fine-grained aggregates of muscovite and chlorite as well as of andalusite by muscovite. By contrast, rocks that underwent penetrative deformation have been completely transformed to phyllites composed of Ms-Chl-Qtz-Ab±Kln±Ctd. Microcrystalline aggregates of muscovite or muscovite+chloritoid and of muscovite+chlorite, pseudomorphosed after andalusite and cordierite respectively (Fig. 2C), together with the presence of relictic andalusite (Fig. 2D) and biotite, suggest that the protoliths of the phyllites were andalusite-cordierite schists and gneisses.

c: Andalusite-sillimanite gneisses

Andalusite-sillimanite gneisses are characterized by the total assemblage: And+Sil+Bt+Ms+Kfs+Pl+Qtz+(Crd)+Ilm. Andalusite coexists with biotite and quartz in textural equilibrium, pseudomorphically replacing garnet. Sillimanite is the main mineral phase. It is usually oriented parallel to the schistosity planes of the host rock indicating syndeformative growth, or mimics the texture of oriented muscovite flakes at the expense of which it was formed. Sillimanite could have been formed via the following reactions: $Pg_{ss}+Qtz=Sil+Ab_{ss}+Ms_{ss}+W$ and $Ms_{ss}+Ab_{ss}+Qtz=Sil+Kfs_{ss}+W$.

d:Garnet-sillimanite-biotite gneisses and sillimanite-biotite gneisses

Sillimanite-biotite gneisses are characterized by the total assemblage: Sil+Bt+Ms+Pl+Qtz±Grt±Kfs±Ilm±Py+Cpy+Gr.

The garnet is an MnO-rich almandine, similar to that occurring in the andalusite-cordierite schists referred to above, with a composition: $Alm_{66}Grs_{10}Prp_3Sps_{21}$ and Mg#´0.13. The Mg# of biotite coexisting with garnet is 0.49-0.51, whereas that of biotite coexisting with sillimanite and K-feldspar is significantly lower (0.35-0.40). Sillimanite shows prismatic or fibrous crystal habits. The former variety often forms crystals up to 1 cm long (Fig. 3A). Muscovite is the main mineral phase of the plagioclase-bearing sillimanite-biotite gneisses but is present only in subordinate amounts in the K-feldspar-bearing ones. It is relatively rich in TiO_2 (range: 0.8-1.63 wt.%) and poor in paragonite component (X_{Pg}´0.12). Plagioclase shows an oligoclase composition (X_{An}´13). In those samples where plagioclase coexists with K-feldspar and sillimanite, it displays normal zoning with an albite rim of composition X_{An}´2. The formation of the latter is ascribed to the breakdown of paragonite according to the reaction: $Pg_{ss}+Qtz=Ab_{ss}+Ms_{ss}+Sil+L$. K-feldspar ($Or_{84}Ab_{16}$) shows perthitic exsolution textures. Its formation is ascribed to the reaction: $Ms_{ss}+Ab_{ss}+Qtz=Sil+Kfs_{ss}+L$ that took place at temperatures higher than that of the paragonite breakdown. Symplectic intergrowths of Ms+Ab+Qtz commonly overgrow K-feldspar. They could have formed by crystallization from a melt produced according to the above-mentioned reaction.

e: Alpine overprinting

As was the case for the andalusite-cordierite schists and gneisses, rocks not affected by Alpine deformation retained their original pre-Alpine parageneses. Weak Alpine overprinting is attested to by growth of staurolite and new garnet (garnet 2), usually nucleating around pre-Alpine garnet (garnet 1), at the expense of sillimanite and biotite. Rocks that have undergone penetrative deformation have been completely transformed to garnet-kyanite-staurolite schists with the total mineral assemblage: Grt+Ky+St+Bt+Ms+Qtz±Pg± Chl±Cld+Ilm+Py, and to garnet-chloritoid schists with the total assemblage: Grt+Cld+Chl+Qtz+Ilm. Inclusions of prismatic and fibrous sillimanite and more rarely biotite in Alpine garnet (Fig. 3B) are the only relicts of the pre-Alpine low-P / high-T metamorphism.

Garnet usually forms aggregates of idiomorphic crystals and is rich in ilmenite inclusions. It also contains inclusions of kyanite, chloritoid, staurolite and more rarely chlorite that were all formed during Alpine overprinting. Alpine garnet is almandine-rich with a composition: $Alm_{73\text{-}76}Grs_{10}Prp_{11\text{-}14}Sps_{2\text{-}3}$, which is different from that of pre-Alpine garnet. It is poorer in spessartine component and richer in almandine and grossular components.

Staurolite and kyanite are the main mineral phases of Alpine overprinting. Kyanite shows kinking and undulatory extinction. Staurolite grew as post- tectonic, non-oriented, idiomorphic prismatic crystals at the expense of kyanite, chloritoid and garnet (Fig. 3C, 3D).

It coexists with one or more of the associations chlorite-kyanite, biotite-chlorite, garnet-chlorite, and garnet-biotite. Staurolite is iron-rich (Mg#´0.07-0.28). The lowest Mg# values are shown by staurolites in metapelites west of Florina in central Mt. Varnous, and the highest in eastern Mt. Varnous.

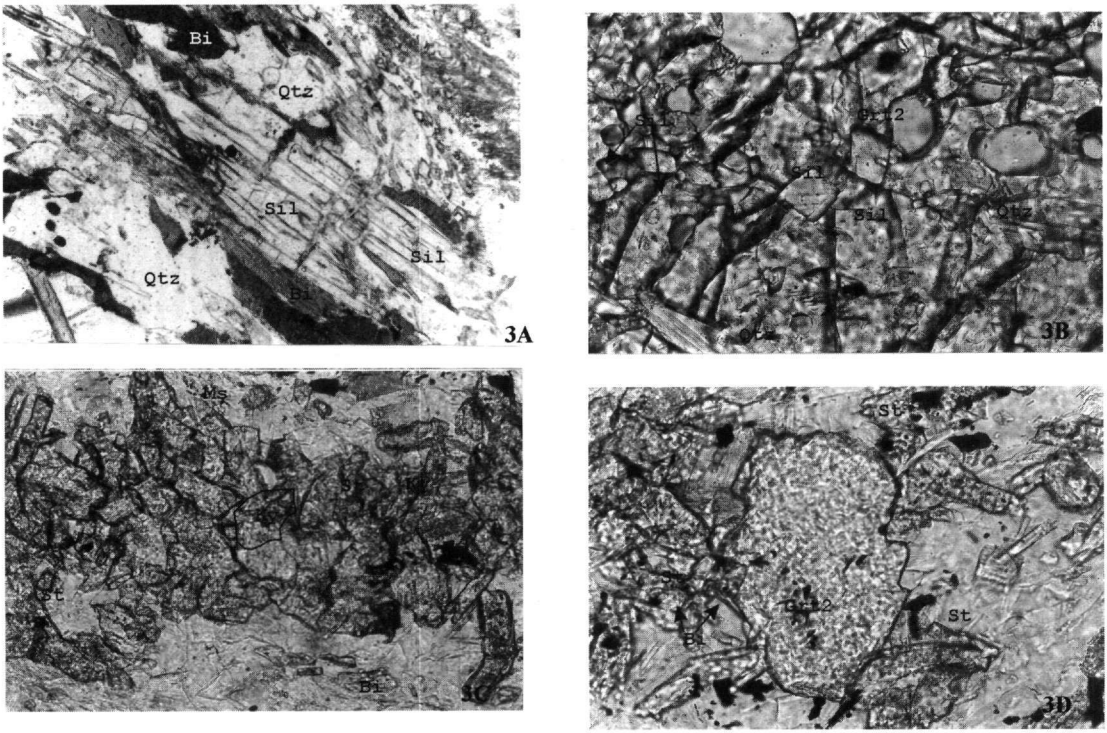


Figure3: SillimanIte-biotitegneissesA:Orientedaggregatesofprismatic sillimanite(Sil),associatedwithquartz(Qtz)andbiotite(Bt),B:Inclusionsofprismatic sillimanite (Sil) (sections perpendicular to the c axis) in garnet grown during Alpine overprinting, C: Staurolite aggregates (St) replacing kyanite (Ky), D: Alpine garnet (Grt2) with corroded edges overgrown by staurolite aggregates (St) and biotite (Bt). Polarizer only. Lengths of photographs A=2,4mm, B=0,6mm, C,D=1,5mm.

Chloritoid coexists with staurolite in overprinted metapelites from central Mt. Varnous. In the staurolite schists of eastern Mt. Varnous chloritoid occurs only as inclusions in garnet. However, in the same area, chloritoid occurs as a main mineral in the assemblage Grt+Cld+Chl+Ms+Qtz+Ilm, thus constraining the peak of metamorphism to have taken place inside its own stability field (see below). Mg# values in chloritoid range from 0.17 to 0.33. Higher values were found for chloritoid inclusions in garnet from garnet-kyanite-staurolite schists from eastern Mt. Varnous (NE Vernon Massif). In general, there is an increase in Mg# values of chloritoid from SW to NE in the Vernon Massif, and this is concordant with the observed increase of metamorphic grade for the Alpine overprint also from SW to NE. A trend in Mg# values similar to that shown by chloritoid is also displayed by staurolite.

As is the case for other minerals, muscovite and biotite exhibit obvious differences in chemical composition between pre-Alpine and Alpine generations. Alpine muscovite is poorer in TiO_2 (0.1-0.6 wt.%) and richer in Na_2O (1.5-2.34 wt.%; X_{Pg}~0.2-0.3) in comparison with pre-Alpine muscovite for which it is: TiO_2~0.8-1.65 wt.%, Na_2O~0-1 wt.%, X_{Pg}~0-0.12. The formation of Na-rich Alpine muscovite is attributed to the reaction: Als(Sil/Ky)+Kf_{ss}+Ab_{ss}+W=Ms_{ss}+Pg_{ss}+Qtz, which is corroborated by the presence of coexisting paragonite. Alpine biotite is poorer in TiO_2 (0.9-1.7 wt.%) and richer in MgO (Mg#~0.55-0.57) in comparison with pre-Alpine biotite for which it is: TiO_2~2.8-3.5 wt.%, Mg#~0.35-0.51.

4. P-T CONDITIONS OF METAMORPHISM

Pelitic rocks are sensitive to pressure and temperature changes and form minerals that are easy to identify and may be used as indices of metamorphic grade. We have conducted an extensive study of the P-T conditions of both pre-Alpine and Alpine metamorphism of the Vernon Massif metapelites, and the results are depicted in Fig. 4.

Table 1: Representative compositions of prealpine minerals in high-alumina metapelites from Vernon Massif.

	Andalusite - Cordierite Schists						Sillimanite - Biotite Gneiss				
	Crd		Bi		Ms	Grt	Ms		Bi		Grt
	1	2	1	2	1	1	1	2	1	2	1
SiO_2	47.05	48.82	33.35	34.35	44.55	35.75	43.97	43.43	37.00	34.24	37.20
TiO_2	0.06	-	2.40	3.40	0.97	-	1.40	1.28	2.89	3.02	-
Al_2O_3	33.15	33.41	20.54	19.96	36.11	20.74	37.23	37.12	19.51	18.19	20.98
FeO_{tot}	12.01	11.31	24.30	21.97	1.23	27.78	0.86	1.11	16.56	22.59	29.44
MnO	0.73	1.85	0.50	0.67	-	11.71	-	-	0.49	0.83	9.91
MgO	5.33	5.47	5.98	6.56	0.30	1.57	0.52	0.38	8.87	6.99	1.87
CaO	0.15	-	-	-	-	1.44	0.35	0.26	0.45	0.47	0.95
Na_2O	0.66	0.88	0.39	0.40	0.72	-	-	0.60	-	-	-
K_2O	-	-	8.15	8.22	9.74	-	10.25	10.09	9.21	9.96	-
Total	99.14	101.74	95.57	95.53	93.62	98.99	94.58	94.30	94.98	96.29	100.35
	Number of cations / oxygen atoms										
	(18)		(22)			(12)			(22)		
(12)											
Si	4.932	4.986	5.176	5.258	6.050	2.952	5.888	5.832	5.549	5.303	3.009
Ti	-	-	0.286	0.396	0.110	-	0.141	0.129	0.326	0.352	-
Al	4.086	4.014	3.740	3.608	5.786	2.016	5.876	5.876	3.449	3.320	2.000
Fe	1.044	0.972	3.146	2.816	0.132	1.920	0.096	0.124	2.077	2.926	1.992
Mn	0.072	0.162	0.066	0.088	-	0.816	-	-	0.062	0.109	0.679
Mg	0.828	0.828	1.364	1.496	0.066	0.192	0.104	0.076	1.983	1.613	0.225
Ca	0.018	-	-	-	-	0.132	0.050	0.037	0.072	0.078	0.082
Na	0.126	0.180	0.110	0.110	0.198	-	-	0.160	-	-	-
K	-	-	1.601	1.606	1.694	-	1.751	1.730	1.762	1.968	-
Mg/(Mg+Fe)	0.44	0.46	0.30	0.35		0.09			0.49	0.35	0.10

a: Pre-Alpine metamorphism

Table 2: Representative compositions of alpine minerals in high-alumina metapelites from Vernon Massif.

	Grt	Ctd		St		Chl	Ms		Pg	Bi	
	1	1	2(i)	1(i)	2	1	1	2	1	1	2
SiO_2	37.24	24.50	24.80	27.71	27.73	24.27	44.23	45.22	45.56	37.05	36.51
TiO_2	-	-	-	0.36	0.47	-	0.33	0.26	-	1.31	1.44
Al_2O_3	21.93	41.57	42.29	54.48	54.53	22.47	37.35	37.71	39.90	17.67	18.64
FeO_{tot}	34.10	23.88	19.71	13.43	12.60	17.48	1.52	1.10	0.39	17.40	16.77
MnO	0.97	-	0.49	0.24	0.27	0.28	-	-	-	0.36	-
MgO	3.10	3.22	5.41	2.36	2.79	19.68	0.50	0.66	-	12.95	11.58
CaO	3.65	-	-	-	-	-	-	0.35	1.01	-	0.21
Na_2O	-	-	-	-	-	-	2.11	1.85	6.84	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	-	8.55	8.93	1.09	9.46	8.49
Total	100.99	93.17	92.70	98.60	98.40	84.18	94.60	96.10	94.80	96.20	93.64
	Number of cations / oxygen atoms										
	(12)	(24)				(47)	(28)			(22)	
Si	2.957	3.993	3.986	7.787	7.780	5.130	5.915	5.947	5.882	5.526	5.536
Ti	-	-	-	0.077	0.099	-	0.034	0.025	-	0.147	0.164
Al	2.052	7.985	8.011	18.044	18.032	5.598	5.886	5.845	6.071	3.105	3.331
Fe	2.264	3.255	2.649	3.157	2.956	3.090	0.169	0.121	0.041	2.170	2.127
Mn	0.065	-	0.066	0.058	0.065	0.050	-	-	-	0.046	-
Mg	0.366	0.782	1.296	0.989	1.168	6.201	0.099	0.129	-	2.879	2.618
Ca	0.310	-	-	-	-	-	-	0.05	0.140	-	0.034
Na	-	-	-	-	-	-	0.546	0.472	1.714	-	-
K	-	-	-	-	-	-	1.459	1.498	0.180	1.799	1.642
Mg/(Mg+Fe)	0.14	0.18	0.33	0.24	0.28	0.67				0.57	0.55

The presence of the assemblage andalusite+cordierite+biotite, which is widespread on the western side of the Vernon Massif, is evidence of low-P metamorphism at temperatures exceeding those required for the stable coexistence of chlorite+muscovite (Fig. 4, curve 8). The high temperature limit of metamorphism lies between curves 10 (Ms+Qtz=Als[And/Sil]+Kfs+W) and 12 (Ms_{ss}+Ab_{ss}+Qtz=And+Kf_{ss}+W) in Fig. 4 because of the assemblage And+Kfs+Pl+Ms+Qtz. This, in conjunction with the presence in certain samples of fibrous sillimanite next to andalusite, further constrains the pressure of metamorphism to about 2.5 kb (corresponding to ´9 km depth), and maximum temperatures between 600 and 610°C assuming unity water activity.

In the NE part of the Vernon Massif sillimanite is the only aluminosilicate phase present. Main mineral associations are: Grt+Sil+Bt+Pl+Qtz and Bt+Sil+Pl+Ms+Qtz, whereas in certain samples Kfs occurs as an additional phase.

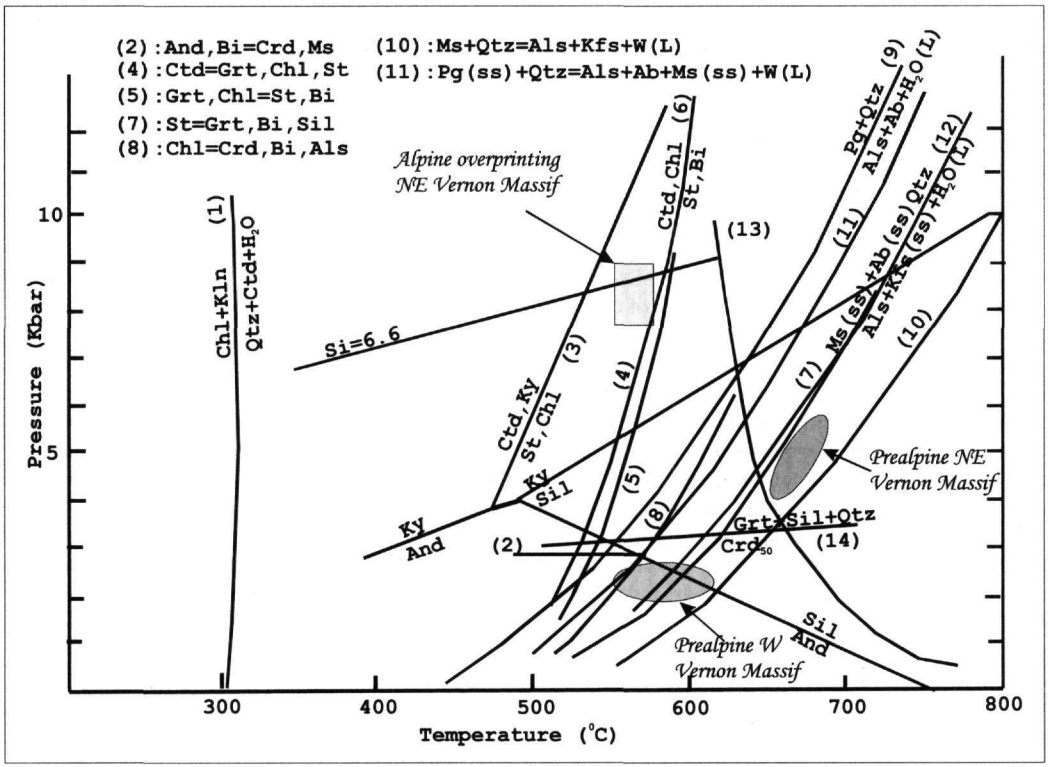


Figure4 :P-Tdiagram with reaction curves in a peliticsystem, taken from Spear (1995). Reaction curve 13 is wetmeltin gofgranite. Isopleth:Si=6.6is from Massonne and Schreyer (1987). Reaction curves 2 and 14 are calculated with theTWEEQU software (Berman,1991)using analyzed mineral compositions. Filled areas indicateP-Tconditions forthepre-AlpineLP/HTmetamorphism and theAlpinemedium-Poverprinting in the Vernon Massifof the Pelagonian zone.

The presence of Grt+Sil+Bt implies that metamorphic conditions overstepped the staurolite maximum stability limit shown by curve 7 in Fig. 4. Curve 7 is nearly identical to curve 12 (Fig. 4), representing the reaction: Ms_{ss}+Ab_{ss}+Qtz=Sil+Kf_{ss}+W (or L). The stable coexistence of sillimanite with K-feldspar in metapelites from the NE Vernon Massif suggests that the afore-mentioned reaction took place in the rocks. The presence of migmatites and muscovite pegmatites in the metapelites constrains minimum pressures to 3.5 kbar as indicated by the intersection of curves 10 and 13 in Fig. 4. The absence of cordierite from the metapelites constitutes additional evidence, since metamorphic pressures in this area must have been higher than those determined by the reaction: Grt+Sil+Qtz=Crd (Fig. 4, curve 14), which intersects curves 12 and 13 at pressures of 3.2 and 3.5 kb respectively. The stable coexistence of Ms+Qtz limits maximum temperatures to values lower than those determined by the reaction Ms+Qtz=Sil+Kfs+L, which for P~3.5 kb yields $T_{max.}$<650°C. Assuming that the

reaction: $Ms_{ss}+Ab_{ss}+Qtz=Als+Kf_{ss}+L$ was responsible for melt formation, minimum P-T values of 4.5 kb and 640°C respectively are suggested from the intersection of curves 12 and 13 (Fig. 4).

The P-T conditions inferred above for the pre-Alpine metamorphism of the Vernon Massif define a geothermal gradient of 68°C/km for the western side and 40°C/km for the northeastern side of the Vernon Massif respectively. Steep geothermal gradients within continental crust like the gradient found for the western side of the Vernon Massif may only be achieved by transport of heat from the deeper to the shallower levels of the crust via magmatic intrusions that cause thermal metamorphic phenomena.

b: Alpine metamorphism

On the western side of the Vernon Massif, those andalusite-cordierite schists that experienced penetrative deformation were transformed to phyllites characterized by the total assemblage: Ms+Chl+Qtz±Ctd±Kln. Formation of chloritoid constrains minimum metamorphic temperatures to about 300°C as suggested by the reaction: Kln+Chl=Cld+Qtz+W (fig. 4, curve 1). Moreover, the presence of phengite with Si=6.8 atoms p.f.u. in the underlying Kastoria orthogneiss constrains minimum pressures to around 7 kb for an assumed temperature of 350°C.

In the Vernon Massif, the degree of Alpine metamorphism increases progressively from W to NE where it reaches epidote-amphibolite or even lower amphibolite facies conditions. Grt-Chl and Grt-Chl-Bt assemblages dominate in metapelites with normal Al content, whereas Grt-Cld-Chl, Grt-Chl-St, Ky-St-Chl, Ky-St-Bt and Grt-St-Bt assemblages dominate in Al-rich metapelites. Several lines of evidence suggest that a series of prograde reactions took place starting from the field of stable coexistence of Cld-Ky-Chl (left-hand side of curve 3; Fig. 4) and terminating in that of St-Bt-Chl or Grt-St-Bt (right-hand side of curves 5 and 6, Fig. 4) within the stability field of kyanite. These are: i) The presence of chloritoid, chlorite, kyanite and staurolite inclusions in garnet, ii) the growth of staurolite at the expense of kyanite, and iii) the presence of assemblages such as St-Chl-Bt and Grt-St-Bt. The associations St-Ky-Chl and Grt-Cld-Chl constrain metamorphic temperatures to between values defined by curves 3 (Cld+Ky=St+Chl) and 4 (Cld=Grt+Chl+St), i.e. between 530 and 580°C assuming P=8 kb and $\alpha_{H2O}=1$. It should, however, be noted that the assemblage St-Bt-Chl, which is quite common in metapelites from the NE part of the Vernon Massif, is stable at T>580°C for $\alpha_{H2O}=1$. Most of these samples contain pyrite as an additional phase and their biotites contain 0.5 wt.% Cl. The above suggest that water activity was probably less than unity, resulting in a shift of curves 5 and 6 in Fig. 4 towards lower temperatures.

Using the mineral assemblages observed we cannot perform rigorous calculations of metamorphic pressures. Orthogneisses from Proti village, Florina area, contain phengite with Si=6.6 atoms p.f.u. in association with biotite, garnet, epidote, K-feldspar and albite, suggesting pressures of around 9 kb at temperatures of 570°C.

5. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The present study has shown that pelitic protoliths from the Vernon Massif underwent pre-Alpine metamorphism at P-T conditions of ~2.5 kb / 600-610°C in the western part, and >4.5 kb/ >640°C in the northeastern part of the Massif respectively. In the western part of the Massif, metamorphism is associated with heat transport from deeper to shallower levels within the crust due to intrusion of granitoids plutons in a magmatic arc setting. Although a similar explanation could apply to the northeastern part of the Massif, it is more possible that the Sil-Bt gneisses constituted the basement into which the plutons have intruded. The preserved migmatite textures and muscovite pegmatites on the outcrop scale within the andalusite-cordierite schists support this point of view. The muscovite pegmatites are formed at P>3,5 Kbar, while the andalusite+cordierite at ~2,5 Kbar indicating a shallower level of the granitoid intrusion within host rocks suffered before the intrusion a high-T metamorphism. Alpine overprinting affected both pre-Alpine and Alpine protoliths, bringing about greenschist facies metamorphism in the western part and epidote-amphibolite/lower amphibolite facies metamorphism in the northeastern part of the Massif, both at pressures in the range 6-9 kb.

We are not aware of any existing radiometric data for the Alpine metamorphic event. Rb-Sr biotite ages of 52-56 Ma given by Koroneos (1991) and Katerinopoulos et al. (1992) for the E. Varnous pluton and its northward continuation into F.Y.R.O.M. (Baba pluton) respectively, reflect Alpine reheating and must be considered minimum ages since metamorphic temperatures were higher than the closing temperatures of Rb-Sr in biotite. By contrast, in the W. Varnous pluton where Alpine metamorphic temperatures were <350°C, Rb-Sr biotite ages (251-235 Ma) are not significantly different from igneous crystallization ages (~300 Ma), thus suggesting only partial disturbance of the Rb-Sr isotopic system and, most importantly, emphasizing the pre-Alpine age of

the low-P / high-T metamorphic event. Seidel et al. (1981), Altherr et al. (1994), and Langosch et al. (2000) have reported the occurrence of low-P / high-T metapelites similar to those described here, as tectonic blocks in the ophiolitic mélange of Crete and as klippen in the upper tectonic unit of the Cyclades. Based on K-Ar dating of metamorphic biotite, muscovite and hornblende and Rb-Sr dating of magmatic biotite, the cooling ages of which vary between 75-66 Ma for Crete and 84-59 Ma for the Cyclades (see Langosch et al., 2000, and references therein), the above authors interpreted the low-P / high-T metamorphism and associated magmatism as having taken place during the Late Cretaceous. However, according to the petrographic descriptions of Seidel et al. (1981) and Langosch et al. (2000) it is clear that the low-P / high-T metamorphic rocks of Crete underwent low-T overprinting. As a consequence of that the afore-mentioned ages on metamorphic and magmatic minerals should be viewed as cooling ages of an Alpine event, overprinting pre-Alpine lithologies of the Pelagonian nappe, which together with the overlying ophiolites have been thrusted onto the External Hellenides Zones. Aegean extension that commenced in Miocene and continues to the present time has dismembered the Pelagonian nappe; as a result, blocks of pre-Alpine rocks occur nowadays as much as 450 km apart.

Kilias and Mountrakis (1989) suggested that intrusion of Hercynian plutons such as those of Varnous-Kastoria caused contact metamorphic phenomena in the country rocks (metapelites) characterized by the development of sillimanite. This, in conjunction with the low metamorphic grade (lower greenschist facies) observed in the structurally underlying Permo-Triassic clastic sediments, led the above authors to the erroneous conclusion that metamorphism of the pluton country rocks at upper greenschist / lower amphibolite facies conditions took place before pluton intrusion. They have also claimed that contact metamorphism due to pluton emplacement explains the formation of migmatitic textures in certain metapelites. This, again, is incorrect, since there are migmatite outcrops of large areal extent that are spatially unrelated to pluton emplacement (e.g. E. Mt. Orthris, Pteleos and A. Dimitrios areas; S. Mt. Pelion, Platania area; N. Evia Island, Aedipsos-N. Porri area). In the A. Dimitrios and Aedipsos areas we have identified fibrous and prismatic sillimanite in grt-bt-sil metapelites, very similar to that described in this paper from E. Varnous (Perraki and Mposkos, unpublished data). Migmatites showing strong mylonitization at epidote-amphibolite facies conditions during the Early Cretaceous (Yarwood and Dixon, 1977) are known to occur in the Pieria Mts. area underneath granodioritic gneisses and Triassic-Jurassic marbles. Similar metamigmatites occur in the vicinity of Verdikoussa village and in the Sikourio area to the south of Mt. Ossa. The latter lie immediately over the Ambelakia blueschist unit.

We revise the lithological and structural stratigraphy of the Pelagonian nappe as it was originally presented by Kilias and Mountrakis (1989). Lithologies that were affected by a single metamorphic episode at upper greenschist/lower amphibolite facies conditions, such as those of the 'Klisoura Series' of Kilias and Mountrakis (1989) must be re-interpreted as belonging to the well-known Permo-Triassic volcano-sedimentary sequences of the western Pelagonian margin that display lower greenschist facies metamorphism.

REFERENCES

ALTHERR, R., KREUZER, H., LENZ, H., HARRE, W., AND DÜRR, 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. *Chem. Erde*, 54, 310-328.

BERMAN, R.G. 1991. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canadian Mineralogist*, 29, 833-855.

BUCHER, K. N., AND FREY, M. 1994. *Petrogenesis of metamoprhic rocks*. Springer Verlag, Berlin. 318 pp.

KATERINOPOULOS, A., KYRIAKOPOULOS, K., DEL MORO, A., MITROPOULOS, P., AND GIANNOTI, U. 1992. Comparative study of Hercynian granitoids from NW Greece and S Yugoslavia. *Chem. Erde*, 52, 261-276.

KILIAS, A., AND MOUNTRAKIS, D. 1989. The pelagonian nappe. Tectonics, metamorphism and magmatism. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 23/1, 29-46 (in Greek with English abstract).

KORONEOS, A. 1991. Mineralogy, petrology and geochemistry of the eastern Varnous pluton (NW Macedonia). Unpubl. PhD thesis, Univ. Thessaloniki, 271 pp.

LANGOSCH, A., SEIDEL, E., STOSCH, H. G., AND OKRUSCH, M. 2000. Intrusive rocks in the ophiolitic mélange of Crete - Witnesses to a Late Cretaceous thermal event of enigmatic geological position. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 139, 330-355.

LIPS, A. L. W., WIJBRANS, J. R., AND WHITE, S. H. 1999. New insights from $^{40}Ar/^{39}Ar$ laserprobe dating of white mica fabrics from the Pelion Massif, Pelagonian zone, internal Hellenides, Greece: Implications for the timing of metamorphic episodes and tectonic events in the Aegean region. In: Durand, B., Jolivet, L., Horvath, F., and Seranne, M., (eds). The Mediterranean basins: Tertiary extension within the Alpine Orogen. *Geol. Soc.*

London, Sp. Publ., 156, 457-474.

MASSONNE, H. –J., AND SCHREYER, W. 1987. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 212-224.

MOUNTRAKIS, D. 1983. The geological structure of the northern pelagonian zone and the geotectonic evolution of the internal Hellenides. Habilit. Thesis, Univ. Thessaloniki, 289 p. (in Greek with English summary).

MPOSKOS, E., AND PERRAKI, M. 2001. Alpine metamorphism of the pelagonian allochthon in the Kastania area (southern Vermion), (this volume).

SPEAR, F. S. 1995. *Metamorphic phase equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Min. Soc. Am., pp 799.

SEIDEL, E., OKRUSCH, M., KREUZER, H., RASCHKA, H., AND HARRE, W. 1981. Eo-Alpine metamorphism in the uppermost unit of the Cretan nappe system - petrology and geochronology. Part 2. Synopsis of high-temperature metamorphics and associated ophiolites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 351-361.

YARWOOD, G. A., AND DIXON, J. E. 1977. Lower Cretaceous and younger thrusting in the Pelagonian rocks of the High Pieria, Greece. *6th Colloq. Aegean Region*, Athens, v.1, 269-280.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 959-965, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 959-965, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

PETROGRAPHICAL, PETROCHEMICAL INVESTIGATION OF SANDIKLI VOLCANIC AND USABILITY OF THIS ROCKS AS TRASS, IN AFYON REGION (WESTERN ANATOLIA), TURKEY

YAHYA ÖZPINAR[1]

ABSTRACT

Investigated area and its surrounding district consist of volcanic rocks. The Sandúklú volcanic are mainly composed of lavas, tuffs and tuffits. Using to K-Ar age method, the age of Sandúklú Lavas have been dated and ranged from 14 ± 0.3-8.0 to ± 0.6 Ma (Ercan, 1986).On the basis of diagrams SiO_2-(K_2O+Na_2O), Log (Zr/TiO_2*0.0001)-SiO_2, Nb/Y-Log (Zr/TiO_2*0.0001) and TiO_2-Zr lavas are thrachyandesite, phonolitic tefrite, basaltic andesite, basaltic thrachy–nephelinite, andesite and dacite. Tuffs have been widely zeolitizated and dominant zeolite minerals are chabazite and phillipsite. Three phillipsite form were determined. These are potassium-sodium-aluminum-silicate hydrate, sodium-aluminum-silicate hydrate and potassium-calcium-silicate-silicate hydrate. The chemical and technological tests of zeolitic tuffs, altered lavas and tuffits were carried out and they are suitable to trass standards in cement industry.

KEY WORDS: Sandúklú volcanics, chabazite, phillipsite, trass.

1. INTRODUCTION

Sandúklú is situated in the western part of Central Anatolia in Turkey. Investigated area and its surrounding district consist of volcanic rocks (Figure 1, 2). The thracyandesitic, andesitic and phonolitic lavas, tuffs and tuffits are situated in the studied area. In the east part of Sandýklý lava forms are morphologically well preserved. The main part of volcanic area is underlain by the carbonates series of Mesozoic aged. The lacustrine sediments of Middle-Upper Miocene are alternating with the volcanic rocks (Figure 2). Volcanic rocks have been studied by many investigators, recently by Villari & Keller (1972), Baþarýr & Kun (1982),Keller(1983), Ercan (1986), Afþin (1991), Harut(1995),Özpýnar (1998) Aydar(1998), Özpýnar et. al.(1999 a,b) Özpýnar et al.(2001)

2.MEDHOD OF STUDY

Purpose of this paper is to report the results of detail study of volcanics in Sandúklú region. In this study, detailed mapping (1/25000 scale) of an area about 180 km^2 was firstly done. After this, microscopic and chemical

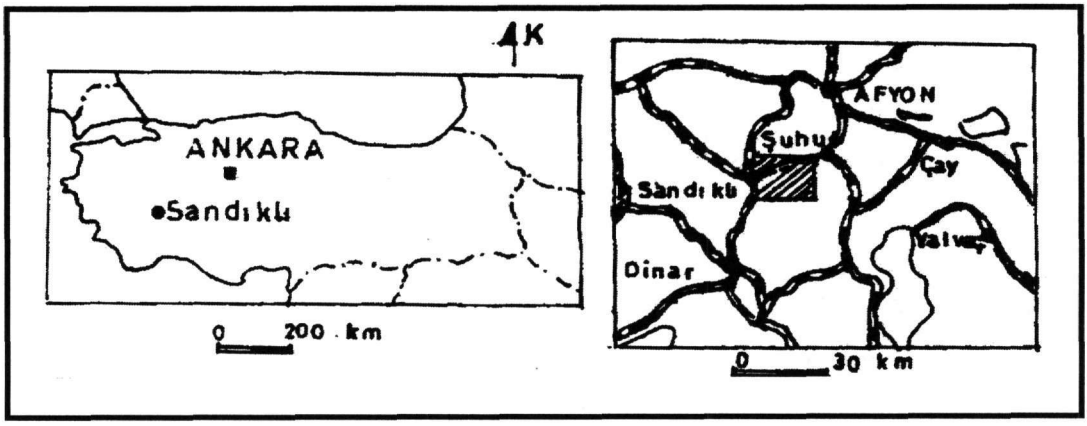


Figure 1. Location map of study area

1. Pamukkale University, Department of Geology, 20017,Denizli, Turkey

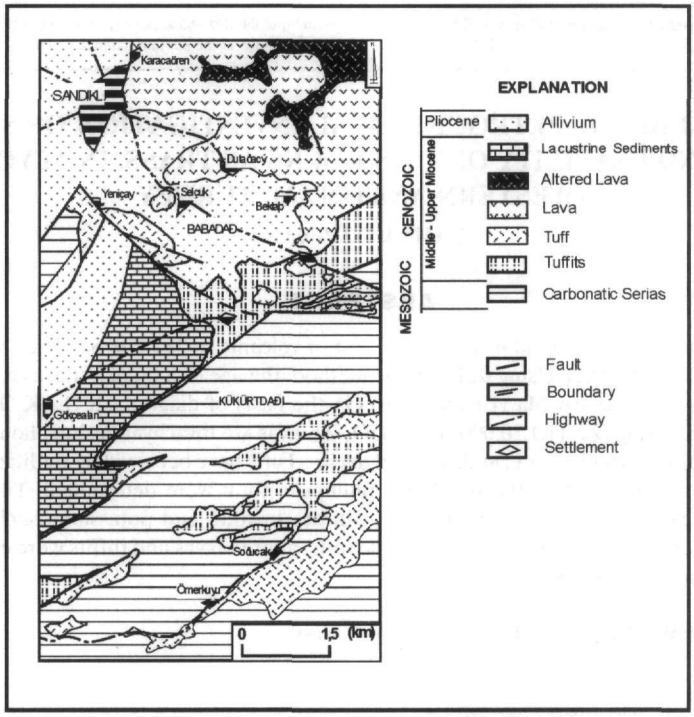


Figure 2. The simplified geological map of the study area

analyses studies were carried out. The zeolite minerals were qualitatively determined by XRD (33 sample), DTA (10 sample) and electron microscope (8 sample).The chemical analyses of the lavas (8 sample) were carried out by ICP-MS in Acme Analytical Laboratories Ltd., Canada (Table 1 and 2) . The chemical analyses of the altered lavas (2 sample), tuffs (11 sample) and tuffits (9 sample) were carried out by XRF in Denizli Cement factory (Table 3), Turkey. Puzzolanic activity and physico-mechanical tests(Table 4) have been made for the usage in different sectors of these zeolitic tuffs.

3. VOLCANICS

The Sandúklú volcanic are mainly composed of red, gray and light brown lavas, crθme, milky brown and dark gray tuffs and white tuffits. Using to K-Ar age method, the age of Sandúklú Lavas have been dated by Besang et al.(1977) and the ages obtained ranged from 14 ± 0.3- 8.0 to ± 0.6 Ma (Ercan, 1986).

3.1. Tuffs and Tuffits.

On the basis of Na_2O+K_2O-SiO_2 diagram, tuffs are alkaline and subalkaline in character(Figure 3). Tuffs are mainly composed of crθme, milky brown and dark gray tuffs. Tuffs are essentially vitritic and vitritic-crystal tuffs. In the tuffs the following properties were identified by optical microscope. They have various ratio pyroclast, extraclast, pyrogenetic and secondary minerals. In the tuffs, pyroclasts have microlitic and micro-porphyric texture. They contain albite, sanidine, honblende, augite and opaque minerals. Lithics (volcanic and non volcanic) are found in various sizes and amounts in tuffs. There is shapeless emptiness in glassy matrix which has intense zeolitization. Augite, hornblende and biotite were observed as a pyrogenetic minerals in this matrix. In the investigated area, crθme tuffs contain chabazite, milky brown tuffs contain chabazite and phillipsite and dark gray tuffs contain phillipsite.

In the north of Sandúklú, the rhyolitic and ignimbrite volcanics are situated. In the study area, white color tuffits contain pumices and úgnimbritic blocks which are found at the basement of the lacustrine sediments and/ or alternated with the lacustrine sediments.

3.2. Lavas

The lavas are mainly of red, gray and light brown colour. In the Sandúklú lava forms are morphologically well

preserved. Their texture is essentially pilotaxitic, hyalopilitic, hyalo-porphyritic and micro-porphyritc. Groundmass essentially consists of plagioclase microlites in a glassy matrix. Sanidine, plagioclase (oligoclase), biotite, basaltic hornblende occur as phenocrysts. The sanidine phenocrysts have determined have very large sizes (3 cm to 5 cm). Apatite and zircon can be observed as accessory minerals. As secondary minerals illite, montmorillonite and calcite have been found.

Table 1. Major and trace element concentration of Sandıklı lavas (Samples:110,126,132, 141,200,S-14)) and tuffs (Samples:1,17).

Sample	1	17	110	126	132	141	200	S-14
%SiO_2	54.49	50.32	61.19	59.91	61.79	50.88	59.69	62.29
%Al_2O_3	16.49	17.49	14.87	16.11	14.68	17.14	14.60	14.54
%Fe_2O_3	3.55	5.40	4.93	5.56	5.50	7.07	5.15	4.80
% MgO	1.30	1.17	2.49	2.64	2.15	1.36	2.94	3.03
% CaO	4.12	3.24	4.53	4.48	3.97	6.19	4.35	3.95
% Na_2O	1.92	0.69	3.12	3.57	2.86	2.49	2.65	3.33
% K_2O	3.28	9.31	4.87	4.51	5.03	8.10	4.85	5.09
%TiO_2	0.65	0.97	1.04	1.09	0.92	1.29	1.10	0.99
% P_2O_5	0.30	0.19	0.66	0.53	0.63	0.21	0.77	0.59
% MnO	0.07	0.09	0.10	0.19	0.10	0.13	0.07	0.09
% Cr_2O_3	0.09	0.06	0.015	0.02	0.015	0.004	0.01	0.02
ppm Ba	3797	4421	1756	2000	1961	5832	1856	1687
ppm Ni	23	<20	29	<20	25	<20	25	35
ppm Sc	5	3	13	15	17	5	13	11
% LOI	13,3	10,3	1,8	1,5	2,0	3,8	3,4	0,8
% SUM	99.68	99.67	99.79	99.74	99.87	99.32	99.79	99.69

On the basis of SiO_2-(K_2O+Na_2O), Log (Zr/TiO_2*0.0001)-SiO_2, Nb/Y-Log (Zr/TiO_2*0.0001) and TiO_2-Zr, lavas are thrachyandesite, phonolitic tefrite, basaltic andesite, basaltic thrachy–nephelinite andesite and dacite (Figure 3). On the basis of AFM, FeO^T/MgO-FeO^T, lavas are calc-alkaline. On the basis of Na_2O+K_2O-SiO_2, lavas are alkaline and subalkaline in character. Chondrite REE contents of studying area were compared with Mid-Atlantic rift tholeyits and subduction related basalts and deeper mantle basalts. The volcanics of study area behave similar to deeper mantle related basalts and in view of chondrite normalized LREE contents indicate, 25-350 times enrichment, condrite normalized HREE contents are 20-25 times rich (Figure 4).

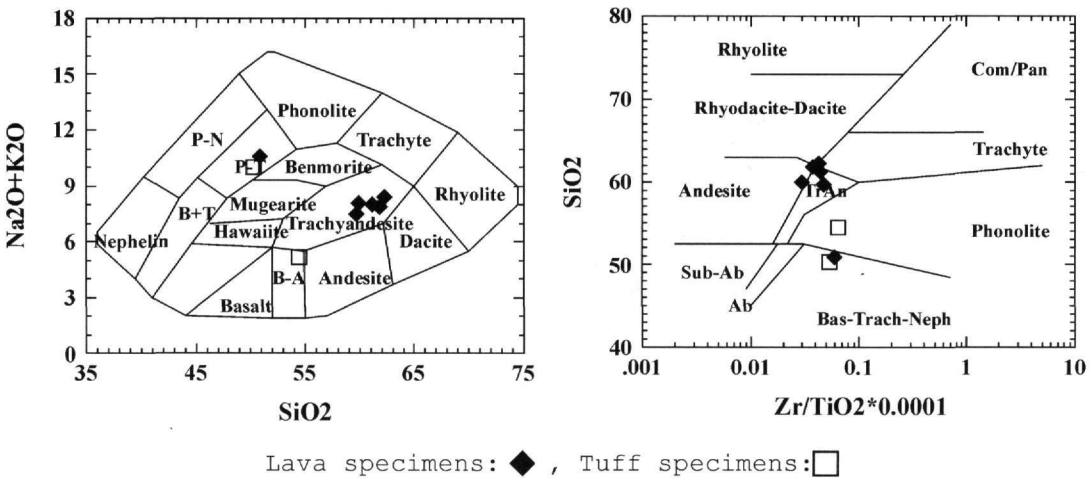


Figure 3. Classification of volcanics according to their alkali(Na2O+K2O) and silica (SiO2) contents (Cox et.al, 1979) and silica(SiO2) and (Zr/TiO^2*0.0001)contents(Winchester and Floyd,1977).

Table 2. Trace and rare-earth element concentrations of Sandvíklý lavas(Samples:110, 126, 132, 141, 200, S14)and tuffs(Samples: 1,17)

Sample ppm	1	17	110	126	132	141	200	S14
Co	9	9	16	18	20	17	17	17
Cs	79	29	11	8	20	88	13	11
Ga	20	19	20	20	23	22	22	21
Hf	10	15	13	9	11	21	15	12
Nb	57	41	45	40	32	52	47	43
Rb	167	393	180	161	292	1776	194	216
Sn	2	5	3	3	3	8	4	8
Sr	1954	1551	1208	1452	1020	3246	1320	1237
Ta	3	2	3	3	3	3	3	3
Th	47	43	29	45	53	54	34	40
Tl	0.5	0.9	0.3	0.4	0.4	0.2	0.5	0.4
U	8	12	9	17	24	11	12	16
V	61	132	92	114	127	216	11	81
W	6	3	6	4	7	4	8	5
Zr	419	517	457	327	343	774	520	419
Y	30	23	26	26	28	28	31	25
La	147	85	103	135	76	104	121	103
Ce	222	142	184	239	129	179	219	186
Pr	21	15	20	26	14	19	24	20
Nd	71	54	73	97	56	69	88	72
Sm	9	8	12	15	9	12	14	11
Eu	2.5	1.1	3.3	4.1	2.3	3.1	4.1	3.1
Gd	6.0	5.5	7.6	8.7	6.8	7.9	9.7	7.3
Tb	0.7	0.7	0.9	1.0	0.8	1.0	1.1	0.9
Dy	4.1	3.8	4.7	5.1	4.8	5.1	5.7	4.5
Ho	0.8	0.6	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	0.7
Er	2.7	2.2	2.5	2.5	3.0	2.8	2.9	2.3
Tm	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Yb	2.8	2.0	2.3	2.2	2.6	2.5	2.7	2.1
Lu	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

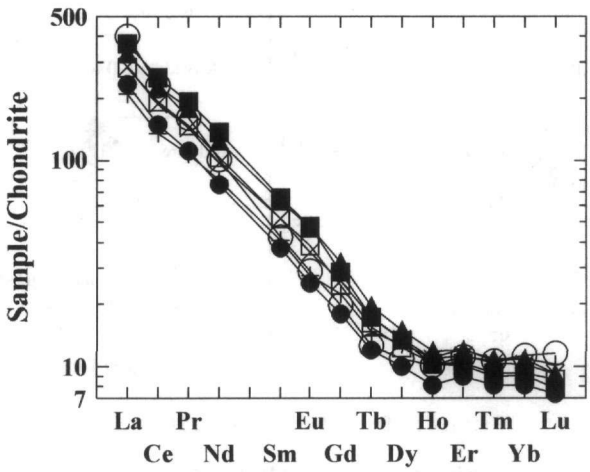


Figure 4. Condrite-normalized REE pattern of Sandvíklý lavas.

3.3. Altered Lavas

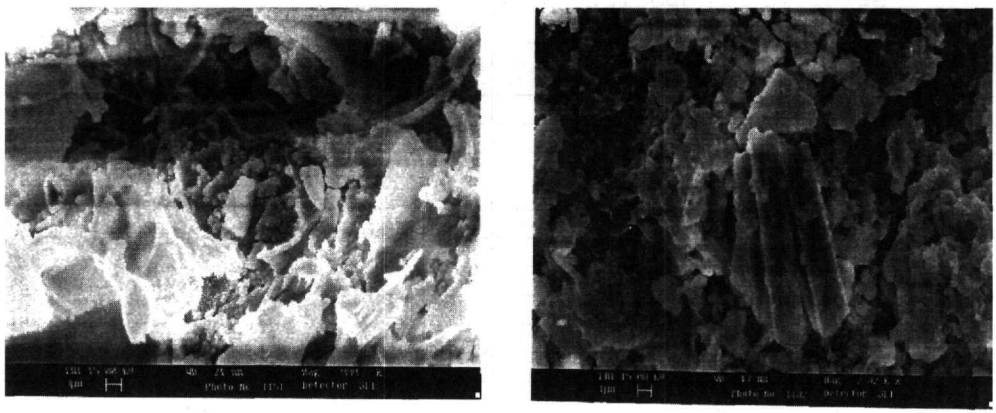
In some locations, the lavas have been extensively altered by hydrothermal solutions and formed to the clay (illite) and zeolite (chabazite) minerals. The zeolite formation of altered lavas is in small amount. In altered lavas, the following minerals were identified by optical microscope and X-ray diffractograms: sanidine, plagioclase (albite) basaltic hornblende, biotite, chlorite, illite, montmorillonite (in some specimens), calcite, opaque minerals and iron oxide.

3.4. Investigation of tuffs by electron microscope and x-ray diffraction Methods

Firstly, 22 natural zeolitic tuff specimens were investigated by X-ray diffraction method. After this, for the separation processes of zeolite from the zeolitic rock, heavy liquid (tetrabrom ethane) was used and than 8 purity of zeolite specimens were tested by X-ray diffraction method. Zeolite contents of tuffs were determined between 35-65 %. Zeolite contents of some tuff specimens are higher than %65. In investigated area, crθme tuffs contain chabazite and/or chabazite and phillipsite, milky brown tuffs contain phillipsite. These minerals were obtained under the electron microscope (Figure 5). According to x-ray diffractograms, three-phillipsite forms were determined. These are potassium–sodium–aluminum-silicate hydrate, sodium–aluminum-silicate hydrate and potassium-calcium–aluminum-silicate hydrate

4. THE USAGE AS A RAW MATERIAL OF TUFFS, TUFFITS AND ALTERED LAVAS IN CEMENT INDUSTRY

Trass plays an important role as a raw material in cement industry. The suitability of tuffs and tuffits for cement industry were carefully investigated. 2 altered lavas samples, 11 tuffs samples and 9 tuffits samples were tested. The chemical composition of tuffs and massive and homogenous tuffits are suitable to trass standards. The total amount of (SiO_2+Fe_2O_3+Al_2O_3) is between 73.34-81.80 % (accepted total amount is max. 70%, at Turkish standard, TS 26). However MgO is between 0.16 –2.4% (accepted amount is 5%), The amount of SO_3 is between 0.0-0.36 % (accepted amount is 3%). The results of physico-mechanical properties are suitable to trass standards. The specific densities of tuff and tuffits are between 2.3-2.86 gr/cm^3 The Blaine values(Specific area) are found between 4650-6130 cm^2/gr (accepted value is 3000 cm^2/gr), Table: 3,4.



a b

Figure 5. A) SEM image of chabazite, B) SEM image of phillipsite.

It is shown that the factor of decreasing Blaine value is abundance of lithic material ad minority glassy phase. The glassy phase, pumice content, the amount and size of intraclasts, and exraclasts, percentage of phenocrystal and present of alteration minerals in tuffs and tuffits which will be used as trass, play an important role in puzzolanic activity. The abundance zeolite minerals cause a decrease in specific density value but make increase of the Blaine value. The high amount of zeolite and glassy phase has been affected to the increasing of puzzolanic activity value. Because of the chemically homogenous composition, welded tuffs and/or composed tuffs and tuffits have high puzzolonic activity.

Table 3. Chemical analyses of altered lavas(S1, ST30), tuffs(S6, 21, 41, 43, 44, ST34, ZT3,4,5,6) and tuffits(S5,ST33, 36,39,ZT1,2, 8)

% Samp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3	% LOI	SUM
S1	59.20	16.93	4.02	0.50	4.58	1.97	3.62	0.00	9.10	99.99
S30	60.08	15.75	4.30	1.78	3.66	3.70	4.29	0.00	5.28	99.28
S6	51.95	20.00	5.26	0.24	5.19	0,63	6,17	0.36	10.18	99.98
S21	49.91	16.91	5.60	1.19	5.21	3.95	5.67	0.28	10.80	99.19
S41	53.32	19.02	4.76	0.29	4.82	0.75	5.72	0.33	10.50	100.5
S43	51.95	20.00	5.26	0.23	5.19	0.63	6.17	0.36	10.20	99.97
S44	59.50	17.16	4.00	0.35	4.20	2.27	3.88	0.27	7.92	99.97
ST34	54.51	15.24	3.59	1.15	5.6	4.03	3.41	0.00	10.60	98.13
ZT3	54.54	16.38	3.60	1.93	7.88	4.06	3.74	0.00	6.20	98.53
ZT4	52.61	14.80	7.90	2.40	9.59	4.47	5.11	0.00	3.06	99.94
ZT5	52.19	14.61	7.49	2.26	9.44	5.41	3.34	0.00	4.16	98.87
ZT6	49.83	17.51	5.75	1.95	3.94	4.09	7.15	0.00	8.10	99.17
S5	54.72	17.36	4.38	1.95	6.11	4.10	4.65	0.00	4.90	98.17
S22	57.03	16.60	3.23	1.91	7.32	4,09	4,99	0.00	4.00	99,44
S42	55.33	21.16	9.31	0.16	3.26	2.32	7.18	0.00	5.47	98.21
S45	55.52	20.39	4.70	0.67	5.60	2.71	3.93	0.25	4.88	98.65
ST33	58.58	16.25	5.06	2.20	4.88	4.10	3.26	0.00	5.32	99.55
ST36	54.20	14.54	4.20	0.96	5.69	4.07	4.64	0.00	10.6	98.90
ST39	60.38	17.60	3.56	1.94	2.40	4.08	4.57	0.00	5.20	99.73
ZT1	52.62	16.46	3.30	1.98	7.13	4.08	5.01	0.00	5.90	96.02
ZT2	54.94	18.61	3.70	1.94	5.63	4.03	3.3	0.00	7.80	99.97
ZT8	55.94	16.3	3.64	1.91	5.18	4.05	3.76	0.00	8.45	99.23

Table 4. Specific density, specific area and puzzolonic activity values of altered lavas,tuffs and tuffits

Sample No.	Specific density gr/cm^3	Specific area cm^2/gr	Compression Strength 7. age days N/mm^2	Bending strength 7. age days N/mm^2
S1	2.33	6047	12.4	3.6
ST30	2.53	4878	2.5	0.9
S6	2.36	5589	11.9	3.7
S21	2.29	6130	10.6	3.4
S41	2.27	5518	10.3	3.0
S41	2.27	5518	10.3	3.0
S43	2.35	5184	12.8	3.70
S44	2.32	5490	12.2	3.80
ST34	2.35	5795	11.4	3.7
ST36	2.4	5369	115	3.5
ZT-3	2.38	5447	12.1	3.6
ZT-4	2.86	4605	3.4	1.2
ZT-5	2.82	5337	5.0	1.7
ZT-6	2.43	4811	10.0	3.2
S5	2.50	5112	13	4
S22	2.48	4804	14.5	3.7
S42	2.50	4890	12.80	3.70
S45	2.53	4951	11.5	3.60
ST33	2.53	4899	10.8	2.8
ST39	2.4	4650	13.2	3.8
ZT-1	2.6	4783	11.9	3.9
ZT-2	2.5	5399	14.8	3.7
ZT-8	2.38	5183	12.6	3.9

5. CONLUSIONS

In the investigated area, the volcanics of the alkaline and subalkaline character are mainly composed of red, gray and light brown lavas are crθme, milky brown and dark gray tuffs as well as white tuffits. The lavas were petrochemicaly identified as thrachyandesite, andesite, basaltic andesite and phonolitic tefrite.

The tuffs located in Sandúklú region have been widely zeolitizated and the dominant zeolite minerals are chabazite and phillipsite. According to x-ray diffractograms, three-phillipsite forms were determined. These are potassium-sodium-aluminum-silicate hydrate, sodium-silicate-silicate hydrate and potassium-calcium-silicate-silicate hydrate. Zeolite contents of tuffs firstly discovered in the area by the author are between 35-65 % and in some specimens higher than 65%.

In the north of Sandúklú, the rhyolitic and ignimbrite volcanics are situated. In the study area, white color tuffits contain pumices and úgnimbritic blocks, which are found at the basement of the lacustrine sediments and/or alternated with the lacustrine sediments. This indicates that basin formations are pencontemporaneous with the development of explosive volcanic activity. In the later period following the ignimbritic explosive activity, thrachyandesitic lavas associated with blocks and ashes were erupted. In this period, the welded continental tuffs were formed. Because of the post volcanic hydrothermal activity, lavas were extensively altered. In this region, melts derived from the subduction of the African Plate along the Hellenitic Trench have caused the anatexis of the lower crust (Keller, 1983), and seem to be a reason for the crustal thinning. With the beginning of the anatexis process, the crust has begun thin and to extend (Aydar, 1998). The alluvial fan deposites, which occurred during the basin formation, contain pumices and ignimbritic blocks, which indicate the penecontemporeneous development of explosive volcanic activities (Aydar,1998). Asthenosferic diapirs were probably generated after the ignimbritic sequence(Harut,1995). The lamprophyric magma ascents from deep mantle has taken upper mantle fragments in to the body(the nodules) and interact with the crustal material in the magma chamber. They are found subvolcanic dept (Aydar,1998). As a result, volcanics of studied area cited as thrachyandesite, andesite, basaltic andesite, phonolite and basaltic thrachy–nephelinite.

According to the results of technological tests and chemical composition, the zeolitic tuffs, the altered lavas and the white tuffits are suitable to trass standards.

REFERENCES

AFÞIN, M. 1991. The Hydrogeological Investigation of Sandýklý(Afyon) Kuruçay Plain and Hudai Thermal Springs, Ankara U., Graduate School of Natural Applied Sciences, Geological Engineering Department, PhD Thesis(In Turkish, English abstract),330 pp , Ankara.

AYDAR, E. 1998. Early Miocene to Quaternary Evolution of Volcanism and The Basin Formation in Western Anatolia: A Riview, Journal of Volcanology and Geothermal Research, 85, 69-82, Elsevier.

BA^{a}ARIR, E & KUN, N. 1982. Petrographical Examination of The Volcanic Rocks In The Vicinity of The Afyon Castle, Turkey., Karadeniz Technical Unýv. Earth Sciences Bulletin, 26,27-30, Trabzon.

COX, KG. & BELL, J.D, and PANKHURST, R.J.1979. The Interpretation of Igneous Rocks, George Allen Unwin Ltd, p 450, London.

ERCAN, T. 1986.Cenozoic Volcanism of Central Anatolia, Turkey, MTA Bulletin, 107, 119-114, Ankara.

HARUT, B. 1995. Mineralogical, Petrographical and Geochemical Study of Erkmen Volcanism (NW of Afyon, Turkey), MS thesis, Hacettepe University, 78 pp, Ankara.

KELLER, J.1993. Potassic Lavas in Orogenic Volcanism of the Mediterranean Area. J.Volcanol., Geotherm. Res. 18, 321-335, 36.

ÖZPINAR, Y. 1998. Geological, Petrographical and Petrochemical Investigation of Sandýklý Volcanics, P.Ü ARGE, 36 p, Denizli

ÖZPINAR, Y. & BOZKURT, R., ÇOBANOÐLU, Ý., KÜÇÜK, B. 1999 a. Petrographical, Petrochemical Investigation of Sandýklý Zeolitic Tuffs and Their Technological Evaluation, BAKSEM'99, Extended Abstracts, 277-289, Izmir.

ÖZPINAR, Y. & BOZKURT, R., ÇOBANOÐLU, Ý., KÜÇÜK, B. 1999 b. Petrographical and Petrochemical Investigation of "Küfeki Stone" And Their Evaluation of Aggregate And Building Stone Near Uþak And Sandýklý, 2nd Turkey Concrete Symposium, Extended Abstracts,99-109, Istanbul.

ÖZPINAR, Y., ÇOBANOÐLU, I, BOZKURT, R.2001. Petrographical, Petrochemical and Technological Investigation of Sandýklý(Afyon) Zeolitic Tuffs, TUBITAK (The Scientific and Technical Research Council of Turkey), YDABÇAG-108Y102(In Turkish, English abstract), 268 p, Ankara.

VILLARI, L. & KELLER, J. 1972. Rhyolitic Ingnimbrites In Region of Afyon(Central Anatolia), Bulletin Vol., 36/4, 342-358

WINCHESTER, J.A. & FLOYD, P.A.1977. Geochemical Magma Type Discrimination: Application to Altered and Metamorphosed basic Igneous Rocks. Earth and Planetary Sci., let., 28, p.456-469.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 967-976, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 967-976, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

PETROLOGY, GEOCHEMISTRY AND ISOTOPIC CHARACTERISTICS OF THE SHOSHONITIC PLUTONIC ROCKS FROM MARONIA AREA, WEST THRACE, GREECE

L. PAPADOPOULOU[1], G. CHRISTOFIDES[1], M. BRÖCKER[2], A. KORONEOS[1], T. SOLDATOS[1], G. ELEFTHERIADIS[1]

ABSTRACT

The Maronia pluton, a high-K intrusion in the Circum Rhodope Belt, comprises gabbro to monzonite to granite having pyroxene, biotite and less olivine and amphibole. Three rock groups have been recognised: a basic, an intermediate and an acid. Major, trace and REE geochemistry as well as Sr and O isotopes support a genetic relation between the basic and the intermediate group but not between them and the acid group. An AFC process with a carbonate assimilant or an MFC process, where the basic end-member is represented by the less evolved samples, and the acid end-member by more evolved samples having Sr isotopes higher than those in the acid group, is suggested for the evolution of the basic-intermediate group. The basic-intermediate group originates from a lithospheric mantle while the acid group probably from a low-Sr isotopes crustal melt.

KEY WORDS: Maronia plutonic rocks, Greece, High-K, geochemistry, Sr and O isotopes, petrogenesis

1. INTRODUCTION

Plutonic rocks ranging in composition from gabbro to granite are widespread in the province of Thrace in northern Greece, intruding the Circum Rhodope Belt. Magmatism in this area is considered to be of broadly Tertiary age. The youngest intrusion is the Maronia pluton (SIDERIS, 1975; KYRIAKOPOULOS, 1987; DEL MORO et al., 1988).

This work, which is a part of the first author's Ph.D. thesis in progress, presents new petrologic, geochemical and isotopic data for the Maronia pluton, aiming to a better understanding of its origin and evolution.

2. GEOLOGICAL SETTING – PETROGRAPHY

The Maronia pluton is situated south of Komotini town, in southwest Thrace (Fig. 1) intruding the Circum Rhodope Belt.

The Circum Rhodope Belt is divided into two units: the Makri unit (also known as the phyllite series) and the overlying Drimos-Melia unit (KOURIS, 1980; PAPADOPOULOS, 1982; IOANNIDIS et al., 1998). RICOU et al. (1998) rejected the concept of the Circum Rhodope Belt being a Mesozoic cover of the Rhodope Massif. Instead, they accept the idea that its rocks belong to two distinct greenschists belts. To the west the Maronia pluton intrudes marbles and calc-phyllites of the metasedimentary series of the Makri unit while to the east it intrudes a metamorphic sequence, comprised mostly of phyllites, greenschists and gneisses of the overlying metavolcanosedimentary series of the same unit. The intrusion caused thermal metamorphism in the country rocks (DORYPHOROS, 1990; MPOSKOS & DORYPHOROS, 1993). The pluton was emplaced during the Oligocene and is considered to be the youngest of the Tertiary plutons that intrude Western Thrace (DEL MORO et al., 1988 and our results).

Based on the Q'/ANOR classification diagram (STRECKEISEN & LE MAITRE, 1979) (not shown), three main rock groups can be distinguished in the Maronia pluton: a)the basic, b)the intermediate and c)the acid group.

a) *The basic group* is composed of gabbro (Gb), a dark-coloured, medium-grained rock, having plagioclase, clinopyroxene, red-brown biotite and Fe-Ti oxides and apatite as accessory minerals. Orthopyroxene and olivine are very rare. Interstitial feldspar is also present.

b) *The intermediate group* is composed of monzonite (Mz), quartz monzonite (QMz), monzogabbro (Mzgb), quartz monzogabbro (QMzgb) and mafic microgranular enclaves (MME).

Mz shifts to QMz with an increase of interstitial quartz up to 6 vol%. These rocks are fine- to medium-grained with monzonitic texture. They consist of plagioclase, clinopyroxene, orthopyroxene, hornblende, red-brown biotite, orthoclase and Fe-Ti oxides and apatite as accessory minerals. Non-perthitic orthoclase encloses poikilitically plagioclase, biotite, orthopyroxene, clinopyroxene and Fe-Ti oxides. Patches of a second genera-

1. Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 540 06 Thessaloniki, Macedonia, Greece
2. Institut für Mineralogie, Correns Str. 24, 48149 Münster, Germany

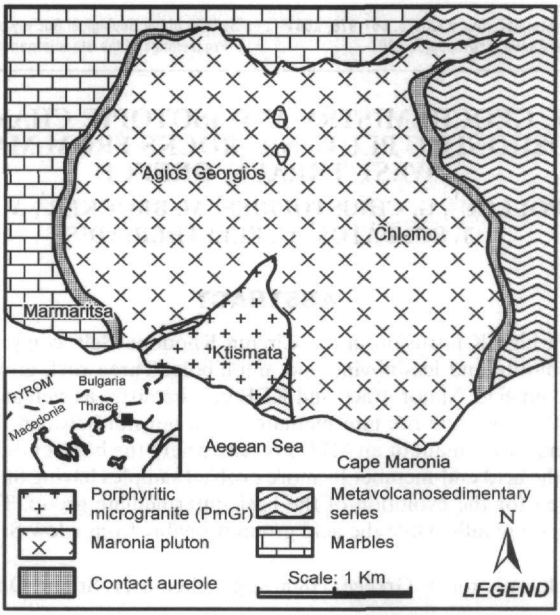


Fig. 1. Petrological map of the Maronia pluton

tion of K-feldspar is often recognised in the poikilitic K-feldspar. Biotite often encloses grains of accessory minerals as well as orthopyroxene and clinopyroxene. The latter is the most abundant pyroxene. Pinkish orthopyroxene is often altered to uralite. It is partially enclosed by either biotite or clinopyroxene and it seems to be the first mineral to crystallize. Hornblende, wherever present, occurs both as primary crystals and as an alteration product of pyroxenes.

Mzgb grades into QMzgb with a small increase of interstitial quartz. Both rocks are coarse- to medium-grained and contain the same mineral phases as in the case of Mz. Here the K-feldspar occupies the interstitial space between plagioclase and the ferromagnesian minerals, whereas the previously described second K-feldspar generation is missing. Orthopyroxene is more abundant than in the other rock types. Hornblende exists in smaller amounts. From Mzgb to Mz, an antipathetic relation seems to exist between orthopyroxene and amphibole and orthoclase.

The MME, classified as monzogabbro, are fine-grained, consisting of strongly zoned plagioclase phenocrysts, biotite, amphibole, quartz and a few remnants of clinopyroxene phenocrysts, with smaller crystals of orthoclase, epidote and magnetite.

c) *The acid group* consists of granite (Gr), aplitic dykes and porphyritic micro-granite (PmGr).

Gr in the form of dykes, (0.5 m to a few metres thick) is a fine-grained rock having quartz, K-feldspar, plagioclase, biotite and a few accessory minerals (epidote, allanite, apatite and zircon).

PmGr consists mainly of quartz and perthitic K-feldspar phenocrysts, few plagioclase phenocrysts and few microphenocrysts of biotite set in a medium-grained groundmass of quartz, K-feldspar and plagioclase (see also SIDERIS, 1975). It is strongly altered, tectonised and contains porphyry copper mineralization (MELFOS, 1995).

The relationships between the petrographic types are not always clear. Few small exposures of Gb have been found near the center of the plutonic body. No clear relation between Gb and the rocks of the intermediate group was found. At the southern area the PmGr intrudes the Maronia pluton and the metamorphic basement. The Gr and the aplitic dykes intrude the rocks of the intermediate group. MME are mostly found in the intermediate group. They have round to ellipsoidal and sometimes irregular forms and range in size from less than 5 cm to about 30 cm. Finally, scattered blocks of the basement are enclosed by the rocks of the intermediate group. They are irregular in shape and their size ranges from 5-20 cm. The schistosity of the basement rocks is still recognisable.

3. MINERALOGY

Orthopyroxene, is a Mg-rich (Mg/(Mg+Fe)=0.55-0.77) enstatite (MORIMOTO, 1989) with an average composition $En_{0.63}Fs_{0.36}Wo_{0.01}$. Clinopyroxene is augite and compared to orthopyroxene its Mg/(Mg+Fe) values are

Table 1. Major, trace and rare earth element analyses from selected samples of the Maronia pluton.

Group	Basic			Intermediate												Acid		
Sample	MP-12	MP-51	MP-55	MP-81	MP-41	MP-53	MP-9A	MP-73	MP-57	MP-14	MP-62	MP-89	MP-74	MP-98	MP-24	MP-90	MP-64	MR-6
Rock type	Gb	Gb	Gb	Mzg	Mzg	Mz	Encl	Mz	Mzg	Mz	QMzg	Mz	QMzg	QMz	QMz	Gr	Gr	PmGr
SiO_2 (wt%)	46.51	48.88	49.49	49.28	51.85	53.69	54.07	54.20	54.57	55.11	55.90	56.47	56.53	57.77	58.61	65.73	73.37	73.53
TiO_2	0.93	1.04	1.00	0.90	1.00	1.01	0.86	0.94	0.88	0.89	0.90	0.93	0.84	0.86	0.77	0.49	0.26	0.32
Al_2O_3	13.60	15.81	16.48	16.08	16.11	14.69	16.31	16.10	16.42	15.00	16.60	15.84	16.39	16.44	15.39	14.62	14.19	14.39
Fe_2O_3	4.36	3.24	3.86	4.73	5.01	4.04	4.43	3.03	3.56	3.01	3.35	2.49	3.08	3.32	2.57	1.79	0.80	0.61
FeO	6.93	5.80	5.52	5.55	4.34	3.75	5.20	4.82	4.27	4.10	3.87	4.38	3.74	3.90	3.43	2.10	0.94	0.71
MnO	0.19	0.17	0.16	0.17	0.18	0.14	0.25	0.15	0.15	0.13	0.14	0.14	0.13	0.12	0.12	0.06	0.02	0.13
MgO	9.64	7.37	6.07	6.94	5.80	5.72	5.21	4.64	4.47	4.76	4.04	3.95	3.88	3.35	4.30	1.89	0.59	0.51
CaO	14.15	12.29	10.40	11.67	9.73	8.56	7.52	8.72	8.13	8.66	6.82	6.57	6.54	5.94	5.49	3.46	1.52	0.88
Na_2O	1.31	2.13	2.29	2.00	2.75	2.17	3.33	2.83	2.87	2.51	2.90	3.02	2.94	2.65	2.85	2.36	2.50	2.89
K_2O	1.16	2.04	1.62	1.63	2.51	5.08	2.35	3.86	3.70	4.68	3.83	4.42	3.88	4.94	4.40	6.12	5.74	5.03
P_2O_5	0.86	0.69	0.68	0.71	0.53	0.52	0.27	0.50	0.54	0.51	0.45	0.52	0.42	0.47	0.47	0.22	0.10	0.06
LOI	0.66	1.20	1.55	0.35	0.34	0.44	1.02	0.04	0.09	0.53	0.61	1.27	1.00	0.32	0.40	1.67	1.92	1.67
Total	100.29	100.66	99.12	100.02	100.15	99.81	100.83	99.83	99.65	99.89	99.41	100.00	99.37	100.08	98.80	100.50	101.97	100.74
Nb (ppm)	5	5	7	11	1	5	18	10	9	8	8	11	8	19	13	25	19	15
Zr	75	104	77	116	100	79	125	214	147	223	176	263	240	296	211	312	207	119
Sr	912	954	1094	755	863	748	378	742	846	637	692	614	645	578	596	399	189	173
Rb	59	106	86	82	117	206	119	181	196	278	209	191	200	256	263	312	274	205
Zn	83	145	121	76	106	59	97	112	75	163	114	82	126	70	114	33	20	173
Cu	71	344	213	76	179	154	63	205	86	227	210	90	217	80	180	11	38	205
Ni	75	74	30	66	37	62	25	43	32	40	26	24	26	29	45	19	8	31
Cr	254	226	67	109	80	191	102	85	57	204	29	52	69	50	136	33	6	297
V	323	272	305	288	259	240	204	234	220	217	198	188	191	162	157	77	26	39
Ba	320	890	724	585	1033	1712	481	1012	1411	1297	1042	1254	1005	1188	1100	954	592	39
Sc	82	50	0	33	8	67	32	12	0	26	37	23	11	17	48	10	5	5
Pb	8	21	14	21	18	24	22	23	19	53	24	42	14	41	25	34	26	5
La (ppm)				36.7	30.8		35.1	35.8		36.9		35.9	37.6	38.2		43.7		33.1
Ce				72.0	64.0		81.0	82.0		74.0		74.0	76.0	79.0		89.0		64.0
Pr				9.0	7.0		9.1	8.8		8.6		8.8	8.8	9.2		9.6		7.0
Nd				43.0	33.0		43.0	40.0		39.0		40.0	39.0	40.0		40.0		29.0
Sm				8.5	6.9		9.3	7.7		7.4		7.6	7.3	7.4		6.9		4.8
Eu				1.7	1.6		1.5	1.6		1.5		1.6	1.5	1.4		1.1		0.8
Gd				7.6	6.7		8.5	7.5		7.2		6.8	7.0	6.8		6.5		4.7
Tb				0.8	0.7		1.0	0.8		0.7		0.7	0.7	0.6		0.7		0.4
Dy				4.6	4.2		6.4	4.6		4.1		4.3	4.3	3.9		4.1		2.6
Ho				0.7	0.6		1.0	0.7		0.6		0.6	0.6	0.5		0.6		0.3
Er				2.1	2.0		3.5	2.2		1.9		2.1	2.1	1.8		2.0		1.0
Tm				0.3	0.2		0.5	0.3		0.2		0.3	0.3	0.2		0.3		0.1
Yb				1.8	1.7		3.4	1.8		1.6		1.7	1.9	1.6		1.9		0.9
Lu				0.2	0.2		0.5	0.2		0.2		0.2	0.3	0.2		0.2		0.1
ΣREE (ppm)				188.8	159.7		203.6	194.0		183.7		184.7	187.4	190.9		206.4		148.9
$(La/Lu)_{cn}$				16.6	14.5		8.1	15.5		18.3		15.5	15.6	18.9		18.9		31.3
Eu/Eu*				0.64	0.71		0.49	0.65		0.62		0.68	0.63	0.58		0.49		0.49

slightly higher (0.64-0.84). Its average composition is $En_{0.43}Fs_{0.15}Wo_{0.41}$. Both pyroxenes generally show decreasing Mg/(Mg+Fe) ratio from Gb to QMz.

Amphibole is a magnesiohornblende (LEAKE et al., 1997) with Mg/(Mg+Fe)=0.69 to 0.91 occurring as a primary phase in a few samples of Mz and Mzgb. Actinolite, resulting from the breakdown of pyroxene also exists.

Biotite has a Fe/(Fe+Mg) ratio from 0.123 to 0.501 in the basic and intermediate group. It is Ti-rich (up to 6.5 wt% in TiO_2) and has little or no $^{[6]}Al$. In the acid group Fe/(Fe+Mg)=0.271 and TiO_2 reaches the value of 3.6 wt%.

Plagioclase is present in all rock types. In the optically zoned crystals the core composition ranges from An_{54} to An_{78} where as in the unzoned antiperthitic crystals the overall composition ranges from An_{35} to An_{48}. Zoning is either normal or oscillatory. The Or content is 0.69-2.55 mol%. In the acid group plagioclase has a composition of oligoclase ($Ab_{70}An_{27}Or_3$).

K-feldspar ranges in composition from Or_{70} to Or_{85}. The non-perthitic major K-feldspar phase contains small amounts of BaO (<1 wt%). The other phase occurring as patches in the previous one, contains BaO up to 3.5 wt%. The K-feldspar in the acid group has a composition of $Or_{90}Ab_{10}An_0$

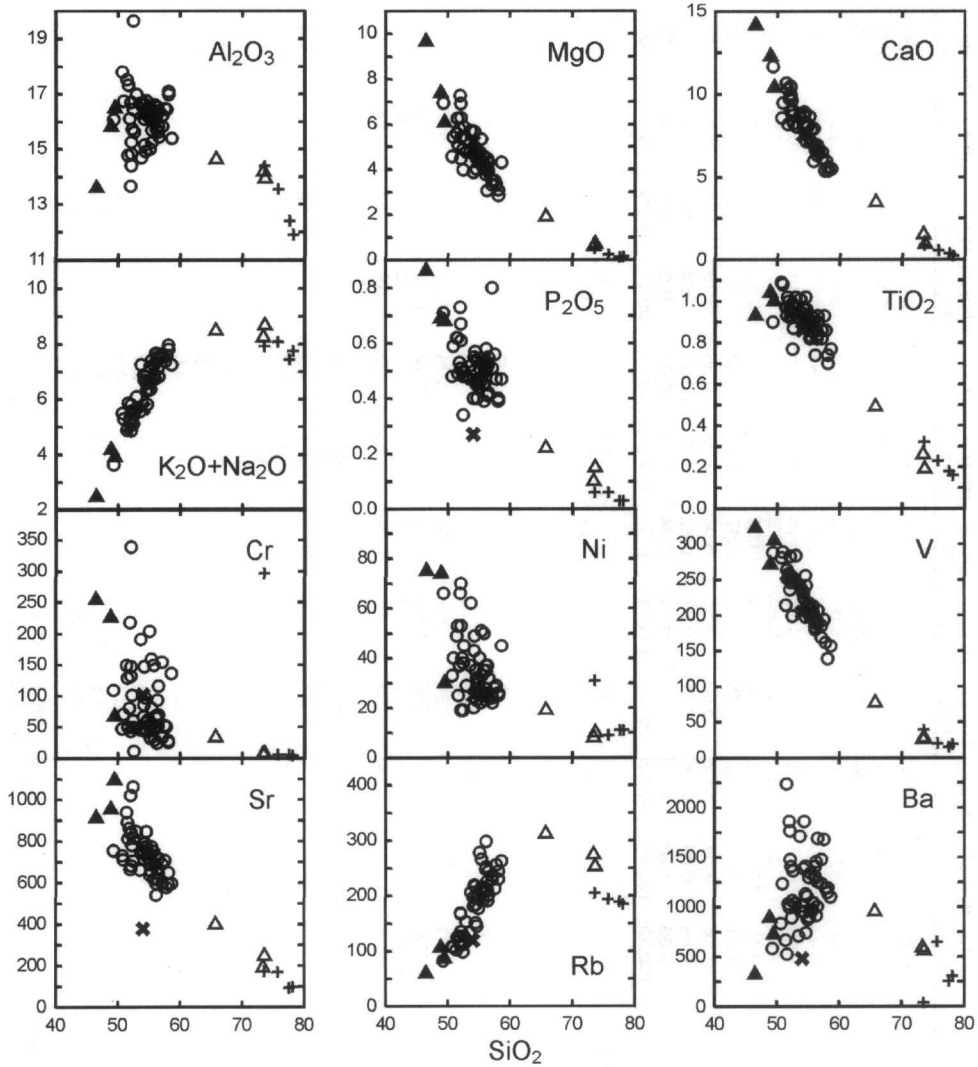


Fig. 2. Major (wt%) and trace (ppm) element vs SiO_2 variation diagrams of the Maronia pluton. ▲ basic; O intermediate; △ acid (Gr); + acid (PmGr); ✖ MME

All rock types generally contain magnetite and in a few cases, ilmenite.

4. GEOCHEMISTRY

Representative samples from the plutonic and basement rocks were analysed for major, trace elements and REE. The analyses are shown in Table 1, and the compositional variations are depicted in figures 2 and 3.

Major elements

Basic group: SiO_2 ranges from 46.5 wt% to 49.5 wt%. Most of the other elements (FeO_t, MgO, CaO, MnO and P_2O_5) decrease with SiO_2, TiO_2 is rather constant and Al_2O_3, Na_2O and K_2O increase.

Intermediate group: SiO_2 ranges from 49.3 wt% to 58.6 wt%. The behaviour of all the oxides of the intermediate group is the same as in the basic group, except Al_2O_3 and TiO_2, which decrease and remains rather constant respectively.

Acid group: SiO_2 ranges from 73.4 wt% to 78.1 wt% with one sample having 65.7 wt%. A compositional gap between the intermediate and the acid groups is obvious. This is not the result of insufficient sampling. Most of the major elements decrease with silica content while alkalies are constant.

The analysed samples of basic and intermediate groups are metaluminous, while the members of the acid group are peraluminous. The Maronia rocks show a calc-alkaline affinity based on their AFM composition. On the diagram of PECCERILLO & TAYLOR (1976) (not shown) the majority of rocks plot in the shoshonitic field. The Maronia rocks have low and relatively constant FeO*/MgO ratio and high K_2O and P_2O_5 abundances. The low FeO*/MgO ratio seems to be a general characteristic of monzonite suites with hornblende and Mg-rich

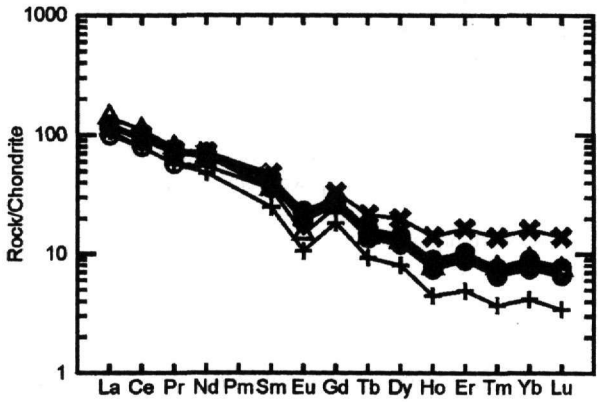


Fig. 3. Chondrite-normalized REE patterns of selected samples of the Maronia pluton. Normalization factors after Boynton (1984). Symbols as in figure 2.

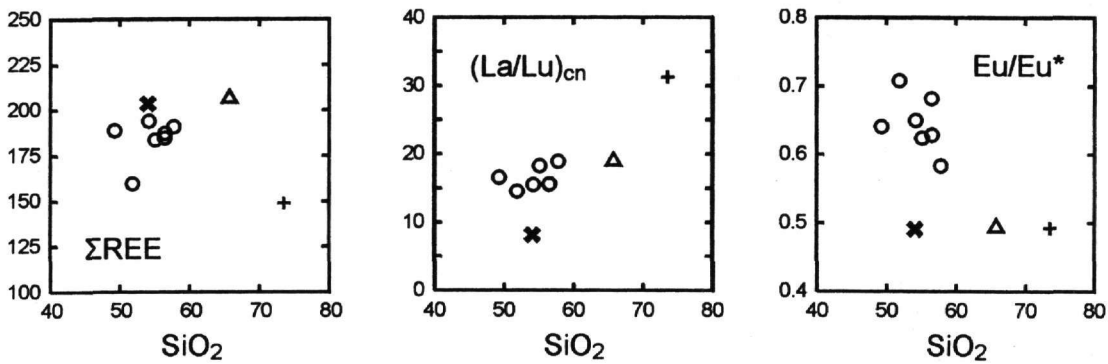


Fig. 4. SiO_2 vs ΣREE, $(La/Lu)_{cn}$ and Eu/Eu variation diagrams for selected samples of the Maronia pluton pluton. Symbols as in figure 2.*

biotite, as well as of Andean shoshonites, which also show high P_2O_5 (RAPELA & PANKHURST, 1996).

Trace elements

Basic group: In the basic group Rb, Ba, Cu, Zn, Ce, Pb, Ta, Th and Hf increase with SiO_2 while Ni, Cr, V and Sc decrease. Sr, Nb, Zr and Nd remain rather constant while La and U are highly scattered.

Intermediate group: Trace elements in this group show the same geochemical behaviour as the basic group with the exception of Sr, Cu, Ga, Co and Ta which decrease with silica. Zr and U increase with silica content while Nb, Zn, Nd and Sc are highly scattered.

Acid group: Most trace elements show a different tendency compared to the two former rock groups. Rb, Ba, Sr, Nb, Zr, Ni, Cr, Zn, V and Ga decrease while Cu and Pb increase with silica. Sc remains constant. Co appears to decrease with silica but has the highest values in the PmGr.

REE

Chondrite-normalized REE patterns of 10 selected samples from all the rock groups are given in figure 3. The resulting patterns are very similar showing a slight LREE enrichment relative to HREE. Particularly, La/Lu_{cn} is 16.6 in the basic group, 14.5-18.9 in the intermediate group (7.0 for the MME) and 18.9-31.2 in the acid group. The Maronia rocks show small Eu anomalies (Eu/Eu*), as found in other shoshonites (PE-PIPER, 1980). Eu/Eu* varies between 0.75 in the basic group, 0.59-0.72 in the intermediate group and 0.49-0.50 in the acid group.

The MME has slightly higher ΣREE values and lower $(La/Lu)_{CN}$ and Eu/Eu* compared to the other intermediate rocks (Fig. 4). The PmGr differs markedly from Gr in the sense of $(La/Lu)_{CN}$ and ΣREE. $(La/Lu)_{CN}$ and ΣREE increase slightly while Eu/Eu* increases with silica content from the basic to the intermediate group and then decreases in the intermediate group to the Gr of the acid group.

5. ISOTOPIC DATA – AGE

Based on petrological characteristics, 15 samples were selected and analysed for Sr and O isotopes. Biotite concentrates of three samples of the intermediate group were analysed by the Rb/Sr method. The results are presented in table 2.

Rb/Sr whole-rock analyses alone were not able to provide an isochron. In order to determine the age of the pluton two-point isochrons were calculated using the three biotite and corresponding whole-rock samples. Assuming that the closing age of the biotite agrees with the cooling age of the pluton, three ages were found, 29 Ma, 29.3 Ma and 29.4 Ma. These values agree with the 28.7 Ma age given by DEL MORO et al. (1988). We

Table 2. Whole-rock and biotite Rb-Sr and whole-rock oxygen isotopic data from selected samples of the Maronia pluton.

Sample	Group	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2σ	$(^{87}Sr/^{86}Sr)$ for 29 Ma	Age	$\delta^{18}O$ (‰)
MP-81	Intermediate	79.1	760.0	0.301	0.706952	0.000020	0.706828		7.47
MP-81 (biotite)	Intermediate	614.5	17.5	102.051	0.748881	0.000018		29.0 Ma	
MP-41	Intermediate	110.7	699.0	0.458	0.706187	0.000021	0.705998		7.50
MP-53	Intermediate	103.2	674.8	0.443	0.707496	0.000023	0.707314		7.28
MP-9A	Intermediate	122.4	376.9	0.940	0.706143	0.000019	0.705756		7.41
MP-73	Intermediate	177.8	645.7	0.796	0.706578	0.000025	0.706250		7.06
MP-57	Intermediate	175.8	691.9	0.735	0.707149	0.000020	0.706846		7.45
MP-14	Intermediate	286.9	550.1	1.509	0.707798	0.000022	0.707176		8.06
MP-14 (biotite)	Intermediate	1238.7	8.8	414.550	0.879966	0.000024		29.3 Ma	
MP-62	Intermediate	153.3	703.0	0.631	0.706338	0.000021	0.706078		7.59
MP-62 (biotite)	Intermediate	777.5	12.4	183.325	0.782408	0.000019		29.4 Ma	
MP-89	Intermediate	189.4	603.1	0.908	0.707265	0.000026	0.706891		7.35
MP-74	Intermediate	175.7	653.6	0.777	0.706315	0.000016	0.705995		7.96
MP-98	Intermediate	228.2	525.6	1.256	0.708275	0.000018	0.707758		8.29
MP-24	Intermediate	244.0	492.1	1.434	0.708337	0.000021	0.707746		7.99
MP-90	Acid	309.8	399.8	2.242	0.708139	0.000020	0.707216		9.13
MP-64	Acid	274.9	191.2	4.160	0.708363	0.000023	0.706649		11.33
MR-6	Acid	207.9	174.0	3.456	0.707897	0.000020	0.706473		10.13

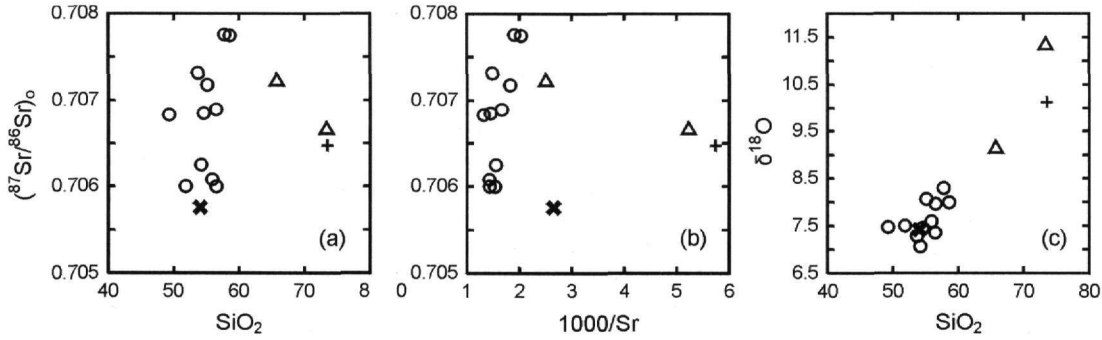


Fig. 5. a) $(^{87}Sr/^{86}Sr)_o$ vs SiO_2, b) $(^{87}Sr/^{86}Sr)_o$ vs 1000/Sr and c) $\delta^{18}O$ vs SiO_2 variation diagrams. Symbols as in figure 2.

believe that they approximate the emplacement age of the plutonic body, owing to its small size and the shallow intrusion depth.

Accepting a 29 Ma emplacement age for the pluton the $^{87}Sr/^{86}Sr$ initial isotopic ratios range from 0.7062 to 0.7077 in the intermediate group with the smallest value (0.7057) belonging to the MME. In the acid group initial isotopic ratios range from 0.7065 to 0.7072. The Sr initial isotopic ratios of the analysed samples increase (with steep trend) with SiO_2 and 1/Sr in the intermediate group but decrease in the acid group (Fig. 5a and b).

The $\delta^{18}O$ value increases with SiO_2 from 7.06 ‰ to 8.29 ‰ in the intermediate group and from 9.13 to 11.33 ‰ in the acid group (Fig. 5c).

6. DISCUSSION

Basic - intermediate groups: The existence of a genetic relation between the two groups seems possible as indicated by their geological relationships, mineralogy, major, trace element and REE geochemistry as well as by their isotopic composition. A relation between MME and the other rocks of the intermediate group is not supported by the REE and Sr relations although there are no differences in the rest elements as well as in the isotopes.

The basic – intermediate groups of Maronia are medium to fine-grained rocks with no apparent layering, they lack cumulative textures and rather exhibit heterogranular hypidiomorphic texture. They lack positive Eu

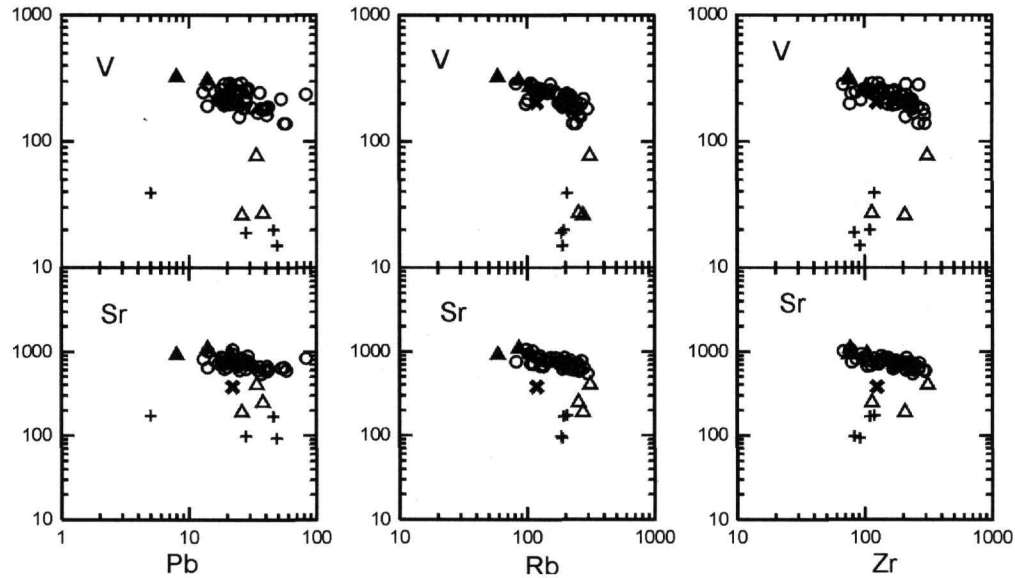


Fig. 6. Compatible vs incoppatible element (ppm) variation diagrams of the Maronia pluton. Symbols as in figure 2.

anomalies and have high incompatible element contents. These rocks may thus be considered to represent near liquid compositions rather than cumulates.

The isotopic O and Sr variations in the basic – intermediate groups as well as the continous trends in the Harker diagrams, suggest an open-system evolution process. This could be: a. assimilation – fractional crystallization (AFC), b. mixing or c. mixing – fractional crystallization (MFC). Since, however, only few high correllation coefficients exist between the major and trace elements and between trace elements, although high correllation coefficients exist between major elements, a simple mixing of two magmas with slightly different isotopic characteristics is ruled out. This conclusion is supported from the linear trends in log-log diagrams of compatible vs incompatible elements (Fig. 6) as well as from the marked changes in composition of the primary mineral phases (eg. pyroxenes). On the contrary an MFC process is more plausible, supported also from the existence in the QMz of MME with more basic composition than the host rock. Regarding the Sr isotopic composition, the less evolved Mzgb samples or the MME represent the more mafic magma – end member of this procedure with $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$=0.70576 - 0.70599 while the acid end member must be characterized by $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ higher than that of the QMz (0.70775 – 0.70776). This implies that the acid group with $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ lower than 0.70722 could not represent the acid end member.

An alternative is a process of fractional crystallization plus assimilation of host crustal rocks. Such a process, which is supported by the log-log trace element diagram trends, could intensively increase the Sr isotopes. Moreover, if the assimilant was a carbonate, the AFC process would have resulted in an intense increase of the Sr isotopes but at the same time in a less, than the expected, due to plagioclase fractionation, decrease of strontium. The assimillation of a particularly Sr-rich material (carbonate) would tend to increase the Sr abundance in the melt. To document such a hypothesis, the isotopic composition of the country carbonate rocks is needed which, however, is not available at the moment.

In any case it is obvious from the major and trace element compositional trends as well as from the isotopes that fractional crystallization, either as AFC or MFC, has played a major role in the evolution of the basic-intermediate rocks of the Maronia pluton. However, taking into account the scattering of some trace elements for the same SiO_2 content in the basic-intermediate group, an unmixing process, where the crystallizing solid phases have not been separated completely from the residual liquid resulting in rocks consisting of mixtures of early crystallizing phases and intercumulus melts (McCARTHY and HASTY 1976; SULTAN et al. 1986; SAWKA 1988; POLI and TOMMASINI 1991), could be operative.

The variation in major and trace elements suggests that plagioclase was the major fractionating phase during magmatic evolution (decrease of Sr; the small negative Eu anomalies may reflect combined fractionation of plagioclase ± pyroxene ± horneblende). Pyroxene played an important role during the stage from Gb to Mzgb (increasing Al_2O_3 and decreasing CaO and MgO with increasing SiO_2). Olivine probably crystallized in the first stage of fractionation. Fe-Ti oxide minerals and apatite were also fractionating, as documented by the decrease of V, TiO_2 and P_2O_5 respectively with increasing SiO_2. K_2O, Rb and Ba increase reflects the minor role of biotite and K-feldspar fractionation.

The composition of the source region and the parental magma of the Maronia basic to intermediate groups

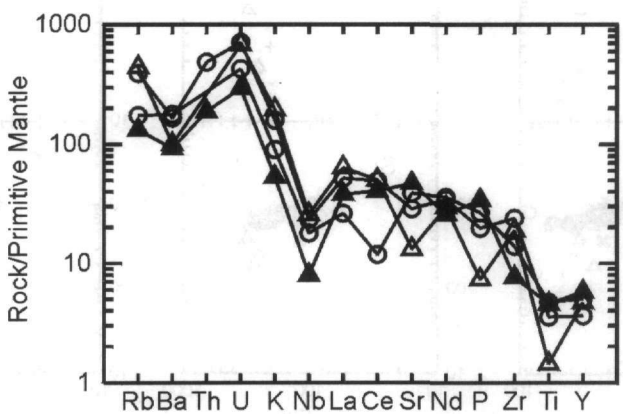


Fig. 7. Primitive mantle-normalised trce element diagram of selected samples of the Maronia pluton. normalisation factors after Sun & McDonough (1989). Symbols as in figure 2.

can be approached from the most mafic rocks. The elevated, relative to mantle, Sr isotopes of these rocks indicate that they could be either the result of mixing between a depleted asthenospheric mantle and a crustal component or alternatively that these isotopic characteristics are primary which rather point to a source region in the continental lithospheric mantle or mafic lower crust. The high amount of a crustal component required for the asthenospheric component to reach the isotopic composition of the more basic rocks is inconsistent with the low SiO_2 and high MgO contents. The high Sr concentration and Mg numbers (0.55-0.61) of these rocks are not consistent with their derivation from mafic lower continental crust (Mg number=0.51) (TAYLOR & McLENNAN, 1985). Their Nb and Ti negative anomalies as well as the LILE enriched composition (Fig. 7) indicate that the source of these rocks would rather be a LILE- and LREE-enriched continental lithospheric mantle.

In the case where the evolution process is MFC, the acid member, represented by the more evolved QMz (with SiO_2=57.8-58.6, Sr=578-649, Mg number=0.44-0.57) is probably the result of partial melting of an isotopically different continental lithospheric mantle or a mafic lower crust since the crust isotopic ratios in the area could be relatively low (see acid group).

Acid group: A genetic relation between the intermediate and acid group seems at first sight possible as indicated by the Sr initial isotopic ratios, major and most of the trace element variation diagrams and the REE behaviour since the changes in the behaviour of some major and trace elements could be the result of change in the fractionating assemblage. The elevated $\delta^{18}O$ value of the less evolved Gr sample compared to the more evolved intermediate sample can be also the result of a simple fractionation procces, since the fractional crystallisation can increase $\delta^{18}O$ up to 1 ‰. On the other hand any genetic relation between the intermediate and acid group is ruled out by their geological relationship as well as by the SiO_2, Sr and V compositional gaps.

The differences in REE and Co content between Gr and PmGr rule out a genetic relation between them, although it is supported by the other elements and isotopes.

Since the acid group is not the result of differentiation of the more evolved intermediate group magma, its isotopic signatures are primary. The elevated $\delta^{18}O$ values support partial melting of a crustal source which supports the hypothesis that the crust in the area is characterized by relatively low Sr isotopic values.

ANALYTICAL METHODS

Whole rock major and trace elements have been analysed by XRF using pressed pellets and fused disks at the Institute of Petrology, University of Vienna, Austria. Microprobe analyses were carried out by a JEOL JSM 840-A scanning electron microscope at the Aristotle University of Thessaloniki, Greece. Natural and synthetic mineral standards were used. REE were obtained by INAA at the Department of Geology, Saint Mary's University, Halifax, Canada. Whole rock samples and biotite concentrates were analysed with the Rb/Sr method in the Zentrallaboratorium fór Geochronologie, Mónster, Germany. For analytical details see Brφcker and Franz (1998). Oxygen isotope analyses were carried out at the Institute of Earth Sciences, Hebrew University of Jerusalem, Israel.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to express our special thanks to G. Pe-Piper, K. Petrakakis and A. Matthews for helping to obtain REE, XRF and oxygen isotope analyses respectively. We also thank E. Pavlidou for assistance in microprobe mineral analyses.

REFERENCES

BOYNTON, V. W. (1984). Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Henderson P. (ed.), Rare earth element geochemistry. Elsevier, 63-114.

BRÖCKER, M., AND FRANZ, L. (1998). Rb-Sr isotope studies on Tinos Island (Cyclades, Greece): additional time constraints for metamorphism, extent of infiltration-controlled overprinting and deformational history. Geol. Mag., 135, 369-382.

DEL MORO, A., INNOCENTI, F., KYRIAKOPOULOS, C., MANETTI, P. and PAPADOPOULOS, P. (1988): Tertiary granitoids from Thrace (Northern Greece): Sr isotopic and petrochemical data. N. Jb. Miner. Abh., 159, 113-135.

DORYPHOROS, K. (1990). The Maronia pluton and its metamorphic effects on the surrounding rocks of the Makri series. Ph. D. Thesis, National Technical University of Athens, 166pp. (in Greek with English abstract).

IOANNIDIS, N., CHATZIDIMITRIADIS, E., MOUNTRAKIS, D. and KILIAS, A. (1998). Study of metasedimentary

formations of Upper Palaeozoic to Meozoic age, from Nea Makri (Alexandroupolis area), W. Thrace/Greece. Bull. Geol. Soc. Greece, XXXII/3, 79-89.

KOURIS, C. (1980). Geological map of Greece, Mesi-Xilagani sheet, scale 1:50000, IGME, Athens.

KYRIAKOPOULOS, C. (1987). Geochronological, geochemical, mineralogical and isotopic studies of the Tertiary plutonic rocks of the Rhodope. Ph. D. Thesis, Univ. of Athens, 343pp. (in Greek with English abstract).

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. Can. Mineral., 35, 219-246.

McCARTHY, T. S., and HASTY, R. A. (1976). Trace element distribution patterns and their relationship to the crystallization of granitic melts. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1351-1358.

MELFOS, B. (1995). Investigations of the base and precious metals of the Circum Rhodope Belt in Thrace. Ph.D. Thesis, Arist. Univ. of Thessaloniki, 289pp. (in Greek with English abstract).

MPOSKOS, E. and DORYPHOROS, K. (1993). High temerature Skarns in the Maronia area (NE Greece). Bull. Geol. Soc. Greece, XXVIII/2, 23-35.

MORIMOTO, N. (1989): Nomenclature of pyroxenes. Can. Mineral., 27, 143-156

PAPADOPOULOS, P. (1982). Geological map of Greece, Maronia sheet, scale 1:50000, IGME, Athens.

PECCERILLO, A. and TAYLOR, S. R. (1976). Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. Contrib. Mineral. Petrol., 58, 63-81.

PE-PIPER, G. (1980). Geochemistry of Miocene Shoshonites, Lesbos, Greece. Contrib. Mineral Petrol., 72, 387-96.

POLI, G., and TOMMASINI, S. (1991). A geochemical approach to the evolution of granitic plutons: a case study, the acid intrusions of Punta Falcone (northern Sardinia, Italy). Chem. Geol., 92, 87-105.

RAPELA, C. W. and PANKHURST, R. J. (1996). Monzonite suites: the innermost Cordilleran plutonism of Patagonia. Earth Sciences, 87, 193-203.

RICOU, L. –E., BURG, J. –P.,GODFRIAUX, I. and IVANOV, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistostromic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. Geodinamica Acta, 11, 6, 285-309.

SAWKA, W. N. (1988). REE and trace element variation in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned McMurry Meadows Pluton. California. Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci., 79, 157-168.

SIDERIS, K. (1975). Investigation of characteristic features in plutonic and volcanic rocks of the East Rhodope Zone: relationships between volcanic and plutonic activity. Lecturer Thesis, Univ. of Athens, 108pp. (in Greek).

STRECKEISEN,A. and LE MAITRE, R. WA. (1979). A Chemical Approximation To The Modal QAPF Classification Of The Igneous Rocks. N. Jb. Miner. Abh., 136/2, 169-206.

SULTAN, M., BATIZA, R. and STURCHIO, N. C. (1986). The origin of small-scale geochemical mineralogic variations in a granite intrusion. A crystallization and mixing model. Contib. Mineral. Petrol., 93, 513-523.

SUN, S., McDONOUGH, W. F. (1989).Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: 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.

TAYLOR, S. R. and McLENNAN, S. M. (1985). The Continental Crust: Its composition and evolution. Blackwell, Oxford, 312pp.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 977-984, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 977-984, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

NEW CONSTRAINTS FOR THE ALPINE HP METAMORPHISM OF THE IOS BASEMENT, CYCLADES, GREECE

M. PERRAKI[1] & E. MPOSKOS[1]

ABSTRACT

The pre-Alpine basement of the Ios Island involves large Variscan granitoid bodies intruded into metasediments that had already been metamorphosed under upper amphibolite facies conditions, as it is indicated by residual migmatitic textures and deformed muscovite pegmatites. The Alpine HP-metamorphism, documented on various cycladic islands, has, also, affected the basement rocks of Ios. Pressures of ΄25 Kbar and temperatures of ΄540 ^{0}C, are estimated for the Alpine HP event, applying the chloritoid-chlorite and garnet-clinopyroxene geothermometers, and the garnet-phengite-omphacite and garnet-rutile-quartz-sphene-clinozoisite geobarometers. Garnet-hornblende geothermometry yielded temperatures of ΄520 ^{0}C and garnet-chlorite geothermobarometry yielded temperatures of 450 ^{0}C at 15 Kbar. This suggests that, at least the first stages of decompression were accompanied by cooling, indicating a rapid exhumation, related to tectonic processes.

KEY WORDS: Ios island, Cyclades, pre-Alpine basement, Alpine HP metamorphism

1. INTRODUCTION

Ios Island belongs to the Cycladic crystalline complex of the southern Aegean representing Godwanian fragments, amalgamated to the Eurasian plate during Tertiary (Papanikolaou, 1996).

The Cycladic crystalline complex consists of three major tectonic units. The *lower unit* comprises pre-Alpine crystalline rocks of the Apulia basement, being widespread in the islands of Ios, Paros, Antiparos, Delos, Naxos and Sikinos. The *intermediate unit* comprises metasediments and metavolcanic rocks of Mesozoic protoliths. The basement and the Mesozoic cover underwent an Upper Cretaceous-Eocene high-pressure metamorphism (Altherr et al., 1982; Andriessen et al., 1987; Broecker & Enders, 1999). In Oligocene-Miocene, the rocks were largely overprinted by a medium pressure metamorphism and intruded by granitoid magmas. The *upper unit* consists of remnants of an ophiolite nappe (on Paros) and slices of Permian and Triassic metasediments metamorphosed under very low grade conditions (e.g. on Myconos, Naxos, Thymeana; Durr et al., 1978) as well as LP/HT crystalline rocks (Nikouria, Donnousa, Ikaria, Anafi) interpreted by Langosh et al (2000 and references therein) to be of Late Cretaceous age.

2. GEOLOGICAL SETTING

The three tectonometamorphic units building up the cycladic crystalline complex are, also, present in the island of Ios (Fig. 1): the lower one is the pre-Alpine basement, composed of garnet-mica schists and para- and orthogneisses. It is tectonically overlain by the Southern Cyclades Unit, a sequence of thick carbonate unit containing lenses of metabauxites with intervening schists and mafic lenses (Van der Maar, 1981). The upper tectonic unit, composed of crystalline limestones of Permian age, phyllites and metabasites metamorphosed at very low-grade conditions, similar to the Dryos Unit of Paros (Papanikolaou, 1996), was recognized for the first time in Ios. It occurs, only, in the small Koubara peninsula at the western part of Ios. It overlies marbles and metabasites of the Southern Cyclades Unit through a low angle normal fault.

The garnet-mica schists of the pre-Alpine basement are intensely deformed. They, still, preserve earlier migmatitic textures, which are more obvious in less deformed domains, indicating that the basement of Ios had suffered a high temperature metamorphism (M0). Muscovite pegmatites probably formed during this metamorphic event. The orthogneisses occupy the most of the central and the southern part of the island. They appear, predominantly, as augengneisses. The metagranites, still preserving magmatic textures, occur as distinct bodies within the garnet-mica schists as well as within the augengneisses. Orthogneisses and metagranites have a Variscan

1. National Technical University of Athens, Section of Geological Sciences, Heroon Politechniou 9, GR-15780, Zografou (Athens), GREECE, e.mail: mposkos@metal.ntua.gr

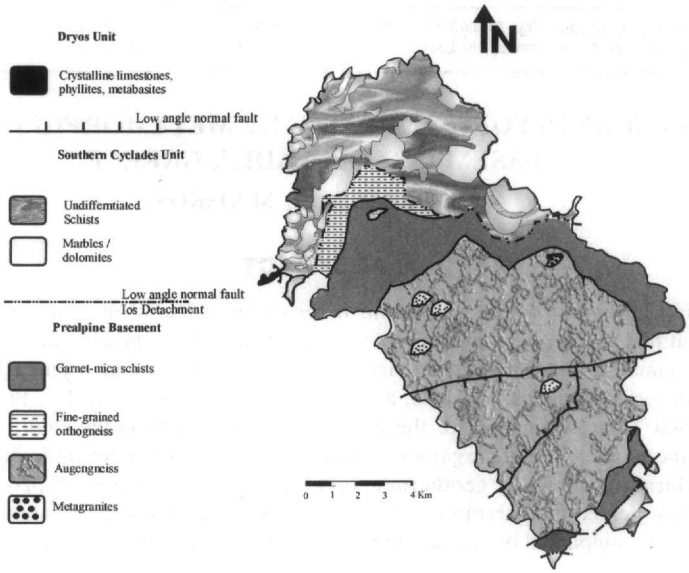


Figure 1: A simplified geological map of Ios, Cyclades, Greece (based on mapping by Van der Maar, 1981 including modifications by Vandenberg & Lister, 1996 and our field observations)

intrusion age (˜300 Ma) dated by Pb-Pb method on magmatic zircons (Engel & Reischmann, 1998) and Rb-Sr method on magmatic muscovites of the metagranites (Henjes-Kunst & Kreuzer, 1982). The pre-Alpine basement and the Southern Cyclades Unit underwent Alpine HP metamorphism during Upper Cretaceous-Eocene (M1) indicated by the presence of blueschists and eclogites, followed by a Barrovian metamorphic event (M2) in Oligocene-Miocene (Henjes-Kunst & Kreuzer, 1982; Van der Maar, 1981). In this paper, new insights are given for the pre-Alpine and the Alpine metamorphism of the Ios basement, based on new petrological data and thermodynamic calculations on analyzed mineral phases.

3. PETROGRAPHY AND MINERAL CHEMISTRY OF THE PRE-ALPINE LITHOLOGIES

The pre-Alpine basement comprises garnet-mica schists cut by deformed metapegmatites, metagranitic rocks of different deformation grade (metagranites, mylonitic and ultramylonitic orthogneisses) and lensoidal metabasic rocks. Mineral compositions presented in this work are obtained by electron microprobe analyses using the JEOL 733 Superprobe of IGME.

Garnet-mica schists

The garnet-mica schists occur in a zone around the augengneiss as well as within it.

Despite the penetrative Alpine deformation residual migmatitic textures such as alternating leucocratic quartz-feldspar-rich and melanocratic garnet-mica rich layers and dark, lensoidal, biotite-rich domains (melanosome) are still preserved imprinting an earlier HT metamorphism. Intensely deformed pegmatitic dykes cut the garnet-mica schists (Fig. 2).

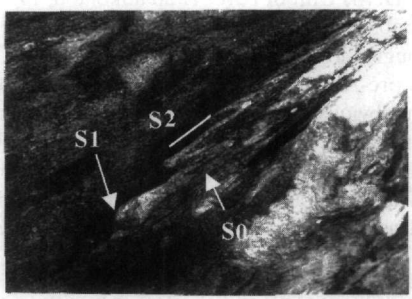


Figure 2: Deformed pegmatites in garnet-mica schists.

The garnet-mica schists are represented by the mineral assemblage Grt-Bi-Ab-Phen/Ms-Chl-Qtz-±Pr±Gln±Cld±Omp±Hbl±Ap±Ttn (Abbreviations after Bucher & Frey, 1994).

Two generations of garnet can be distinguished. The first generation (Grt1), associated with biotite (Bi1), forms porphyroblasts with corroded edges containing numerous quartz inclusions imprinting older folds isolated from the surrounding schistosity (Plate I,A). It is an almandine rich garnet, low in grossular component having the composition $Grs_{3-9}Alm_{68-75}Prp_{9-17}Sps_{2-18}$. Grt1 is considered to have formed during the pre-Alpine high temperature metamorphism. The second garnet generation (Grt2) forms fine grain aggregates (Plate I,B). It is an almandine rich garnet with a composition $Grs_{14-27\%}Alm_{55-71\%}Py_{1.9-13\%}Sps_{0.9-21.37\%}$. It shows a growth-zoning pattern with increasing FeO and MgO content and decreasing MnO content towards the rim (Table 1), indicating prograde metamorphism. The grossular-component is ´five times higher than that of the Grt1 (Table 1). It is considered to have formed during the Alpine HP metamorphic event replacing primary biotite (Bi1)(Plate I,C) and plagioclase. In chloritoid bearing metapelites, Grt2 is formed replacing chlorite and chloritoid according to the reaction Cld+Chl+Qtz=Grt+W.

Omphacite has a jadeite content of 25% and along with garnet and phengite, replace former biotite (Plate I,D) and plagioclase.

Primary K-white micas (Ms1) are prekinematic muscovites with a negligible celadonitic component and a relatively high Ti-content (Table 1, Fig. 4). Phengitic muscovites (Ms2) formed during the Alpine HP-metamorphic event are characterized by a high Si-content ranging from 6.4 to 6.9 atoms per formula unit (p.f.u.) and low titanium content (TiO_2=0-0.2%, Table 1). Chlorite is intergrown with white mica oriented along the dominant foliation. It is replaced by biotite (Bi2) with lower TiO_2 content in relation to the pre-Alpine one (Bi1). A second chlorite generation is formed replacing garnet, during the greenschist facies overprinting (M2). Albite porphyroblasts, formed probably during M2, are rich in quartz, clinozoisite, phengite, garnet and rarely glaucophane inclusions.

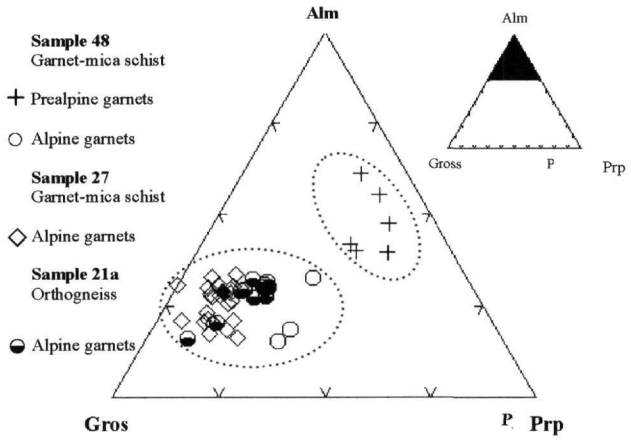


Figure 3: Ternary diagram (Almandine-Grossular-Pyrope) showing the compositional variation of garnets from garnet-mica schists (Samples 48, 27) and orthogneisses (Sample 21). In sample 48 the two generations of garnet, distinguished texturally, show, also, remarkable differences in their chemical composition.

Metapegmatites

Pegmatitic dykes cut the migmatitized garnet-mica schists. Pegmatites are isoclinally folded showing penetrative deformation almost the same with that of the surrounding garnet-mica schists (Fig. 2). They consist of muscovite, phengite, quartz, K-feldspar (microcline), albite as well as biotite in minor content. As in the garnet-mica schist, two generations of K-white mica are present in the metapegmatites. Large prekinematic, almost, pure muscovite up to 5 cm in size, with a low iron and magnesium content and phengitic muscovite rich in iron and magnesium (FeO 4.6-5.5%, MgO 2.6-3%) with a Si content ranging from 6.5-6.7 atoms p.f.u. (Fig. 4). Magmatic muscovite is replaced by phengite indicating the effect of the HP metamorphic event.

Metagranites-orthogneisses-augengneisses

Metamorphosed magmatic rocks of granitic composition are widespread in the Ios basement. They mainly consist of Kfs-Pl-Qtz-Phen/Ms-Bi-Grt-Czo-Chl-Cld-Ttn-Rt. They show remarkable differences on the degree of deformation. Domains where the rock is weakly deformed behaved as megaboudins during the Alpine deformation, domains where the rock is mylonitic are characterized as S- tectonite (orthogneiss) along shear zones and domains where the rock is ultramylonitic are characterized as LS-tectonite and L-tectonite (augengneiss and ultramylonite, respectively). The augengneisses dominate and form the domal geomorphology.

Table 1: Representative mineral compositions from garnet-mica schists

	Grt1	Grt2c	Grt2r	Ms1	Ms2	Bi1	Chl	Cld	Prg	Omph	Amph
SiO_2	36.76	36.50	38.01	44.9	51.41	35.44	26.16	24.15	44.25	49.81	47.72
TiO_2	0.00	0.17	0.81	1.11	0.37	2.60	0.09	-	0.18	0.30	0.33
Al_2O_3	20.81	20.90	20.91	36.11	26.99	16.61	19.91	41.10	40.89	13.33	10.71
FeO	30.39	25.42	29.53	0.89	1.91	22.47	22.53	21.50	0.18	14.17	18.34
MnO	7.88	9.63	0.51	-	-	-	-	0.10	-	-	0.04
MgO	2.25	0.73	1.41	0.71	3.51	8.01	17.39	4.60	-	10.83	8.88
CaO	1.21	7.15	9.19	-	-	0.15	-	-	0.33	7.87	8.59
Na_2O	-	-	-	-	0.75	-	-	-	8.17	2.93	1.64
K_2O	-	-	-	10.71	10.44	9.97	-	-	0.85	0.41	0.83
Total	99.30	100.50	100.37	94.43	95.40	95.25	86.08	91.45	94.85	99.68	97.09
Cations/ O atoms	24	24	24	22	22	22	28	24	22	6	23
Si	5.99	5.90	6.03	6.02	6.84	5.51	5.52	3.97	5.73	1.83	7.09
Ti	-	0.02	0.1	0.11	0.04	0.30	0.10	-	-	0.01	0.04
Al	4.00	3.99	3.91	5.71	4.23	3.04	4.96	7.96	6.24	0.58	1.87
Fe	4.15	3.43	3.92	0.09	0.21	2.92	3.98	2.95	0.01	0.44	2.28
Mn	1.08	1.32	0.06	0.00	-	-	-	1.12	-	-	0.01
Mg	0.55	0.18	0.33	0.14	0.70	1.85	5.48	1.12	-	0.59	1.97
Ca	0.21	1.24	1.56	-	-	0.02	-	-	0.04	0.31	1.37
Na	-	-	-	-	0.20	-	-	-	2.05	0.21	0.47
K	-	-	-	1.83	1.77	1.97	-	-	0.14	0.02	0.16

Table 2: Representative mineral compositions from orthogneisses and metagranites

	Metagranite			Orthogneisses							
	Bi1	Ms1	Ms2	Ms1	Ms2 core	Ms2 rim	Bi1	Bi2	Cld	Rt	Sph
SiO_2	33.49	45.14	49.96	45.19	49.32	47.73	35.52	34.65	24.92	0.63	30.55
TiO_2	3.08	1.09	0.78	1.10	0.59	0.62	2.61	1.60	-	96.88	37.91
Al_2O_3	17.29	34.25	22.61	34.28	28.65	30.79	16.46	17.00	40.46	0.26	2.33
FeO	21.39	1.81	7.21	1.81	1.87	1.81	22.52	26.45	25.74	1.49	0.42
MnO	0.37	-	-	0.00	-	-	-	0.35	0.27	-	0.11
MgO	8.77	1.04	3.62	1.04	3.00	3.23	8.03	5.40	2.90	-	-
CaO	0.39	-	0.16	0.00	-	-	0.15	0.20	-	0.33	28.84
Na_2O	-	0.39	-	0.39	0.64	0.57	-	0.10	-	-	-
K_2O	10.00	11.55	10.43	11.56	10.52	10.88	9.99	8.50	-	-	-
Total	95.45	95.30	94.80	95.40	94.60	94.75	95.46	94.25	94.29	99.60	100.19
Cations/ O atoms	22	22	22	22	22	22	22	22	24	2	5
Si	5.24	6.08	6.89	6.08	6.63	6.42	5.51	5.52	4.05	0.01	0.99
Ti	0.36	0.11	0.08	0.11	0.06	0.06	0.30	0.19	-	0.98	0.92
Al	5.19	5.43	3.68	5.43	4.54	4.88	3.04	3.19	7.77	0.01	0.09
Fe	2.79	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	2.92	3.52	3.50	0.02	0.01
Mn	0.05	-	-	0.00	-	-	-	0.05	0.03	-	0.01
Mg	2.04	0.21	0.74	0.21	0.60	0.46	1.85	1.28	0.70	-	-
Ca	0.06	-	0.02	0.00	-	-	0.02	0.03	-	0.01	1.01
Na	-	0.10	-	0.10	0.17	0.14	-	0.03	-	-	-
K	2.00	1.99	1.83	1.98	1.81	1.87	1.98	1.72	-	-	-

Large relict flakes of prekinematic magmatic muscovite are associated with brown biotite. The Si-content ranges from 6.00 to 6.15 atoms p.f.u. They are relatively rich in titanium with a TiO_2-content ranging from 0.7 to 1.37% (Table 2). A second generation of white K-micas is intergrown with garnet and rutile needles in the form of sagenite replacing former biotite. It is phengitic mica with Si-content in the range of 6.7-6.9 atoms p.f.u. (Fig.

4) and with a Ti-content significantly lower than that of the magmatic one (Table 2). Chemical zoning with metamorphic phengitic rim and magmatic muscovite core (Plate I,E) isalso observed in large mica flakes. In shear zones the Si content of the phengitic rim is less than that of the less deformed domains (Fig. 4) indicating that mylonitization along the shear zones took place with pressure decrease during exhumation.

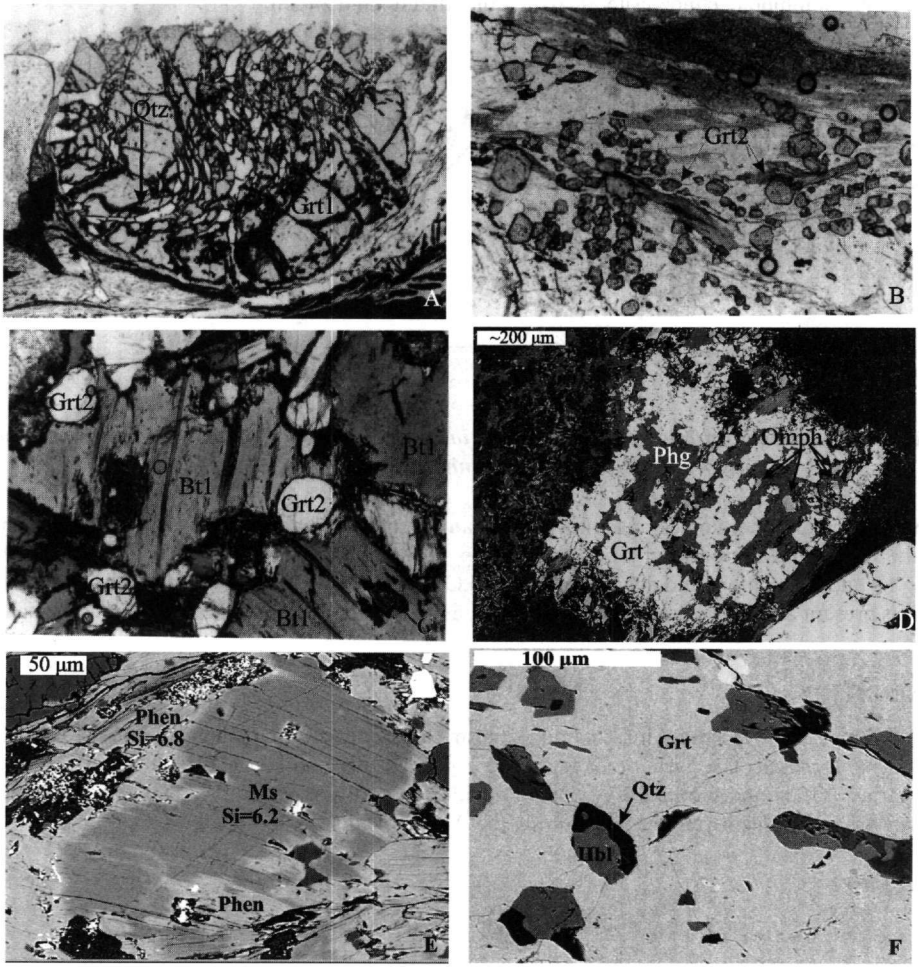


Plate I:

A.Isolated folded quartz inclusions within a prealpine garnet (garnet growth syntectonically with the S1 schistosity defined by the quartz inclusions, // Nicols, length of photograph 2.4 mm).

B.Fine grain garnet aggregates grown during the alpine metamorphic event (garnet-mica schist, // Nicols, length of photograph 2.4 mm).

C.Idiomorphic garnets grown during the alpine metamorphic event at the expense of primary biotite(garnet-mica schist, // Nicols, length of photograph 6 mm).

D.Backscattered electron image of garnet, phengite and omphacite pseudomorphosing prealpine biotite (garnet-mica schist).

E.Backscattered electron image of magmatic muscovite replaced at its rims by metamorphic high-Si phengite (orthogneiss from a shear zone).

F.Backscattered electron image of garnet containing inclusions of hornblende and quartz (garnet-mica schist).

Reddish brown biotite occurs as relict crystals and is partly replaced by phengite. K-feldspar is microcline and occurs as the predominant phase. In the augengneisses it forms characteristic σ to δ porphyroclasts surrounded by the dominant foliation as a result of simple shear, showing South-directed sense of shear. Albite (An<5%) forms water clear, commonly untwinned elongated porhyroblasts, rich in inclusions of garnet, phengite, paragonite, blue amphibole, clinozoisite, quartz, rutile, titanite and zircon.

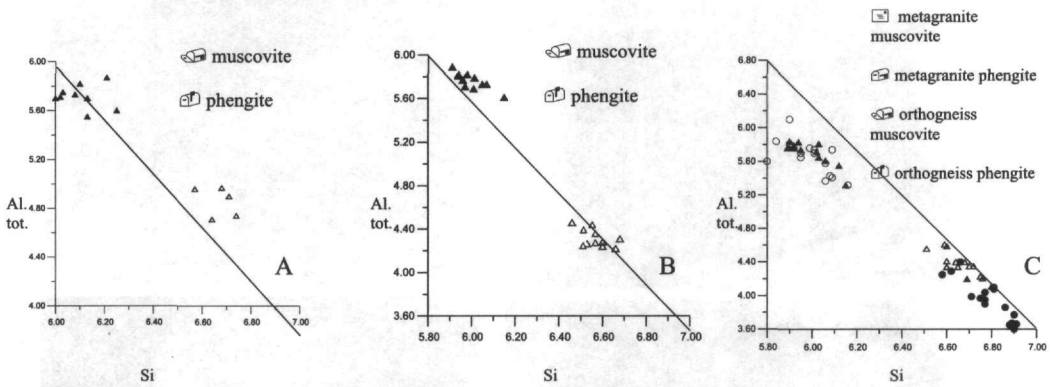


Figure 4: Compositional variation of K-white micas in terms of Altot vs. Si from a garnet-mica schist (A), a metapegmatite (B), a metagranite (C) and an orthogneisss (C).

Garnet is a main mineralogical constituent. It is an almandine rich garnet with a relatively high grossular component, having the composition $Grs_{18-26}Alm_{58-71}Prp_{6-12}Sps_{0.5-5}$. Garnet shows a "growth zoning" pattern with increasing Fe and Mg content and decreasing Mn and Ca content from the core to the rim (Table 2).

Rutile is present as inclusions in garnet and albite, as well as in the matrix. Matrix rutile is partially replaced by titanite.

4. P-T CONDITIONS

P-T conditions of the HT pre-Alpine metamorphism cannot be well constrained due to the lack of appropriate mineral parageneses. The garnet-biotite Fe-Mg exchange thermometer (Ferry & Spear, 1978) applied to adjacent garnet (Grt1) and biotite (Bi1) yielded a wide range of temperatures (600-780 °C), indicating that equilibrium was partly destroyed probably during the Alpine events.

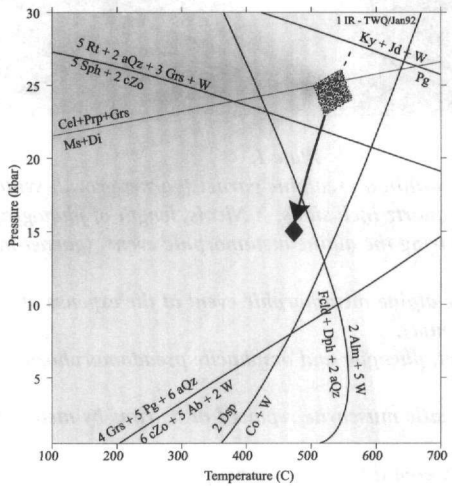


Figure 5: P-T diagram depicting reaction curves determined with the TWQ software program, for the Alpine HP metamorphic event. Real mineral compositions from garnet-mica schists and orthogneisses of Ios basement were used. Large diamond shows the approximate peak metamorphic conditions. Arrow shows the first stages of the decompression path.

P-T conditions of the Alpine HP metamorphism are well constrained using the empirical chloritoid-chlorite thermometer (Vidal et al. 1999), the garnet-pyroxene geothermometer (Powell, 1985), the garnet-chlorite geothermobarometer (Grambling 1990), the garnet-phengite-omphacite geobarometer (Waters & Martin, 1993), the garnet-hornblende geothermometer (Graham & Powell, 1984) and the equilibrium reaction curves $Rt+Qtz+Grt+H_2O=Sph+Czo$ (Manning & Bohlen, 1991), $Cld+Chl+Qz=Grt+H_2O$ *and* $Dsp=Co+H_2O$, calculated with the TWQ software program v. 1.02 (Berman, 1991), using the analyzed mineral phases. Ideal solid solution models were used for calculating the activity of the mineral phases, except for garnet, which activity was estimated, applying Berman's solid solution model (1990). The calculated reactions are presented in Fig. 5. Mineral assemblages Cld-Chl-Grt, with chloritoid and chlorite as inclusions in garnet, present in the mica schists, indicates that temperatures exceeded those of the reaction curve $Chl+Ctd+Qtz=Grt+H_2O$ (Fig. 5). The chloritoid-chlorite geothermometer, applied on coexistent chloritoid-chlorite inclusions in garnet and the garnet-pyroxene geothermometer, yielded temperatures of ΄540 ^{0}C. The coexistence of Grt+Rt+Qtz as it is indicated by numerous inclusions of rutile and quartz in garnet and the presence of clinozoisite and titanite as additional phases in the mineral assemblages, suggests that the minimum pressure was above 21 Kbar for a temperature of 540 ^{0}C. An upper pressure limit is constrained by the stability of paragonite (Fig. 5), which is present as inclusions in garnet as well as in the matrix. Applying the garnet-phengite-omphacite geobarometer pressures of ΄25 Kbar were derived. The P-T conditions obtained lie within the stability field of diaspore, present in the matabauxites, that occurs as lensoidal bodies within the marbles overlying the pre-Alpine basement in the north part of Ios.

Decompression was within the stability field of diaspore, since corundum has not formed in the metabauxites of Ios, indicating rapid uplift. Applying the garnet-hornblende geothermometer on coexistent garnet-hornblende and the garnet-chlorite geothermobarometer on coexistent garnet(rim)-chlorite(matrix) pair a temperature of 520 ^{0}C and P-T conditions of 15 Kbar and 450 ^{0}C are derived, respectively, indicating that decompression was accompanied by a slow cooling at the first stages of uplift (Fig. 5).

5. DISCUSSION – CONCLUSIONS

Previous workers referred to an Hercynian metamorphic event (300 Ma) that took place under amphibolite facies conditions and affected both the garnet-mica schists and the metagranitic rocks (Henjes-Kunst & Kreuzer, 1982; Van der Maar, 1981; Andriessen et al., 1987). The protolith of metagranitic rocks was considered to have intruded at 500 Ma and Ios basement was thought to be similar to Menderes Massif (Papanikolaou & Demirtasli, 1987).

However, no mineral assemblage has formed in metagranitic rocks, related to the Hercynian amphibolite facies metamorphism. Furthermore, the observed pre-Alpine assemblages in the metagranites have only magmatic textures. This is in agreement with the new Pb-Pb isotopic data, on zircons, (302±3 to 311±2 Ma), interpreted as the ages of the granite intrusions (Engel & Reischmann, 1998).

As it is deduced from the field observations and the mineral parageneses of the basement rocks in combination with the new radiochronological data the pre-Alpine evolution of Ios basement includes a high temperature metamorphic event leading to the regional migmatization of metapelitic rocks prior to granite intrusions. The residual migmatitic textures in the garnet-mica schists, the occurrence of muscovite pegmatites only within the garnet-mica schists and their lack in metagranitic rocks, as well as, the total lack of metamorphic zonation around the metagranitic rocks, indicate that the granitic melts intruded in rocks that had already suffered a HT metamorphism (M0). The Ca-poor almandine garnet and the Ti-rich biotite in garnet-mica schists formed during the pre-Alpine HT event. In metagranitic rocks Ti-rich biotite, pure muscovite and perthitic K-feldspar are of magmatic origin.

The Alpine HP metamorphism that affected the cycladic crystalline belt, is, also, well imprinted in Ios Island. It is recognized by the presence of index HP minerals both in the Mesozoic cover rocks as well as in the basement ones. K-Ar and Rb-Sr isotopic studies suggest Eocene ages for the HP-event (Henjes-Kunst & Kreuzer, 1982; Andriessen et al. 1987). In basement rocks, it is recognized by the presence of blue amphibole, phengite, omphacite and garnet with higher grossular component than the pre-Alpine one. Geothermobarometry of coexistent mineral phases yielded P-T conditions of the peak HP-event ΄540 ^{0}C and ΄25 Kbar, indicating that during the HP-event the Ios basement was subducted at a depth ΄85 Km. The determined pressures in this work are at least 14 Kbar higher than those reported by Van der Maar (1981) and are the highest reported so far for the HP-event in Ios.

Exhumation of the HP metamorphic rocks was accomplished through the Southern Cyclades Shear Zone (Vandenberg & Lister, 1996) and Ios Detachment Fault System that lasted till Miocene. The mylonitization

along the Southern Cyclades Shear Zone took place during exhumation processes, as it is indicated by the lower phengitic content of the K-white mica rim in comparison with the respective one of the less deformed metagranite.

REFERENCES

ALTHERR R., KREUTZER H., WENDT J., LENZ H., WAGNER G.A., KELLER J., HARRE W., HOENDORF A. 1982. A late Oligocene/Early Miocene High Temperature Belt in the Attic-Cycladic Crystalline Complex SE Pelagonian, Greece. *Geol. Jb.*, E23, 97-164, Hanover

ANDRIESSEN P.A.M., BANGA G. & HEBEDA E.H. 1987. Isotopic age study of pre-Alpine rocks in the basal units on Naxos, Sikinos and Ios, Greek Cyclades. *Geologie Mijnb.* 66, 3-14

BERMAN, R.G. 1990. Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets, *Am. Mineral.*, 75, 328-344

BERMAN R.G. 1991. Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Canadian Mineralogist*, 29, 833-855.

BROECKER M. & ENDERS L. 1999. U-Pb zircon geochronology of unusual ecligite-facies rocks from Syros and Tinos (Cyclades, Greece). Geol. Mag., 136, 111-118

BUCHER, K. & FREY, M. 1994. Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer Verlag

DURR C., ALTHERR R., KELLER J., OKRUSCH M., SEIDEL E. 1978. The Median Aegean Crystalline Belt: Stratigraphy, Structure, Metamorphism, Magmatism. *Alps, Apennines, Hellenides. Edited by H. Closs-D. Roeder-K. Schmidt, Int. Un. Com on Geod., Sc. Rep.,* 38, 455-477

ENGEL M. & REISCMANN T. 1998. Single Zircon geochronology of orthogneisses from Paros, Greece, *Bulletin of the Geol. Soc. Of Greece,* ×××ÉÉ, 3, 91-99

FERRY, J.M. & SPEAR, F.S. 1978. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contrib. Mineral. Petrol*, 66, 113-117

GRAHAM, C.M. & POWELL, R. 1984. A garnet-hornblende geothermometer: calibration, testing and application to the Pelona Schist, Southern California, *J. Metamorphic Geology*, 2, 13-21

GRAMBLING J.A. 1990. internally-consistent geothermobarometry and H_2O barometry in metamorphic rocks: the example garnet-chlorite-quartz. Contrib. Mineral. Petrol., 105, 617-628

HENJES-KUNST F. & KREUZER H. 1982. Isotopic dating of pre-alpidic rocks from the island of Ios (Cyclades, Greece). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 80, 245-253

LANGOSCH, A., SEIDEL, E., STOSCH, H.G. & OKRUSCH, M. 2000. Intrusive rocks in the ophiolitic melange of Crete - Witnesses to a Late Cretaceous thermal event of enigmatic geological position *Contrib. Mineral. Petrol.,* 139,339-355

MANNING, C. E. & BOHLEN, S.R. 1991. The Reaction Titanite+Kyanite=Anorthite+Rutile and Titanite-Rutile Barometry in Eclogites, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109, 1-9.

PAPANIKOLAOU D. 1996. The tectonostratigraphic terranes of the Hellenides. *Ann. Geol. Payes Helleniques*, 495-514

PAPANIKOLAOU D. & DEMIRTASLI E. 1987. Geological correlations between the Alpine segments of the Hellenides-Balcanides and Taurides-Pontides. *Mineralia Slovaka, Monography*, 387-396

POWELL R. 1985. Regression diagnostics and robust regression in geothermometer/geobarometer calibration:the garnet-clinopyroxene geothermometer revisited, *J. Metamorphic Geol.*, 2, 33-42

VANDENBERG L. & LISTER G. 1996. Structural analysis of basement tectonites from the Aegean metamorphic core complex of Ios, Cyclades, Greece. *J. Structural Geology,* 18, 1437-1454

VAN DER MAAR P. 1981. Metamorphism on Ios and the geological history of the Southern Cyclades, Greece. Geologica Ultrajectiva, 28, 1-142

VIDAL, O., GOFFE, B., BOUSQUET, R. & PARRA, T. 1999. Calibration and testing of an empirical chloritoid-chlorite Mg-Fe exchange thermometer and thermodynamic data for daphnite, *J. Metamorphic Geology,* 17, 25-39

WATERS, D. & MARTIN, H.N. 1993. The garnet-clinopyroxene-phengite barometer, *Terra Abstr.*, 5, 410-411

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 985-993, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 985-993, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

LATE PALAEOZOIC MAGMATISM IN THE BASEMENT ROCKS SOUTHWEST OF MT. OLYMPOS, CENTRAL PELAGONIAN ZONE, GREECE: REMNANTS OF A PERMO-CARBONIFEROUS MAGMATIC ARC

T. REISCHMANN[1], D. K. KOSTOPOULOS[2], S. LOOS[1], B. ANDERS[1], A. AVGERINAS[2] & S. A. SKLAVOUNOS[2]

ABSTRACT

We dated basement rocks from several localities southwest of Mt. Olympos, as well as from a locality near the top of the mountain using the single zircon Pb/Pb evaporation technique. For the samples southwest of the mountain, the ages obtained range from ca. 280 to 290 Ma, with only a few zircon grains being around 300 Ma. By contrast, the sample from near the top of the mountain appears to be slightly younger, with ca. 270 Ma. These ages imply that the granitoids crystallized during Late Carboniferous - Early Permian times, and are therefore younger than the basement gneisses of other regions of the Pelagonian zone, which yielded zircon ages of around 300 Ma (e.g. Yarwood & Aftalion 1976, Mountrakis 1983, De Bono 1998, Engel & Reischmann 2001). However, the ages obtained in the present study are identical, within error, to the muscovite Ar-Ar cooling ages from Mt. Ossa (Lips 1998). Our geochronological data show that the magmatic evolution for this part of the basement of the Pelagonian Zone lasted at least 30 Ma.

KEY WORDS: Pelagonian Zone, Mt. Olympos, Greece, pre-Alpine basement, zircon geochronology.

1. INTRODUCTION – GEOLOGICAL BACKGROUND

The area occupied by what is known as the Pelagonian Zone is composed of several tectonic units (see Avgerinas 1999 for a recent summary and compilation of reference). The structurally lowermost unit is the neritic carbonate unit (Olympos unit), outcropping in the areas of Olympos, Ossa, Rizomata, and Krania (Fig. 1). The Olympos unit is overlain by the intermediate blueschist unit (Ambelakia unit), which, in turn, is overlain by the composite Pelagonian nappe.

In his pioneering work, Godfriaux (1968) maintained that the neritic carbonate unit represents pieces of the carbonate platform of the Adriatic-Apulian promontory of Gondwana (i.e. External Hellenides), now exposed in the form of tectonic windows amidst the Pelagonian Zone, an interpretation adopted by many subsequent workers (e.g. Schermer 1993). Schmitt (1983), however, was the first to oppose the widely accepted view of Godfriaux above, and proposed that the neritic carbonate unit palaeogeographically belongs to the Internal Hellenides (see also Vergıly & Mercier, 1990).

The Pelagonian nappe comprises (Kilias & Mountrakis 1989):

i) The pre-Alpine crystalline and magmatic masses of Voras, Vernon and Pieria-Kamvounia mountains as well as those outcropping further to the south (E. Mt. Othris, S. Mt. Pelion, Skiathos Isl., and N. Evia Isl.),
ii) The Permo-Triassic volcano-sedimentary series and the Triassic-Jurassic carbonates which are non- to only weakly metamorphosed at the western margin and more intensely metamorphosed at the eastern margin of the Pelagonian nappe,
iii) The ophiolites, characterized by Late Jurassic – Early Cretaceous deformation, and
iv) The transgressive Cretaceous limestones that pass upwards into Palaeocene flysch.

Strong tectonism during the Early Cretaceous and Tertiary brought about multiple zones of mylonitization and imbrication, and thrusting of the units from east to west. Granites, orthogneisses and metapelites are predominant amongst the pre-Alpine lithologies and constitute the crystalline basement of the Pelagonian Zone. The origin of this pre-Alpine basement, however, is poorly constrained due to the lack of reliable age determinations. A Carboniferous zircon U-Pb age of 302±5 Ma was reported from the Kastoria area, NW

1. Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität, Becherweg 21, 55099, Mainz, Germany & Max-Planck-Institut für Chemie, Becherweg 27, 55020, Mainz, Germany. E-mail: Thomas.Reischmann@uni-mainz.de; Tel.: +49-6131-3922859.
2. School of Geology, Department of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Aristotle University, Thessaloniki, 54006, Greece. E-mail: mimis@geo.auth.gr; Tel.: +30–31–998142; Fax: +30-31-998568.

Pelagonian Zone (Mountrakis 1983). A similar zircon U-Pb age of 302.4 +5/-15 Ma was published by Yarwood and Aftalion (1976) for granodiorites from the Kataphygion area, Pieria mountains, ´20 km NW of Mt. Olympos, central Pelagonian Zone (Fig. 1). De Bono (1998) measured zircon U-Pb ages in the range 308-320 Ma for granitic orthogneisses from NW and central Evia Island. Engel & Reischmann (1998, 2001) and Reischmann (1998) have also confirmed zircon Pb-Pb ages of ca. 300-315 Ma in the Cyclades (Attic-Cycladic Massif). It is therefore evident that Carboniferous magmatic activity was widespread over large parts of mainland Greece and the Aegean region. This Carboniferous magmatism may also have been responsible for the formation of crystalline massifs in the Sakarya continent, NW Turkey, where similar zircon Pb-Pb ages (313-293 Ma) have been reported (Φzmen & Reischmann 1999).

In this contribution we will focus on the geochronology of basement rocks in the Mt. Olympos region by single zircon Pb/Pb dating. The aim is to understand the origin of these pre-Alpine basement occurrences and to establish possible relations with other parts of the Pelagonian Zone.

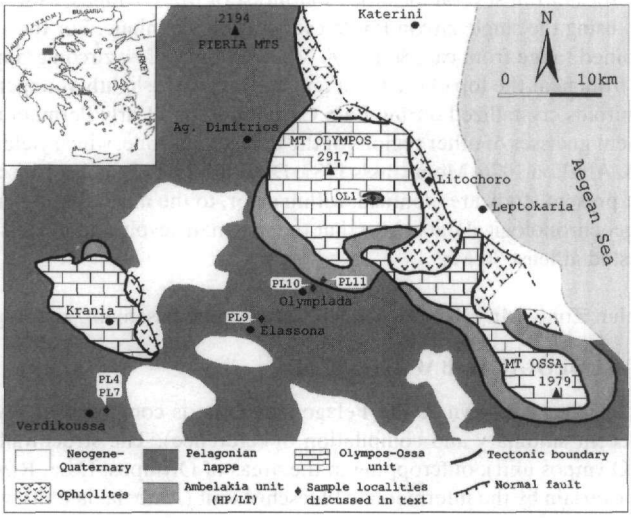


Figure 1. Simplified geological map of the central Pelagonian Zone, showing sample locations (modified after Kilias 1995).

2. ANALYTICAL METHODS

The samples, each weighing ca. 12 kg, were crushed using jaw crushers and a roller mill to produce powders of <0.50 mm particle size. Firstly, heavy minerals were concentrated using a Wilfley Table. Further concentration of the non-magnetic heavy minerals was achieved using a magnetic separator and heavy liquids. Final hand picking was done under a binocular microscope where zircons suitable for geochronological analysis were selected. Only zircon grains without visible core or inclusions were chosen.

In this study we used the Pb/Pb single-grain evaporation method (Kober 1987) that involves the repeated evaporation and deposition of Pb from chemically untreated zircons in a double-filament arrangement. The mass-spectrometer used for this analysis was a Finnigan MAT 261 at the Max-Planck-Institut fór Chemie in Mainz, Germany. The isotope ratios were measured on a secondary electron multiplier.

The $^{207}Pb/^{206}Pb$ ratios measured were corrected for common Pb after Stacey & Kramers (1975). No correction was made for mass fractionation, which is significantly less than the uncertainty of the isotope ratios measured (Kober 1987). More details of the method are given in Reischmann & Anthes (1996). The age calculations were performed using the decay constants of Steiger & Jδger (1977). Errors for the individual zircon measurements are reported as 2-sigma of the mean. The mean ages of the samples are given with standard. The analytical data are listed in Table 1.

3. GEOCHRONOLOGICAL RESULTS

Sample PL-4 was taken from a road cut between Elassona and Verdikoussa village, 6 km east of the latter locality (Fig. 1). The sample is a mainly medium-grained, undeformed, mesocratic granitic rock. It contains

sample	size (µm)	colour	habit		ratios	207Pb/206Pb	2sm	age (Ma)	error(Ma)
PI -4:									
A	350	pink	euhedral	clear	134	0.051981	0.000058	**284.6**	2.6
B	300	pink	euhedral	rel. turbid	119	0.052044	0.000072	**287.4**	3.2
C	300	pink	euhedral	clear	129	0.051983	0.000058	**284.7**	2.6
D	250	pink	euhedral	clear	68	0.052032	0.000123	**286.8**	5.4
E	300	pink	euhedral	clear	101	0.051942	0.000085	**282.9**	3.7
F	280	pink	euhedral	clear	67	0.051778	0.000099	**275.6**	4.4
G	300	pink	euhedral	rel. turbid	167	0.052085	0.000066	**289.2**	2.9
H	250	pink	fragment	clear	169	0.051872	0.000051	**279.8**	2.3
I	250	yellow	euhedral	rel. clear	51	0.051912	0.000100	**281.5**	4.5
J	230	yellow	fragment	rel. turbid	59	0.051948	0.000145	**283.1**	6.4
mean								**283.6**	**4.0**
PI -7:									
A	450	pink	euhedral	rel. turbid	197	0.052060	0.000043	**288.1**	1.9
B	250	pink	euhedral	rel. clear	92	0.052020	0.000137	**286.3**	6.0
C	350	yellow	euhedral	turbid	96	0.052439	0.000149	**304.6**	6.5
D	420	pink	euhedral	turbid	99	0.052360	0.000054	**301.2**	2.4
E	380	pink	euhedral	rel. clear	133	0.05188	0.000051	**280.1**	2.3
F	300	pink	fragment	turbid	177	0.053192	0.000057	337.0	2.4
H	290	yellow	fragment	turbid	147	0.051365	0.00012	257.3	5.4
I	330	yellow	euhedral	turbid	137	0.054078	0.000088	374.4	3.7
mean of A, B, E:								**284.8**	**4.2**
mean of C, D:								**302.9**	**2.4**
PI -9:									
A	400	pink	euhedral	rel. turbid	44	0.051793	0.000107	**276.3**	4.7
B	400	pink	fragment	rel. turbid	91	0.051988	0.000112	**284.9**	4.8
C	600	pink	euhedral	turbid	132	0.051984	0.000029	**284.7**	1.2
D	350	pink	euhedral	rel. turbid	82	0.051978	0.000097	**284.5**	4.3
E	350	pink	euhedral	rel. turbid	47	0.050963	0.000133	239.2	6.0
F	240	pink	fragment	clear	164	0.052043	0.000065	**287.3**	2.9
G	290	pink	fragment	turbid	109	0.052009	0.000044	**285.8**	1.9
H	250	pink	euhedral	clear	163	0.052391	0.000088	302.5	3.8
I	320	pink	euhedral	clear	158	0.052963	0.000091	327.2	3.9
mean of A, B, C, D, F, G:								**283.9**	**3.9**
PI -10:									
A	300	pink	euhedral	rel. turbid	26	0.05196	0.00023	**283.7**	9.9
B	300	pink	euhedral	rel. turbid	60	0.049543	0.000115	174.0	5.4
C	300	pink	euhedral	rel. turbid	74	0.051934	0.000111	**282.5**	4.9
D	400	pink	euhedral	turbid	139	0.052003	0.000035	**285.6**	1.5
E	250	pink	euhedral	trüb	105	0.051701	0.000049	**272.2**	2.2
F	280	pink	euhedral	rel. turbid	169	0.052143	0.000033	**291.7**	1.4
G	250	pink	euhedral	clear	152	0.052777	0.000061	319.2	2.6
H	410	pink	euhedral	rel. clear	54	0.052895	0.000278	324.3	12
mean of A, C, D, E, F:								**283.1**	**7.1**

PI -11:									
A	400	pink	euhedral	rel. turbid	133	0.051883	0.000102	**280.3**	4.5
B	280	pink	euhedral	turbid	99	0.051851	0.000131	**278.9**	5.8
C	400	pink	euhedral	rel. clear	177	0.051875	0.000058	**279.9**	2.6
D	310	pink	euhedral	rel. clear	174	0.052148	0.000048	**291.9**	2.1
E	260	pink	euhedral	rel. clear	35	0.051860	0.000132	**279.3**	5.8
F	400	pink	euhedral	turbid	136	0.055163	0.000103	418.9	4.2
G	350	pink	euhedral	turbid	136	0.051885	0.000058	**280.4**	2.6
H	350	pink	euhedral	turbid	133	0.051891	0.000051	**280.6**	2.2
mean of A, B, C, D, E, G, H:								**281.6**	**4.6**
OI -1:									
A	350	pink	euhedral	rel. turbid	253	0.072467	0.000085	999.1	2.4
B	300	pink	euhedral	turbid	115	0.051711	0.000099	**272.7**	4.4
C	280	pink	euhedral	clear	88	0.050676	0.000106	226.2	4.8
D	300	pink	euhedral	rel. turbid	113	0.051574	0.000079	**266.6**	3.5
E	350	pink	euhedral	rel. turbid	95	0.051764	0.000100	**275.0**	4.5
F	300	pink	euhedral	rel. turbid	126	0.05206	0.000031	**288.1**	1.4
G	400	pink	euhedral	rel. turbid	133	0.051909	0.000055	**281.4**	2.4
H	500	pink	euhedral	turbid	99	0.055997	0.000097	452.2	3.9
I	350	pink	euhedral	rel. turbid	85	0.051599	0.000099	**267.7**	4.4
J	300	pink	euhedral	turbid	111	0.053471	0.000048	348.8	2
K	180	pink	euhedral	clear	62	0.051663	0.000150	**270.5**	6.7
L	200	pink	euhedral	clear	103	0.052109	0.000057	**290.2**	2.5
M	300	pink	euhedral	rel. turbid	73	0.051289	0.000140	253.9	6.5
N	300	pink	euhedral	rel. turbid	88	0.051654	0.000087	**270.1**	3.9
O	300	pink	euhedral	rel. turbid	79	0.052905	0.000130	324.7	5.6
P	250	pink	euhedral	rel. turbid	54	0.051755	0.000090	**274.6**	4.0
Q	300	pink	euhedral	rel. turbid	71	0.051769	0.000100	**275.2**	4.6
mean of B, D, E, I, K, N, P, Q:								**271.6**	**3.3**
mean of F, G, L:								**286.6**	**4.6**

Table 1. Results of single evaporation analyses

quartz, feldspars and biotite with some K-feldspar phenocrysts reaching 2 cm in size. We consider this rock to belong to the Verdikoussa granite, which according to Pe-Piper et al. (1993a) intruded Pelagonian basement gneisses. However, we found a gradational contact between the gneisses and the granite, and no clear intrusive relationship between the two rock types. This indicates that the granite is an undeformed part of the gneisses.

The zircons of this granite are euhedral, pinkish in colour and mainly clear. Their length is up to 0.4 mm and they have a bi-pyramidal, long-prismatic morphology. Some measurements were performed on 0.3-0.4 mm fragments of originally even longer zircon grains. The ages obtained for this sample range from 275.6 Ma to 289.2 Ma. The zircon population appears to be rather homogeneous as far as colour, shape, and ages are concerned. Most of the grains yielded ages that cluster around 283.6±4.0 Ma (Fig. 4), which is suggested to be the intrusion age of the granite.

Sample PL-7 was taken from a locality 2.5 km east of sample PL-4 (Fig. 1). This sample is a medium-grained, porphyritic, weakly-deformed granite. The mineral assemblage is quartz, K-feldspar, plagioclase and biotite. This sample is very similar to PL-4 except for its slight deformation. It shows transitional contacts with its neighbouring granitic gneisses, which are strongly deformed. Once again no evidence for an intrusive relationship between granite and gneisses was observed. According to the geological map of Greece (IGME, 1983) this sampling site belongs to the basement gneisses.

The zircons of this sample are long-prismatic, euhedral, and up to 0.450 mm in size. The grains are predominantly clear, but turbid grains were also found. They are mainly pink, though yellow or brownish grains can also

be seen. The zircons of this sample yield ages between 257.3 Ma and 374.4 Ma. There seem to be two populations, one at ca. 302.9 Ma, and the other at 284.8 Ma. The younger age of 284.8±4.2 Ma is taken here as the intrusion age. The grains that yielded the ages of 374.4 Ma and 337.0 Ma are interpreted as inherited grains, or as composite grains reflecting a mixed age between the 284.8 Ma intrusive event and an unknown ancient source. The 302.9 Ma age is obviously also an intrusive age and might be interpreted as the crystallization of an early Pelagonian pluton that was intruded by the younger 284.8 Ma granite.

Sample PL-9 was taken ca. 12 km NE of Elassona, close to the village of Olympiada (Fig. 1). This deformed granite displays a pervasive foliation, but the original igneous texture is well preserved. Quartz, feldspars and biotite are the major mineral phases. The slightly greenish colour of the rock is caused by the formation of

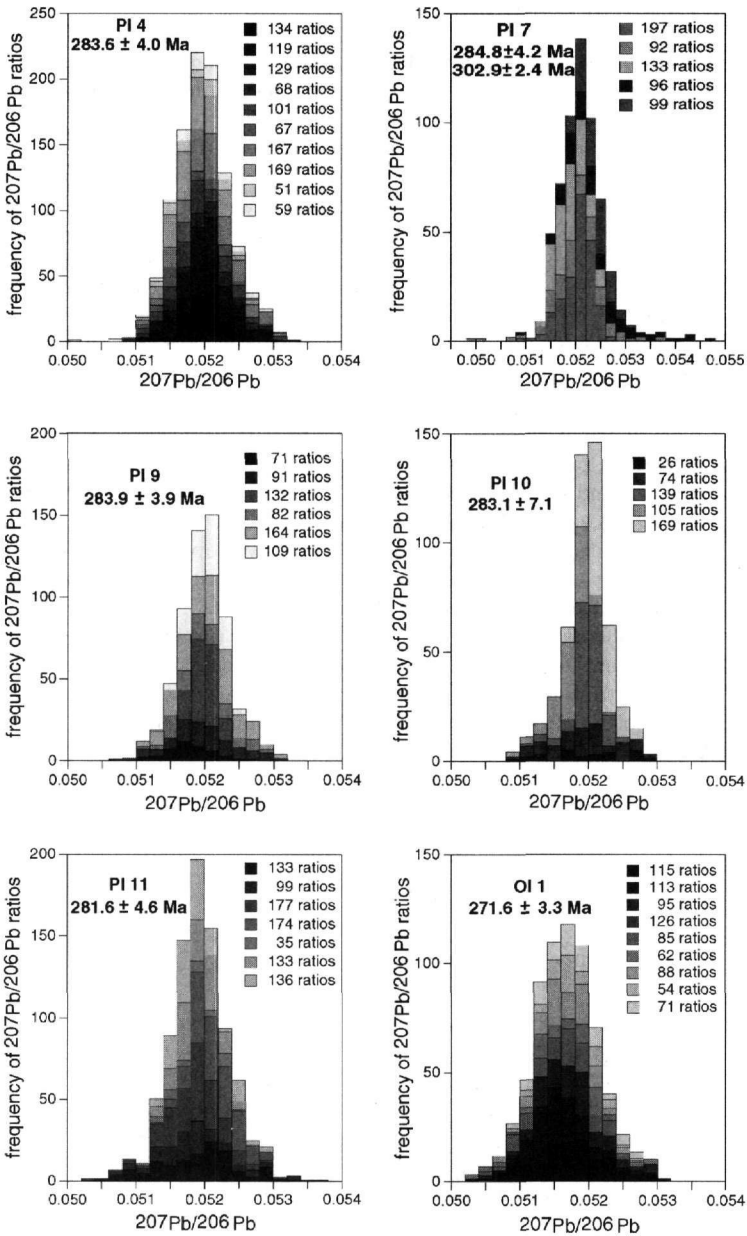


Figure 2. Histogram showing the individual $^{207}Pb/^{206}Pb$ single zircon analyses for the samples from the central Pelagonian zone.

chlorite. The sample location implies that this sample belongs to the basement gneisses.

The zircon population is homogeneous in appearance with euhedral grains up to 0.6 mm in size. These grains are long-prismatic, pink and mainly clear, with only a few grains being turbid. The ages of the zircons from this sample do not, however, form a homogeneous population. Most of the ages cluster in a narrow interval from 276.3-287.3 Ma with a mean age of 283.9±3.9 Ma. Two older grains were discerned with ages of 302.5 and 327.2 Ma respectively. By analogy to sample PL-7 we conclude that these ages either represent mixed ages between the 283.9 Ma event and a much older zircon source, or an early Pelagonian magmatic pulse. One grain yielded an age of 243.8±7.1 Ma, which might reflect Pb loss during a Triassic event or a diffusive Pb loss without age significance.

Sample PL-10 was collected 4 km east of Olympiada village (Fig. 1). This sample shows a schistose fabric due to pervasive foliation. Small, centimetre-sized kink folds suggesting the onset of crenulations fold the foliation itself. Despite the intense deformation, an igneous origin can still be assigned to the rock. The schist is of dioritic composition and consists of elongated feldspars and quartz, amphibole, biotite and chlorite. It is greenish in colour due to the low grade alteration that accompanied deformation. This rock is part of the basement gneisses according to the geological map of Greece (IGME, 1983).

The zircons of this sample are euhedral, clear or slightly turbid, and up to 0.4 mm in size. Their colour is pink and their habit is long-prismatic and bi-pyramidal. The ages of the zircons from this sample vary between 174.0 Ma and 324.3 Ma. The majority of the zircons are close together with a mean age of 283.3±7.1 Ma. We interpret this age as the igneous formation age of the diorite. The grains yielding older ages, around ca. 320 Ma, are again interpreted as inherited grains of an older magmatic phase, and the 174 Ma age as due to secondary Pb depletion.

Sample PL-11 was taken from a locality 2 km east of PL-10 on the road to Kriovrisi, about 800 m above sea level (Fig. 1). The sample is similar to PL-10 but more strongly deformed and the original igneous texture is difficult to recognize. Apart from its pervasive schistosity, a second deformation is suggested by the development of crenulations. The minerals that can be identified are quartz, feldspars, chlorite and blue amphibole. The colour of the rock specimen is bluish-green or light-brownish on foliation planes due to the occurrence of iron hydroxides. According to the geological map of Greece (IGME, 1983), this rock belongs to the Ambelakia unit proper.

The zircons are euhedral, pink, long-prismatic, clear or turbid and up to 0.5 mm in size. The ages of the zircons range between 278.9 and 418.9 Ma. We consider the mean age of 281.6±4.6 Ma as the igneous formation age, whereas that of 418.9 Ma as an indication of zircon inheritance.

Sample OL-1 was collected at 1800 m above sea level on the SW slopes of Mt. Olympos (Fig. 1; see Avgerinas, 1999 for details). It is a weakly-deformed, medium-grained granodiorite with quartz, feldspars, amphibole, and biotite as major constituents. Chlorite is the main alteration product.

The zircons are pink, euhedral, up to 0.5 mm in size and mainly turbid; only a few grains are clear. The ages scatter between 226.2±4.8 and 999±2.0 Ma. The majority is grouped around a mean value of 271.6±3.3 Ma, which appears to date the intrusion age. A second small group of values is around 286.6±4.6 Ma. Secondary Pb loss is indicated by values of 226.2±4.8 Ma and 253.9±6.5 Ma. Some older, probably also inherited grains have ages of 324.7, 438.8, 452.2, and even 999.1 Ma. The scattering of ages obtained for this sample indicates that the intrusion is slightly younger compared to the other granites studied here, and that it incorporated material from other plutons.

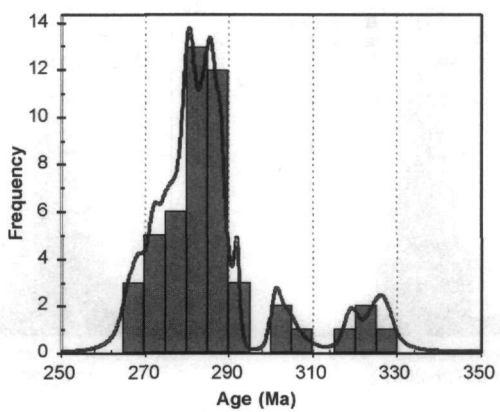


Figure 3. Histogram showing the age distribution of the analysed samples from the Late Carboniferous to Early Permian (330-260 Ma). Curve after Ludwig (1999).

4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The rocks examined in the present study are geochemically classified as granodiorites and granites. They are peraluminous with an A/CNK value >1, and display similarities to I and S-type granites respectively. They are characterized by low HFSE concentrations with Nb < 15 ppm and Zr < 206 ppm. Such properties are typical of magmatic arc rocks formed in an active continental margin environment. Therefore, the geochemical composition of the granites and gneisses analysed in this study and in other regions of the Pelagonian Zone and the Attic-Cycladic Massif is similar to that of granites from modern active continental margins. Although certain Pelagonian granites had been interpreted as extension related (Kotopouli et al. 2000) the majority of these rocks have strong affinities to granites from convergent plate boundaries.

Investigation of the morphologies and the internal structures of the zircons underscore their igneous origin. Metamorphic zircon growth was not documented in our study. Consequently, the interpretation of the zircon ages as intrusion ages is justified. It should be noted that the zircons from the different localities preserved their age information despite Alpine deformation, metamorphism and secondary alteration.

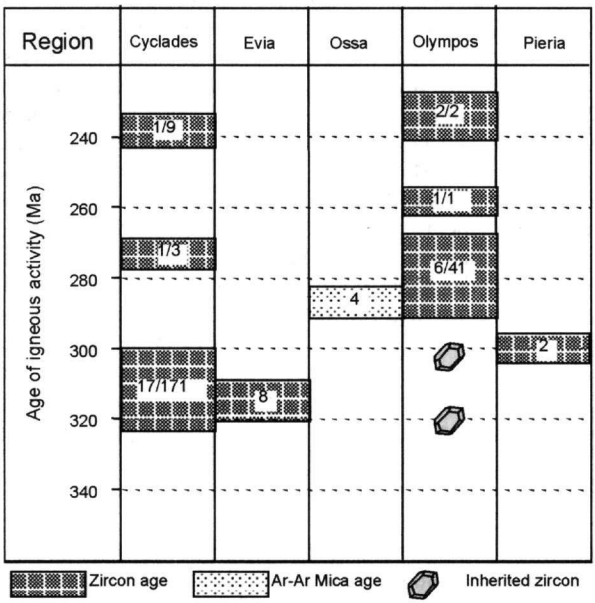


Figure 4. Distribution of igneous formation ages for the various parts of the Pelagonian Zone and the Attic-Cycladic Massif, with data sources (Yarwood & Aftalion 1976, Mountrakis 1983, De Bono 1998, Engel & Reischmann 1998, 2001, and Reischmann 1998). Numbers in boxes: number of samples / zircon grains analysed.

The crystalline basement ages obtained from zircons in this study bear some important implications for the evolution of the Pelagonian Zone. One of these implications concerns the age relations between the different rock units according to previous subdivisions (Schmitt 1983, Schermer 1993). Since all dated samples collected west of Mt. Olympos yield, within error, identical ages, there is no reason to assume that they belong to different units. The only difference between the rocks is the degree of deformation. Igneous formation for this part of the basement is therefore constrained to 280-290 Ma (Fig. 3). The asymmetry of the major peak on the age distribution curve is caused by the relatively younger age (271.6 Ma) of the Mt. Olympos sample OL-1. The inherited grains indicate two minor peaks at 300-310 Ma and around 320Ma (Fig. 3), similar to the age distribution seen in other regions of the Pelagonian Zone and the Attic-Cycladic Massif (Fig. 4). The ages of the inherited grains might be explained by early Pelagonian, (i.e. Late Carboniferous) granites that were subsequently intruded, or partly digested, or remelted by Early Permian granites. The even older zircons have been inherited from a hitherto unknown older source. A minor group of zircons indicates a Triassic age. This is not unique to the Olympos region but is also known from the Cyclades (Keay 1998, Reischmann 1998). We tentatively suggest that this age has a geological significance and might indicate a Triassic event, which can be related to an extensional regime as proposed by Pe-Piper (1997).

If we interpret all mean ages as igneous formation ages, this would imply that all rocks belong to the same

unit. This unit had undergone variable deformation that obscured the igneous appearance of the rocks and, to some extent, affected their chemical compositions. We propose that subdivision of the Pelagonian Zone into gneisses, granites and the Ambelakia unit is no longer appropriate, at least for our study area (see also Pe-Piper et al. 1993b).

The samples we analysed were collected along a SW-NE profile from Verdikoussa village to Mt. Olympos. We see a general increase in the degree of deformation towards the east with the strongest deformation seen in sample PL-11, which is close to the Olympos marbles and according to previous subdivisions would have been assigned an Ambelakia unit origin. All rocks analysed here are granitic-granodioritic in composition despite their variable deformation. Their chemistry is largely similar and their zircons are almost identical in terms of morphology, colour and age. We therefore interpret sample PL-11, and consequently the Ambelakia unit, as part of the basement unit. This basement consists of granites, which are variably deformed to gneisses and thrusted over the Olympos autochthon. The highest degree of deformation is at the base of the nappe (e.g. PL-11) where the granites had been severely overprinted and their igneous texture almost completely erased. Similar observations to the above were made by Lips (1998) for the western flank of Mt. Ossa. If we correlate the two tectonic windows of Olympos and Ossa, the interpretation is straightforward: the basement is a nappe, which appears complex because of the variable deformation. This complexity only reflects the heterogeneity of the deformation that affected various parts of the rather homogeneous granitic basement in different ways.

If we interpret the entire Pelagonian and the Attic-Cycladic Massif as a magmatic arc, then regional variations in the magmatic activity can be seen along strike. In the southern part of this arc, in the Cyclades area, the majority of ages lie between 300 and 320 Ma (Fig. 4). This also applies to Evia Island (De Bono 1998). In the central Pelagonian Zone around Mts. Ossa and Olympos, the 300 Ma age is documented only in inherited grains from this study, while the prevailing igneous phase occurred at ca. 270-290 Ma (Lips 1998 and this study). This implies a shift in magmatic activity along the arc from Late Carboniferous in the south to Early Permian in the north. In the very north of the Pelagonian Zone only a few zircon data are available which do not permit further speculation about timing of magmatic activity. It is, however, clear from the age data available that any attempt at a geodynamic reconstruction of the central Pelagonian must include an ocean on one side of the Pelagonian Zone for a period that lasted at least 30 Ma. Final closure of this ocean is unlikely to have taken place before the end of the arc activity, i.e. before ca. 270 Ma. Zircon ages similar to those of the Pelagonian-Attic-Cycladic magmatic arc (i.e. 320-270 Ma) have been obtained for orthogneiss samples from the Rhodope Massif in southern Bulgaria (319-305 Ma; Peytcheva & von Quadt 1995), as well as from NW Turkey (Okay et al. 1996, Φzmen & Reischmann 1999). Nevertheless, correlations across the Vardar zone should be handled with great care.

REFERENCES

AVGERINAS, A.V. 1999. Structural evolution of the Mt. Olympos carbonate massif. Unpublished MSc thesis, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 114 p. (in Greek with English summary).

DE BONO, A. 1998. Pelagonian margins in central Evia island (Greece). Stratigraphy and geodynamic evolution. Unpublished PhD thesis, Lausanne University, 114 p.

ENGEL, M & REISCHMANN T. 1998. Single zircon geochronology of orthogneisses from Paros, Greece. Bull. Geol. Soc. Greece **32/3,** 91-99.

ENGEL, M. & REISCHMANN, T. 2001. Upper Carboniferous magmatism in the central Aegean region: evidence from basement gneisses of the Cyclades. J. Conf. Abs., **5,** p. 318.

GODFRIAUX, I. 1968. Étude géologigue de la région de l' Olympe (Grèce). Ann. Geol. Pays Hell. **19,** 1-280.

KEAY, S. 1998. The geological evolution of the Cyclades, Greece. Constraints from SHRIMP U-Pb dating. Unpublished PhD thesis, ANU, Canberra.

KILIAS, A. & MOUNTRAKIS, D. 1989. The Pelagonian nappe: Tectonics, metamorphism and magmatism. Bull. Geol. Soc. Greece **23/1,** 29-46 (in Greek with English abstract).

KILIAS, A. 1995. Tectonic evolution of the Olympus-Ossa mountains: emplacement of the blueschists unit in eastern Thessaly and exhumation of Olympus-Ossa carbonate dome as a result of Tertiary extension (central Greece). Mineral Wealth **96,** 7-22.

KOBER, B. 1987. Single-zircon evaporation combined with Pb+emitter-bedding for $^{207}Pb/^{206}Pb$-age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. Contrib. Mineral. Petrol. **96,** 63-71.

KOTOPOULI, C., PE-PIPER, G. & PIPER, D.J.W. 2000. Petrology and evolution of the Hercynian Pieria Granitoid Complex (Thessaly, Greece): paleogeographic and geodynamic implications. Lithos **50,** 137-152.

LIPS, A.L.W. 1998. Temporal constraints on the kinematics of the destabilization of an orogen; syn- to post-orogenic extensional collapse of the Northern Aegean region. Unpublished PhD thesis, Utrecht University, 223 p.

LUDWIG, K.R. 1999. Isoplot version 2.1. Berkeley Geochronology Center Special Publication **1a**.

MOUNTRAKIS, D. 1983. The geological structure of the northern Pelagonian Zone and the geotectonic evolution of the Internal Hellenides. Habilit. Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, 289 p. (in Greek with English summary).

OKAY, A. I., SATIR, M., MALUSKI, H., SIYAKO, M., MONIÉ, P., METZGER, R. & AKY¼Z, S. 1996. Paleo- and Neo-Tethyan events in northwestern Turkey: geologic and geochronologic constraints. In: Yin, A. & Harrison, T.M. (eds). The tectonic evolution of Asia, Cambridge Univ. Press, 420-441.

ÖZMEN, F. & REISCHMANN, T. 1999. The age of the Sakarya continent in W. Anatolia: Implications for the evolution of the Aegean region. J. Conf. Abs., **4,** 805-806.

PEYTCHEVA, I. & VON QUADT, A.V. 1995. U-Pb zircon dating of metagranites from Byala-Reka region in the east Rhodopes, Bulgaria. Geol. Soc. Greece, Sp. Publ., **4,** 637-642.

PE-PIPER, G. 1997. The nature of Triassic extension-related magmatism in Greece: evidence from Nd and Pb isotope geochemistry. Geol.Mag. **135,** 331-348.

PE-PIPER, G., DOUTSOS, T. & MPORONKAY, C. 1993a. Structure, geochemistry and mineralogy of Hercynian granitoids rocks of the Verdikoussa area, northern Thessaly, Greece and their regional significance. Neues Jahr. Min. Abh. **165,** 267-296.

PE-PIPER, G., DOUTSOS, T. & MIJARA, A. 1993b. Petrology and regional significance of the Hercynian granitoids rocks of the Olympiada area, northern Thessaly, Greece. Chem. Erde **53,** 21-36.

REISCHMANN, T. & ANTHES, G. 1996. Geochronology of the Mid German Crystalline Rise west of the River Rhine. Geol. Rundschau **85,** 761-774.

REISCHMANN, T. 1998. Pre-Alpine origin of tectonic units from the metamorphic complex of Naxos, Greece, identified by single zircon Pb/Pb dating. Bull. Geol. Soc. Greece **32/3,** 101-111.

SCHERMER, E. 1993. Geometry and kinematics of continental basement deformation during the Alpine orogeny, Mt. Olympos region, Greece. J. Struct. Geol. **15,** 571-591.

SCHMITT, A. 1983. Nouvelles contributions à l' étude géologique des Pieria, de l'Olympe et de l'Ossa (Grèce du Nord). Unpublished PhD thesis, Mons University, Belgium, 400 p.

STACEY, J.S. & KRAMERS, J.D. 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett. **26,** 207-221.

STEIGER, R.H. & JÄGER, E. 1977. Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. Earth Planet. Sci. Lett. **36,** 359-362.

VERGÉLY, P. & MERCIER, J. 1990. La fenêtre métamorphique de l' Olympe (Macédoine, Grèce); Compression et extension cénozoïques. Bull. Soc. géol. France **18,** 819-829.

YARWOOD, G.A. & AFTALION, M. 1976. Field relations and U-Pb geochronology of a granite from the Pelagonian zone of the Hellenides (High Pieria, Greece). Bull. Soc. Geol. France **7,** 259-264.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 995-1002, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001

Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 995-1002, 2001
Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

MAJOR, TRACE ELEMENT AND SR-ISOTOPE CHARACTERIZATION OF THE SAMOTHRAKI TERTIARY VOLCANIC ROCKS, NE AEGEAN

M. VLAHOU[1], G. CHRISTOFIDES[1], G. ELEFTHERIADIS[1], L. PINARELLI[2], A. KASSOLI-FOURNARAKI[1]

ABSTRACT

Tertiary volcanic rocks of the Samothraki Island were found to show a wide range of composition. Two series have been distinguished showing diverging trends both in major and in trace element diagrams. Sr-isotope data show even more pronounced grouping of the two series thus reinforcing the suggestion of diverse evolutionary processes. A possible origin from either an enriched mantle source for the old volcanic series and mantle plus crust for the young volcanic rock series is suggested. Fractional crystallization or any other closed system process cannot account for the geochemical and isotopic variations seen witin the rock series. More complex processes must be responsible for their evolution history.

KEY WORDS: North Aegean Sea, Samothraki, volcanics, petrology, geochemistry, Sr-isotope, geochronology.

1. INTRODUCTION

Samothraki is an island in the northeast Aegean Sea (Fig. 1) where Tertiary volcanic rocks outcrop. These rocks are considered to belong to the widespread volcanic activity that affected the broader area of the north Aegean Sea including the on-shore areas. It started during the Eocene in the Bulgarian part of the Rhodope Massif and progressively migrated southwards to the central Aegean Sea and western Anatolia, where it died out in the Middle Miocene (Fyticas et al. 1985, Eleftheriadis and Lippolt 1984).

Petrological, geochemical and mineralogical studies on the Samothraki volcanic rocks have been presented by previous workers (Eleftheriadis et al. 1989, 1993) as well as K-Ar geochronology on limited number of samples (Eleftheriadis et al. 1994). New major, trace element and Sr isotope data, as well as Rb-Sr biotite ages are presented in this paper, aiming at contributing to the clarification of the origin and evolution of the Samothraki volcanic rocks. This paper is part of the PhD thesis of the first author.

2. GEOLOGY

The Island of Samothraki belongs geotectonically to the Circum-Rhodope belt (Kauffman et al. 1976). Five units have been distinguished after lithological studies of the area; the basement, the ophiolitic unit, the clastic series, the Tertiary igneous rocks and the Neogene to Quaternary sedimentary unit.

The basement is comprised of low grade metamorphic rocks – argillaceous and quartzose slates, schistose greywackes and marbles - of Mesozoic age (Davis 1963, Heiman 1967). It is partly intruded by the Upper Jurassic ophiolitic unit (Tsikouras et al. 1990) that consists of gabbros, diorites, diabases, and basalts. The whole unit is cut by doleritic dykes and has undergone metamorphic and cataclastic processes (Tsikouras 1992). Middle to Upper Eocene clastic neritic sequence and nummulitic limestones overlay discordantly the ophiolites. Intercalations of pyroclastic materials were found in these sedimentary rocks (Heimann et al. 1972).

The unit of the Tertiary igneous rocks comprises two intrusions of the "Samothraki granite" and the Tertiary volcanic rocks that cover the lower north-east, west and south-west slopes of the island. The granite is a normally zoned high-K calc-alkaline metaluminous to slightly peraluminous intrusion of Miocene age (Kyriakopoulos 1987, Christofides et al. 1990, 2000). The volcanic rocks form mainly domes, dykes, and lava flows that are seen to intrude and in some cases overlie the ophiolites and the clastic neritic series.

The stratigraphy of Samothraki is completed by the Neogene and Quaternary sedimetary rocks that cover most of the periphery of the island.

1. Aristotle University of Thessaloniki, Dept. Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 540 06 Thessaloniki, Macedonia, Greece.
2. CNR, Centro di Studio per la Minerogenesi e la Geochimica Applicata, via La Pira 4, 501 21 Firenze, Italy.

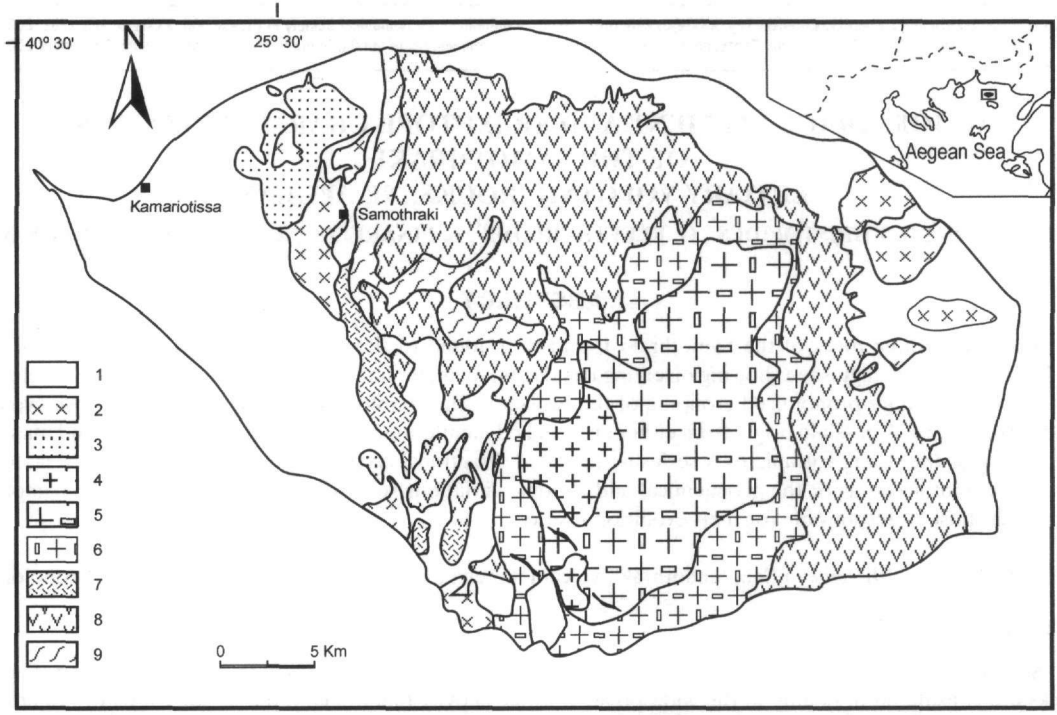


Fig. 1. Schematic geological map of the Samothraki island. 1 = Tertiary-Quaternary sedimentary rocks, 2 = Young Volcanic Rock Series, 3 = Old Volcanic Rock Series, 4-6 = Granitic complex, 7 = Gabbrodiotire, 8 = Ophiolites, 9 = Basement rocks.

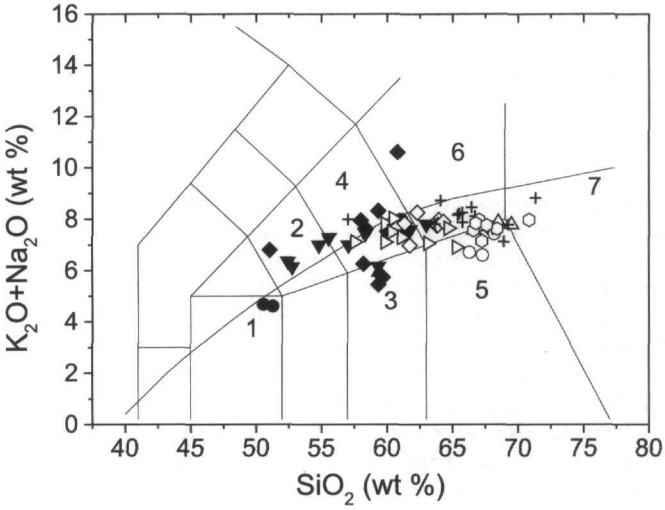


Fig. 2. Classification of the anhydrous normalized volcanic rocks of Samothraki Island after Le Maitre et al. (1989). Open symbols = YVRS, Closed symbols = OVRS. Circle = Hora, Triangle = Brehos, Diamond = Tourli, Cross = Lakoma, Tilted triangle = Ag. Paraskevi, Hexagon = Alonia. 1 = Basalt, 2 = Basaltic trachyande-site, 3 = Andesite, 4 = Trachy-andesite, 5 = Dacite, 6 = Trachyte, 7 = Rhyolite.

Table 1. Major (wt%) and trace element (ppm) values of representative samples from the Samothraki volcanic rocks.

	X-8 B-O	MBR-103 A-O	MT-125 TRAN-O	MX-110 TRAN-O	MT-118 TRA-Y	MAGP-110 HKD-Y	MAL-111 HKD-Y	MLK-109 TRA-Y	MBR-101 HKD-Y	MX-113 HKD-Y	LK-10 R-Y
SiO_2	51.28	56.07	59.15	61.01	63.18	65.06	63.64	65.65	68.88	67.72	70.89
TiO_2	1.40	0.57	0.71	0.71	0.75	0.40	0.58	0.51	0.35	0.39	0.76
Al_2O_3	16.89	13.90	17.52	16.64	14.77	15.58	15.77	14.99	15.11	15.01	13.32
Fe_2O_3	7.20	4.20	5.36	3.85	2.92	2.23	2.60	2.98	2.25	2.01	1.48
FeO	2.65	1.65	0.88	1.85	1.33	0.73	1.52	0.67	0.62	0.98	0.33
MnO	0.22	0.10	0.13	0.15	0.10	0.09	0.09	0.08	0.06	0.07	0.07
MgO	4.00	4.60	1.06	2.31	3.53	1.66	4.19	1.88	1.78	2.00	1.19
CaO	11.44	7.58	6.09	5.02	3.63	3.81	2.00	3.20	2.32	3.04	1.82
Na_2O	4.11	2.81	3.82	3.93	3.04	3.35	3.36	3.61	4.17	4.10	3.15
K_2O	0.50	2.79	3.59	3.59	4.83	3.56	4.16	4.37	3.55	3.54	5.62
P_2O_5	0.31	0.12	0.26	0.23	0.72	0.26	0.48	0.47	0.22	0.24	0.76
LOI	-	5.61	1.44	0.72	1.21	3.28	1.61	1.61	0.90	0.88	0.63
	100.00	100.00	100.01	100.01	100.01	100.01	100.00	100.02	100.21	99.98	100.02
Rb	14	105	131	148	162	160	149	167	170	166	267
Sr	882	723	464	669	859	773	800	1332	826	914	1036
Ba	300	528	656	759	2079	1471	2458	2408	1278	1439	2164
Cr	23	243	<3	37	8	3	15	8	6	12	71
Ni	7	50	<3	10	9	3	5	4	3	3	29
Zn	88	51	75	57	74	52	58	56	41	47	39
V	247	150	134	190	103	77	79	99	68	77	81
Nb	3	6	7	10	18	14	14	17	12	13	17
Zr	197	142	195	199	462	238	319	315	211	229	388
Y	32	-	24	18	13	-	-	-	9	-	16
Co	53	23	16	20	13	5	9	7	7	6	24
Pb	11	24	22	21	32	62	64	82	32	61	47
Th	-	17.00	17	22	24	4.00	36.00	31.00	24	20.00	96
U	1.24	6.35	3.26	4.31	3.97	12.17	8.42	12.64	5.06	9.94	5.5
La	19	28.57	31	32	68	65.59	75.19	104.26	51	75.00	68
Ce	51	52.06	67	68	137	111.35	134.24	185.42	100	132.91	144
Pr	-	6.06	-	-	-	11.09	14.11	21.35	-	14.60	-
Nd	27.7	22.73	29.4	27.7	53.3	39.30	51.58	69.84	34.4	49.45	58.5
Sm	6.73	4.02	6	5.51	8.46	5.20	7.61	9.68	5.48	6.64	9.19
Eu	1.83	1.01	1.51	1.17	1.98	1.66	2.12	2.9	1.22	1.74	2.01
Gd	6.39	4.42	5.37	4.85	6.99	8.31	10.28	12.9	4.72	8.3	7.16
Tb	0.79	0.27	0.59	0.49	0.59	0.31	0.35	0.7	0.36	0.45	0.59
Dy	4.97	2.95	3.74	2.97	3.23	2.50	3.49	3.9	1.98	2.56	3.11
Ho	0.84	0.36	0.61	0.45	0.41	0.28	0.25	0.38	0.25	0.23	0.4
Er	2.58	1.46	1.98	1.41	1.22	1.33	1.22	1.47	0.82	0.90	1.24
Tm	0.33	n.d	0.25	0.17	0.12	n.d	n.d	n.d	0.08	n.d	0.13
Yb	2.55	1.28	2.12	1.47	1.01	1.21	1.07	1.19	0.76	0.90	1.1
Lu	0.31	n.d	0.27	0.17	0.11	n.d	n.d	n.d	0.08	n.d	0.12
Hf	-	1.06	-	-	-	n.d	4.41	0.93	-	n.d	-
Ta	-	0.26	-	-	-	5.15	0.87	0.99	-	4.62	-

- = not analyzed, n.d. = non detected, B = basalt, A = andesite, TRAN = trachyandesite, TRA = trachyte, HKD = high-K dacite, R = rhyolite, O = OVRS, Y = YVRS.

3. ANALYTICAL METHODS

Major and trace elements (Rb – Zr, Table 1) were analyzed by XRF at the Department of Earth Science of the University of Florence by XRF fluorescence. Additional trace elements as well as REE analyses were carried out at the University of Bristol by ICP-MS. Sr isotope analyses on whole rock samples as well as biotite

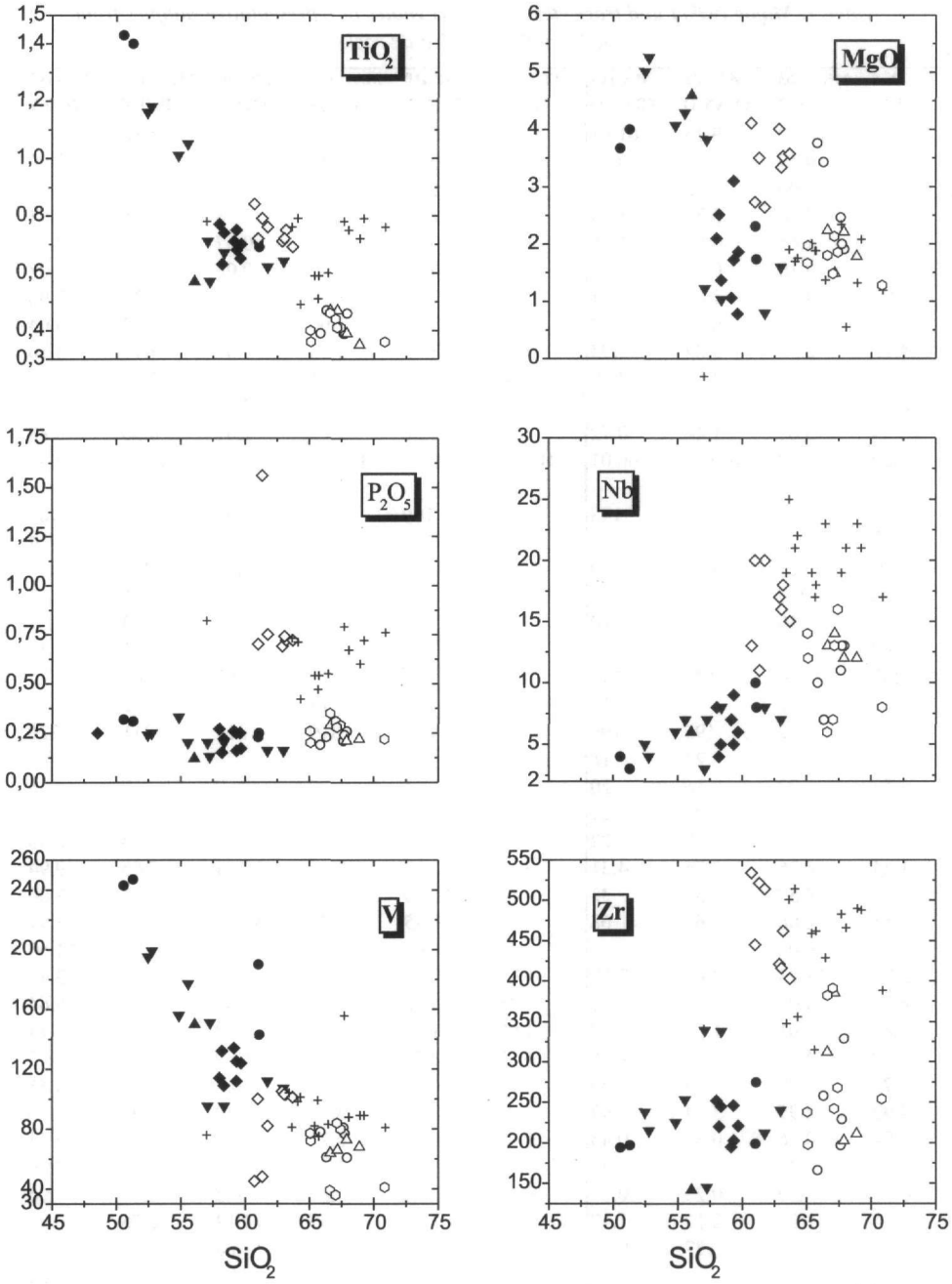


Fig. 3. Variation diagrams for selected major and trace elements of the Samothraki volcanic rocks. Symbols as in Fig. 2.

separates were carried out at the "Istituto di geocronologia e geochimica isotopica", CNR Pisa. Sr isotope ratios were acquired with a multicollector Finnigan MAT 262 mass spectrometer. Rb and Sr concentrations were determined by isotope dilution. Quoted errors are at the 95% confidence level.

4. PETROGRAPHY

The volcanic rocks of Samothraki show a wide compositional range. Previous researches (Eleftheriadis et al.

1989, 1993) have divided these rocks, on the basis of stratigraphic and geochemical criteria, into two series. The Old Volcanic Rock Series (OVRS) is of calc-alkaline to shoshonitic affinity and Oligocene in age. The Young Volcanic Rock Series (YVRS) is of Miocene age and of high-K calc-alkaline to shoshonitic affinity (Eleftheriadis et al. 1994).

The OVRS consists of basalts, basaltic trachyandesites, andesites and trachyandesites (Fig. 2). The rocks mainly occur as lava flows which are sometimes intercalated with a volcaniclastic series that also hosts some products of this volcanic series. Some sills also occur interbedded in the above volcaniclastic series. Macroscopically they are dark in colour with a slight porphyritic to subaphyric texture. They consist mainly of basic plagioclase ($An_{70} - An_{45}$) and pyroxene. In some cases fully altered biotite and hornblende were found. Kaolin, serpentine, zeolites, carbonate minerals and oxides in various ratios were also identified.

The YVRS consists of rhyolites, latites, trachytes and dacites (or high-K dacites as may be qualified in accord with the concept developed by Peccerillo and Taylor, 1976) (Fig 2). Field evidence show that they mainly form lava domes intruding the OVRS as well as the volcaniclastic series mentioned above. They are in general lighter in colour than the OVRS and are characterized by the presence of idiomorphic phenocrysts of K-feldspar, which can reach 10 cm in length. Other minerals that were identified are quartz, plagioclase and biotite. Hornblende is found in great amounts but not in all areas/domes, while small amounts of pyroxene were also noted.

5. GEOCHEMISTRY

Geochemical grouping between the two series can be identified in most variation diagrams. MgO, Ti_2O (Fig. 3) and FeO (not shown) show negative correlation with silica in both series although the slope and intercept are different. V (Fig. 3), Co, Cu, Zn, Y (not shown) show similar variations. P_2O_5 (Fig. 3) also show grouping although no trend is evident in either series. However, diverse correlation is evident in some trace element variation diagrams like Nb, Zr, Ba.

REE abundances are also higher in YVRS than OVRS; SREE ranges from 201 to 414 in the former and from 125 to 238 in the latter group. The chondrite – normalized REE patterns (Fig. 4) are tightly banded in each series. However, LREE to HREE fractionation is distinctly higher in the young compared to the old series where HREE patterns are relatively flat. $(La/Sm)_N$ ranges from 1,7 to 5,8 with an average value of 3,6 for the OVRS and from 4,6 to 7,8 with an average value of 6,0 for the YVRS. $(Gd/Yb)_N$ ranges from 1,9 to 7,7 with an average of 3,3 for the OVRS and a respective range of 4,4 to 9,5 with an average of 6,8 for the YVRS. Eu anomaly is distinctly negative in both series implying that crystallization of feldspar was important in the evolution of both series.

The higher content of incompatible elements in the YVRS is also shown in figure 5 where the MORB-normalised spiderdiagrams (Pearce 1982) of selected samples are presented. Both series have similar multi-

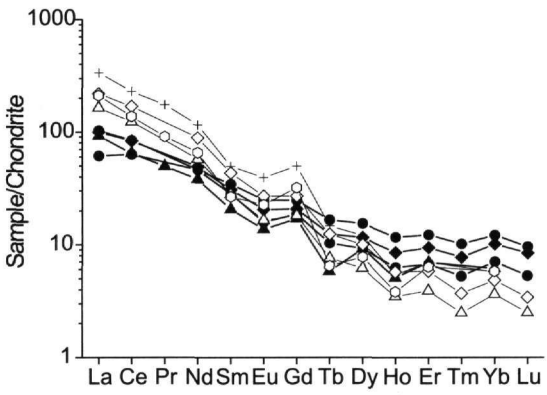


Fig. 4. Chondrite-normalised REE patterns. Normalization after Boynton (1984). Symbols as in Fig. 2.

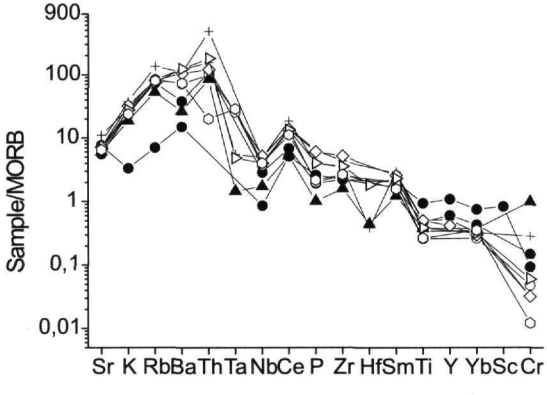


Fig. 5. MORB-normalized spiderdiagrams of incompatible elements of Samothraki volcanic rocks. Normalization after Pearce (1982). Symbols as in Fig. 2.

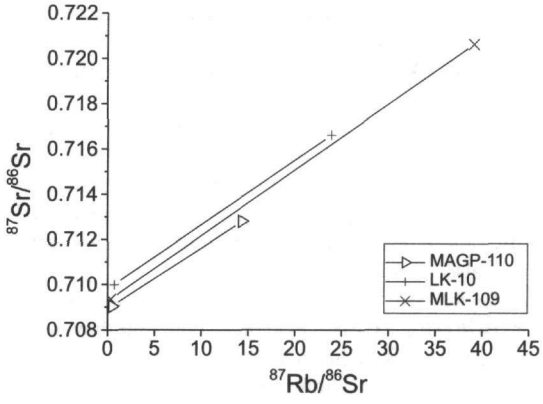


Fig. 6. Plot of $^{87}Rb/^{86}Sr$ vs $^{87}Sr/^{86}Sr$ (measured values) for whole rock – mineral pairs that yield isochrone ages.

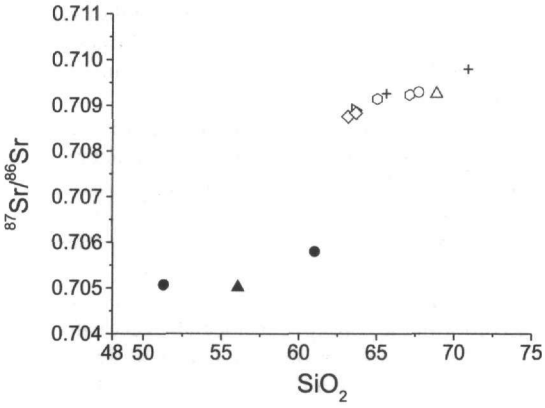


Fig. 7. Initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs rock silica for analyzed samples from Samothraki island. Symbols as in fig. 2.

element profiles with strong enriched in LIL elements. They also show negative anomalies in Nb and Ti which is a characteristic feature of rocks from subduction related environments. Negative anomaly of Ba in respect to Rb and Th is also expressed by some samples. Similar anomaly is also shown by igneous rocks of the broader Rhodope Massif (Eleftheriadis 1995, Harkovska et al. 1998, Nedialkov & Pe-Piper 1998, Yanev 1998). Harkovska et al. (1998) suggest that the prominent negative Ba, Sr and Eu anomalies indicate feldspar fractionation.

6. SR-ISOTOPE RATIOS

In Table 2, Sr-isotope data for 11 samples is presented. Biotite separates from three samples of the YVR series, along with their respective whole rocks, were used to yield three independent Rb-Sr isochron ages. Rb/Sr biotite ages of the analyzed samples, reported in table 2 show small variation around the value of 20 Ma. This age is in agreement with data from Eleftheriadis et al. (1994), who dated the YVRS by K-Ar hornblende-rock method as Early Miocene (22,3 - 18,9 Ma). Regarding the OVRS, their mineral constituents, that are in most cases altered, did not allow to obtain Rb/Sr mineral ages. However, K-Ar whole rock ages obtained by the above researchers, gave an average value of 25 Ma (Eleftheriadis et al. 1994). Thus, initial Sr isotope ratios of YVRS and OVRS were calculated at 20 and 25 Ma, respectively. It must be emphasized here that the age difference between the two series is too small to affect the calculation of the initial Sr-isotopic ratio.

It is evident that the distinction between the two series is even more prominent in the isotopic data (Fig 7). The data obtained show significant coherence for each group. To be more specific the Sr initial isotopic ratio for the samples of the OVRS ranges between 0,70501 and 0,70581, whereas for the samples of the YVRS between 0,70876 and 0,70978 (Table 3). This data is similar to the initial Sr isotopic composition of collision related volcanic rocks in Eastern Rhodopes and Western Thrace (Yanev et al. 1998). In figure 7 a slight positive trend in the YVRS can be seen suggesting an open rather than a closed-system evolution.

7. DISCUSSION

It is evident from this study that the two volcanic series of Samothraki Island show distinct geochemical and isotopic characteristics. The OVRS show high Ni and Cr concentrations and high #Mg. The low LREE to HREE fractionation is another evidence of their diversity. The initial Sr-isotopic ratio of 0,70501 to 0,70581 indicate that a mantle component took part in the petrogenesis of this series.The relatively high concentrations of LIL elements and the Sr-isotope values lead to the conclusion that an upper enriched mantle is most probably the source region of the old volcanic rock series of Samothraki.

YVRS on the other hand show higher silica content and higher concentration of incompatible elements than OVRS. They present higher LREE to HREE fractionation. The above together with their initial Sr-isotope values of 0,70876 to 0,70978 indicate the involvement of a crustal component in their origin. Mineralogical data indicate that this melt could be mixed or affected in some way by another, more mafic component, possibly of mantle origin.

Geochemical grouping of the samples both in the variation diagrams of the major and trace elements (Fig.

Table 2. Sr-isotope ratio of Samothraki volcanic rocks and minerals. WR = whole rock, Bi = biotite, $(^{87}Sr/^{86}Sr)_m$ = measured values, $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$ = initial ratio.

	Sample	Material	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_m$	+/-	Rb	Sr	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_i$	+/-	Age (Ma)
YVRS	MAGP-110	WR	0,49952	0,709035	7	150	870	0,70890	4	
		Bi	14,350	0,712788	3	406	82			19
	LK-10	WR	0,71764	0,709987	9	271	1091	0,70978	5	
		Bi	23,896	0,716606	5	593	72			20
	MLK-109	WR	0,33068	0,709353	5	175	1530	0,70926	3	
		Bi	39,168	0,720620	6	511	38			20
	MT-118	WR	0,545	0,708906	10	162	859	0,70876		
	MAL-111	WR	0,598	0,709312	11	160	773	0,70915		
	MBR-101	WR	0,56339	0,709415	10	172	880	0,70926		
	MX-113	WR	0,49526	0,709426	10	169	1005	0,70929		
OVRS	MX-110	WR	0,57462	0,706008	8	143	719	0,70581		
	MT-125	WR	0,69335	0,705459	10	116	485	0,70522		
	MBR-103	WR	0,37940	0,705140	12	99	757	0,70501		
	X-8	WR	0,047	0,705089	6	14	861	0,70507		

3) and the Sr-isotope initial ratio vs silica diagram (Fig. 7) is in favour of different paths of evolution for the two series. The cross cutting REE patterns (Fig. 4) the compositional variations in many diagrams of figure 3 and the Sr-isotopic composition, all suggest that the tow series are not genetically related. The YVRS could not result from the OVRS not only by simple fractional crystallization but even by an open system evolution scheme. Geological observations and mineral chemistry indicate that both series may be influenced -at different degrees- by AFC and/or MFC. This is in accordance with the alternative suggestion by Eleftheriadis et al. (1993) for the evolution of YVRS through magma mixing processes.

Latest studies in the broader area of the Rhodope massif show that during the Oligocene – Miocene the area was affected by an extensional stress field. Potassium-rich igneous activity is a common feature of post-collisional extension orogens (Pe Piper et al. 1998). Anomalies of multi-element MORB-normalised spiderdiagrams of the samples studied, are similar with those shown by igneous rocks from the broader area, of similar age (Harkovska et al. 1998, Nedialkov & Pe-Piper 1998, Yanev 1998) and were attributed to an older subduction environment that affected the source material of those rocks. For the Samothraki igneous rocks Pe-Piper et al. (1998) proposed a lithospheric mantle source based on Pb-isotope composition and trace element data. This is in accordance with our Sr-isotopic data for the OVRS. However further study is needed to determine the true origin and evolution of the YVRS.

ACKNOLEDGEMENTS

Isotopic analyses have been carried out by means of the facilities of CNR Pisa, "Instituto di geocronologia e geochimica isotopica". The trace element analyses were carried out with the support of the "Training and Mobility of Researchers" Program of the Dept. of Earth Science of the University of Bristol. Many thanks we also owe to the Geology Dept. of the University of Florence for all the help in obtaining our supplementary data and Dr Koroneos for his comments on this paper.

REFERENCE

BOYNTON W. V. (1984) Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Rare earth element geochemistry, ed. Henderson P., Elsevier, 63-114.

CHRISTOFIDES G., ELEFTHERIADIS G., ESSON J. (1990) Preliminary results on the magmatic evolution of the island of Samothraki granite (N. Greece). *Geol. Rhodop.*, **2**, 213-226.

CHRISTOFIDES G., ELEFTHERIADIS G., ESSON J. SOLDATOS T., KORONEOS A., BROECKER M. (2000) The evolution of the Samothraki granitic pluton (N. Aegean sea, Greece): geochronology, chemical and isotopic constraints for AFC modeling. *Proc. 3rd Int. Conf. Geol. Eastern Mediter.*, eds. Panayides I., Xenophontos

C. and Malpas J., Nicosia, Cyprus.
DAVIS E. (1963) Geological structure of Samothraki island. *Annal. Geol. Pays Hell.*, **14**, 133-188 (in greek).
ELEFTHERIADIS G. (1995) Petrogenesis of the oligocene volcanics from the central Rhodope massif (N. Greece). *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1169-1182.
ELEFTHERIADIS G. AND LIPPOLT H. J. (1984) Altersbestimmungen zum oligozaenen Vulkanismus der Sued-Rhodopen/Nord-Griechenland. *N. Jb. Geol. Palaeont. Mh.*, **3**, 179-191.
ELEFTHERIADIS G., ESSON J., SOLDATOS T., CHRISTOFIDES G. (1993) Magmatic evolution of the Tertiary volcanic rocks of Samothraki island (Thrace, N. Greece). In: Honnorary Publication A. Panagos, **?**, ?.?. Polytechnical School, Athens, 330-348.
ELEFTHERIADIS G., CHRISTOFIDES G., MAVROUDCHIEV B., NEDYALKOV R., ANDREEV A., HRISTOV L. (1989) Tertiary volcanics from the East Rhodopes in Greece and Bulgaria. *Geol. Rhodop.*, **I**, 202-217, Kliment Ohridski University Press.
ELEFTHERIADIS G., PE-PIPER G., CHRISTOFIDES G., SOLDATOS T., ESSON J. (1994) K-Ar dating of the Samothraki volcanic rocks, Thrace, North-Eastern Aegean (Greece). *Bull. Geol. Soc. Greece*, **30/1**, 205-212.
FYTICAS M., INNOCENTI F., MANETTI P., MAZZUOLI R., PECCERILLO A., VILLARI L. (1985) Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region. In: The geological evolution of Eastern Mediteranean, Geological Society Publication No17, eds. J.E. Dixon and A.H.F. Robertson, Blackwell Scientific Publications, 687-699.
HARKOVSKA A., MARCHEV P., MARCHEV PH., PECSKAY Z. (1998) Paleogene magmatism in the central Rhodope area, Bulgaria – A review and new data. *Acta Vulcan.*, **10(2)**, 199-216.
HEIMANN K. (1967) Uber das Alter praetertiarer Gesteine des Nordwestterls der Insel Samothraki (Griechenland). *Proc. Acad. Athens*, **42**, 153-160.
HEIMANN K. O., LEBKUCHNER H., KRETZLER W. (1972) Geological map, Samothraki, 1:50,000, I.G.M.E., Athens.
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. Soc. Geol. France*, **18**, 225-230.
KYRIAKOPOULOS G.(1987) Geochronological, geochemical, mineralogical study of tertiary plutonic rocks of the Rhodope Massif and their isotopic character. PhD Thesis, University of Athens (in greek).
LEMAITRE R.W., BATEMAN P., DUDEK A., KELLER J., LAMEYRE LE BAS M.J., SABINE P.A., SCHMID R., SORENSEN H., STRECKEISEN A., WOOLEY A.R., ZANETTIN B. (1989) A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell, Oxford.
NEDIALKOV R., PE-PIPER G. (1998) Petrology of the volcanism in the southeastern part of the Momchilgrad-Arda volcanic region, southeastern Bulgaria. *Acta Vulcan.*, **10(2)**, 243-253.
PEARCE J.A. (1982) Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. *In* "Andesites: orogenic andesites and related rocks", Thorpe, R.S. ed. Wiley, Chichester, 525-548.
PECCERILLO R., TAYLOR S.R. (1976) Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contr. Miner. Petrol.*, 58, 63-81.
PE-PIPER G., CHRISTOFIDES G., ELEFTHERIADIS G. (1998) Lead and neodymium isotopic composition of Tertiary igneous rocks of northern Greece and their regional significance. *Acta Vulcan.*, **10(2)**, 255-263.
TSIKOURAS V. (1992). The ophiolites of Samothraki island (N. Aegean Sea, Greece)- Investigation of the geological, petrological and geochemical characteristics of the ophiolites and of the associated, adjacent formations. PhD. Thesis, University of Patras (in greek).
TSIKOURAS V., PE-PIPER G., HATZIPANAGIOTOU K. (1990). A new date for the ophiolite on the northeastern margin of the Vardar zone, Samothraki, Greece. *N. Jb. Miner. Mh.*, **11**, 521-527.
YANEV Y. (1998) Petrology of the Eastern Rhodopes paleogene acid volcanics, Bulgaria. *Acta Vulcan.*, **10(2)**, 265-277.
YANEV Y., INNOCENTI F., MANETTI P., SERRI G. (1998) Upper Eocene-Oligocene collision related volcanism in Eastern Rhodopes (Bulgaria) – Western Thrace (Greece): petrogenetic affinity and geodynamic significance. *Acta Vulcan.*, **10(2)**, 265-277.

ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ
ORE DEPOSITS

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1005-1013, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1005-1013, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΜΑΦΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΚΟΥ ΤΥΠΟΥ ΚΑΣΣΙΤΕΡΩΝ (ΣΑΠΠΕΣ) ΚΑΙ ΠΑΓΩΝΗΣ ΡΑΧΗΣ (ΚΙΡΚΗΣ) / ΘΡΑΚΗ*

Π. ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Οι εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού – μολυβδαίνιου των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης συνδέονται γενετικά με υποηφαιστείτες διοριτικής έως δακιτοανδεσιτικής σύστασης που τοποθετήθηκαν στον χώρο της νοτιοανατολικής Ροδόπης κατά την διάρκεια του Ολιγοκαίνου. Οι μεταλλοφορίες αποτέθηκαν κατά την διάρκεια αλβιτικής / ποτασσικής εξαλλοίωσης των διεισδύσεων σε θερμοκρασίες περί τους 400°C από βράζοντα μαγματικά –υδροθερμικά διαλύματα. Ορυκτοχημικές μελέτες σε μαγματικούς και υδροθερμικού βιοτίτες και αμφιβόλους από τις δύο εμφανίσεις των διεισδύσεων κάτω από μαγματικές έως μαγματικές – υδροθερμικές συνθήκες. Η οξείδωση αυτή συνδέεται με την απελευθέρωση ρευστών φάσεων από το μάγμα που οδήγησαν τελικά στον σχηματισμό των μεταλλοφοριών πορφυρικού τύπου.

ABSTRACT

The porphyry Cu-Mo mineralizations at Kassiteres and Pagoni Rachi are genetically related with dioritic to dacitoandesitic subvolcanic rocks that were and preliminary microthermometric data indicate that the hypogene mineralizations were introduced during albitic / potassic alteration of the intrusives and temperatures about 400°C from boiling magmatic-hydrothermal fluids. Electron microprobe major element analyses are presented for magmatic and hydrothermal biotites and amphiboles from both occurences. Hydrothermal biotites in the albitic / potassic zones are more magnesian than their magmatic counterparts and therefore close to phlohopite end – member composition. The amphiboles from Kassiteres range from magnesio – hornblende to actinolite, commonly within the same grain. Moreover the chemical data in both magmatic and hydrothermal biotites and amphiboles from the above two occurences indicate a Mg – and Si – enrichment and a Ti – depletion during crustallization and cooling from magmatic to late magmatic – early hydrothermal conditions. It is likely that an increase in oxyzen fugacity accompanied their chemical evolution. This oxidation trend is associated with the fluid exsolution of the magmas resulting in the development of the studied porphyry type mineralizations. Elements, which are also depleted from Mg – rich (more oxidized) amphiboles and biotites (K, Na, Fe and Ti) are partitioned in the magmatic – hydrothermal fluid phase and are responsible for the albitic / potassic altaration of both occurences.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού – μολυβδαίνιου, μαγματικοί και υδροθερμικοί βιοτίτες, αμφίβολοι, υστερομαγματικά – πρώιμα υδροθερμικά διαλύματα, οξείδωση.

KEY WORDS: porphyry copper – molybdenum, magmatic and hydrothermal biotites, amphiboles, late magmatic – early hydrothermal fluids, oxidation.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γεωλογία της περιοχής Κασσιτερών – Κίρκης – Αισύμης χαρακτηρίζεται από τριτογενείς ηφαιστειογενείς σχηματισμούς καθώς και υποηφαιστειακές διεισδύσεις ενδιάμεσης έως όξινης σύστασης και έχει εκτενώς περιγραφεί από Κατιρτζόγλου (1986) και Michael et al., (1989). Με τις διεισδύσεις αυτές συνδέονται γενετικά και οι μεταλλοφορίες πορφυρικού τύπου της Παγώνης Ράχης και των Κασσιτερών (Εικ. 1).

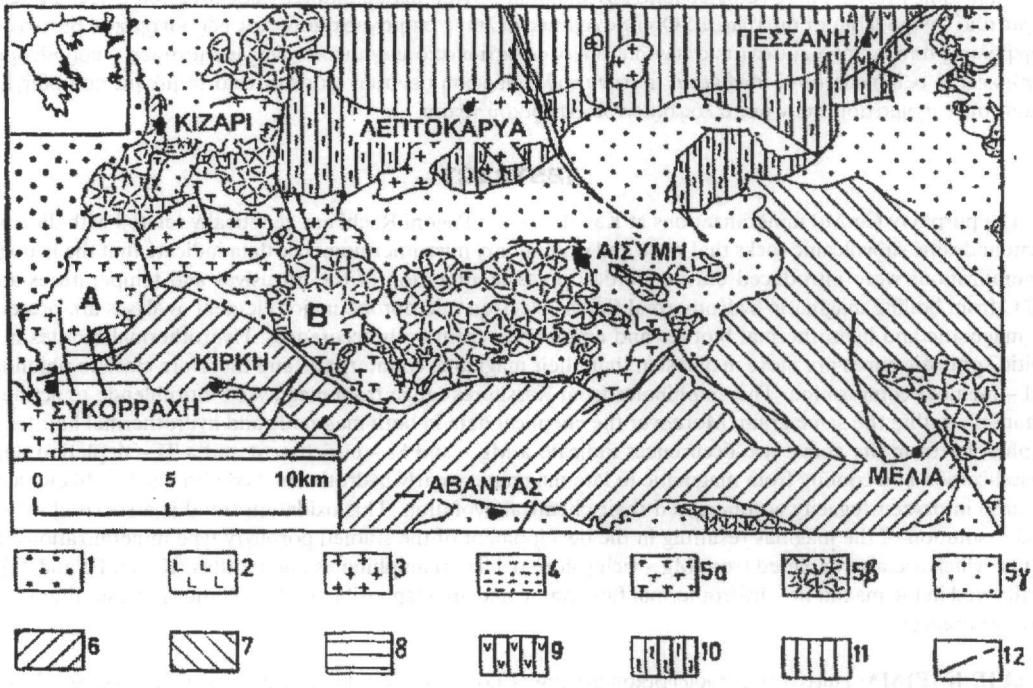
Η εμφάνιση πορφυρικού χαλκού που εντοπίστηκε στις Κασσιτερες (περί τα 3,5 χλμ ΒΑ της Συκορράχης) συνδέεται με τις υποηφαιστειακές διεισδύσεις της περιοχής. Διακρίθηκαν ένας χαλαζιακός μονζοδιορίτης, ένας πυροξενικός – βιοτιτικός διορίτης (στη συνέχεια θα αναφέρεται σαν «διορίτης») και ένας πυροξενικός

* MINERAL COMPOSITION OF MAFIC MENERALS AND ORE DEPOSITION FROM THE KASSITERES (SAPPES) AND PAGONI RACHI (KIRKI) PORPHYRY CU-MO PROSPECTS / W. THRACE.

1. University of Athens, Department of Geology, Section of Mineralogy and Petrology, Panepistimioupoli, 15784 Zografou, Athens, Greece.

πορφυρικός διορίτης (Voudouris, 1993, 1997). Η μεταλλοφορία εντοπίζεται σε ζώνη αλβιτικής / ποτασσικής εξαλλοίωσης η οποία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη στον «διορίτη», καθώς επίσης απαντά και σε γειτονικές περιοχές του χαλαζιακού μονζοδιορίτη και πορφυρικού διορίτη. Στην ανωτέρω ζώνη υδροθερμικός βιοτίτης, αλβίτης, K – ούχος άστριος, ακτινόλιθος και τιτανίτης αντικαθιστούν ή σχηματίζουν ψευδομορφώσεις πρωτογενών ορυκτών καθώς επίσης απαντούν σαν διάσπαρτοι κόκκοι ή συσσωματώματα στην κύρια μάζα του πετρώματος. Ο σιδηροπυρίτης και χαλκοπυρίτης είναι τα κύρια μεταλλικά ορυκτά και παρατηρούνται σε συμφύσεις με τον βιοτίτη ή είναι διάσπαρτοι στην κύρια μάζα.

Η μεταλλοφορία πορφυρικού Cu – Mo της Παγώνης Ράχης τοποθετείται περίπου 4,5 km ΒΑ του χωριού Κίρκη. Η μεταλλοφορία περαγράφηκε από Αρίκας (1979β, 1981) και συνδέεται με ένα αμφιβολιτικό – βιοτιτικό υποηφαιστείτη δακιτοανδεσιτικής σύστασης. Η εμφάνιση χαρακτηρίζεται από μια κεντρική ζώνη εξαλλοίωσης η οποία αποτελείται, όπως και η προαναφερθείσα των Κασσιτερών, από αλβίτη (+ K – ούχο άστριο), βιοτίτη, ακτινόλιθο και φθορίτη και διαπερνάται από πολυάριθμα χαλαζιακά φλεβίδια σε μορφή πλέγματος φλεβιδίων (stockwork). Η υπογενετική μεταλλοφορία αποτελείται από οξείδια και θειούχα ορυκτά τα οποία είναι διάσπαρτα στο πέτρωμα, πληρούν ρωγμές, και συνδέονται με τις χαλαζιακές φλέβες. Η μεταλλοφορία περιλαμβάνει σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, μολυβδαινίτη και μαγνητίτη.



Εικ. 1: Γεωλογικός χάρης περοχής Κίρκης – Αισύμης (από Κατιρτζόγλου, 1986). 1. Τεταρτογενείς αποθέσεις: Πριαμπόνιο – Μειόκαινο: 2. Φλέβες ρυολιθικής σύστασης: 3. Μονζοδιορίτες, Γρανοδιορίτες: 4. Όξινοι τόφφοι και ρυόλιθοι (Πεσσάνη): 5. Ηφαιστειακή σειρά ενδιάμεσης σύστασης και ιζήματα (α) τόφφοι και παρεμβολές εκχύσεων, (β) υποηφαιστείτες και εκχύσεις, (γ) ψαμμίτες / άργιλοι και τοφφίτες: 6. Βαθμίδα Λουτησίου: Μεσοζωικό: 7. Ενότητα Δρυμού – Μελίας: Ενότητα Μάκρης: Ροδοπική μάζα: 9. Υπερβασικά σώματα: 10. Αμφιβολιτική σειρά: Γνευσιακή σειρά: 12. Ρήγμα: Περιοχές έρευνας: Α. Κασσιτερές, Β: Παγώνη Ράχη.

Fig. 1: Generalized geologic map of the Kirki – Esymi area (after Katirtzoglou, 1986). 1. Quaternary: Upper Eocene – Miocene: 2. Rhyolitic dikes: 3. Monzodiorites, granodiorites: 4. Acid tuffs and rhyolites (Pessani): 5. Volcanic series of intermediate composition and sediments (a) tuffs with lava flows intercallations, (b) subvolcanics and flows, (c) sandstones / clays and tuffites: 6. Loutetian sediments: Mesozoic: 7. Drymoiu – Melias series: 8. Makris series: Rhodope Massiv: 9. Ultrabasic bodies: 10. Amphibolitic series: 11. Gneisses: 12. Faults: Areas of investigation: A. Kassiteres, B. Pagoni Rachi.

Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει ορυκτοχημικά και προκαταρκτικά μικροθερμομετρικά δεδομένα που περιγράφουν τις συνθήκες απόθεσης των παραπάνω μεταλλοφοριών.

2. ΟΡΥΚΤΟΧΗΜΕΙΑ ΜΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑ ΙΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΩΝ ΜΑΦΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Βιοτίνες: Βιοτίτης απαντά στην περιοχή των Κασσιτερών και Παγώνης Ράχης τόσο σαν πρωτογενές μαγματικό ορυκτό όσο και σαν δευτερογενές ορυκτό, προϊόν της μαγματικής – υδροθερμικής εξαλλοίωσης των υποηφαιστειακών διεισδύσεων. Ο υδροθερμικός βιοτίτης σχηματίζει είτε ακανόνιστες συσσωματώσεις από μικρά αλλά καλά κρυσταλλοποιημένα ελάσματα (σε θέσεις έντονης αλβιτικής / ποτασσικής εξαλλοίωσης: καθολική εξαλλοίωση) ή εκτοπίζει φαινοκρυστάλλους πρωτογενών μαφικών ορυκτών, πυροξένων και αμφιβόλων (επιλεκτική εξαλλοίωση). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές από 65 συνολικά μικροαναλύσεις σε μαγματικούς και υδροθερμικούς βιοτίτες των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης. Ο χημισμός των μαφικών ορυκτών έγινε με βάση μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή Camebax "EMX" τύπου Microbeam στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας – Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου του Αμβούργου.

Πιν. 1. Μικροαναλύσεις (μέσες τιμές σε % κ.β.) και χημικός τύπος βιοτιτών
Table 1: Microprobe analyses (mean values in wt%) and structural formula of biotites

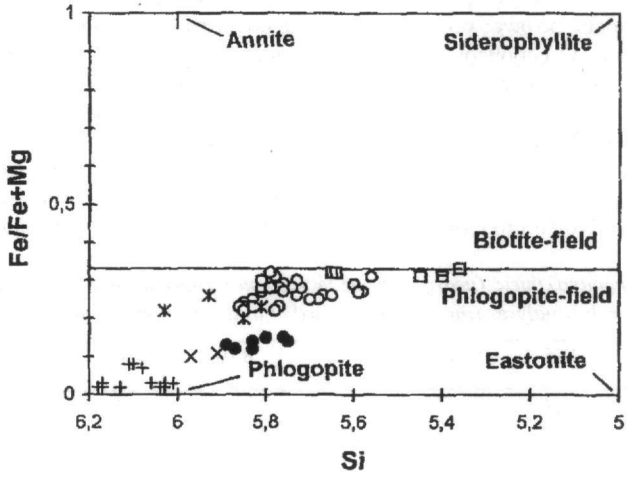
Sample	776	584	836	705a	705b	870	720	AR1	AR2
n	13	12	7	7	2	10	4	6	4
SiO_2	38.95	39.93	38.86	40.54	41.54	43.42	43.60	36.87	41.01
TiO_2	4.88	4.95	4.35	4.92	2.91	2.26	2.83	3.35	2.35
Al_2O_3	12.04	12.46	12.14	12.32	12.07	11.36	11.15	15.20	13.09
FeO_t	11.34	12.59	10.69	6.08	4.90	1.20	3.42	13.56	10.56
MnO	0.06	0.07	0.13	0.03	0.04	0.03	0.02	0.17	0.11
MgO	18.21	17.59	18.63	21.17	23.22	26.26	24.22	16.50	20.00
CaO	0.01	0.03	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.10	0.02
Na_2O	0.27	0.26	0.40	0.35	0.34	0.53	0.51	0.60	0.33
K_2O	9.24	9.02	8.83	9.34	9.26	9.36	9.10	8.66	8.05
Total	95.00	96.90	94.04	94.75	94.32	94.42	94.85	95.01	95.53
				Number of ions on the basis of 22 O					
Si	5.74	5.77	5.75	5.82	5.94	6.09	6.13	5.48	5.90
Al_{IV}	2.09	2.12	2.12	2.08	2.03	1.88	1.85	2.52	2.10
Al_{VI}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.13
Mg	4.00	3.79	4.11	4.53	4.95	5.49	5.08	3.66	4.29
Mn	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
Ti	0.54	0.54	0.48	0.53	0.31	0.24	0.30	0.38	0.25
Fe	1.40	1.52	1.32	0.73	0.59	0.14	0.40	1.69	1.27
K	1.74	1.66	1.67	1.71	1.69	1.67	1.63	1.64	1.48
Na	0.08	0.07	0.11	0.10	0.09	0.14	0.14	0.17	0.09
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
X_{mg}	0.74	0.71	0.76	0.86	0.89	0.98	0.93	0.68	0.77

ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: 776, 584, 836 (μαγματικοί βιοτίτες, χαλαζιακός μονζοδιορίτης): 705a (μαγματικοί βιοτίτες, πυρ. – βιοτ. Διορίτης): 705b (υδροθερμικοί βιοτίτες, επιλεκτική αλβ. / ποτασσική εξαλλ. διορίτη): 870, 720: (υδροθερμικοί βιοτίτες, καθολική αλβ. / ποτασσική εξαλλ. διορίτη): ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: AR1 (μαγματικοί βιοτίτες, δακιτικός ανδεσίτης): AR2 (υδροθερμικοί βιοτίτες, δακιτικός ανδεσίτης): FeOt:ολικός σίδηρος σαν FeO: n: αριθμός αναλύσεων.

KASSITERES: 776, 584, 836 (magmatic biotite: quartz monzodiorite): 705a (magmatic biotites: pyroxene – biotite diorite): 705b (hydrothermal biotites: selective alb. / pot. alteration of diorite): 870, 720 (hydrothermal biotites, pervasive alb. / pot. alteration of diorite): PAGONI RACHI: AR1 (magmatic biotites, dacitic andesite): AR2 (hydrothermal biotites, dacitic andesite): FeO_t: total iron as FeO: n: number of analyses

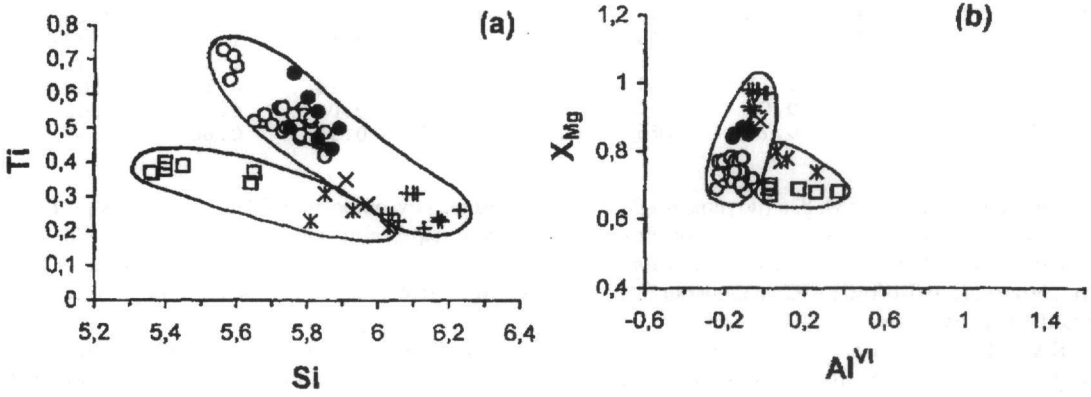
Οι εξεταζόμενοι μαγματικοί βιοτίτες των Κασσιτερών είναι πλούσιοι σε Ti και φτωχοί σε Al. Το αργίλιο δεν επαρκεί, για να πληρωθούν οι τετραεδρικές θέσεις με οκτώ άτομα. Αυτό το τετραεδρικό έλλειμα θέσεως (vacancy) είναι μικρότερο σε υδροθερμικούς βιοτίτες και εξισορροπείται με τοποθέτηση Ti ή Fe^{3+} σε τετραεδρικές θέσεις. Το άθροισμα των ατόμων σε οκταεδρικές θέσεις είναι σε όλους τους κρυστάλλους μικρότερο από 6 για $O_{20}(OH_4)$. Στο διάγραμμα Fe / Fe + Mg vs. Si (Εικ. 2) όλοι οι αναλυθέντες βιοτίτες προβάλλονται στο πεδίο του φλογοπίτη. Οι υδροθερμικοί βιοτίτες από την καθολική αλβιτική / ποτασσική εξαλλοίωση των Κασσιτερών έχουν περισσότερα από 6 άτομα Si και προβάλλονται εκτός του ορίου που χαρακτηρίζει τον στοιχειομετρικό φλογοπίτη. Οι διαφορές στον χημισμό μετάξύ των μαγματικών και υδροθερμικών βιοτιτών των Κασσι-

τερών και Παγώνης Ράχης παρουσιάζονται επιπλέον στα διαγράμματα Ti / Si – και H_{Mg} / Al_{VI} (Εικ. 3α, β).



Εικ. 2. Προβολή των βιοτιτών στο διάγραμμα Fe / Fe + Mg προς Si σύμφωνα με Deer et al. (1962). ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: μαγματ. βιοτίτες από χαλ. μονζοδιορίτη (ανοικτοί κύκλοι): μαγματ. βιοτίτες από «διορίτη» (μαύροι κύκλοι): υδροθερμικοί βιοτίτες (επιλεκτική εξαλλοίωση) από «διορίτη» (σύμβολο x): υδροθ. βιοτίτες από καθολική εξαλλοίωση του "διορίτη" (σταυροί): ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: μαγματ. βιοτίτες (ανοικτά τετράγωνα): υδροθ. βιοτίτες (αστερίσκοι).

Fig. 2: Plot of analyzed biotites in the Fe / Fe + Mg vs. Si – diagramm (after Deer et. al., 1962). KASSITERES: Magmatic biotites from quartz monzodiorite (open circles): magmatic biotites from "diorite" (filled circles): hydrothermal biotites from the selective albitic / potassic alteration of "diorite" (x symbol): hydrothermal biotites from the pervasive potassic alteration in "diorite" (crosses). PAGONI RACHI: magmatic biotites of dacitic andesite (open squares): hydrothermal biotites from the albitic / potassic zone (stars).



Εικ. 3α. Προβολή των μαγματικών και υδροθερμικών βιοτιτών στο διάγραμμα Ti / Si. Σύμβολα όπως στην Εικ. 2.

Fig. 3a: Plot of magmatic and hydrothermal biotites in the Ti / Si diagramm. Signatures as in Fig. 2.

Εικ. 3β. Προβολή των αναλυθέντων βιοτιτών στο διάγραμμα X_{Mg} (Mg / Mg + Fe) vs. Al_{VI}. Οι εναλύσεις των οποίων το άθροισμα Si + Al είναι μικρότερο από 8 άτομα (στα 22 οξυγόνα) εμφανίζονται με αρνητικές τιμές Al^{VI}. Σύμβολα όπως στην Εικ. 2.

Figure 3b: X_{Mg} (Mg / Mg + Fe) vs. Al_{VI} – plot of analyzed biotites. Those analyses that have insufficient Si + Al to form 8 atoms are shown as having negative values of Al^{VI}. Signatures as in Fig. 2.

Οι υδροθερμικοί βιοτίτες διαχωρίζονται από τους μαγματικούς μέσω των υψηλότερων τιμών X_{Mg} (Mg / Mg + Fe) και Si (οι βιοτίτες των Κασσιτερών περιέχουν επίσης περισσότερο οκταεδρικό Al_{VI}) και μικρότερων

τιμών σε Ti. Οι υψηλότερες τιμές X_{Mg} στους μαγματικούς βιοτίτες του "διορίτη" (μέση τιμή = 0.86) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές του χαλαζιακού μονζοδιορίτη Κασσιτερών (μέση τιμή 32 αναλύσεων = 0.73, βλέπε Πιν. 1), και του δακιτικού ανδεσίτη Παγώνης Ράχης (μέση τιμή = 0.68) αντικατοπτρίζει πιθανόν τις διαφορές στον χημισμό του "διορίτη" (περισσότερο βασική σύσταση). Οι μέσες τιμές X_{Mg} των υδροθερμικών βιοτιτών στις Κασσιτερές κυμαίνονται μεταξύ 0.89 (επιλεκτική αλβιτική / ποτασσική εξαλλοίωση) πρωτογενών. Οι υδροθερμικοί βιοτίτες της Παγώνης Ράχης με μέση τιμή X_{Mg} = 0.77 διαφοροποιούνται επίσης από τους μαγματικούς.

Επιπλέον από τα διαγράμματα των Εικ. 2, 3 φαίνεται ότι οι μαγματικοί βιοτίτες των Κασσιτερών χαρακτηρίζονται από μια θετική συσχέτιση μεταξύ X_{Mg} - Al_{VI} και μία αρνητική συσχέτιση μεταξύ Ti – Si, και X_{Fe} – Si. Οι τάσεις αυτές θα εξεταστούν στην συζήτηση που ακολουθεί.

Αμφίβολοι: Οι περισσότεροι «μαγματικοί» αμφίβολοι στον χαλαζιακό μονζοδιορίτη των Κασσιτερών απαντούν σαν προϊόντα αντίδρασης γύρω από Κρυστάλλους κλινοπυροξένων. Οι υδροθερμικοί αμφίβολοι και στις δύο εμφανίσεις εκτοπίζουν ή ψευδομορφώνουν μαζί με άλλα δευτερογενή ορυκτά τα πρωτογενή μαφικά ορυκτά καθώς επίσης πληρούν μικρορωγματώσεις του πετρώματος. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται αποτελέσματα μικροαναλύσεων (μέσες τιμές) σε «μαγματικούς» και υδροθερμικούς αμφιβόλους από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη.

Πιν. 2. Μικροαναλύσεις (μέσες τιμές σε % κ.β.) και χημικός τύπος αμφιβόλων
Table 2: Microprobe analyses (mean values in wt %) and structural formula of amphiboles

Sample	776	584	705	AR1	AR2
n	5	24	3	5	9
SiO_2	52.75	52.89	55.25	47.49	59.57
TiO_2	0.57	0.71	0.10	0.93	0.72
Al_2O_3	2.90	3.47	1.93	8.00	3.21
FeO_t	9.75	9.15	8.38	13.37	9.43
MnO	0.21	0.20	0.11	0.65	0.29
MgO	18.46	18.31	18.30	14.62	18.31
CaO	12.27	12.10	12.54	11.25	11.01
Na_2O	0.66	0.90	0.31	1.19	1.30
K_2O	0.22	0.30	0.13	0.33	0.27
Total	97.79	98.03	97.05	97.83	97.49
Number of ions on the basis of 23 O					
Si	7.46	7.42	7.81	6.77	7.42
Al_{IV}	0.48	0.57	0.19	1.23	0.53
$Fe^{3+}{}_{IV}$	0.07	0.01	0.00	0.00	0.05
Al_{VI}	0.00	0.00	0.13	0.12	0.00
Ti	0.00	0.08	0.01	0.10	0.08
Fe^{3+}	0.60	0.48	0.13	1.08	0.71
Fe^{2+}	0.48	0.58	0.86	0.51	0.35
Mn	0.03	0.02	0.01	0.08	0.03
Mg	3.89	3.83	3.86	3.11	3.83
Fe^{2+}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	1.86	1.82	1.90	1.72	1.66
Na	0.14	0.18	0.09	0.28	0.34
Na	0.04	0.06	0.00	0.05	0.01
K	0.04	0.05	0.02	0.06	0.05
X_{mg}	0.89	0.87	0.82	0.86	0.92

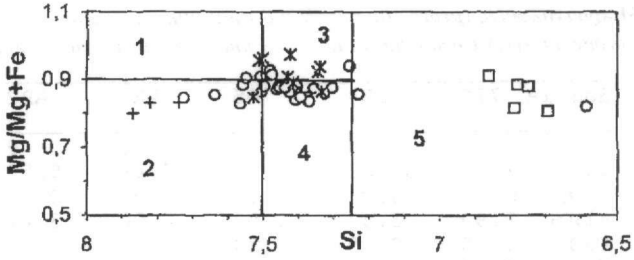
ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: 776, 584 (χαλαζιακός μονζοδιορίτης): 705 («διορίτης»). ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: AR1 (dacitic andesite): AR2 (albitic / potassic zone): FeO_t: total iron as FeO: n: number of analyses

Το ποσό του τρισθενούς σιδήρου υπολογίστηκε σύμφωνα με τους Leake (1978) Hawthorne (1983) στη βάση 23 ατόμων οξυγόνου, αναγωγή σε 13 κατιόντα (εκτός Ca, Na, K) και εξισορρόπηση των φορτίων. Η κατανομή των κατίοντων στις θέσεις T, C, B και A, καθώς και ο υπολογισμός του χημικού τύπου των αμφιβόλων έγιναν με

βάση τα κριτήρια που προτάθηκαν από Leake (1978). Όλοι οι αναλυθέντες αμφίβολοι ανήκουν στην ομάδα των Ca – σύχων αμφιβόλων ($(Ca + Na)_B > 1.34$ και $Na_B < 0.67$).

Στο διάγραμμα ταξινόμησης αμφιβόλων του Leake (1978) (Εικ. 4) η πλειοψηφία των "μαγματικών" αμφιβόλων του χαλαζιακού μονζοδιορίτη, με εξαίρεση τρεις αναλύσεις μαγνησιούχων αμφιβόλων, προβάλλεται στα πεδία των ακτινολιθικών αμφιβόλων και του ακτινόλιθου. Επίσης είναι φανερό ότι οι εξετασθέντες "μαγματικοί" αμφίβολοι από τις Κασσιτερές είναι έντονα ανομοιογενείς. Μάλιστα οι αμφίβολοι από τις Κασσιτερές περιλαμβάνουν ολόκληρο το φάσμα από μαγνησιούχους αμφίβολους έως ακτινόλιθους εντός του ίδιου κρυστάλλου. Πιστεύεται ότι οι περισσότεροι αμφίβολοι των Κασσιτερών δεν είναι πρωτογενείς μαγματικοί αλλά σχηματίσθηκαν στα τελευταία μαγματικά στάδια παρουσία μιάς ρευστής φάσης σαν προϊόντα αντίδρασης της φάσης αυτής με τους κλινοπυρόξενους. Σύμφωνα με τους Leake (1971), Chivas (1981) αμφίβολοι με Si > 7,3 σχηματίζονται κάτω από subsoidus συνθήκες παρουσία μιάς ρευστής φάσης. Αντίθετα οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι του δακιτικού ανδεσίτη της Παγώνης Ράχης χαρακτηρίζονται σαν μαγνησιούχοι αμφίβολοι.

Αναλύσεις από υδροθερμικούς αμφιβόλους του «διορίτη» των Κασσιτερών έδωσαν μια ακτινολιθική σύσταση. Επίσης υδροθερμικοί αμφίβολοι από την αλβιτική / ποτασσική ζώνη εξαλλοίωσης της Παγώνης Ράχης ανήκουν στην οικογένεια του ακτινόλιθου.



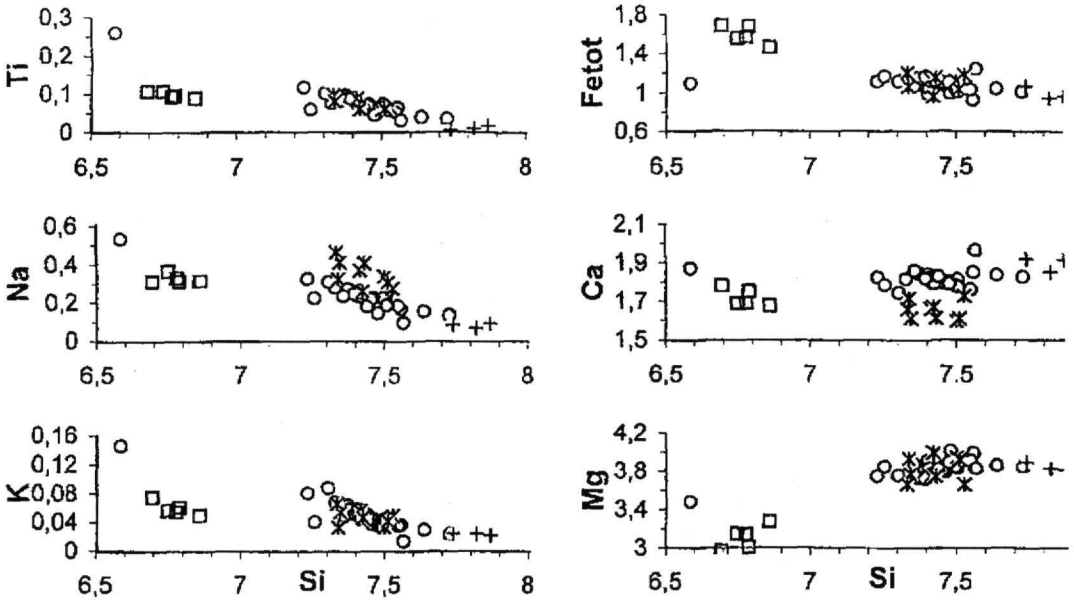
Εικ. 4. Ταξινόμηση μαγματικών και υδροθερμικών αμφιβόλων από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη, στο διάγραμμα Mg /Mg + Fe προς Si σύμφωνα με Leake (1978). 1: Τρεμολίτης, 2: Ακτινόλιθος, 3: Τρεμολ. Κεροστίλβη, 4. Ακτιν. Κεροστίλβη, 5. Μαγνησιούχος Κεροστίλβη. ΚΑΣΣΙΤΕΡΕΣ: "μαγματικοί" αμφίβολοι, χαλ. μονζοδιορίτη (ανοικτοί κύκλοι): υδροθερμικοί αμφιβ. από "διορίτη" (σταυροί): ΠΑΓΩΝΗ ΡΑΧΗ: μαγματικοί αμφίβολοι (ανοικτά τετράγωνα): υδροθερμικοί αμφίβολοι (αστερίσκοι).

Fig. 4. Classification of analyzed magmatic and hydrothermal amphiboles from Kassiteres and Pagoni Rachi in the Mg / Mg + Fe vs. Si – diagramm after Leake (1978). 1: Tremolite, 2: Actinolite, 3: Tremol. Hornblende, 4: Actin. Hornblende, 5: Mg – Hornblende. KASSITERES: "magmatic" amphiboles from quartz monzodiorite (open circles): hydrothermal amphiboles from "diorite" (crosses): PAGONI RACHI: magmatic amphiboles of dacitic andesite (open squares): hydrothermal amphiboles from the albitic / potassic zone (stars).

Στα διαγράμματα συσχέτισης μεταξύ των στοιχείων Ti, Na, K, Fe, Ca και Mg προς Si των αναλυθέντων αμφιβόλων (Εικ. 5) φαίνεται – όπως και στους βιοτίτες – ότι αύξηση του Si συνοδεύεται από ελάττωση του Ti, Fe και αύξηση του Mg. Επίσης διακρίνεται μια μείωση του Na, K και μια αύξηση του Ca με την αύξηση του Si. Οι παραπάνω τάσεις χαρακτηρίζουν και τις δύο περιοχές έρευνας και παρατηρούνται τόσο μεταξύ "μαγματικών" και υδροθερμικών αμφιβόλων όσο και εντός των "μαγματικών" αμφιβόλων (ιδιαίτερα στις Κασσιτερές). Στην τελευταία περίπτωση οι περιοχές πλούσιες σε Mg στους "μαγματικούς" αμφιβόλους των Κασσιτερών είναι πιο πλούσιες σε Si και Ca και πιο φτωχές σε Fe, Ti, Na και K από ότι φτωχότερες σε Mg περιοχές. Η ερμηνεία των παραπάνω τάσεων θα δοθεί στην συζήτηση που ακολουθεί.

3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΑΠΟΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΩΝ

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών συνθηκών απόθεσης των μεταλλοφοριών πορφυρικού τύπου της Παγώνης Ράχης και των Κασσιτερών έγινε στη βάση προκαταρκτικών μικροθερμομετρικών και ορυκτολογικών δεδομένων. Μετρήσεις ρευστών εγκλεισμάτων έγιναν μόνο από χαλαζιακό υλικό που συνοδεύει την μεταλλοφορία της Π. Ράχης, αφού στις Κασσιτερές δεν εντοπίστηκε παρόμοιο υλικό. Μετρήθηκαν 8 τιμές θερμοκρασίας ομογενοποίησης (T_h) και 7 τιμές σημείου τήξεως του πάγου (T_m) σε πρωτογενή (σύμφωνα με τα κριτήρια του Roedder, 1984) εγκλείσματα. Μια πιο λεπτομερής μελέτη ρευστών εγκλεισμάτων από την Παγώνη Ράχη έχει ήδη ξεκινήσει και τα αποτελέσματα θα συμπληρώσουν την παρούσα έρευνα. Οι μικροθερμομετρήσεις έγιναν με συσκευή CHAIXMECA στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας – Πετρογραφίας του Παν. Αμβούργου. Η



Εικ. 5. Κατανομή διαφόρων στοιχείων ως προς Si των αναλυθέντων αμφιβόλων (άτομα στην βάση 23 οξυγόνων).
Fig. 5. Correlation diagramms of various elements vs. Si in analyzed amphiboles (atoms on the basis of 23 oxyzens).

συνύπαρξη μονοφασικών αερίων εγκλεισμάτων με διφασικά εγκλείσματα πλούσια σε υγρό, υποδεικνύει διαδικασίες βρασμού κατά τη διάρκεια απόθεσης της μεταλλοφορίας της Π. Ράχης (Roedder, 1984). Οι θερμοκρασίες ομογενοποίησης κυμαίνονται μεταξύ 352^{0}C και 390^{0}C (μέσος όρος 370^{0}C). Οι τιμές θερμοκρασίας τήξης πάγου (T_m) των υδροθερμικών διαλυμάτων κυμαίνονται μεταξύ –2, 7^0 και –3, 8^0 C και αντιστοιχούν σε τιμές αλατότητας μεταξύ 4, 5 και 6, 1 κ.β. % ισοδ. NaCl (μέσος όρος 5,1 κ.β. % ισοδ. NaCl). Ρευστά εγκλείσματα με υψηλές αλατότητες δεν εντοπίστηκαν στο παρόν στάδιο της έρευνας. Τέτοια εγκλείσματα είναι χαρακτηριστικά για τις κεντρικές ζώνες εξαλλοίωσης πορφυρικών συστημάτων όπου και συνυπάρχουν με εγκλείσματα χαμηλών έως μέσων αλατοτήτων παρόμοια με αυτά που ανιχνεύτηκαν. Από τις θερμοκρασίες και αλατότητες που μετρήθηκαν στην Παγώνη Ράχης και κάτω από την υπόθεση βρασμού προκύπτουν με βάση τα δεδομένα των Sourirajan & Kennedy (1962) πιέσεις σχηματισμού των χαλαζιακών φλεβιδίων της αλβιτικής / ποτασσικής ζώνης περί τα 150 bars.

Στις Κασσιτερές δεν υπήρχε υλικό διαθέσιμο για μικροθερμομετρήσεις, στη βάση όμως ορυκτολογικών δεδομένων πιστεύεται ότι οι συνθήκες απόθεσης της μεταλλοφορίας πορφυρικού τύπου ήταν παρόμοιες όπως και στην Παγώνη Ράχη: Η παρουσία υδροθερμικού κορούνδιου στην περιοχή της μεταλλοφορίας υποδεικνύει σχηματισμό σε θερμοκρασίες άνω των 370^{0}C, πιθανόν έπειτα από μια απότομη ψύξη των μαγματικών – υδροθερμικών διαλυμάτων (Βουδούρης & Αρίκας, 1998).

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ & ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού – μολυβδαίνιου που περιγράφονται στην παρούσα μελέτη σχηματίσθηκαν κατά την διάρκεια ενός πρώτου επεισοδίου μαγματικής – υδροθερμικής δράσης στον χώρο της νοτιοανατολικής Ροδόπης, το οποίο σχετίζεται με τις διοριτικές, δακιτοανδεσιτικές διεισδύσεις των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης αντίστοιχα (Arikas & Voudouris, 1998). Το δεύτερο επεισόδιο συνδέεται γενετικά με τον πορφυρικό μικρογρανίτη στη θέση Κτίσματα της Μαρώνειας και έχει εκτενώς περιγραφεί από Μέλφος (1995).

Οι ορυκτοχημικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε μαφικά ορυκτά από τις Κασσιτερές και τη Παγώνη Ράχη έδειξαν αντιστοιχίες με άλλες εμφανίσεις πορφυρικού χαλκού και / ή μολυβδαίνιου στον κόσμο: οι υδροθερμικοί βιοτίτες από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη διαχωρίζονται από τους μαγματικούς μέσω των υψηλότερων τιμών X_{Mg} και Si και μικρότερων τιμών σε Ti, ανάλογα με βιοτίτες από άλλα κοιτάσματα πορφυρικού χαλκού όπως Santa Rita (Jacobs & Parry, 1979) και Bingham (Moore & Chamanske, 1973: Jacobs & Parry, 1979). Επιπλέον η αρνητική συσχέτιση μεταξύ Si – Ti και X_{Fe} - Si που περιγράφηκε στα πλαίσια της παρούσης

μελέτης για τους μαγματικούς βιοτίτες των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης έχει επίσης παρατηρηθεί σε μαγματικούς βιοτίτες από μεταλλοφόρα πορφυρικά κοιτάσματα χαλκού στην Papua New Guinea (Mason, 1979) και από τα κοιτάσματα πορφυρικού Mo στο Climax (Hendry et al., 1988).

Σε ότι αφορά τους αμφιβόλους, παρόμοιες χημικές τάσεις με αυτές που περιγράφηκαν στο Κεφ. 2 από τις περιοχές έρευνας, παρουσιάζουν επίσης αμφίβολοι από μεταλλοφόρες διεισδύσεις (πορφυρικού χαλκού) του συμπλέγματος Koloula στα νησιά Solomon και από κοιτάσματα πορφυρικού χαλκού της Νότιας Αμερικής (Chivas, 1981: Hendry et al., 1985). Σύμφωνα με τους παραπάνω συγγραφείς αμφίβολοι από μεταλλοφόρες διεισδύσεις παρουσιάζουν ολόκληρο το φάσμα από μαγνησιούχους αμφίβολους έως ακτινόλιθους στον ίδιο κρύσταλλο, ακριβώς όπως συμβαίνει και στις Κασσιτερές. Αντίθετα αμφίβολοι από μη μεταλλοφόρες διεισδύσεις είναι ομογενείς, πλουσιότεροι σε Fe και φτωχότεροι σε Si ή παρουσιάζουν μια τάση εμπλουτισμού σε σίδηρο κατά την διάρκεια της κρυστάλλωσης (Chivas, 1981: Hendry et al., 1985).

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα των Wones & Eugster (1965) και τους Brimhall & Crecar (1987) οι χημικές τάσεις που παρατηρήθηκαν στους βιοτίτες και τους αμφιβόλους από τις Κασσιτερές και την Παγώνη Ράχη ερμηνεύονται με αύξηση των τιμών της μερικής πίεσης του οξυγόνου (fO_2) κατά την διάρκεια της εξέλιξης των διεισδύσεων, από το μαγματικό στάδιο έως και μετά την κρυστάλλωση τους σε συνθήκες subsolidus. Προκαταρκτικά δεδομένα τιμών μερικής πίεσης του οξυγόνου (fO_2) και θερμοκρασιών που υπολογίστηκαν με την μέθοδο των Spencer & Lendsley (1981), με βάση συνυπάρχοντα οξείδια Fe – Ti (ιλμενίτες – μαγνητίτες) από τον χαλαζιακό μονζοδιορίτη των Κασσιτερών, υποδεικνύουν τάση οξείδωσης ήδη από το μαγματικό στάδιο κατά την διάρκεια ψύξης και κρυστάλλωσης των διεισδύσεων (Voudouris, 1993).

Η ολοένα και αυξανόμενη οξείδωση που συνεχίστηκε κατώ από συνθήκες subsolidus και συνδέεται με την διαφυγή μαγματικών – υδροθερμικών διαλυμάτων από τις διεισδύσεις οδήγησε τελικά στην απόθεση των μεταλλοφοριών πορφυρικού τύπου. Τα στοιχεία που απομακρύνθηκαν από τις Mg – ούχες περιοχές των βιοτικών και αμφιβόλων (δηλ. Na, Ti, Fe, K) εμπλουτίσθηκαν στη διαφυγέντα από το μάγμα ρευστή φάση και είναι υπεύθυνα για την μαγματική – υδροθερμική εξαλλοίωση των διεισδύσεων. Η απομάκρυνση του Na από τους αμφιβόλους θα μπορούσε να διαδραματίσει ένα ρόλο στην αλβιτίωση που παρατηρήθηκε στην αλβιτική / ποτασσική ζώνη εξαλλοίωσης των διεισδύσεων. Χαλκός θα μπορούσε επίσης να απομακρυνθεί από τους μαγματικούς βιοτίτες, αμφιβόλους και μαγνητίτες κατά την διάρκεια της διαφυγής πτητικών συστατικών από το μάγμα και να εμπλουτισθεί στην ρευστή φάση όπως έδειξαν μελέτες των Hendry et al. (1981, 1985).

Στη τάση οξείδωσης που καταγράφηκε στα μαγματικά – υδροθερμικά συστήματα των Κασσιτερών και της Παγώνης Ράχης είναι πιθανόν να έχουν συνεισφέρει, εκτός από την απόμειξη πτητικών συστατικών από το μάγμα, επίσης η αντίδραση των διεισδύσεων με τα πλευρικά πέτρωμα (υλικό που έχει ήδη εξαλλοιωθεί και οξειδωθεί) ή με κατερχόμενα μετεορικά νερά.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ: Η παρούσα εργασία έγινε στα πλαίσια μιας υποτροφίας που χορηγήθηκε στον Π. Βουδούρη από το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (I.K.Y.). Ευχαριστώ τον Υφηγητή του Παν/μίου του Αμβούργου Δρ. Κ. Αρίκα για την διάθεση των μικροαναλύσεων από την Παγώνη Ράχη, καθώς επίσης κα ιτην κ. Β. Corneliesen, για την εκτέλεση των μικροαναλύσεων από τις Κασσιτερές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ARIKAS, K., 1979, Ein porphyrisches Mo – Cu – Vorkommen bei Kirki (Thrakien, Nordgriechenland. N. Jb. Miner, Abh. 137 (1): 74 – 82

ARIKAS, K., 1981, Subvulkanisch – hydrothermale Mo – Cu – Pb – Zn – Vererzungen, S.E. Rhodopen, Nordgriechenland: Petrographie und Geochemie, Tschermaks Min. Petr. Mitt., 28: 189 – 205.

ARIKAS, K., & VOUDOURIS, P. (1998) Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southern Rhhodope Massiv. Acta Vulcanologica, 10 (2): 353 – 365

ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ, Π & ΑΡΙΚΑΣ, Κ., 1998, Προχωρημένη αργιλλική εξαλλοίωση μαγματικών περιοχής Κασσιτερών (Θράκη): Ορυκτολογία και περιβάλλον απόθεσης Bull. Geol. Soc. Greece, XXXII / 3: 69 – 78.

BRIMHALL, G.H. & CRECAR, D.A., 1987. Ore fluids: magmatic to supergene. In: Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts. CARMICHEAL I.S.E. & EUGSTER, H.P. (eds.). Reviews in Mineralogy, Miner. Soc. Amer. 17: 235 – 321.

CHIVAS, A.R., 1981, Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper Contr. Miner. Petrol., 78: 389 – 403.

HOWTHORNE, F.C., 1983, The crystal chemistry of the amphiboles. Can. Mineral., 21 (2): 173 – 180.

HENDRY, D.A.F., CHIVAS, A.R., REED, S.J.B., and LONG, J.V.P., 1981, Geochemical evidence for magmatic fluids in porphyry copper mineralization. Part II. Ion probe analysis of Cu contents of mafic minerals, Koloula igneous complex. Contr. Miner. Petrol., 78: 404 – 412.

HENDRY, D.A.F., CHIVAS, A.R., LONG, J.V.P., and REED, S.J.B., 1985, Chemical differences between minerals from mineralizing and barren instrusions from some North American porphyry copper deposits. Contr. Miner. Petrol., 89: 317 – 329.

HENDRY, D.A.F., GUNOW, A.J., SMITH, R.P., REEK, S.J.B., and LONG, J.V.P., 1988, Chemical differences between minerals from mineralizing and barren intrusions associated with molybdenum mineralization at Climax, Colorado. Miner. Petrol., 39: 251 – 263.

JACOBS, D.C. & PARRY, W.T., 1979, Geochemistry og biotite in the Santa Rita porphyry copper deposit, New Mexico. Econ. Geology, 74: 860 – 837.

ΚΑΤΙΡΤΖΟΓΛΟΥ, Κ., 1986. Μεταλλογένεση των Τριτογενών θειούχων μεταλλοφοριών περιοχής Αισύμης, νομός Έβρου. Αδημοσίευτη Διδακτ. Διατριβή, Παν/μιο Αθηνών, 176 σ.

LEAKE, B.E., 1971, On aluminous and edenitic hornblendes. Mineral. Mag., 38: 389 – 407.

LEAKE, B.E., 1978, Nomenclature of amphiboles. Am. Mineralogist. 63: 1023 – 1052.

MASON, D.R., 1978, Compositional variations in ferromagnesian minerals form porphyry copper – generating and barren intrusions of the Western Highlands, Papua New Guinea. Econ. Geology, 73: 878 – 890.

MELFOS, V., 1995, Investigations of the base and precious metals of the Circum Rhodope Belt in Thrace. Unpub. Ph. D. thesis, Univ. Thessaloniki, 287 pp (in Greek).

MICHAEL , K., CONSTANTINIDES, D., ASHWORTH, K., PERDIKATSIS, V. & DEMITRIADIS, A., 1989, The Kirki vein polymetallic mineralization, NE Greece. Geol. Rhodopica, 1: 322 – 329.

MOORE, W.J. & CZAMANSKE, G.K., 1973, Compositions of biotites from unaltered and altered monzonitic rocks in the Bingham mining district, Utah. Econ. Geology, 68: 269 – 274.

ROEDDER, E., 1984, Fluid inclusions, in: Ribbe, P.H. (ed.), Mineral. Soc America: Rev. in Mineralogy. 12, pp 644.

SOURIRAJAN, S. & KENNEDY, G.C., 1962, The system H20 – NaCl at elevated temperatures and pressures. Am. Jour. Sci., 260: 115 – 141.

SPENCER, K.J. & LINDSLEY, D.H., 1981, A solution model for coexisting iron - epithemal vein – type gold – silver mineralizations at Kassiteres / Sapes, (NE – Greece). Unpub. Ph.D. thesis., Univ. Hamburg, 218 pp (in German).

VOUDOURIS, P. (1997) Epithermal and porphyry type mineralizations in Kassiteres Exploration – where do they meet?, Balkema publ. 683 – 686.

WONES, S.A. & EUGSTER, H.P., 1965, Stability of biotite: Experiment, theory and application. Amer. Mineral., 50: 1228 – 1272.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1015-1022, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1015-1022, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΥΨΗΛΕΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΡΗΝΙΟΥ (RE) ΣΕ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΤΕΣ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ Mo±Cu ΣΤΗ ΘΡΑΚΗ (ΒΑ-ΕΛΛΑΔΑ)*

Β. ΜΕΛΦΟΣ[1], Π. ΒΟΥΔΟΥΡΗΣ[2], Κ. ΑΡΙΚΑΣ[3], Μ. ΒΑΒΕΛΙΔΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Στην παρούσα εργασία γίνεται σύγκριση τριών μεταλλοφόρων εμφανίσεων πορφυριτικού Mo±Cu στη Θράκη (Μελίταινα, Παγώνη Ράχη Κίρκης και Κτίσματα Μαρώνειας) σε ότι αφορά τις ορυκτολογικές παραγενέσεις των ζωνών υδροθερμικών εξαλλοιώσεων καθώς και τη χημική σύσταση των μολυβδαινιτών. Τα πετρώματα ξενιστές των εμφανίσεων μολυβδαινίου στη Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα είναι αντίστοιχα πορφυριτικός δακίτης, δακιτοανδεσίτης και πορφυριτικός μικρογρανίτης. Οι μολυβδαινίτες χαρακτηρίζονται από ασυνήθιστα υψηλές και ποικίλες τιμές στο στοιχείο ρήνιο (Re). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες εντοπίστηκαν στους μολυβδαινίτες της Παγώνης Ράχης (0,45 έως 4,21 %κβ), ενώ αυτές από τις εμφανίσεις Μελίταινας και Κτισμάτων είναι κάπως χαμηλότερες και συγκρίσιμες μεταξύ τους (0,12 και 2,88 %κβ).

ABSTRACT

The present study correlates both the mineralogy of the hydrothermal alteration and the mineral chemistry of molybdenites from three porphyry Mo±Cu occurrences in Thrace: Melitena, Pagoni Rachi/Kirki and Ktismata/Maronia. The mineralisations are genetically related to calcalkaline, subvolcanic bodies of Tertiary age. According to their mineralogical and chemical composition the host rocks are characterized as dacite (Melitena), dacitic andesite (Pagoni Rachi) and porphyry microgranite (Ktismata/Maronia). The molybdenites occur in disseminated form, as fracture fillings, as well within quartz stockworks crosscuting the central alteration zones of the intrusives. They are accompanied by the following mineral assemblages: quartz, sericite, pyrophyllite, diaspore, Ca-Ba-rich alunite, pyrite (Melitena); quartz, albite/K-feldspar, biotite, actinolite, magnetite (Pagoni Rachi); and sericite, kaolinite, pyrophyllite, chlorite (Ktismata). Preliminary microthermometric results showed homogenisation temperatures from 352° to 390°C for Pagoni Rachi area and from 295° to 363°C for Melitena area. The salinities range between 4.5 and 6.1 wt% eq. NaCl and between 2.7 and 3.4 wt% eq. NaCl, respectively. Detailed study on over 400 fluid inclusions from the porphyry Cu-Mo deposit in Maronia area revealed formation temperatures from 300° to 420°C, whereas salinities are distincted in two different groups from 6 to 16 wt% eq. NaCl and from 28 to 55 wt% eq. NaCl. The chemical composition of the molybdenites from the three porphyry Mo±Cu deposits in Thrace was studied with 155 microprobe analyses. The results revealed unusual high and variable Re concentrations in the studied molybdenites. Re content in molybdenite from Melitena area vary from 0.21 to 1.74 wt%, 0.79 wt% on average. The highest values were measured in samples from Pagoni Rachi (0.45-4.21 wt%, 1.98 wt% on average). Finally, microprobe analyses from molybdenite in Ktismata/Maronia showed Re content between 0.12 and 2.88 wt% (0.76 wt% on average). Rhenium is a very rare element with many definite uses, and is mainly associated with molybdenite in porphyry type deposits. According to the data published so far the Re content in molybdenite reaches up to 0.42 wt%. It is obvious therefore that such high Re concentrations (0.12 to 4.22 wt%) from the studied molybdenites in Thrace, are very ineresting for a possible future exploitation.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: μολυβδαινίτης, ρήνιο, υδροθερμικές εξαλλοιώσεις, Θράκη, Ελλάδα.
KEY WORDS: molybdenite; rhenium; hydrothermal alteration; Thrace; Greece.

* RHENIUM-RICH MOLYBDENITES IN THRACIAN PORPHYRY Mo±Cu OCCURRENCES, NE-GREECE

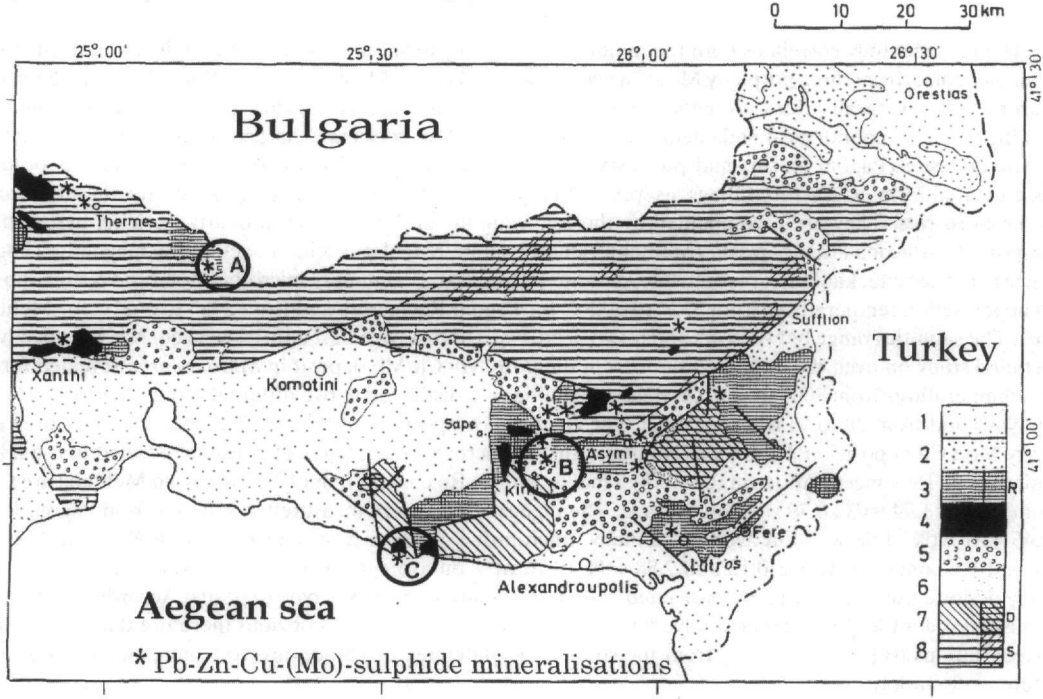
1. Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, Faculty of Geology, Aristotle University, Thessaloniki, 54006, Thessaloniki, Greece
2. Section of Mineralogy, Petrology, Department of Geology, Univesrity Campus, Zografou, 15784, Athens, Greece
3. Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universitδt Hamburg, D-20146, Hamburg, Germany
✉: melfosv@geo.auth.gr

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή της ΝΑ Ροδόπης στη Θράκη αποτελεί τμήμα ενός ηπειρωτικού μαγματικού τόξου το οποίο αναπτύχθηκε στη Βαλκανική την περίοδο Ηώκαινο-Ολιγόκαινο και εκτείνεται από τη Σερβία έως τη δυτική Ανατολία, αφού διέρχεται μέσω της Βουλγαρίας και της Βόρειας Ελλάδας (Fytikas et al. 1984, Innocenti et al. 1984).

Ο μαγματισμός ελέγχεται από βαθιές τεκτονικές δομές του υποβάθρου που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια ενός εφελκυστικού τεκτονισμού της περιοχής και περιλαμβάνει ενδιάμεσης έως όξινης σύστασης ηφαιστειακά υποηφαιστειακά και πλουτωνικά πετρώματα. Με το μαγματικό αυτό τόξο συνδέονται γενετικά πολυάριθμες μαγματικές-υδροθερμικές και επιθερμικές μεταλλοφορίες πολυτίμων και βασικών μετάλλων (Arikas and Voudouris 1998), μεταξύ των οποίων στην Ελλάδα και οι τρείς ακόλουθες εμφανίσεις μολυβδαινίτη πορφυριτικού τύπου που αποτελούν αντικείμενο της παρούσας μελέτης (Εικόνα 1): Α) **Μελίταινα**, 20 χλμ. ΒΔ της Κομοτηνής, κοντά στα σύνορα με τη Βουλγαρία (Filippidis et al. 1986), Β) **Παγώνη Ράχη**, 3 χλμ. ΒΑ της Κίρκης Έβρου (Arikas 1989, 1991) και Γ) **Κτίσματα Μαρώνειας**, 5 χλμ. ΝΑ της Μαρώνειας (30 χλμ νότια της Κομοτηνής, Μέλφος 1995).

Το ρήνιο (Re) αποτελεί ένα πολύ σημαντικό και ιδιαίτερα σπάνιο στοιχείο που συνδέεται σχεδόν αποκλειστικά με το ορυκτό μολυβδαινίτης σε κοιτάσματα πορφυριτικού τύπου. Μέχρι σήμερα έχουν δημοσιευτεί σχετικά περιορισμένα, αλλά ενδιαφέροντα δεδομένα, που αφορούν τις περιεκτικότητες Re σε μολυβδαινίτες από τον Ελλαδικό χώρο και έχει γίνει μία προσπάθεια να συσχετιστούν οι περιεκτικότητες αυτές με το φαινόμενο του πολυτυπισμού στο μολυβδαινίτη (Arikas 1979, Filippidis et al. 1986, Melfos et al. 1991, Michailidis et al. 1993, Melfos 1995).



Εικ. 1. Γεωλογικός χάρτης της Θράκης με τις περιοχές μελέτης. 1.Αλλουβιακές αποθέσεις (Τεταρτογενές) 2. Ψαμμίτες, ασβεστόλιθοι, μάργες, κροκαλοπαγή (Μειόκαινο έως Πλειόκαινο), 3. Ενδιάμεσα έως όξινα ηφαιστειακά πετρώματα (Ολιγόκαινο), 4. Διορίτες, μονζονίτες, γρανοδιορίτες (Ολιγόκαινο), 5. Ασβεστόλιθοι, πυροκλαστικά πετρώματα (Μέσο Ηώκαινο έως Ολιγόκαινο), 6. Ελαφρά μεταμορφωμένα ιζήματα (Κρητιδικό), 7. Πρασινοσχιστόλιθοι, μάρμαρα, διαβάσεις (Ιουρασικό-Κρητιδικό), 8. Κρυσταλλικό υπόβαθρο (Παλαιοζωικό). Περιοχές έρευνας: Α. Μελίταινα, Β. Παγώνη Ράχη Κίρκης, Γ. Κτίσματα Μαρώνειας.

Fig. 1. Geologic map of Thrace with the investigated areas. 1. Alluvial sediments (Quaternary); 2. Sandstones, marls, clays, conglomerates (Miocene to Pliocene); 3. Intermediary to acid volcanics (Oligocene); 4. Diorites, monzonites, granodiorites (Oligocene); 5. Sandstones, pyroclastic series (Middle Eocene to Oligocene); 6. Weak metamorphic sediments (Cretaceous); 7. Greenschists, marbles, diabases (Jurassic-Cretaceous); 8. Crystalline basement (Paleozoic). Investigated areas: A. Melitena, B. Pagoni Rachi/Kirki, C. Ktismata/Maronia.

Στην παρούσα εργασία γίνεται σύγκριση των υδροθερμικών ορυκτολογικών παραγενέσεων από τα τρία πορφυριτικά κοιτάσματα και παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τη χημική σύσταση των μολυβδαινιτών. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στις περιεκτικότητες σε Re.

2. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η εργαστηριακή έρευνα περιλαμβάνει μικροσκοπική, χημική και ακτινογραφική μελέτη των υδροθερμικών ορυκτών εξαλλοίωσης, των μεταλλικών ορυκτών φάσεων και των περιβαλλόντων πετρωμάτων. Ο χαρακτηρισμός των ορυκτολογικών συστατικών των ζωνών εξαλλοίωσης και ο χημισμός των μολυβδαινιτών έγινε με βάση μικροαναλύσεις που πραγματοποίηθηκαν με ηλεκτρονικό μικροαναλυτή Camebax "EMX" τύπου Microbeam στα Ινστιτούτα Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας των Πανεπιστημίων Αμβούργου και Κολωνίας, Γερμανίας καθώς και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 840A στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Αναλύσεις κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων έγιναν με την μέθοδο φθορισμομετρίας ακτίνων-Χ (XRF). Οι αναλύσεις έγιναν σε δισκία συντήξεως πετρώματος με φασματόμετρο τύπου Phillips PW 1220 στο Ινστιτούτο Ορυκτολογίας-Πετρογραφίας του Πανεπιστημίου Αμβούργου χρησιμοποιώντας διεθνή πρότυπα. Τμήμα των χημικών αναλύσεων έγιναν τέλος στον Τομέα Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης με την μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) της PERKIN ELMER-5000.

3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΕΜΦΑΝΙΣΕΩΝ ΠΟΡΦΥΡΙΤΙΚΟΥ ΜΟ±CU

Το πέτρωμα ξενιστής της μεταλλοφορίας στην περιοχή **Μελίταινα** είναι ένας Τριτογενής υποηφαιστειακός δακίτης που έχει διεισδύσει εντός των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Ροδοπικής μάζας. Χαρακτηρίζεται απο μεγάλους φαινοκρυστάλλους καλιούχου αστρίου και πλαγιοκλάστων καθώς επίσης βιοτίτη και αμφιβόλου (υπό μορφή ψευδομορφώσεων χλωρίτη-ανθρακικών). Η μικροκρυσταλλική κυρία μάζα του πετρώματος αποτελείται από χαλαζία, καλιούχο άστριο, πλαγιόκλαστα και βιοτίτη. Στην **Παγώνη Ράχη** ο ξενιστής της μεταλλοφορίας είναι ένας Ολιγοκαινικός δακιτικός ανδεσίτης (Arikas 1979, 1981) που έχει διεισδύσει μέσα στους ηφαιστειοιζηματογενείς σχηματισμούς της λεκάνης Κίρκης-Αισύμης. Τέλος στη θέση **Κτίσματα Μαρώνειας** η μεταλλοφορία πορφυτικού Cu-Mo συνδέεται με έναν πορφυριτικό μικρογρανίτη (Μέλφος 1995) που διεισδύει εντός του Ολιγοκαινικού πλουτωνικού συμπλέγματος της Μαρώνειας. Στον Πίνακα 1 δίνονται αντιπροσωπευτικές χημικές αναλύσεις από σχετικά «υγιή» («fresh») δείγματα των παραπάνω πετρωμάτων. Στην πραγματικότητα πρόκειται για προπυλιτιωμένα έως αργιλικά εξαλλοιωμένα δείγματα, αφού στην μεγαλύτερη τους έκταση οι υποηφαιστείτες χαρακτηρίζονται από πιο έντονες υδροθερμικές εξαλλοιώσεις.

4. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΕΞΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΕΣ

Οι μεταλλοφορίες μολυβδαινίτη απαντούν και στις τρείς εμφανίσεις σε διάσπαρτη μορφή ή σαν πληρώσεις διακλάσεων και μικρορωγμών του πετρώματος, συνηθέστερα όμως σε πλέγμα χαλαζιακών φλεβιδίων. Οι ζώνες μεταλλοφορίας χαρακτηρίζονται από έντονες υδροθερμικές εξαλλοιώσεις των περιβαλλόντων πετρωμάτων, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω:

Μελίταινα: Στην περιοχή της Μελίταινας ο μολυβδαινίτης εντοπίζεται υπο μορφή διάσπαρτων κόκκων μέσα σε χαλαζιακά φλεβίδια πάχους έως 3 cm που αναπτύσσονται στα κατώτερα επίπεδα μίας ζώνης πυριτίωσης πλούσιας σε πυροφυλλίτη, διάσπορο και Ca-Ba-ούχο «αλουνίτη» (Arikas et al. 1990). Στη ζώνη αυτή εξαλλοίωσης η πρωτογενής ορυκτολογία έχει αντικατασταθεί από τα υδροθερμικά ορυκτά και το πέτρωμα έχει ανακρυσταλλωθεί. Παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα υδροθερμικά ορυκτά σε διάφορες αναλογίες: χαλαζίας, σερικίτης και πυροφυλλίτης (υπό μορφή λεπτών φυλλαρίων), θειικά/φωσφορικά ορυκτά του αργιλίου πλούσια σε Ca και Ba (στερεά διαλύματα των ορυκτών φάσεων "Woodhouseite" και "Gorceixite"), καολινίτης, διάσπορο, σιδηροπυρίτης (σε διάσπαρτη μορφή στο πέτρωμα) και τέλος βαρίτης σε ίχνη. Στα ανώτερα τμήματα της μεταλλοφορίας αναπτύσσεται μία πορώδης και συμπαγής ζώνη πυριτίωσης πλούσια σε καλιούχο αλουνίτη. Τα στοιχεία αυτά δείχνουν την παρουσία μίας επιθερμικού τύπου εξαλλοίωσης, η οποία πιθανώς έχει επικαλύψει και εξαλλοιώσει ένα προγενέστερο σύστημα πορφυριτικού Mo (Arikas et al. 1990).

Στον Πίνακα 1 φαίνονται οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο σερικιτιωμένο και αργιλικά εξαλλοιωμένο δακίτη από τη ζώνη μεταλλοφορίας στη Μελίταινα. Τα στοιχεία Mg, Ca, και Na έχουν αποπλυθεί από το πέτρωμα. Η αύξηση του ποσοστού σε SiO_2 αντιστοιχεί στην υδροθερμική συνεισφορά πυριτίου. Η ισορροπία που υπάρχει στο Al_2O_3 οφείλεται στο σχηματισμό δευτερογενούς σερικίτη, πυροφυλλίτη και διασπόρου. Στις τελευταίες δύο αναλύσεις, οι χαμηλές περιεκτικότητες σε K_2O ερμηνεύονται με την κυριαρχία του πυροφυλλίτη σε σχέση με το σερικίτη. Ο σίδηρος που ελευθερώνεται από τα περιβάλλοντα μαγματικά πετρώματα

κατά τη διάρκεια της υδροθερμικής εξαλλοίωσης παραμένει γενικά στο πέτρωμα μέσω του σιδηροπυρίτη.

Πίνακας 1. Χημικές αναλύσεις απο υγιή και εξαλλοιωμένα μαγματικά πετρώματα στις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα Μαρώνειας.

Table 1. Representative chemical analyses of fresh and altered rocks from Melitena, Pagoni Rachi and Ktismata/ Maronia areas.

	Melitena						Pagoni Rachi			Ktismata/Maronia			
	«fresh»		qz-ser±pyr		qz-pyr±ser		fresh	albitic-potassic		argillic		Phyllic	
Sample	1649	1650	1645	1648	1646	1651	PAR 1	PAR 2	PA R3	M 97	M Á16	M 149	M 152
Wt%													
SiO_2	65.09	62.10	72.42	69.20	70.34	71.72	59.96	64.86	65.50	76.00	72.73	74.66	77.14
Al_2O_3	17.15	15.16	15.37	15.45	16.67	13.92	17.30	14.77	14.66	11.60	14.17	12.35	10.45
Fe_2O_3*	3.94	3.63	3.24	3.41	4.79	6.32	5.73	2.66	3.54	2.00	2.43	1.70	2.45
MnO	0.05	0.18	0.02	0.01	0.00	0.00	-	-	-	0.01	0.03	0.01	0.03
MgO	1.9	1.26	0.17	0.61	0.01	0.03	2.96	3.10	3.10	0.25	0.46	0.23	0.13
CaO	0.64	2.37	0.09	0.24	0.11	0.10	5.34	2.44	2.31	0.14	1.54	0.42	0.28
Na_2O	3.16	3.36	0.00	0.00	0.00	0.00	2.69	4.07	4.69	1.36	2.83	2.65	2.12
K_2O	3.01	4.95	2.08	3.63	0.38	0.44	2.36	1.39	1.75	7.10	5.42	6.38	6.02
TiO_2	0.55	0.40	0.49	0.62	0.53	0.43	0.56	0.44	0.46	0.03	0.17	0.05	0.10
P_2O_5	0.26	0.16	0.17	0.32	0.15	0.15	0.13	0.01	0.10	0.14	0.00	0.11	0.09
LOI	3.50	5.40	4.78	5.64	6.15	6.17	2.63	5.27	3.41	1.00	0.30	1.00	1.00
Total	99.25	98.97	98.83	99.13	99.13	99.28	99.67	99.01	99.61	99.63	100.08	99.66	99.81
Ppm													
Ba	1056	1032	916	1120	843	303	468	97	297	300	0	400	300
Rb	126	191	58	118	3	1	54	66	54	-	-	-	-
Sr	353	261	219	180	188	214	419	239	346	-	-	-	-
Zr	214	179	204	208	230	194	116	92	87	-	-	-	-
V	101	72	102	118	95	55	-	-	-	-	-	-	-
Pb	49	80	951	542	915	285	-	-	-	76	26	12	6

Κύρια στοιχεία: %κβ· Ιχνοστοιχεία: ppm· Fe_2O_3*=ολικός σίδηρος ως Fe_2O_3· (-)=δεν αναλύθηκε· 1645-1651: δακίτης (Μελίταινα)· PA.R1-PA.R3: δακιτικός ανδεσίτης (Παγώνη Ράχη, Arikas 1981)· M97–M152: πορφυριτικός μικρογρανίτης (Κτίσματα Μαρώνειας, Melfos 1995). qz=χαλαζίας, ser=σερικίτης, pyr=πυροφυλλίτης. Major elements in wt%; Trace elements in ppm; Fe_2O_3*= Total iron as Fe_2O_3; (-)=not analyzed; 1645-1651: dacite (Melitena); PA.R1-PA.R3: dacitic andesite (Pagoni Rachi, Arikas 1981); M97–M152: porphyry microgranite (Ktismata/Maronia, Melfos 1995). Abbreviations: qz=quartz, ser=sericite, pyr=pyrophyllite.

Παγώνη Ράχη: Η πορφυριτική εμφάνιση Cu-Mo της Παγώνης Ράχης περιγράφηκε ήδη από τον Arikas (1979, 1981). Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι ορυκτολογικές παραγενέσεις που προκύπτουν από την υδροθερμική εξαλλοίωση του βιοτιτικού-κεροστιλβικού δακιτικού ανδεσίτη. Στη μεταλλοφορία εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης: προπυλιτική, σερικιτική στην περιφέρεια και αλβιτική-ποτασσική στο κέντρο, που αντιστοιχούν στο μοντέλο μεταλλοφορίας πορφυριτικού τύπου όπως προτάθηκε από τους Lowell and Guilbert (1970) και Henley and McNabb (1978). Το έντονα εξαλλοιωμένο και ανακρυσταλλωμένο πέτρωμα της κεντρικής ζώνης που περιλαμβάνει και την μεταλλοφορία του μολυβδαινίτη αποτελείται από τα ακόλουθα υδροθερμικά ορυκτά: χαλαζία, αλβίτη/καλιούχο άστριο, βιοτίτη, ακτινόλιθο, μαγνητίτη, και τα θειούχα μολυβδαινίτη, σιδηροπυρίτη και χαλκοπυρίτη. Ο μολυβδαινίτης εντοπίζεται διάσπαρτος υπό μορφή λεπτών φυλλαρίων και συχνά είναι συγκεντρώμενος σε μικρορωγμές του πετρώματος. Χημικές αναλύσεις από την αλβιτική-ποτασσική εξαλλοίωση του δακιτοανδεσίτη δίνονται στον Πίνακα 1.

Κτίσματα Μαρώνειας: Η μεταλλοφορία πορφυριτικού Cu-Mo στην περιοχή Κτίσματα Μαρώνειας φιλοξενείται μέσα σε πορφυριτικό μικρογρανίτη (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2001). Εντοπίστηκαν τρεις ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης: η αργιλική, η φυλλιτική και η προπυλιτική. Επιπλέον εντός της φυλλιτικής ζώνης διαπιστώθηκε η ύπαρξη τριών πυριτιωμένων ζωνών με τις οποίες συνδέεται η μεταλλοφορία. Η ορυκτολογική σύσταση αποτελείται από σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, κουβανίτη, μαγνητοπυρίτη, πεντλανδίτη, μολυβδαινίτη, σφαλερίτη, γαληνίτη, βισμουθινίτη, κοβελλίνη, μολυβδούχο τετραεδρίτη, μολυβδούχο τενναντίτη, ζινκενίτη, χαλκοστιμπίτη, φαματινίτη, μενεγκινίτη, βουρνονίτη, βουλανζερίτη και μαγνητίτη (Μέλφος 1995, Melfos et al. 1996). Από τις χημικές αναλύσεις σε επιφανειακά δείγματα διαπιστώθηκαν περιεκτικότητες σε Mo έως 7600 ppm (μ.ό. 314 ppm) και σε Cu έως 5460 ppm (μ.ό. 343 ppm). Οι υψηλότερες περιεκτικότητες σε Au είναι περίπου 1

ppm. Από τα αποτελέσματα γεωχημικής έρευνας στους πυρήνες τεσσάρων γεωτρήσεων που έγιναν από την Εταιρεία ΑΕΕΧΠ & ΛΙΠΑΣΜΑΤΩΝ, κατά το 1973, διαπιστώθηκαν μέγιστες περιεκτικότητες σε Au έως 12 ppm, σε Ag έως 17 ppm και σε Cu έως 2,00 %.

Ο μολυβδαινίτης στην περιοχή Μαρώνειας είναι διάσπαρτος μέσα στο χαλαζία και έχει φυλλώδη μορφή. Συχνά εντοπίζονται συμπαγή συσσωματώματα από πολύ λεπτά φύλλα μολυβδαινίτη, τα οποία είναι κεκαμένα. Τα συσσωματώματα τις περισσότερες φορές είναι απομονωμένα μέσα στο χαλαζιακό υλικό και το μέγεθος τους κυμαίνεται από 50 μm έως 5 mm. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο μολυβδαινίτης εντοπίζεται με μορφή ροζέτας που είναι συχνή μορφή για το ορυκτό αυτό (Μέλφος 1995).

Προκαταρκτικά μικροθερμομετρικά δεδομένα από τις παραπάνω εμφανίσεις στην Παγώνη Ράχη και στη Μελίταινα έδωσαν θερμοκρασίες ομογενοποίησης από 352° έως 390°C και από 295° έως 363°C αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες αλατότητες κυμαίνονται μεταξύ 4.5 και 6.1 %κ.β. ισοδ. NaCl και από 2.7 έως 3.4 %κ.β. ισοδ. NaCl. Από τη λεπτομερή μελέτη σε ρευστά εγκλείσματα της περιοχής Κτισμάτων Μαρώνειας (Μέλφος 1995, Melfos et al. 2001) προέκυψε το συμπέρασμα ότι ο μολυβδαινίτης σχηματίστηκε σε θερομοκρασίες 280 έως 340°C από διαλύματα των οποίων οι αλατότητες παρουσιάζουν δύο πληθυσμούς που κυμαίνονται μεταξύ 11 και 14 %κ.β. ισοδ. NaCl και από 32 έως 55 %κ.β. ισοδ. NaCl.

5. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΜΟΛΥΒΔΑΙΝΙΤΩΝ

Η χημική σύσταση των μολυβδαινιτών από τις περιοχές μελέτης και ιδιαίτερα η κατανομή της συγκέντρωσης σε ρήνιο σ'αυτούς, εξετάστηκε με 155 συνολικά μικροαναλύσεις. Τα αποτελέσματα των μικροαναλύσεων αυτών φαίνονται στον Πίνακα 2 και σχηματικά στην Εικόνα 2.

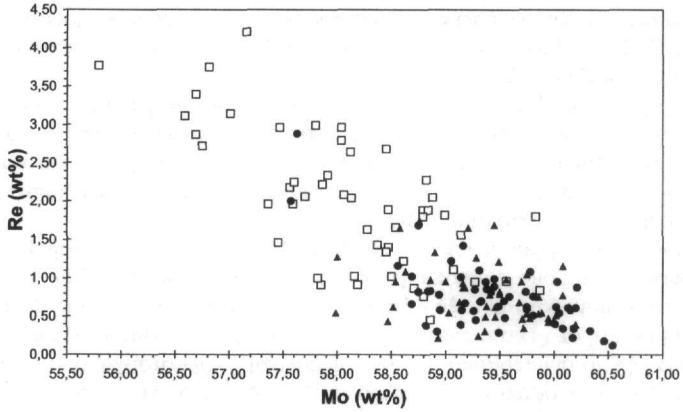
Από τις 49 μικροαναλύσεις σε μολυβδαινίτες της περιοχής Μελίταινας προκύπτει ότι το ρήνιο κυμαίνεται μεταξύ 0,21 και 1,74 %κ.β., κατά μέσο όρο 0,79 %κ.β. και το Mo μεταξύ 57,99 και 60,20 %κ.β. Στην Παγώνη Ράχη οι περιεκτικότητες του μολυβδαινίτη σε Re, με βάση 51 μικροαναλύσεις, κυμαίνονται από 0,45 έως 4,21 %κ.β.(κατά μέσο όρο 1.98 %κ.β.) και εύρος τιμών εκτός της τυπικής απόκλισης από 1,2 έως 3,0 %κ.β. Τέλος, από 55 συνολικά μικροαναλύσεις σε μολυβδαινίτες της περιοχής Κτισμάτων Μαρώνειας, προέκυψε ότι το Re κυμαίνεται μεταξύ 0,12 και 2,88 %κ.β (κατά μέσο όρο 0,76 %κ.β.) και το Mo από 57,57 έως 60,54 %κ.β.

Πίνακας 2. Εύρος περιεκτικοτήτων (wt%), τυπική απόκλιση (sd) και μέσες περιεκτικότητες (aver) στους μολυβδαινίτες από τις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Μαρώνεια. n=αριθμός αναλύσεων.
Table 2. Wt% ranges, standard deviations (sd) and average (aver) contents of the molybdenites from Melitena, Pagoni Rachi and Maronia areas. n: number of analyses.

	Melitena			Pagoni Rachi			Ktismata/Maronia		
Wt%	n=49	sd	aver	n=51	sd	aver	n=55	sd	aver
Re	0.21-1.74	(0.39)	0.79	0.45-4.21	(0.88)	1.98	0.12-2.88	(0.46)	0.76
Mo	57.99-60.20	(0.54)	59.36	55.79-59.87	(0.87)	58.13	57.57-60.54	(0.62)	59.43
Fe	0.00-0.02	(0.01)	0.01	0.00-0.12	(0.03)	0.05	0.00-0.20	(0.04)	0.02
S	38.42-41.85	(0.70)	39.53	38.02-41.78	(0.86)	39.72	38.63-40.21	(0.32)	39.61
Atomic proportions based on 3 atoms									
Re	0.00-0.02	(0.00)	0.01	0.00-0.04	(0.01)	0.02	0.00-0.02	(0.00)	0.01
Mo	0.95-1.02	(0.01)	1.00	0.92-1.02	(0.02)	0.98	0.97-1.01	(0.01)	1.00
Fe	0.00	(0.00)	0.00	0.00	(0.00)	0.00	0.00	(0.00)	0.00
S	1.98-2.04	(0.01)	1.99	1.97-2.05	(0.02)	2.00	1.98-2.01	(0.01)	1.99

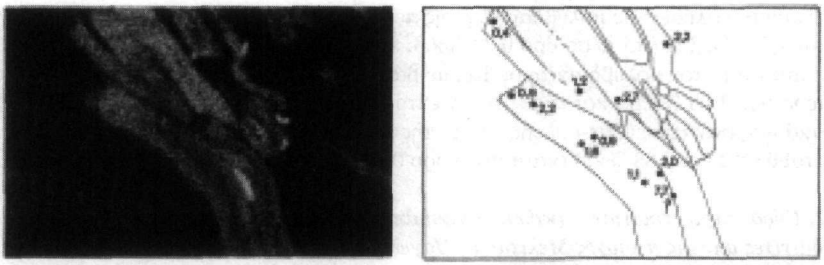
Λεπτομερής μελέτη στο σαρωτικό μικροσκόπιο κόκκων μολυβδαινίτη έδειξε ότι εντός του ίδιου κρυστάλλου είναι δυνατό οι περιεκτικότητες σε Re να παρουσιάζουν διακυμάνσεις (από 0.9 έως 2.0 %κ.β.-Εικόνα 3). Επίσης στα περιθώρια των φυλλαρίων του μολυβδαινίτη μετρήθηκαν γενικά χαμηλότερες τιμές σε ρήνιο, ενώ στο εσωτερικό των κόκκων παρατηρήθηκε μία ανομοιόμορφη εναλλαγή υψηλών και χαμηλών τιμών (Εικόνα 3). Τέλος, σε μία μόνο περίπτωση στην Παγώνη Ράχη μετρήθηκε περιεκτικότητα σε Re 7,7 %κ.β. Η τιμή αυτή δεν λήφθηκε υπόψη, όχι μόνο επειδή θεωρείται εξαιρετικά υψηλή, αλλά και διότι η ανάλυση έγινε στην επαφή δύο κόκκων και είναι πιθανό να δημιουργήθηκε κάποιο σφάλμα στην ανάλυση. Σχετικά με την κατανομή του Re σε μεμονωμένους κόκκους μολυβδαινίτη απαιτείται εκτενέστερη μελέτη για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων.

Επιπλέον σε όλους τους μελετηθέντες μολυβδαινίτες από τις περιοχές έρευνας, ανιχνεύθηκαν σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες σε Fe που ανέρχονται έως 0,10 %κ.β. και σπανιότερα έως 0,20 %κ.β. (Πίνακας 2).



Εικ. 2. Διάγραμμα συσχέτισης ρηνίου (Re) και μολυβδαινίου (Mo) στους εξετασθέντες μολυβδαινίτες. Μελίταινα (τρίγωνα), Παγώνη Ράχη (τετράγωνα), Κτίσματα/Μαρώνεια (κύκλοι).

Fig. 2. Correlation diagramm of rhenium (Re) and molybdenum (Mo) contents from the investigated molybdenites. Melitena (triangles), Pagoni Rachi (squares), Ktismata/Maronia (circles).



Εικ. 3. Κατανομή ρηνίου σε φύλλα μολυβδαινίτη της περιοχής Παγώνη Ράχη Κίρκης και τα σημεία όπου πραγματοποίηθηκαν μικροαναλύσεις με τις μετρηθείσες τιμές σε ρήνιο (%κ.β.).

Fig. 3. Re-distribution of molybdenites from Pagoni Rachi/Kirki and the microprobe analyses results indicating Re-contents (in wt%).

6. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο μολυβδαινίτης αποτελεί το σημαντικότερο φορέα του ρήνιου (Re), ενός πολύ σπάνιου στοιχείου. Το Re ανακαλύφθηκε το 1925 και είναι το δεύτερο πιο δύστηκτο στοιχείο στη φύση (θερμοκρασία τήξης=3180°C). Χρησιμοποιείται ώς καταλύτης στη χημεία των πετρελοειδών και στη βιομηχανία ηλεκτρικών. Επίσης, τα κράματα με W και Mo εξαιτίας των πολύ υψηλών θερμοκρασιών τήξης, χρησιμοποιούνται στην κατασκευή θερμοστοιχείων κατάλληλων για τη μέτρηση υψηλών θερμοκρασιών καθώς και στην αεροναυπηγική. Οπως προκύπτει από τα βιβλιογραφικά δεδομένα (Fleischer 1959, Sutulov 1973, Newberry 1979a,b, Watanabe and Soeda 1981, Todorov and Staikov 1985, Ishihara 1989, McCandless et al. 1993) οι περιεκτικότητες του μολυβδαινίτη σε Re ποικίλουν και κυμαίνονται από 0 έως 0,42%.

Οι τρείς εμφανίσεις πορφυριτικού μολυβδαίνιου που εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας στις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα Μαρώνειας, παρουσιάζουν, σε ότι αφορά το πέτρωμα ξενιστής και τις υδροθερμικές ορυκτολογικές παραγενέσεις, σημαντικές διαφορές, αλλά και ομοιότητες. Σε ότι αφορά τον μολυβδαινίτη, η παρουσία του συνδέεται με την πυριτιωμένη ζώνη εξαλλοίωσης στις περιοχές Μελίταινας και Μαρώνειας και με την καλιούχο (ποτασσική) στην Παγώνη Ράχη. Και στις τρείς εμφανίσεις οι περιεκτικότητες του μολυβδαινίτη σε ρήνιο είναι εξαιρετικά υψηλές και κυμαίνονται από 0,12 έως 4,22 %κ.β., από τις υψηλότερες που έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα στη διεθνή βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό αποκτά ιδιαίτερα μεγάλη σημασία αφού το ρήνιο, ένα τόσο σπάνιο στοιχείο, θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μίας πιθανής μελλοντικής εκμετάλλευσης.

Η σχέση των πολυτύπων του μολυβδαινίτη με τις περιεκτικότητες σε Re παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον. Πολλοί συγγραφείς, όπως Frondel and Wickman (1970), Clark (1970), Newberry (1979a,b), Watanabe and

Soeda (1981), Filimonova et al. (1984), που μελέτησαν τη σχέση αυτή, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι ο εξαγωνικός ($2H_1$) μολυβδαινίτης σχετίζεται με χαμηλές περιεκτικότητες σε Re, ενώ ο ρομβοεδρικός (3R) με υψηλές. Στην Ελλάδα παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει από τους Filippidis et al. (1986), Melfos et al. (1991) και Michailidis et al. (1993). Άλλοι πάλι συγγραφείς θεωρούν ότι η υψηλή συγκέντρωση Re σε μολυβδαινίτες εξαρτάται από άλλους παράγοντες όπως η υψηλή πτητικότητα οξυγόνου (Bernard et al. 1990), η πτώση της θερμοκρασίας (Fleischer 1960, Badalov et al. 1962, Petrulian and Steclaci 1964), το ποσοστό μολυβδαινίτη που κρυσταλλώνεται σε ένα κοίτασμα (Stein et al. 1997), η ζώνη εξαλλοίωσης (McCandless et al. 1993) ή ακόμη και η γεωχημεία του μαγματικού πετρώματος ξενιστή (Ishihara 1988).

Από το διάγραμμα (Εικόνα 2) συσχέτισης ρηνίου (Re) και μολυβδαινίου (Mo) στους εξετασθέντες μολυβδαινίτες από τις περιοχές Μελίταινα, Παγώνη Ράχη και Κτίσματα Μαρώνειας προκύπτει ότι σε σύνολο 155 μικροαναλύσεων υπάρχει μία αντίστροφη σχέση μεταξύ των δύο αυτών στοιχείων. Με την αύξηση του Re ελαττώνεται το Mo, κάτι που σημαίνει ότι κατά την κρυστάλλωση του μολυβδαινίτη το Re αντικαθιστά το Mo στο χημικό τύπο του ορυκτού. Επίσης το γεγονός ότι στον ίδιο κόκκο μολυβδαινίτη παρατηρούνται σημαντικές διακυμάνσεις στις περιεκτικότητες σε Re (από 0.9 έως 2.0 %κ.β.-Εικόνα 3), ίσως να αποτελεί ένδειξη ότι δεν υπάρχει σχέση του Re με το φαινόμενο του πολυτυπισμού. Εντούτοις μία λεπτομερής έρευνα προς την κατεύθυνση αυτή πιθανώς να δείξει αν οι υψηλές περιεκτικότητες Re στους εξετασθέντες μολυβδαινίτες σχετίζονται ή όχι με το φαινόμενο του πολυτυπισμού.

Ανοιχτό επίσης παραμένει το ερώτημα ποια επίδραση έχει η θερμοκρασία στη χημική σύσταση των μολυβδαινιτών και συγκεκριμένα στην ενσωμάτωση του ρήνιου. Η συνέχιση των μικροθερμομετρήσεων σε δείγματα της Παγώνης Ράχης και της Μελίταινας θα μπορούσε να δώσει σημαντικές πληροφορίες προς την κατεύθυνση αυτή.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις σε ρήνιο είναι αναμφίβολα ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό για τους μολυβδαινίτες των πορφυριτικών εμφανίσεων του Τριτογενούς μαγματισμού της Θράκης. Ορυκτοχημικές έρευνες σε πολυάριθμους μολυβδαινίτες από διάφορες μεταλλοφόρες εμφανίσεις της Θράκης βρίσκονται σε εξέλιξη με σκοπό την διερεύνιση της περιεκτικότητας σε ρήνιο και τη δημιουργία μίας βάσης δεδομένων για μία πιθανή μελλοντική εκμετάλλευση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ARIKAS, K. (1979) Ein porphyrisches Mo-Cu-Vorkommen bei Kirki (Thrakien, Nordgriechenland). N. Jb. Miner. Abh. 137, 74-82

ARIKAS, K. (1981) Subvulkanisch-hydrothermale Mo-Cu-Pb-Zn-Vererzungen, S.E. Rhodopen, Nordgriechenland: Petrographie und Geochemie, Tschermaks Min. Petr. Mitt., 28, 189-205.

ARIKAS, K., MICHAEL, K., VOUDOURIS, P. (1990) Hydrothermale Mineralparagenesen in den Tertiären Magmatiten am südlichen Rhodopen-Massiv (Thrazien, Nordgriechenland. Beih. zum Eur. Jour. Miner., 1, 6

ARIKAS, K., & VOUDOURIS, P. (1998) Hydrothermal alterations and mineralizations of magmatic rocks in the southern Rhodope massif. Acta Vulcan., 10, 353-365

ARIKAS, K., VOUDOURIS, P., MELFOS, V., VAVELIDIS, M. (2000) Hydrothermale Mineralparagenesen und der chemismus der Molybdänite von Mo-Porphyry-Vorkommen in Thrakien/NE-Griechenland. Beih. zum Eur. Jour. Miner., 12, 5.

BADALOV, S.T. et al. (1962) Distribution of rhenium in the molybdenites of middle Asia. Geochemistry, 9, 934-939

BERNARD, A., SYMONDS, R.B., ROSE, W.I. (1990) Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids. Applied Geoch., 5, 317-326

CLARK, A.H. (1970) Compositional differences between hexagonal and rhombohedral molybdenite. N Jb. Miner. Mh., 33-38.

FILIMONOVA, L.E., ZHUKOV, N.M., MALYAVKA, A.G. (1984) Genetic aspects of polytypy and rhenium content of molybdenites of the copper porphyry deposits. Geokhimiya, 1040-1046. [in Russian, with Engl. abstr].

FILIPPIDIS, A., VAVELIDIS, M., MICHAILIDIS, K., EVAGELOU E. (1986) Re-rich and Re-poor molybdenite in the Melitena porphyritic intrusion, Rhodope massive (Greece). Fortsch. Miner. 64, 47

FLEISCHER, M. (1959) The geochemistry of rhenium, with special reference to its occurrence in molybdenite. Econ. Geol. 54, 1406-1413

FLEISCHER, M. (1960) The geochemistry of rhenium. Econ. Geol., 55, 607-609

FRONDEL, J.W., WICKMAN, F.E. (1970) Molybdenite polytypes in theory and occurrence. II. Some naturally

occuring polytypes of molybdenite. Amer. Miner., 55, 1857-1875
FYTIKAS, M., INNOCENTI, F., MANETTI, P., MAZZUOLI, R., PECCERILO, A., and VILLARI, L. (1984) Tertiary to Quaternary evolution of volcanism in the Aegean region, In: Dixon, J.E., and Robertson, A.H.F., (eds), The geological evolution of the eastern Mediterranean: Oxford, Geol. Soc. Spec. Publ., 17, 687-699
INNOCENTI, F., KOLIOS, N., MANETTI, O., MAZZUOLI, R., PECCERILO, G., RITA, F., & L. VILLARI (1984) Evolution and geodynamic significance of the Tertiary orogenic volcanism in northeastern Greece. Bull. Volcanol. 47, 25-37
ISHIHARA, S. (1989) Rhenium contents of molybdenites in granitoid-series rocks in Japan. Econ. Geol., 83, 1047-1051
HENLEY R.W., McNABB A. (1978) Magmatic vapor plume and ground-water interaction in porphyry copper emplacement. Econ Geol 73, 1-20
LOWELL, J.D., GUILBERT, J.M. (1970) Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits. Econ. Geol., 65, 373-408
MCCANDLESS, T.E., RUIZ, J., CAMPBELL, A.R. (1993) Rhenium behavior in molybdenite in hypogene and near-surface environments: Implications for Re-Os geochronometry. Geoch. et Cosmoch. Acta, 57, 889-905
ΜΕΛΦΟΣ, Β. (1995) Ερευνα των βασικών και ευγενών μετάλλων στην Περιροδοπική Ζώνη της Θράκης. Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. 289 σ.
MELFOS, V., VAVELIDIS, M., FILIPPIDIS, A., CHRISTOFIDIS, G., EVAGELOU, E. (1991) Re-rich and Re-poor molybdenite in the Maronia rhyolitic intrusion, Northeastern Greece. In: Pagel, M., and Leroy, J.L., (eds). Source, transport and deposition of metals. Balkema, Rotterdam, 775-777.
MELFOS, V., VAVELIDIS, M., CHRISTOPHIDES, G. (1996) Cu-Pb-(Sb+As) sulfosalts from the porphyry type Cu-Mo(±Au) mineralization in Maronia area, Thrace county, Greece. In: Knezevic, Krstic (eds) Terranes of Serbia. The Formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions, Belgrade, 305-310
MELFOS, V., VAVELIDIS, M., CHRISTOFIDES, G., SEIDEL, E. (2001). Origin and evolution of the Tertiary porphyry copper-molybdenum deposit in the Maronia area, Thrace, Greece. Mineral. Deposita (in press)
MICHAILIDIS, K., FILIPPIDIS, A., KASSOLI-FOURNARAKI, A. (1993) Polytypism and rhenium-contents of molybdenites from two Mo-deposits in Northern Greece. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits. Eds: Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J. and Gervilla, F. La Guiocond, Grenada, 641-644
NEWBERRY, R.J.J. (1979a) Polytypism in molybdenite. (I): a nonequilibrium impurity-induced phenomenon. Amer. Miner., 64, 758-767
NEWBERRY, R.J.J. (1979b) Polytypism in molybdenite. (II): relationships between polytypism, ore deposition/alteration stages and rhenium contents. Amer. Miner., 64, 768-775
PETRULIAN, N., STECLACI, L. (1964) Sur la presence du rhenium dans les molybdenites de Roumanie et son importance comme thermometre geologique. Rev. Roumaine Geol., geophys. et geogr., ser. geol., 8, 83-87
STEIN, H.J., MARKEY, R.J., MORGAN, J.W, DU, A., SUN, Y. (1997) Highly precise and accurate Re-Os ages for molybdenite from the East Qinling Molybdenum Belt, Shaanxi Province, China. Econ. Geol., 92, 827, 835
SUTULOV, A. (1975) Copper porphyries. Miller Freeman, California, 206 p
TODOROV, T., STAIKOV, M. (1985) Rhenium content in molybdenite from ore mineralizations in Bulgaria. Geol. Balcanica, 15, 45-58
WATANABE, M., SOEDA, A. (1981) Distribution of polytype contents of molybdenites from Japan and possible controlling factor in polytypism. N. Jb. Miner. Abh., 141, 258-279

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1023-1029, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1023-1029, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ Γ ΣΤΟΝ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟ ΑΠΟΘΕΜΑΤΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ Τι, ΣΠΑΝΙΩΝ ΓΑΙΩΝ, Th, U, Au. ΠΑΡΑΚΤΙΑΣ ΖΩΝΗΣ ΝΕΑΣ ΠΕΡΑΜΟΥ - ΛΟΥΤΡΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ, Ν. ΚΑΒΑΛΑΣ*

Φ. ΠΕΡΓΑΜΑΛΗΣ[1], Δ.Ε. ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΟΥ[1], Α. ΚΟΥΚΟΥΛΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Η μελέτη της ακτινοβολίας γ επέτρεψε να χαρτογραφήσουμε ανώμαλες ραδιομετρικά περιοχές και να αποκτήσουμε έναν σημαντικό ιχνοθέτη, που καθορίζει τη γεωχημεία του ουρανίου, θορίου, τιτανίου, σπανίων γαιών και χρυσού, τόσο στη σημερινή παράκτια ζώνη Ν. Περάμου – Λ. Ελευθερών, όσο και στην υποθαλάσσια.

Ο εμπλουτισμός των άμμων με ίχνη ουρανίου υφίσταται ως αποτέλεσμα ισχυρής δράσης σύγχρονης και κυρίως παλαιότερης κυματογής, αναμένεται δε, μέγιστος εμπλουτισμός επουσιωδών ορυκτών U, Th, Σ.Γ. και Au, στις κοιλότητες του υποβάθρου (bed – rock).

ABSTRACT

The radiometric study allowed the survey of γ-radiation, pinpointed the areas of highest or irregular radiation values, and finally acquired a very important drawing specifying the geochemistry of U, Th, Ti, REE, Au etc.

In today's shoreside zone, very high surficial levels of U with an average value of 22 and highest of 92 ppm were found, while in the sublittoral old zone all the g-radiation values found were irregular and much higher of those of the radiometric background, of the all-round subaqueous environment (mean values of residual sands 250 and 305 opposite to <60 (c/s)/grx10^{-4} for the "background".

The enrichment of sand with trace elements of U is a result of today's and mainly older wave-action, in the lower parts of sandy shoreside formations, with an expected highest enrichment in the bedrock cavities.

Initial samples of sands enriched with U elements up to 50 ppm are considered to be a naturally grated multimetal mineral of Ti, U-Th, REE, Au and other metals for high-value technological applications.

The concentrations of the above metals are higher of those internationally known to similar minerals(2.5%, 50-1600 ppm, 11.000 ppm and 250 mg/m^3 respectively) and can be multiplied with light watermetallurgical processes.

The concentrations of sands with high γ-radiation in today's shoreside zone can be differentiated between fine, medium and thick grains of sand particles with a slight inclination towards the waveaction.

Their thickness has characteristic fluctuations, with a growth tendency up to a depth of 1.5 m and a decreasing tendency for depths under 2 m.

On an horizontal region these concentrations values appear to grow continuously from the periphery towards the center and the γ-radiation values of the periphery seem to grow with the remotion of the present sediments.

The γ-radiation in the sublittoral zone present a recurrent enrichment in the lower parts of the formations and is covered in the deepest points from the surface of the sea from younger age sediments.

In the present sublittoral zone as well as in the shoreside zone, lower layers of sands formed out of natural grate actions, are mainly the medium grain and secondarily the fine grain variety. These natural enrichments due to waveaction, form selective concentrations of less important minerals U-Th, allanite rich in UO_2 and uraninite low in ThO_2, which are responsible for the γ-radiation rise.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ακτινοβολία γ, Σπάνιες Γαίες, Ti, Th, U, Au, Κοιτασματολογία, ζώνη Ν. Περάμου - Λ. Ελευθερών, Β. Ελλάδα.

KEY WORDS: γ-radiation, REE, Ti, Th, U, Au, Economic Geology, N. Peramos - L. Eleftheron area, N Greece.

* THE LOCATION OF TI, REE, TH, U, AU DEPOSITS IN THE SEAFRONT ZONE OF NEA PERAMOS - LOYTRA ELEFTHERON AREA, KAVALA (N. GREECE)USING Γ RADIATION.

1. ΙΓΜΕ Μεσογείων 70 Αθήνα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η ακτινοβολία γ, σαν γεωφυσική περισσότερο παρά γεωχημική μέθοδος, χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό κοιτασμάτων ουρανίου. Η χρησιμοποίησή της ως ιχνοθέτης, Ti, σπανίων γαιών (Σ.Γ.), Th, U και Au αποδεικνύεται καταλυτική, καθ' ότι τα παραπάνω ιχνοστοιχεία περιέχονται σε φυσικές εκλεκτικές συγκεντρώσεις επουσιωδών ορυκτών, ως αποτέλεσμα ισχυρής δράσης της κυματογής.

Το έναυσμα για την έρευνα δόθηκε με τον προσδιορισμό υψηλών περιεκτικοτήτων Σ.Γ., 0,53% και 8% επί αρχικού και επί εκπλυμένου αντίστοιχα μεταλλεύματος, στη Διεύθυνση Ορυκτολογίας Πετρογραφίας του Ι.Γ.Μ.Ε. από τους Δ. Ταρενίδη και Β. Περδικάτση, μετά από δοκιμές συμπύκνωσης που έγιναν στο Pillot Plan Παρανεστίου από τον Γ. Καλατζή. Τα δείγματα μεγάλου βάρους ελήφθησαν το 1988 από τους συγγραφείς πλαισιουμένους από τους συναδέλφους (+)Σ. Παπαχριστόπουλο (Γεωλόγο) και Π. Θεοδόση (Μ.Μ.Μ.).

Η μελέτη αυτή έγινε με συστηματική μεθοδολογία αναζήτησης μεταλλευμάτων ουρανίου, από ειδικά εκπαιδευμένους ερευνητές ουρανίου στη Γαλλία.

Η υποθαλάσσια περιοχή ορίζεται από 40 δείγματα επιφάνειας βυθού, αυξημένης πυκνότητας δειγματοληψίας, μεταξύ των ισοβαθών 3 και 34m. Η συμπληρωματική δειγματοληψία 30 υποθαλάσσιων δειγμάτων έγινε σε συνεργασία με την Υπηρεσία Υποθαλάσσιας Γεωλογίας του ΙΓΜΕ (Κ. Περισσοράτης) και τη συνδρομή της Υ.Υ./Π.Ν. Στόχος της ήταν η επιβεβαίωση της ραδιενεργού ανωμαλίας, σε κάνναβο αποστάσεων 1x0,5 km 30 σταθμών κατά μήκος της ακτής Ν.Περάμου – Λ. Ελευθερών. Το όργανο δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε είναι αρπάγη τύπου Dietz la fond.

Η παράκτια περιοχή περιχαράχθηκε από 1500 περίπου σπινθηρομετρήσεις και 142 αντιπροσωπευτικά δείγματα επιφάνειας κατά μήκος 25Km της ακτής Ν. Περάμου και Λ. Ελευθερών, σε απόσταση 20 έως 100m από την ακτογραμμή.

ΕΙΔΙΚΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ Γ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Στον Πίν.1 δίδονται ορισμένα χαρακτηριστικά των υποθαλάσσιων δειγμάτων και η ειδική ακτινοβολία γ. Τα δείγματα αποτελούνται από :

λεπτή έως χονδρόκοκκη άμμο (15 δείγματα)
ιλύ (10 δείγματα)
φυκούχο ιλύ (4 δείγματα) και
πηλούχο άμμο (1 δείγμα)

Η μέτρηση της ειδικής ακτινοβολίας γ έγινε σε ειδική διάταξη που κατασκευάστηκε από την επιστημονική ομάδα του παρόντος έργου και περιλαμβάνει:

κλωβό πλευράς 50 cm από πλάκες μολύβδου πάχους 10 cm.

σπινθηρόμετρο τύπου IPP 4 της Saphymo – Stell και φωρατή SG SR 5410 με κρύσταλλο NaI και πρόσμιξη ενεργοποιημένου θαλίου, που προσδιορίζει και μετράει τη ένταση της ακτινοβολίας γ σε c/s.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε η γραμμική κλίμακα με σταθερό χρόνο στα 12 sec, ελήφθησαν δε ενδείξεις του οργάνου στις θέσεις 50 KeV έως 2000 KeV, που μετά την αναγωγή στη μονάδα της αποξηρανθείσης μάζας του δείγματος πολλαπλασιάστηκαν επί 10^4, επομένως οι τιμές είναι 10^{-4}(c/s)/gr.

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ Γ

Τα είδη των δειγμάτων μετά του βάθους των, από την επιφάνεια της θαλάσσης (α.ε.θ.) και της ακτινοβολίας γ, διακρίνονται σε 3 πεδία:

- το πεδίο Ι, από 0 έως 18 m βάθος α.ε.θ., όπου επικρατούν άμμοι λεπτοί έως χονδρόκοκκοι, με τις υψηλότερες τιμές ακτινοβολίας γ .
- το πεδίο ΙΙ, από τα 18 έως τα 24 m βάθος α.ε.θ., όπου επικρατούν φυκούχος ιλύς, άμμοι, πηλούχοι άμμοι, ιλύς, με μέσες τιμές ακτινοβολίας γ.
- το πεδίο ΙΙΙ, από 24 m και κάτω α.ε.θ., όπου επικρατεί ιλύς, με μέσες έως χαμηλές τιμές ακτινοβολίας γ.

Στο πεδίο Ι η ειδική ακτινοβολία γ επιτρέπει τη διαφοροποίηση των άμμων σε:

α) μεσόκοκκους, με τις υψηλότερες τιμές
β) λεπτόκοκκους με ενδιάμεσες και,
γ) χονδρόκοκκους με τις μικρότερες πάντα τιμές ακτινοβολίας γ.

Η επεξεργασία των τιμών έγινε αριθμητικά και γραφικά .Σε σύνολο 29 δειγμάτων οι τιμές της ειδικής ακτινοβολίας γ κυμαίνονται από 70 έως 516 με μέση τιμή 179 και τυπική απόκλιση 114.

Για την γραφική επεξεργασία της ειδικής ακτινοβολίας γ κατασκευάστηκε η «ευθεία του Henry», από την οποία διακρίνονται 4 κλάσεις:

1. < 100 με 28% των δειγμάτων
2. από 100 έως 140 με 28% των δειγμάτων
3. από 140 έως 300 με 30% των δειγμάτων
4. > 300 με 14% των δειγμάτων

α/α	Βάθος δείγματος α.ε.θ. σε m	Βάρος δείγματος (gr)	Περιγραφή δείγματος	Ειδική ακτινοβολία γ 10^4x(c/sec)/gr
1	33	127,33	ιλύς	98
2	19	241,27	άμμος λεπτόκ.	112
3	4	183,01	άμμος λεπτόκ.	382
4	5,9	242,47	άμμος χονδρόκ.	198
5	21	63,57	φυκούχος ιλύς	236
6	28	203,63	ιλύς	73
7	33	143,7	ιλύς	139
8	24	113,01	φυκούχος ιλύς	150
9	5	178,3	άμμος μεσόκ.	465
10	6	170,27	άμμος χονδρόκ.	264
11	14	263,77	άμμος χ. με όστρ.	94
12	34	139,91	ιλύς	129
13	27	256,91	ιλύς	70
14				
15	7	181,01	άμμος χονδρόκ.	138
16	3	245,79	άμμος χονδρόκ.	109
17	19	318,29	άμμος χ. με όστρ.	88
18	27	197,03	ιλύς	91
19	29	109,81	ιλύς	136
20	19	159,05	άμμος λεπτόκ.	201
21	2,75	236,79	άμμος μεσόκ.	232
22	2,5	180,35	άμμος μεσόκ.	516
23	20	143,63	ιλύς	104
24	28	153,83	ιλύς	97
25	22	44,57	φυκούχος ιλύς	269
26	12	340,59	άμμος λεπτόκ.	308
27	28	214,95	άμμος μεσόκ.	153
28	3	260,73	άμμος μεσόκ.	158
29	18	337,57	πηλούχος άμμος	103
30	28	281,56	ιλύς	74

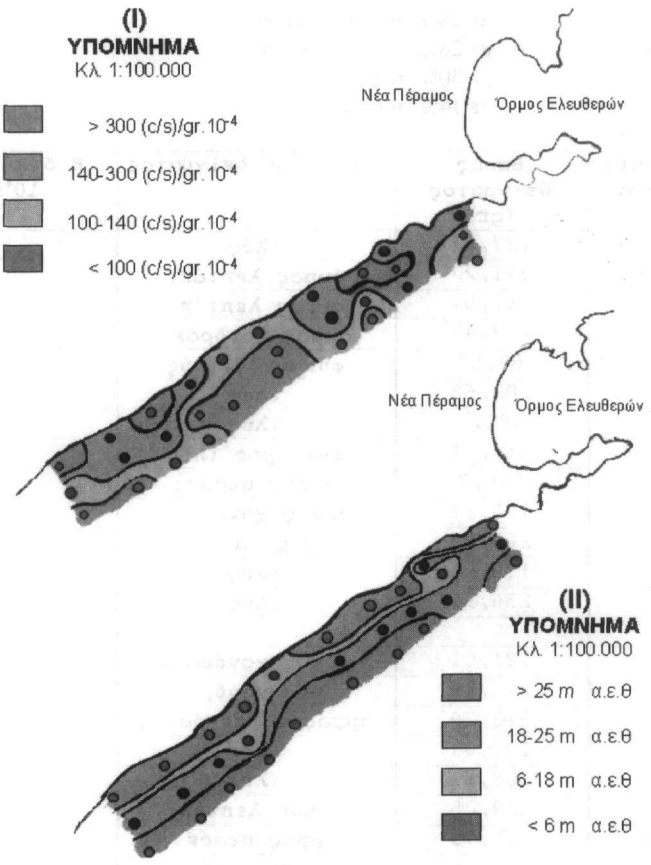
Πιν. 1: Ειδική ακτινοβολία γ δειγμάτων υποθαλάσσιας περιοχής πύκνωσης Ν. Περάμου – Λ. Ελευθερών (η=29).
Table 1: γ radiation of sables of the submarine area N. Peramos – L. Eleftheron (n=29).

Από το χάρτη κατανομής της φυσικής ειδικής ακτινοβολίας γ διακρίνονται δύο περιοχές με ανώμαλες τιμές ακτινοβολίας γ (Σχ. 1):

μια ΒΑ/λική με προέκταση στην παράκτια ζώνη και στα βαθύτερα σημεία και

μία ΝΔ/τική με λιγότερο εμφανή προέκταση στα βαθύτερα σημεία.

Και οι δύο περιοχές λεπτών και μεσόκοκκων άμμων, απαντώνται κοντά στην ακτή σε βάθη από 5 έως 2,5 m α.ε.θ. και η ακτινοβολία γ σε κάθε περιοχή αυξάνει με ελάττωση της ισοβαθούς του δείγματος. Η ίδια αρνητική συσχέτιση επισημάνθηκε και παραπάνω.



Σχ.1: Κατανομή ειδικής ακτινοβολίας γ (I) και ισοβαθών α.ε.θ. (II) υποθαλάσσιας περιοχής πύκνωσης Ν.Περάμου - Λ. Ελευθερών (n=29).
Fig.1: Distribution of γ specified radiation (I) and isobath of submarine (II) area N. Peramos - L. Eleftheron (n=29)

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΥΚΝΩΣΗΣ ΜΕ ΤΟ ΤΟΠΙΚΟ ΚΑΙ ΤΟ ΕΥΡΥΤΕΡΟ ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.

Εάν εκτός από την υποθαλάσσια περιοχή που έγινε η δειγματοληψία πύκνωσης ληφθούν υπ' όψιν και δείγματα του τοπικού περιβάλλοντος (Αθανασοπούλου, 1991) τότε σε ένα σύνολο 77 δειγμάτων, οι τιμές της ειδικής ακτινοβολίας γ κυμαίνονται από 28 έως 516 με μέση τιμή 114 και τυπική απόκλιση 95.

Από το διάγραμμα του Henry προκύπτουν 4 κλάσεις:

1η κλάση < 60	με 0% των δειγμάτων
2η κλάση 60–120	με 41% των δειγμάτων
3η κλάση 120-240	με 38% των δειγμάτων
4η κλάση >240	με 21% των δειγμάτων.

Η κατανομή της ειδικής ακτινοβολίας γ με αυτές τις κλάσεις δείχνει ότι, οι ανώμαλες ζώνες που είχαν επισημανθεί στην προηγούμενη παράγραφο, η ΒΑ/λική και η ΝΔ/τική, παρουσιάζουν διευρύνσεις προς όλες τις διευθύνσεις και προπάντων προς τα βαθύτερα.

Ο λόγος των διευρύνσεων είναι η διαφορά του πληθυσμού των δειγμάτων της περιοχής πύκνωσης, από τον πληθυσμό των δειγμάτων του τοπικού περιβάλλοντος.

Η διαφοροποίηση αυτή οφείλεται στα νεότερα ιζήματα, που επικρατούν και διαμορφώνουν το ραδιομετρικό υπόβαθρο του τοπικού περιβάλλοντος της περιοχής πύκνωσης.

Οι πληροφορίες πάνω στην υποθαλάσσια περιοχή πύκνωσης, παίρνουν την πραγματική τους διάσταση όταν συγκρίνεται με το ευρύτερο υποθαλάσσιο περιβάλλον. Σε ένα σύνολο 390 δειγμάτων, που προέρχονται από προηγούμενες εργασίες (Perissoratis and al, 1988. και Αθανασοπούλου, 1991) και 29 της υποθαλάσσιας

περιοχής πύκνωσης, οι τιμές κυμαίνονται από 20 έως 516, με μέση τιμή 78 και τυπική απόκλιση 50. Από το διάγραμμα της «ευθείας του Henry» προκύπτουν οι παρακάτω κλάσεις:

1. < 60 με 0% των δειγμάτων
2. από 60 έως 100 με 27,5% των δειγμάτων
3. από 100 έως 140 με 27,5% των δειγμάτων
4. > 140 με 45% των δειγμάτων

Η κατανομή της ειδικής ακτινοβολίας γ δείχνει:

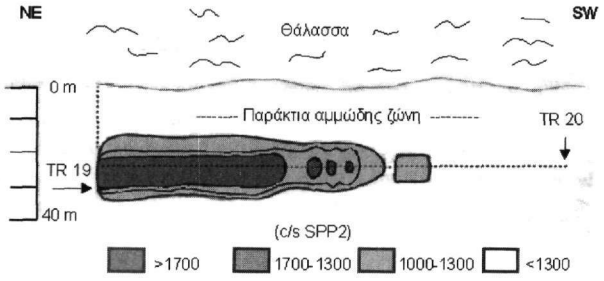
1) την ύπαρξη των δύο ανωμάλων περιοχών
2) την αποκάλυψη των ανωμάλων περιοχών προς την παράκτια ζώνη και την επικάλυψη αυτών στα βαθύτερα σημεία α.ε.θ., με χαρακτηριστικές μορφές ισοκαμπυλών.
3) τις προεκτάσεις των ανωμάλων περιοχών προς όλες τις διευθύνσεις, οι οποίες εξέρχονται του υπάρχοντος πλέγματος πύκνωσης.
4) την έλλειψη τιμών ακτινοβολίας γ, του ευρύτερου υποθαλάσσιου περιβάλλοντος, στην περιοχή πύκνωσης (<60).

Από τις παραπάνω ενδείξεις προκύπτουν τα εξής:

- όλος ο πληθυσμός των δειγμάτων της υποθαλάσσιας περιοχής πύκνωσης αποτελεί μια άλω με ανώμαλες ζώνες, στο ευρύτερο υποθαλάσσιο περιβάλλον.
- οι αιτίες αυτής της διαφοροποίησης έχουν στενή σχέση με τα νεώτερα ιζήματα που επικρατούν στα βαθύτερα σημεία α.ε.θ. και επικαλύπτουν τις υψηλές τιμές της ακτινοβολίας γ των παλαιοτέρων υπολειμματικών άμμων.

ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ Γ ΠΑΡΑΚΤΙΑΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

Στην σημερινή παράκτια ζώνη Νέας Περάμου – Λουτρών Ελευθερών, Νομού Καβάλας, αναζητήθηκαν και συνδέθηκαν τα όρια της υποθαλάσσιας ανωμαλίας κατά μήκος της ακτής, επί συνολικού μήκους 25 km. Η ακτινοβολία γ ερευνήθηκε κατά την οριζόντιο και κατακόρυφο έννοια (Σχ.2, Σχ.3 καιΦωτό.1).

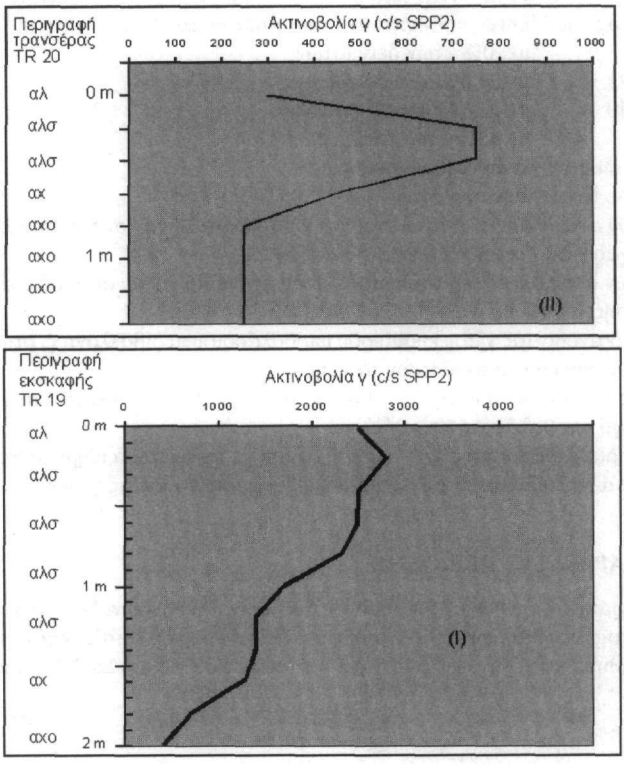


Σχ.2: Μεταβολή της ακτινοβολίας γ από ένα κεντρικό (τρανσέρα TR 19) σε ένα περιθωριακό τμήμα (TR 20) παράκτιας ζώνης Ν. Περάμου – Λ. Ελευθερών με μετρήσεις ανά 2m κατά την οριζόντιο.

Fig.2: Change of γ radiation from a central (TR19) to a marginal section (TR20) of the littoral zone N. Peramou - L. Eleftheron, with messures every 2m, along the horizontal direction.

Φώτο. 1: Μορφές εναπόθεσης πολυμεταλλικών συγκεντρώσεων άμμων σε εκσκαφές της παράκτιας ζώνης Ν. Περάμου – Λ. Ελευθερών.

Foto.1: Formes of deposits of sands' polymetallic concentrations in excavations, on the seafront zone of Nea Peramos - Loytra Eleftheron area.



Σχ.3: Μεταβολή της ακτινοβολίας γ κατά την κατακόρυφο α) από ένα κεντρικό τμήμα με υψηλές τιμές (>1000c/s) (I) σε ένα περιθωριακό με χαμηλές (<1000c/s) (II) και β) από λεπτόκοκκη άμμο με ή χωρίς οριζόντιες στρώσεις (αλ ή αλσ) σε χονδρόκοκκη άμμο με ή χωρίς όστρακα (αχ ή αχο).

Fig.3: Change of γ radiation along the vertical a) from a central section with high prices (>1000c/s) (I) to a marginal with low prices (<1000c/s) (II) b) from a fine-graned sand with or without horizontal bedding (αλ, αλσ) to a corse granular sand with or without shells (αχ, αχο).

Η μέση τιμή της ακτινοβολίας γ στη θέση δειγματοληψίας 142 δειγμάτων είναι 734c/s SPP2 με τιμές που κυμαίνονται από 80 έως 4.000c/s. Οι τιμές της ακτινοβολίας γ κατατάχθηκαν σε κλάσεις ανά 100c/s και από το διάγραμμα του Henry προέκυψαν οι παρακάτω κλάσεις:

1η κλάση	< 300	c/s SPP2
2η κλάση	από 300 έως 600	c/s SPP2
3η κλάση	από 600 έως 1500	c/s SPP2
4η κλάση	> 1500	c/s SPP2

Από την κατανομή της ακτινοβολίας γ στη σημερινή παράκτια ζώνη Ν. Περάμου - Λ. Ελευθερών διακρίνονται 18 μικρότερες ή μεγαλύτερες θέσεις με ανώμαλες τιμές ακτινοβολίας γ (από 600 έως 4000c/s SPP2), των οποίων οι ισοράδιες υπολογίστηκαν με τη μέθοδο των μεσοκαθέτων, σε κλίμακα 1:12.500 και η συνολική τους επιφάνεια υπολογίστηκε σε 437.500 m^2 περίπου.

Σε αρχικά δείγματα μεγάλου βάρους μεταλλεύματος άμμων από τρεις τέτοιες θέσεις με μέση ακτινοβολία γ 1800c/s SPP2, υπολογίστηκαν περιεκτικότητες TiO_2:2,5%, Σ.Γ.:8133ppm, Th:1283ppm, U:54ppm και Au:250mg/m_3 (Περγάμαλης κ.άλ.,2000). Οι θέσεις αυτές μπορούν να αποτελέσουν ένα ικανοποιητικό δυναμικό αποθεματικό:

1. (27.10^{-6})x(262.500x2x2,5)tn+(65.10^{-6})x(175.000χ2χ2,5)tn @ 92tn ισοδύναμο UO_2
2. (870.10^{-6})x(1.312.500)tn+$(1.283.10^{-6})$x(875.000)tn@ 2.264tn ισοδύναμο ThO_2
3. $(1,5.\ 10^{-2})$x(1.312.500)tn+$(2,5.10^{-2})$x(875.000)tn@ 41.563tn ισοδύναμο TiO_2

4. $(4.537.10^{-6})$x(1.312.500)tn+$(8.133.10^{-6})$x(875.000)tn@ 13.071tn ισοδύναμο Σ.Γ.

Οι υπολογισμοί αυτοί είναι ενδεικτικοί του δυναμικού αποθεματικού του πολυμεταλλικού μεταλλεύματος της σημερινής και μόνο παράκτιας ζώνης Ν. Περάμου - Λ. Ελευθερών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι, η μέτρηση της ειδικής ακτινοβολίας γ που είναι απαλλαγμένη από την κοσμική ακτινοβολία, το ραδόνιο και την ακτινοβολία του περιβάλλοντος επιτρέπει τη χαρτογράφηση ραδιενεργά ανωμάλων περιοχών που συνδέονται με φυσικές εκλεκτικές συγκεντρώσεις επουσιωδών ορυκτών. Πρέπει να τονισθεί ότι η μέτρηση της ειδικής ακτινοβολίας υποθαλάσσιων δειγμάτων, πραγματοποιείται σε συνθήκες ρουτίνας, έχει μη καταστροφικό χαρακτήρα και παρουσιάζει μηδαμινή δαπάνη, συγκρινόμενη δε με την ακτινοβολία γ της παράκτιας ζώνης, η οποία οδήγησε στις πολυμεταλλικές συγκεντρώσεις Ti, Σ.Γ., Th, U, και Au, δείχνει ανάγλυφα την ύπαρξη του υποθαλάσσιου μεταλλευτικού ενδιαφέροντος. Στα παραπάνω αν προστεθούν λεπτές ορυκτολογικές διακρίσεις, σε συνδυασμό με ελάχιστα γεωχημικά δεδομένα, γίνεται φανερό ότι, εκτός των άλλων, η ειδική ακτινοβολία γ αποτελεί ένα οικονομικό και πολύτιμο ιχνοθέτη για τον προσδιορισμό εκλεκτικών συγκεντρώσεων επουσιωδών ορυκτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΑΘΑΝΑΣΟΠΟΥΛΟΥ, Β. (1991) Η φυσική ραδιενέργεια των θαλασσίων ιζημάτων του πυθμένα της περιοχής Ιερισσού - Καβάλας (Βόρειο Αιγαίο).Μεταπτυχιακό Επαγγελματικό Ενδεικτικό Ωκεανογραφίας σελ. 92. Παν. Αθηνών Αθήνα.

ΠΕΡΓΑΜΑΛΗΣ, Φ., ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΟΥ, Δ.Ε., ΚΟΥΚΟΥΛΗΣ, Α., (2000) Η σημασία εντοπισμού μετάλλων υψηλών τεχνολογικών εφαρμογών στην οικονομική ανάπτυξη της χώρας. Πρακτικά Ορυκτού πλούτου, τόμος Α σελ. 97-106.

PERISSORATIS, C., MOORBY, S.A., ANGELOPOYLOS, I., CRONAN, P.S., PAPAVASSILIOY, C., KONISPOLIATIS, N., SAKELLARIADOU, F., MITROPOYLOS, D.,(1988) Mineral Concentrations in the Resent Sediments Off eastern Macedonia Nothern Greece: Geological and geochemical considerations Min. Dep. Eur. Com. pp.530-552.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1031-1037, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1031-1037, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣS, ΣC, a_{H2S}, I ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ ΣΕ ΠΕΤΡΟΓΕΝΕΤΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΙΟΝΤΑ, ΤΟΥ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ, ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Au-Ag-Te ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ - ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ, ΤΗΝΟΥ, ΚΥΚΛΑΔΕΣ*

ΣΤ. ΤΟΜΠΡΟΣ[1], Κ.ΣΤ. ΣΕΫΜΟΥΡ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Στην περιοχή Πανόρμου-Λαρδιάδων Τήνου, μεταλλοφόρες και μη, χαλαζιακές φλέβες διεισδύουν στις ενότητες βάσης και κυανοσχιστολίθων. Η Ag-Au-Te πολυμεταλλική μεταλλοφορία εμφανίζεται στο φλεβικό σύστημα των γαλακτόχρωμου και γκρίζου χαλαζία και αναπτύσσεται σε 9 ακόλουθα στάδια (I έως IX) με απόθεση Βασικών Μετάλλων, Τελλουριδίων, Αυτοφυών Πολυτίμων Μετάλλων και ενός Υπεργενετικού σταδίου στο τέλος.

Βάσει της μεθόδου των χημικών ισορροπιών, υπολογίστηκε η περιεκτικότητα σε μεταλλικά ή μη ιόντα και έγινε αναπαράσταση των φυσικοχημικών συνθήκων a_{H2S}, ΣS, ΣC και I του μεταλλοφόρου ρευστού, για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της κύριας μεταλλικής παραγένεσης, από T=300 °C ως T=190 °C. Οι διακυμάνσεις των υπολογιζόμενων παραμέτρων ήταν $\Sigma S = 10^{-3}$-10^{-2}, $\Sigma C = 10^{-1}$-10^{0}, $a_{H2S} = 10^{-2.9}$-$10^{-9.2}$ και I= 0,4.

ABSTRACT

The Guldberg - Waage chemical equilibration method was applied to calculate the ionic content of the hydrothermal fluid that has precipitated Ag-Au-Te ores with milky and clear quartz in a stockwork of veins at Panormos - Liardades Bay.

The Au-Ag-Te mineralization is developed in nine (I to IX) successive stages with Base Metals Tellurides, Native precious metals and a supergene stage at the end.

The metallic and non-metallic ions content of the hydrothermal fluid was calculated for temperatures between 300°C and 190°C. Reconstruction of the evolution of pHysicochemical conditions in the fluid within the same temperature interval yielded calculated values of $\Sigma C = 10^{-1}$ to 10^{0}, $a = 10^{-2.9}$ to $10^{-9.2}$ and I= 0.4

KEY WORDS: Epithermal, Au-Ag-Te, quartz veins, Tinos, fluid evolution, ionic content,Guldberg-Waage method.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεταλλοφορία της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων συνδέεται γενετικά με τον 14 Μ.y. λευκογρανίτη της Τήνου, (Mastrakas & Seymour, 2000). Η περιοχή είναι ένα τεκτονικό παράθυρο, που αποκαλύπτει τις ενότητες βάσης και κυανοσχιστολίθων. Οι παραπάνω ενότητες τέμνονται από ένα φλεβικό σύστημα, τριάντα περίπου, χαλαζιακών φλεβών που γεμίζουν ένα συζυγές σύστημα οριζόντιων ρηγμάτων.

Αναγνωρίστηκαν δύο γενιές antitaxial φλεβών: η παλαιότερη του γαλακτόχρωμου χαλαζία, αριστερόστροφου, ανάστροφου χαρακτήρα με ΒΑ έως ΒΒΑ διεύθυνση, και η νεώτερη του γκρίζου χαλαζία, δεξιόστροφου, κανονικού χαρακτήρα με ΒΔ έως ΔΒΔ διεύθυνση, που μετατοπίζει τον γαλακτόχρωμο χαλαζία. Οι φλέβες χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολυάριθμων φλεβιδίων, λατυποπαγών βρασμού και ζωνών εξαλλοίωσης.

ΜΕΘΟΔΟΣ

Για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας σε βασικά και πολύτιμα μέταλλα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των χημικών ισορροπιών, (Henley et al., 1984, Ahmad et al., 1987, Cooke et al., 1996). Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα από συγγενή επιθερμικά κοιτάσματα με τη μεταλλοφορία. Οι

---

* CALCULATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ΣS, ΣC, a_{H2S}, I AND OF THE METAL IONS CONTENT OF THE HYDROTHERMALL FLUID THAT HAS PRECIPITATED Au-Ag-Te ORES IN PANORMOS - LIARDADES BAY AREA, TINOS ISLAND, CYCLADES.

1. Πανεπιστήμιο Πατρών, Εργαστήριο Κοιτασματολογίας, Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, 265.00 Πάτρα.

υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της κύριας μεταλλικής παραγένεσης, από T=300 °C ως T=190 °C, ενώ η πίεση θεωρείται σταθερά μικρότερη από 1 Kbar. Χρησιμοποιήθηκε ο νόμος της χημικής ισορροπίας ή νόμος δράσεως των μαζών των Guldberg-Waage, για στέρεα που βρίσκονται σε ισορροπία με τα ιόντα τους ή τα ιοντικά τους συμπλόκα, στο διάλυμα. Για την κάθε χημική ισορροπία υπολογίστηκαν οι σταθερές διαλυτότητας K, εκφρασμένες σε logK, οι οποίες εξαρτώνται από την θερμοκρασία και την φύση των αντιδρώντων και προϊόντων, (Πίνακας 1). Τα στερεά, τα αέρια και το H_2O, θεωρούνται ως ιδανικά τα οποία έχουν σταθερές συγκεντρώσεις και ενεργότητες ίσες με 1.

Πίνακας 1. Τιμές σταθερών γινομένου διαλυτότητας, (logK).
Table 1. Log K values

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	LogK	ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ	T (°C)
$CaCO_3+H^+ \leftrightarrow Ca^{+2}+HCO_3^-$ (Ασβεστίτης)	-2,22	Henley et al., (1984)	290
$CaCO_3+H^+ \leftrightarrow Ca^{+2}+HCO_3^-$ (Ασβεστίτης)	-1,33	Henley et al., (1984)	250
$3Mg^{+2}+4SiO_2+4H_2O \leftrightarrow Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2+6H^+$ (Τάλκης)	-14,9	Seyfried et. al, (1988)	290
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-15,8	Casadevall & Omhotto, (1977)	300
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-15,8	Casadevall & Omhotto, (1977)	285
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-16,1	Casadevall & Omhotto, (1977)	275
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-16,2	Casadevall & Omhotto, (1977)	265
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-16,2	Casadevall & Omhotto, (1977)	250
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-16,3	Casadevall & Omhotto, (1977)	230
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-16,4	Casadevall & Omhotto, (1977)	210
$H_2S \leftrightarrow 2H^++S^{--}$ (Υδρόθειο)	-17,7	Casadevall & Omhotto, (1977)	160
$H_2Te \leftrightarrow H^++HTe^-$ (Υδροτελλούριο)	-5,5	Ahmad et al., (1987)	250
$FeS_2+2H^++H_2O \leftrightarrow Fe^{+2}+2H_2S_{(aq)}+0,5O_2$ (Σιδηροπυρίτης)	-14,4	Cooke et al., (1996)	300
$FeAsS+S^{--} \leftrightarrow FeS_2+2As$ (Αρσενοπυρίτης)	-10	Cooke et al., (1996)	300
$CuFeS_2+H^++¼O_{2(g)} \leftrightarrow FeS_2+Cu^++½H_2O_{(l)}$ (Χαλκοπυρίτης)	+7,3	Cooke et al., (1996)	280
$Ag_2Te \leftrightarrow 2Ag^++0,5Te_2$ (Εσσίτης)	-8,2	Ahmad et al., (1987)	250
$Au+Te_2 \leftrightarrow AuTe_2$ (Καλαβερίτης)	-9,38	Ahmad et al., (1987)	250
$PbS+2H^+ \leftrightarrow Pb^{+2}+H_2S_{(aq)}$ (Γαληνίτης)	-5,2	Henley et al., (1984)	220
$Ag_2S+2H^+ \leftrightarrow 2Ag^++H_2S_{(aq)}$ (Αργεντίτης)	-11,4	Henley et al., (1984)	220
$ZnS+2H^+ \leftrightarrow Zn^{+2}+H_2S_{(aq)}$ (Σφαλερίτης)	4,02	Ahmad et al., (1987)	210
$CbS+H_2S_{(aq)} \leftrightarrow Cb(HS_2)^-$ (Γκρηνοκίτης)	-5,08	Barnes, (1979)	210
$Ag^++2HS^- \leftrightarrow Ag(HS)^-_2$ (Αυτοφυής Ag)	17,17	Barnes, (1979)	195
$Au+H_2S_{(aq)}+HS^- \leftrightarrow Au(HS)_2+H^+$ (Αυτοφυής Au)	2,4	Barnes, (1979)	195

ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ-ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ

Αναγνωρίστηκαν τα ακόλουθα στάδια ανάπτυξης της μεταλλικής παραγένεσης, στην περιοχή Πανόρμου-Λαρδιάδων:

ΣΤΑΔΙΟ (Ι): σιδηροπυρίτης + αρσενοπυρίτης (κ. β. % As = 46,045) + μαγνητοπυρίτης (Εξαγωνικός MC).
ΣΤΑΔΙΟ (ΙΙ): τετραεδρίτης + τενναντίτης + γκολφιλντίτης (κ. β. % Te = 18,1 - 18,35).
ΣΤΑΔΙΟ (ΙΙΙ): βορνίτης (Κυβικός)+ χαλκοπυρίτης.

ΣΤΑΔΙΟ (IV): μαουσονίτης + σταννίτης + βουλανζερίτης + βουρνονίτης + λουτσονίτης + φαματινίτης + λαγγισίτης + νικέλινης + γερσδορφίτης.

ΣΤΑΔΙΟ ΤΕΛΛΟΥΡΙΔΙΩΝ (V): εσσίτης (Κυβικός) + στουετζίτης + καλαβερίτης + συλβανίτης + ρικαρδίτης + βουλκανίτης + βεϊσσίτης + αλταΐτης + κρεννιερίτης + κοστοβίτης + Αυτοφυές τελλούριο (κ. β. % Te = 98,9 - 99,7) + μελονίτης + νέες συνθέσεις + περζίτης (Ορθορομβικός).

ΣΤΑΔΙΟ (VI): γαληνίτης + αργεντίτης (Κυβικός) + μπετεκτινίτης.

ΣΤΑΔΙΟ (VII): σφαλερίτης (moles % Fe < 0,044) + γκρηνοκίτης + μαγνητίτης + σιδηρίτης + σμιθσονίτης.

ΣΤΑΔΙΟ ΑΥΤΟΦΥΩΝ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (VIII): Αυτοφυής Au (κ. β. % Au = 99,2 - 99,7) + Αυτοφυής Ag (κ. β. % Ag = 98,6 - 99) + Αυτοφυής Cu (κ. β. % Cu = 93,6) + Αυτοφυές As + στρομεγερίτης (Κυβικός) + πυραργυρίτης

ΥΠΕΡΓΕΝΕΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ (IX): χαλκοσίνης (Εξαγωνικός) + διγενίτης (Κυβικός) + κοβελλίνης + μπλε παραμένων κοβελλίνης + ιδαΐτης + αξουρίτης + μαλαχίτης + δελαφοσίτης + κυπρίτης + τενορίτης + γκαιτίτης + λεπιδοκροκκίτης + αιματίτης + κερουσσίτης + αγγλεσίτης.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣS, ΣC, a_{H2S} ΚΑΙ I

Το επιθερμικό σύστημα της Τήνου στο σύνολό του χαρακτηρίζεται ως χαμηλής θείωσης, (Casadevall & Ohmoto, 1977, Barnes, 1979, Henley & Ellis, 1983, Shelton et al., 1990, Zhang & Spry, 1994, White & Hedenquist, 1995, Cooke et al., 1996, Spry et al., 1996, So et al., 1997, Choi et al., 1998). Οι παρατηρήσεις που οδήγησαν στο παραπάνω συμπέρασμα είναι οι ακόλουθες:

Για τα *μεταλλικά ορυκτά*, η παρουσία: α) *Ήλεκτρου*, (Περιοχή Απηγανιάς, Tombros & Seymour, 1998),β) *Αυτοφυούς Au*, γ) *Τελλουριδίων*, δ) *Γαληνίτη* και ε) *Χαλκοπυρίτη*. Αντίθετα η παρουσία των ορυκτών: α) *Γκολντφιλντίτη-Τετραεδρίτη-Τενναντίτη*, β) *Εναργίτη-Λουτσονίτη* και γ) *Σφαλερίτη-Βουρτσίτη-Γκρηνοκίτη*, κυρίως στα αρχικά στάδια απόθεσης φανερώνει χαρακτήρες επιθερμικού συστήματος υψηλής θείωσης, το οποίο μεταβαίνει συνολικά προς χαμηλής θείωσης, (Zhang & Spry, 1994, White & Hedenquist, 1995, Cooke et al., 1996).

Για τα *σύνδρομα υδροθερμικά ορυκτά*, στις ζώνες εξαλλοίωσης, η παρουσία: α) *Ασβεστίτη*, β) *Τάλκη*, γ) *Βαρίτη* και δ) η απουσία *Αλουνίτη*, (πιστοποιήθηκε με τη βοήθεια XRD).

Για τους *τύπους εμφάνισης* των αποθέσεων: α) Η κυρίαρχη παρουσία στις φλέβες, ιστών ανάπτυξης σε κενό χώρο, (open space filling), β) η παρουσία μικρού ποσοστού εμφάνισης της μεταλλοφορίας, σε διάσπαρτο τύπο και τύπο αντικατάστασης, σε σχέση με τη κοινή παρουσία τύπου αναστομωμένων φλεβιδίων (stockwork).

Χρησιμοποιώντας την υπόθεση ότι το επιθερμικό σύστημα στη Τήνο είναι χαμηλής θείωσης, τις σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές για επιθερμικά φλεβικά συστήματα πολύτιμων μετάλλων και τελλουριδίων (Casadevall & Ohmoto, 1977, Barnes, 1979, Shelton et al., 1990, Zhang & Spry, 1994, Cooke et al., 1996, Spry et al., 1996, So et al., 1997, Choi et al., 1998) και τη μέθοδο εκτίμησης των Barton et al., (1977), συμπεραίνουμε ότι η συνολική συγκέντρωση **ΣS** στο ρευστό κυμαίνονταν από 10^{-3} m ως 10^{-2} m, δηλαδή από **$\log\Sigma S = -3$** ως **$\log\Sigma S = -2$**.

Από την ισορροπία $H_2S \leftrightarrow 2H^+ + S^-$, (Casadevall & Omhotto, 1977, Henley et al., 1984), για τιμή της logK= -15,77, pH=5,5, $[S^-]=10^{-11}$ και T=300°C και υπολογίζουμε $[H_2S]=10^{-6,23}$, (Στάδιο I). Ομοίως, για logK= -15,85, pH=5,3, T=285°C, $[S^-]=10^{-9}$, υπολογίζουμε ότι η $[H_2S]=10^{-4,15}$, (Στάδιο II). Επίσης για logK= -16,05, pH=5,2, T=275°C και $[S^-]=10^{-7,5}$, υπολογίζουμε $[H_2S]=10^{-2,9}$, (Στάδιο III). Ομοίως για logK= -16,17, pH=5,5, T=265°C και $[S^-]=10^{-8,5}$, υπολογίζουμε ότι $[H_2S]=10^{-6,4}$, (Στάδιο IV). Από την ίδια ισορροπία για logK= -16,21, pH=5,6, $[S^-]=10^{-10,3}$ και T=250°C η $[H_2S]=10^{-10,1}$ δηλαδή **$\log\Sigma H_2S = -10,1$** για το μεταλλοφόρο ρευστό που αποθέτει τα τελλουρίδια, υπολογίζουμε ότι **$m_{\Sigma S}=0,024$ ppb**, (Στάδιο V). Ομοίως για logK= -16,29, pH=5,7, T=230°C και $[S^-]=10^{-12,3}$, υπολογίζουμε $[H_2S]=10^{-7,4}$, (Στάδιο VI). Επίσης για logK= -16,41, pH=5,85, T=210°C και $[S^-]=10^{-13,9}$, υπολογίζουμε $[H_2S]=10^{-9,2}$, (Στάδιο VII). Από την ίδια ισορροπία, για logK= -16,74, pH=6, $[S^-]=10^{-13,65}$ και T=200°C, υπολογίζουμε οτι $[H_2S]=10^{-4,24}$, (Στάδιο VIII). Τέλος, για logK= -17,7, pH=6,9 T=160°C και $[S^-]=10^{-10,25}$, υπολογίζουμε $[H_2S]=10^{-6,24}$, (Στάδιο IX). Η συγκέντρωση του H_2S, που μεταφέρει και αποθέτει τα σουλφίδια, κυμαίνεται μεταξύ των τιμών **$\log\Sigma H_2S = -10,1$** ως **$\log\Sigma H_2S = -2,9$** και **$m_{\Sigma S}=93,34$ ppb** ως **$m_{\Sigma S}=0,024$ ppb**. Οι υπολογισμοί γίνονται σε ppb, (Barnes, 1979). Τέλος από την ισορροπία $H_2Te \leftrightarrow H^+ + HTe^-$, (Ahmad et al., 1987), για logK= -5,5, pH=5,6, T=250°C και $[H_2Te]=10^{-6,5}$, (Ahmad et al., 1987, Mc PHail, 1995) για το ρευστό που αποθέτει τα τελλουρίδια, υπολογίζουμε $[HTe^-]=10^{-3,9}$. Η συγκέντρωση των ιόντων κυμαίνεται στην τιμή **$\log\Sigma HTe^- = -3,9$** και η **$m_{\Sigma HTe^-}=9,78$ ppb**, (Πίνακες 2, 3).

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του SiO_2 στο μεταλλοφόρο ρευστό που γεμίζει τα κενά στις χαλαζιακές φλέβες, χρησιμοποιήθηκε η ισορροπία Χαλαζίας $\leftrightarrow SiO_{2(aq)}$, (Henley et al., 1984, Cooke et al. 1996). Από

την ισορροπία αυτή, για logK= -2,02, T=300°C, pH=5,5 και λιθοστατική πίεση P=550 bars, υπολογίζουμε $[SiO_{2(aq)}]=10^{-2,02}$, δηλαδή **$\log\Sigma SiO_{2(aq)}$= -2,02** και **$m_{SiO2(aq)}$=159,16 ppb**. Από την ίδια ισορροπία, για logK= -2,21, T=250°C, pH=5,6 και λιθοστατική πίεση P=550 bars, υπολογίζουμε $[SiO_{2(aq)}]=10^{-2,21}$, δηλαδή η τιμή **$\log\Sigma SiO_{2(aq)}$= -2,21** και **$m_{SiO2(aq)}$=102,62 ppb**. Ομοίως, για logK= -1,84, T=200°C, pH=6 και υδροστατική πίεση P=250 bars, υπολογίζουμε $[SiO_{2(aq)}]=10^{-1,84}$, δηλαδή **$\log\Sigma SiO_{2(aq)}$= -1,84** και **$m_{SiO2(aq)}$=210,9 ppb**, (Πίνακες 2, 3).

Το επιθερμικό σύστημα στο νησί της Τήνου, είναι ένα σύστημα Υψηλού C, λόγω του γεγονότος ότι τα πετρώματα-ξενιστές είναι οι ασβεστοδολομίτες της ενότητας βάσης, και τα ασβεστιτικά μάρμαρα της ενότητας κυανοσχιστολίθων, (Shelton et al., 1990, Zhang & Spry, 1994, Choi et al., 1998). Η παρουσία στα ρευστά εγκλείσματα υγρού ή αερίου CO_2, δηλώνει μέγιστη τιμή **ΣC= 10 m**, (Zhang & Spry, 1994, Choi et al., 1998). Ως κατώτατο όριο θεωρείται η τιμή **ΣC= 0,1m**, για επιθερμικά φλεβικά συστήματα που συσχετίζονται με ασβεστιτικά πετρώματα-ξενιστές και για θερμοκρασίες T<300 °C, (Barnes,1979). Η συνολική συγκέντρωση **ΣC** στο ρευστό κυμαινόταν από 10^{-1} ως 10^{1}, δηλαδή από **$\log\Sigma C$= -1** ως **$\log\Sigma C$= 1**. Οι Ahmad et al., (1987), αναφέρουν ότι για τις παραπάνω συνθήκες το κυρίαρχο ανθρακικό ιόν στο διάλυμα είναι **HCO_3^-**, και ότι ισχύει $m_{\Sigma C}=m_{HCO3^-}$. Από την προηγούμενη παρατήρηση έγινε δυνατόν να υπολογιστεί, στο διάλυμα η m_{HCO3^-}, που κυμαίνεται από $1,6\cdot10^{-3}$ ως και $m_{HCO3^-}=6,1\cdot10^{-1}$, (Πίνακες 2, 3).

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές παράμετροι και μάζες διαλυμένων ιόντων, περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων για Στάδια I ως V. 1. Parameters: Υπολογιζόμενοι παράμετροι υδροθερμικού ρευστού, 2. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας, 3. milky: Γαλακτόχρωμος χαλαζίας, 4. N.P.I.: Μη εφικτός υπολογισμός.
Table 2. Parameters of the hydrothermal fluid and ionic masses, for stages I to V

Parameters	Stage I	Stage II	Stage III	Stage IV	Stage V
$Loga_{H2S}$	-6,23	-4,15	-2,9	-6,4	-10,1
$m_{\Sigma S}$	15,63	42,21	93,34	16,75	0,024
m_{HTe-1}	N.P.I	N.P.I	N.P.I	N.P.I	9,78
$m_{(Na^+ +K^+)}$	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9	0,4-0,9
$m_{SiO2(aq)}$	159,16 **milky**	-	-	-	102,62 **milky**
$m_{Ca^{+2}}$	342,17	N.P.I	N.P.I	N.P.I	293,7
$m_{Mg^{+2}}$	19,9	N.P.I	N.P.I	N.P.I	N.P.I

Από την ισορροπία για τον ασβεστίτη (Henley et al, 1984, Cooke et al., 1996), $CaCO_3+H^+\leftrightarrow Ca^{+2}+HCO_3^-$, για logK= -2,22, pH=5,5, T=290°C, $[HCO_3^-]=6,1\cdot10^{-1}$, για $X_{CO2}=0,0726$ και $[CaCO_3]=1$ υπολογίζουμε $[Ca^{+2}]=0,163\cdot10^{-3}$, (Στάδιο I), δηλαδή **$\log\Sigma Ca^{+2}$=-5,06** και **$m_{Ca^{+2}}$=342,17 ppb**. Βάσει της παραπάνω ισορροπίας, για logK= -1,33, pH=5,6, T=250°C, για $X_{CO2}=0,0459$, $[HCO_3^-]=1,6\cdot10^{-3}$ και $[CaCO_3]=1$ υπολογίζουμε ότι η $[Ca^{+2}]= 0,625\cdot10^{-4}$, (Στάδιο V), δηλαδή **$\log\Sigma Ca^{+2}$=-5,84** και **$m_{Ca^{+2}}$=293,7 ppb**. Από την ισορροπία για τον τάλκη, (Large, 1977, Seyfried et. al, 1988), $3Mg^{+2}+4SiO_2+4H_2O\text{«}Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2+6H^+$, για logK= -14,9, pH=5,5, T=290°C, $[SiO_2]=1$, $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]=1$, και $[H_2O]=1$, υπολογίζουμε $[Mg^{+2}]=10^{-6,03}$, δηλαδή **$\log\Sigma Mg^{+2}$=-6,03** και **$m_{Mg^{+2}}$=19,9 ppb**, (Πίνακες 1, 2).

Για τον υπολογισμό του σθένους των ιόντων (I) χρησιμοποιήθηκε η σχέση $I=0,5m_iz_i^2$, όπου m_i= η κατά βάρος μοριακότητα του ιόντος στο διάλυμα και z_i= το φορτίο του ιόντος, (Casadevall & Ohmotto, 1977, Henley et al., 1984). Για τις θερμοκρασίες απόθεσης της μεταλλικής παραγένεσης, που κυμαίνονται από T= 300 °C ως T= 190 °C, το μέσο ιονικό σθένος υπολογίστηκε I=0,443 » 0,4.

Στα περισσότερα υδροθερμικά διαλύματα ισχύει $I=m_{(Na^+ +K^+)}$, (Henley et al., 1984). Έτσι για περίπτωση της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων και για T=190°C ως T=300°C και pH=5 ως pH=6,9 υπολογίζουμε ότι η μέγιστη $m_{(Na^+ +K^+)}=0,9$, δηλαδή **$\log m_{(Na^+ +K^+)}$=-0,045**, ενώ η ελάχιστη $m_{(Na^+ +K^+)}=0,4$, δηλαδή **$\log m_{(Na^+ +K^+)}$=-0,398**.

Πίνακας 3. Μάζες διαλυμένων ιόντων περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, για Στάδια VI ως IX. 1. Parameters: Υπολογιζόμενοι παράμετροι υδροθερμικού ρευστού, 2. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας, 3. Clear: Γκρίζος χαλαζίας, 4. N.P.I.: Μη εφικτός υπολογισμός.

Table 3. Parameters of the hydrothermal fluid and ionic masses, for stages VI to IX.

Parameters	Stage VI	Stage VII	Stage VIII	Stage IX
$loga_{H2S}$	-7,4	-9,2	-4,24	-6,24
$m_{ός}$	1,25	0,02	39,435	N.P.I.
$m_{SiO2\,(aq)}$	-	-	210,9 clear	-

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΟ ΡΕΥΣΤΟ

Στάδιο Ι. Από την ισορροπία για τον σιδηροπυρίτη, $FeS_2+2H^++H_2O\leftrightarrow Fe^{+2}+2H_2S_{(aq)}+0{,}5O_2$, (Henley et al, 1984, Cooke et al., 1996), για logK=-14,37, pH=5,5, T=300°C, $loga_{O2}$=-33, $[H_2O]$=1, $[FeS_2]$=1 και $[H_2S]=10^{-6{,}23}$, υπολογίζουμε ότι $[Fe^{+2}]= 10^{-3{,}59}$, δηλαδή **$\log\Sigma Fe^{+2}$= -3,59** και **m_{Fe+2}=4,6 ppb**. Από την ισορροπία για τον αρσενοπυρίτη σε ισοτολογική ισορροπία με σιδηροπυρίτη, $FeAsS+S^{-2}\leftrightarrow FeS_2+2As^-$, (Cooke et al., 1996), για logK=-10, pH=5,5, T=300°C, [FeAsS]=1, $[FeS_2]$=1 και υπολογιζόμενη για τις παραπάνω επικρατούσες συνθήκες $[S_2]=10^{-6{,}23}$, υπολογίζουμε $[As^-]=10^{-8{,}11}$, δηλαδή **$\log\Sigma As^-$= -8,11** και **m_{As}^-=0,1 ppb**.

Στάδιο ΙΙΙ. Από την ισορροπία για το χαλκοπυρίτη, που αντικαθιστά τον σιδηροπυρίτη (Henley et al, 1984, Cooke et al, 1996), $CuFeS_2+H^++0{,}25O_{2(g)}\leftrightarrow FeS_2+Cu^++0{,}5H_2O_{(l)}$, για logK=+7,3, pH=5,2, T=280°C, $loga_{O2}$= -34, $[H_2O]$=1, $[FeS_2]$=1 και $[CuFeS_2]$=1, υπολογίζουμε $[Cu^+]=10^{-6{,}4}$, δηλαδή **$\log Cu^+$= -6,4** και **m_{Cu}^+=2,52 ppb**.

Στάδιο V. Από την ισορροπία για τον εσσίτη, $Ag_2Te\leftrightarrow 2Ag^++0{,}5Te_2$, (Ahmad et al., 1987, Cooke et al, 1996), για logK=-8,2, pH=5,6, T=250°C, $loga_{Te2}$=-6,7 και $[Ag_2Te]$=1, υπολογίζουμε $[Ag^+]=10^{-4{,}85}$, δηλαδή **$\log\Sigma Ag^+$=-4,855** και **m_{Ag}^+ =1,51 ppb**.

Από την ισορροπία για τον καλαβερίτη, $Au+Te_2\leftrightarrow AuTe_2$, (Ahmad et al., 1987, Cooke et al, 1996), για logK=-9,38, pH=5,6, T=250°C, $loga_{Te2}$=-6,7 και $[AuTe_2]$=1, υπολογίζουμε $[Au]=10^{-4{,}68}$, δηλαδή **$\log\Sigma_{Au}^+$= -4,68** και **m_{Au}^+=10,6 ppb**, (Πίνακες 4, 5).

Στάδιο VI. Από την ισορροπία για τον γαληνίτη, $PbS+2H^+\leftrightarrow Pb^{+2}+H_2S_{(aq)}$, (Henley et al, 1984), για logK=-5,2, pH=5,7, T=220°C, [PbS]=1 και $[H_2S]=10^{-5{,}24}$, η υπολογιζόμενη $[Pb^{+2}]=10^{-5{,}6}$, δηλαδή **$\log\Sigma Pb^{+2}$= -5,6** και **m_{Pb+2}=1,21 ppb**.

Από την ισορροπία για τον αργεντίτη που συνυπάρχει με γαληνίτη, $Ag_2S+2H^+\leftrightarrow 2Ag^++H_2S_{(aq)}$, (Henley et al, 1984), για logK=-11,4, $[Ag_2S]$=1, $[H_2S]=10^{-5{,}24}$, pH=5,7, T=220°C, υπολογίζουμε $[Ag^{+2}]=10^{-8{,}78}$, δηλαδή **$\log\Sigma Ag^{+2}$=-8,78** και **m_{Ag+2}=0,15 ppb**.

Πίνακας 4. Μάζες διαλυμένων μεταλλικών ιόντων περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, για Στάδια I ως V. 1. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας.

Table 4. Ionic masses, for stages I to V.

(ppb)	Stage I	Stage II	Stage III	Stage IV	Stage V
m_{Fe+2}	4,6	-	-	-	-
m_{As}^-	0,13	-	-	-	-
m_{Cu}^+	-	-	2,52	-	-
m_{Ag}^+	-	-	-	-	1,51
m_{Au}^+	-	-	-	-	10,6

Στάδιο VII. Από την ισορροπία για τον σφαλερίτη, $ZnS+2H^+\leftrightarrow Zn^{+2}+H_2S_{(aq)}$, (Ahmad et al, 1987), για logK=4,02, pH=5,8, T=210°C, $[H_2S]=10^{-5{,}24}$ και [ZnS]=1, υπολογίζουμε $[Zn^{+2}]=10^{-10{,}38}$, δηλαδή **$\log\Sigma Zn^{+2}$= -10,38** και **m_{Zn}^+=27,32 ppb**. Από την ισορροπία για τον γκρηνοκίτη, $CbS+H_2S_{(aq)}\leftrightarrow Cb(HS_2)^-$, (Barnes, 1979), για logK=-5,08, pH=5,8, T=210°C, $[H_2S]=10^{-5{,}24}$ και [CbS]=1, υπολογίζουμε $[Cb(HS_2)^-]=10^{-10{,}32}$, δηλαδή **$\log\Sigma Cb^{+3}$=-10,32** και **$m_{Cb}^{+3}$=4,27 ppb**.

Στάδιο VII. Από την ισορροπία για τον Ag, $Ag^{+}+2HS^{-}\leftrightarrow Ag(HS)^{-}_{2}$, (Barnes, 1979), για logK=17,17, pH=6, T=195°C, $[H_2S]=10^{-5,24}$, $[Ag^{+1}]=1$ και $[HS^{-}]=10^{-10,94}$, υπολογίζουμε $[Ag(HS)^{-}_{2}]=10^{-6,23}$, δηλαδή **logΣAg=-6,23** και $\mathbf{m_{Ag}=0,63}$ **ppb**.

Πίνακας 5. Μάζες διαλυμένων μεταλλικών ιόντων περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, για Στάδια VI ως IX. 1. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας.
Table 5. Ionic masses, for stages VI to IX.

(ppb)	Stage VI	Stage VII	Stage VIII	Stage IX
m_{Pb+2}	1,21	-	-	-
m_{Zn}^{+2}	-	27,3	-	-
m_{Cb}^{+3}	-	4,27	-	-
m_{Ag+1}	0,15	-	-	-
m_{Ag}	-	-	0,63	
m_{Au}	-	-	0,49	-

Από την ισορροπία για τον Au, $Au+H_2S_{(aq)}+HS^{-}\leftrightarrow Au(HS)^{-}_{2}+H^{+}$, (Barnes, 1979), για logK=2,4, pH=6, T=195°C, $[H_2S]=10^{-5,24}$, και υπολογιζόμενη $[(HS)^{-}]=10^{-10,94}$, υπολογίζουμε $[Au(HS)^{-}_{2}]=10^{-7,78}$, δηλαδή **logΣAu= -7,78** και $\mathbf{m_{Au}=0,49}$ **ppb.** Τέλος, από το διάγραμμα των Porter & Ripley, (1985), (από Barnes, 1979), για $\log f_{O2}$=-40 και pH=6, υπολογίζουμε $[Au]=3,9\cdot10^{-8}$, που αντιστοιχεί σε τιμή **logΣAu= -7,41**, (Πίνακες 4, 5).

ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΛΟΓΟΥ $M^{+}_{\Sigma AG}/M_{\Sigma AU}$ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΟ ΡΕΥΣΤΟ

Για την εκτίμηση του λόγου $m_{\Sigma Ag}{}^{+}/m_{\Sigma Au}=\lambda$, στο μεταλλοφόρο ρευστό χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση των Cole & Drummond, (1986), (από Ahmad et al., 1987), για τις συνθήκες μετά το Β΄ επεισόδιο βρασμού, για T=200°C ως T=190°C, PH=6,9 και για τη μεταφορά και απόθεση των αυτοφυών πολύτιμων μετάλλων ως σύμπλοκα σουλφίδια.

Χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση των Cole & Drummond, (1986), (από Ahmad et al., 1987):

$\lambda=m_{\Sigma Ag}{}^{+}/m_{\Sigma au}=m_{\Sigma Ag}{}^{+}+m_{\Sigma AuCl}+m_{\Sigma AuCl2}/m_{\Sigma Au}+m_{\Sigma Au(HS2)}{}^{-1}+m_{\Sigma AuCl2}=$
$=a_{Ag}{}^{+}/a_{Au}[1/\gamma_{Ag}{}^{+}+K_{AgCl}\cdot a_{Cl}{}^{-}/\gamma_{AgCl}+K_{AgCl2}{}^{-}\cdot(a_{Cl}{}^{-1})^{-2}/\gamma_{AgCl2}]:[1/\gamma_{Au}+K_{Au(HS2)}{}^{-1}\cdot a_{(HS^{-})}{}^{-1\,2}$
$/\gamma_{Au(HS^{-})}{}^{-1})^{2}+a_{(Cl^{-})}{}^{-2}/a_{AuCl2}]$.

Επειδή το επιθερμικό σύστημα της Τήνου είναι κυρίαρχο σε H_2S, για την απλοποίηση των υπολογισμών, θεωρούμε ότι η παράμετρος $a_{Cl}{}^{-1}$?0, οπότε $\lambda=m_{\Sigma Ag}{}^{+}/m_{\Sigma au}=a_{Ag}{}^{+}/a_{Au}[1/\gamma_{Ag}{}^{+}]:[1/\gamma_{Au}+K_{Au(HS2)}{}^{-1}\cdot a_{(HS^{-})}{}^{-1\,2}]$.

Για $\gamma_{Ag}{}^{+}\approx\gamma_{Au}\approx0,16$, $\log K_{Au(HS2)}{}^{-1}=-21,1$, $a_{(HS^{-})}{}^{-1\,2}=10^{-4,24}$, $\gamma_{Au(HS^{-})}{}^{-1})^{2}=-0,16$, (Ahmad et al., 1987), υπολογίζουμε $\lambda=m_{\Sigma Ag}{}^{+}/m_{\Sigma au}=0,117$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το επιθερμικό σύστημα της Τήνου είναι χαμηλής θείωσης και υψηλού C με μέσο σθένος ιόντων I=0,4 και λόγο $\lambda=m_{\Sigma Ag}{}^{+}/m_{\Sigma au}=0,117$. Βάσει της μεθόδου χημικών ισορροπιών, υπολογίστηκαν οι διακυμάνσεις κατά την απόθεση της μεταλλικής παραγένεσης της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, των ακόλουθων παραμέτρων του υδροθερμικού διαλύματος, (Πίνακες 2, 3, 4, 5,): α) $a_{H2S}=10^{-2,9}$-$10^{-9,2}$, β) $\Sigma S=10^{-3}$-10^{-2}, γ) $\Sigma C=10^{-1}$-10^{0}, δ) $m_{\Sigma S}$=93,94-0,024 ppb, ε) $m_{(Na+K)}$=0,4-0,9 ppb, στ) m_{SiO2}=102,62-210,9 ppb, η) $m_{HTe}{}^{-1}$=9,78 ppb, θ) $m_{Ca}{}^{+2}$=342,17 ppb, ι) $m_{Mg}{}^{+2}$=19,9 ppb, ια) $m_{Fe}{}^{+2}$=4,6 ppb, ιβ) $m_{As}{}^{-1}$=0,13 ppb, ιγ) $m_{Cu}{}^{+1}$=2,52 ppb, ιδ) $m_{Ag}{}^{+1}$=1,51-0,15 ppb, ιε) m_{Au}=10,6-0,49 ppb, ιστ) $m_{Pb}{}^{+22}$=1,21 ppb, ιζ) $m_{Zn}{}^{+2}$=27,3 ppb και ιη) $m_{Cb}{}^{+2}$=4,27 ppb.

Η α_{H2S} παρουσιάζει αύξηση από το Στάδιο Ι έως το ΙΙΙ, απότομη μείωση από το Στάδιο V έως το VII και έντονη αύξηση στο Στάδιο VIII. Οι σημαντικές μεταβολές στις φυσικοχημικές συνθήκες που παρατηρούνται στο Στάδιο V, όπου έχουμε και την απόθεση των τελουριδίων, οφείλονται στο Α΄ επεισόδιο βρασμού που υπέστει το υδροθερμικό ρευστό στους 250 °C, ενώ οι μεταβολές στο Στάδιο VIII στο Β΄ επεισόδιο βρασμού που υπέστει το ρευστό στους 190 °C, όπου και αποτίθενται τα πολύτιμα μέταλλα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AHMAD, M., SOLOMON, M., & WALSHE, J.L., 1987. Mineralogical and geochemical studies of the Emperior Gold-Telluride Deposit, Fiji: ECONOMIC GEOLOGY, 87, 345-370.

BARNES, L. H., 1979. Geochemistry of hydrothermal ore deposits: Sec. Edit. John Wiley and Sons inc., New York, 800 pp.

BARTON, P. B., Jr., 1970. Sulfide petrology: Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 3, 187-198.

CASADEVALL, T., & OHMOTO, H., 1977. Sunnyside Mine, Eureka Mining District, San Juan Country, Colorado: Geochemistry of gold and base metal ore deposition in a volcanic environment: ECONOMIC GEOLOGY, 72, 1285-1320.

CHOI, S. H., SO, C. S., YUN, S. J., & SHELTON, K., 1998. Geochemistry and genesis of the hydrothermal Cu deposits in the Gyeongasang Basin, Korea, Masan mineralized area: N. Jb. Miner. Abh., 173, 189-206.

COOKE, R., Mc PHAIL, D., & BLOOM, M., 1996. Epithermal gold mineralization, Acupan, Baguio district, Phippines: Geology, mineralization, alteration and the thermochemical environment of ore deposition: ECONOMIC GEOLOGY, 94, 243-272.

CRAIG J., R., & SCOTT, S. D., 1974. Sulfide phase equilibria: Min. Soc. of America. Short Course Notes, Sulfide Mineralogy, 1, 1-57.

DRABEK, M., & MOH, G. H., 1995. The Pb-Sn-Te-S system and its geological applications: N. Jb. Miner. Abh., 169, 267-272.

GRAIG, J. R., & BARTON, P. B. Jr., 1973. Thermochemical approximations for Sulfosalts. ECONOMIC GEOLOGY, 68, 498-506.

HENLEY R.W., TRUESDELL, H. A., WHITNEY, J.A., & BARTON, P. B. Jr, 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems: Ed. Robertson J., Rev. ECONOMIC GEOLOGY, 1, 267.

IMAI H., KAWASAKI M., YAMAGUCHI M., & TAKAHASHI M., 1985. Mineralization and paragenesis of the Huanzala mine, C. Peru: ECONOMIC GEOLOGY, 80, 461-478.

LEE, M.S., TAKENOUCHI, S., & IMAI H., 1975. Syntheses of stannoidite and mawsonite and their genesis in ore deposits: ECONOMIC GEOLOGY, 59, 834-843.

MASTRAKAS, N., & SEYMOUR, St. K., 2000. Geochemistry of Tinos granite: A window to the Miocene micropate tectonics of the Aegean region: N. Jb. Miner. Abh. 175, 295-315.

Mc PHAIL, C.D., 1995. Thermodynamic properties of aqueous Tellurium species between 25 and 300 °C: Geoch. Et Cosmoch. Acta, 59, 851 -866.

SCOTT, S., D., & BARNES, H., L., 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry: ECONOMIC GEOLOGY, 66, 653-669.

SHELTON, L.K., SO, C.S., HAEUSSERG, T., CHI, S. J., & LEE, K.Y., 1990. Geochemical studies of the Tongyoung Gold-Silver deposits, Republic of Korea: Evidence of meteoric water dominance in a Te-bearing epithermal system: ECONOMIC GEOLOGY, 85, 1114-1132.

SIMON G., & ESSENE J. E., 1996. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria: ECONOMIC GEOLOGY, 91, 1183-1208.

SO, C. S., CHOI, S. H., & SHELTON, L.K., 1997. Geochemistry and genesis of hydrothermal Cu deposits in the Gyeongsang Basin (Andong Area), Korea: A link between porphyry and epithermal systems: N. Jb. Miner. Abh., 171, 281-307.

VIRKE G. P., 1985. Precious metal vein systems in the national district Humboldt Country, Nevada: ECONOMIC GEOLOGY, 80, 360-393.

ZHANG, X., & SPRY, P., 1994. Petrological, mineralogical, fluid inclusions and stable isotopes studies of the Gies gold-silver telluride deposit, Judith Mountains, Montana: ECONOMIC GEOLOGY, 89, 602-627.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1039-1048, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1039-1048, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ f_{S2}, f_{O2}, f_{CO2}, f_{Te2}, a_{S2}, a_{O2} ΚΑΙ pH ΤΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ, ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΦΟΡΙΑΣ Au-Ag-Te ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ - ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ, ΤΗΝΟΥ, ΚΥΚΛΑΔΕΣ*

ΣΤ. ΤΟΜΠΡΟΣ[1], Κ.ΣΤ. ΣΕΫΜΟΥΡ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Στην περιοχή Πανόρμου-Λαρδιάδων 20 Km Βόρεια της Τήνου, χαλαζιακές φλέβες διεισδύουν στους ασβεστοδολομίτες και στους σχιστόλιθους και τα μάρμαρα της ένοτητας κυανοσχιστολίθων. Η Ag-Au-Te πολυμεταλλική μεταλλοφορία εμφανίζεται στο φλεβικό σύστημα των γαλακτόχρωμου και γκρίζου χαλαζία και αναπτύσσεται σε 9 ακόλουθα στάδια (Ι έως ΙΧ) με απόθεση Βασικών Μετάλλων, Τελλουριδίων, Αυτοφύων Πολυτίμων Μετάλλων και Υπεργενετικού σταδίου.

Βάσει της μεθόδου των χημικών ισορροπιών, έγινε αναπαράσταση των φυσικοχημικών παλαιοσυνθήκων f_{S2}, f_{O2}, f_{CO2}, f_{Te2}, a_{S2}, a_{O2} και Ph του υδροθερμικού μεταλλοφόρου ρευστού, κατά την διάρκεια απόθεσης της μεταλλοφορίας, για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της κύριας μεταλλικής παραγένεσης, από T=300 ΄IC ως T=190 ΄IC. Οι μεταβολές των υπολογιζόμενων παραμέτρων ήταν $f_{S2}= 10^{-8,3}$-$10^{-15,5}$, $f_{O2}= 10^{-32,1}$-10^{-42}, $f_{CO2}= 10^{+0,8}$-$10^{-0,2}$, $f_{Te2}= 10^{-6,73}$-$10^{-19,5}$, $a_{S2}= 10^{-7,5}$-$10^{-13,9}$, $a_{O2}= 10^{-41}$-$10^{-32,1}$, $a_{Te2}= 10^{-6,5}$ και pH = 4,95-6,9.

ABSTRACT

The evolution of the physicochemical parameters, between 300°C to 190° C, in the hydrothermal fluid that has precipitated epithermal Ag-Au-Te ores in Panormos - Liardades Bay, was studied using the Guldberg-Waage chemical equilibration method. The range of the calculated values of the physicochemical parameters for this temperature interval were: $f_{S2} = 10^{-8.3}$ to $10^{-15.5}$, $f_{O2} = 10^{-32.1}$ to 10^{-42}, $f_{Te2} = 10^{-6.73}$ to $10^{-19.5}$, $f_{CO2} = 10^{+0.8}$ to $10^{-0.2}$, $a_{S2} = 10^{-7.5}$ to $10^{-13.9}$, $a_{O2} = 10^{-41}$ to $10^{-32.1}$, $a_{Te2} = 10^{-6.5}$ and 4.95 - 6.9

KEY WORDS: Epithermal, Au-Ag-Te ores, quartz stockwork, Tinos, fluid evolution, physicochemical parameters.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μεταλλοφορία της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων τοποθετείται 16 Km δυτικά της τεκτονο-διεισδυτικής επαφής του Μειοκαινικού πλουτωνίτη της Τήνου, που συνίσταται από έναν 18 Μ.γ.γρανοδιορίτη και έναν 14 Μ.γ. λευκογρανίτη, (Mastrakas & Seymour, 2000). Η περιοχή είναι ένα τεκτονικό παράθυρο, με γενική ΑΒΑ διεύθυνση, που αποκαλύπτει τους ασβεστοδολομίτες της ενότητας βάσης και τους υπερκείμενους κυανοσχιστολίθους, πρασινοσχιστολίθους και μάρμαρα της ενότητας κυανοσχιστολίθων.

Το φλεβικό σύστημα συνίσταται από τριάντα περίπου, φλέβες που γεμίζουν ένα συζυγές σύστημα οριζόντιων ρηγμάτων. Αναγνωρίστηκαν δύο γενιές antitaxial φλεβών: η παλαιότερη του γαλακτόχρωμου χαλαζία, αριστερόστροφου, ανάστροφου χαρακτήρα με ΒΒΑ έως ΒΑ διεύθυνση και η νεώτερη του γκρίζου χαλαζία, δεξιόστροφου, κανονικού χαρακτήρα με ΒΔ έως ΔΒΔ διεύθυνση, που μετατοπίζει τον γαλακτόχρωμο χαλαζία. Οι φλέβες χαρακτηρίζονται από την παρουσία πολυάριθμων φλεβιδίων, λατυποπαγών βρασμού και ζωνών εξαλλοίωσης.

ΜΕΘΟΔΟΣ

Για τον υπολογισμό των φυσικοχημικών παραμέτρων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των χημικών ισορροπιών, (Henley et al., 1984, Ahmad et al., 1987, Cooke et al., 1996) και βιβλιογραφικά δεδομένα από συγγενή

* CALCULATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS f_{S2}, f_{O2}, f_{CO2}, f_{Te2}, a_{S2}, a_{O2} AND pH IN THE HYDROTHERMAL FLUID THAT HAS PRECIPITATED Au-Ag-Te ORES IN PANORMOS - LIARDIADES BAY AREA, TINOS ISLAND, CYCLADES.

1. Πανεπιστήμιο Πατρών, Εργαστήριο Κοιτασματολογίας, Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, Τμήμα Γεωλογίας, 265.00 Πάτρα.

επιθερμικά κοιτάσματα με τη μεταλλοφορία. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για το εύρος θερμοκρασιών απόθεσης της παραγένεσης, από T=300 ΄IC ως T=190 ΄IC, ένω η πίεση θεωρείται σταθερά μικρότερη από 1 Kbar. Χρησιμοποιήθηκε ο νόμος της χημικής ισορροπίας ή νόμος δράσεως των μαζών των Guldberg-Waage, για στέρεα που βρίσκονται σε ισορροπία με τα ιόντα τους ή τα ιοντικά τους σύμπλοκα, στο διάλυμα. Για την κάθε χημική ισορροπία υπολογίστηκαν οι σταθερές διαλυτότητας K, εκφρασμένες σε logK, οι οποίες εξαρτώνται από την θερμοκρασία και την φύση των αντιδρώντων και προϊόντων σωμάτων, (Πίνακας 1). Τα στερεά, τα αέρια και το H_2O, θεωρούνται ως ιδανικά τα οποία έχουν σταθερές συγκεντρώσεις και ενεργότητες ίσες με 1.

Πίνακας 1. Τιμές σταθερών γινομένου διαλυτότητας, (log K).
Table 1. Log K values

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ	LogK	ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ	T (°C)
$3KAlSi_3O_8+2H^+ \leftrightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+$ (Μοσχοβίτης)	-7,82	Casadevall & Omhotto, (1977)	300
$3KAlSi_3O_8+2H^+ \leftrightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+$ (Μοσχοβίτης)	-8,12	Casadevall & Omhotto, (1977)	250
$3KAlSi_3O_8+2H^+ \leftrightarrow KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+$ (Μοσχοβίτης)	-8,49	Casadevall & Omhotto, (1977)	200
$2FeS+S_2 \leftrightarrow 2FeS_2$ (Σιδηροπυρίτης)	-10,93	Ahmad et al., (1987)	300

ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΠΑΡΑΓΕΝΕΣΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΠΑΝΟΡΜΟΥ-ΛΑΡΔΙΑΔΩΝ

Από την εργαστηριακή μελέτη, με τη βοήθεια του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου και του ηλεκτρονικού μικροαναλυτή, αναγνωρίστηκαν τα ακόλουθα στάδια ανάπτυξης της παραγένεσης:

ΣΤΑΔΙΟ (I), που παρατηρείται απόθεση σιδηροπυρίτη, σε ιστολογική ισορροπία, με τα ορυκτά αρσενοπυρίτης (κ. β. % As = 46,045) + μαγνητοπυρίτης (Εξαγωνικός MC).

ΣΤΑΔΙΟ (II), στο οποίο παρατηρείται απόθεση τετραεδρίτη + τενναντίτη + γκολφιλντίτη(κ. β. % Te = 18,1 - 18,35).

ΣΤΑΔΙΟ (III), όπου αποτίθενται βορνίτης (Κυβικός)+ χαλκοπυρίτης.

ΣΤΑΔΙΟ (IV), στο οποίο παρατηρείται απόθεση μαουσονίτη + σταννίτη, βουλανζερίτη + βουρνονίτη + λουτσονίτη + φαματινίτη λαγγισίτη + νικελίνη + γερσδορφίτη.

ΣΤΑΔΙΟ ΤΕΛΛΟΥΡΙΔΙΩΝ (V), στο οποίο παρατηρείται απόθεση εσσίτη (Κυβικός) + στουετζίτη + καλαβερίτη + συλβανίτη + ρικαρδίτη + βουλκανίτη + βεϊσσίτη + αλταΐτη + κρεννιερίτη + κοστοβίτη + αυτοφυούς τελλουρίου (κ. β. % Te = 98,9 - 99,7) + μελονίτη + νέες συνθέσεις + περζίτης (Ορθορομβικός).

ΣΤΑΔΙΟ (VI), στο οποίο παρατηρείται απόθεση γαληνίτη + αργεντίτη (Κυβικός) + μπετεκτινίτη.

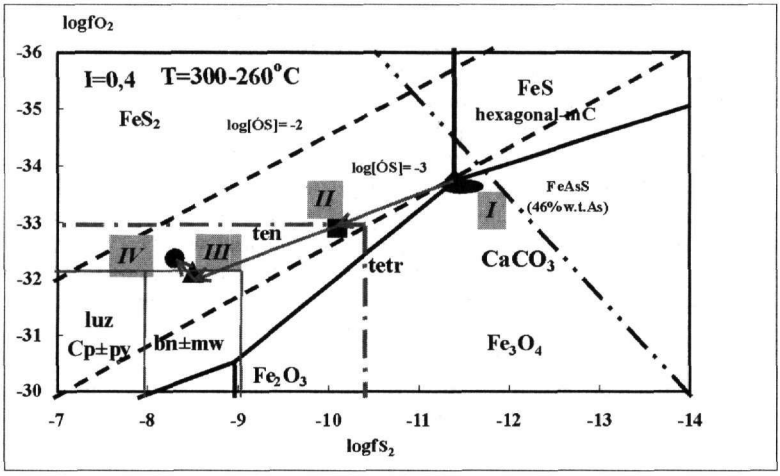
ΣΤΑΔΙΟ (VII), στο οποίο αποτίθενται σφαλερίτης (moles % Fe < 0,044) + γκρηνοκίτης + μαγνητίτης + σιδηρίτης + σμιθσονίτης.

ΣΤΑΔΙΟ ΑΥΤΟΦΥΩΝ ΠΟΛΥΤΙΜΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (VIII), στο οποίο παρατηρείται απόθεση αυτοφυούς Au (κ. β. % Au = 99,2 - 99,7) + αυτοφυούς Ag (κ. β. % Ag = 98,6 - 99) + αυτοφυούς Cu (κ. β. % Cu = 93,6) + αυτοφυούς As + στρομεγερίτη (Κυβικός) + πυραργυρίτη

ΥΠΕΡΓΕΝΕΤΙΚΟ ΣΤΑΔΙΟ (IX), όπου παρατηρείται απόθεση των ορυκτών χαλκοσίνης (Εξαγωνικός) + διγενίτης (Κυβικός) + κοβελλίνης + μπλε παραμένων κοβελλίνης + ιδαΐτης + αζουρίτης + μαλαχίτης + δελαφοσίτης + κυπρίτης + τενορίτης + γκαιτίτης + λεπιδοκροκκίτης + αιματίτης + κερουσσίτης + αγγλεσίτης.

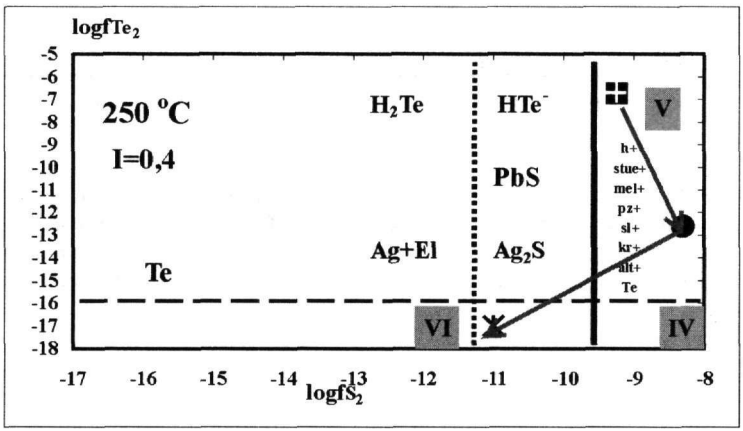
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ F_{S2}

Στάδιο (I). Για τη συνύπαρξη σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη και απουσία αιματίτη, για T=300°C, η $logf_{S2}$= -11,4, (Yun et al., 1996). Η συνύπαρξη σιδηροπυρίτη, αρσενοπυρίτη (46, 045 % κ.β. As) και η απουσία αυτοφυούς As και τετραεδρίτη, δηλώνει για T= 295 °C, τιμές $logf_{S2}$= -11,5 atms ως $logf_{S2}$=-11 atms, (Graig & Barton, 1973). Συμπεραίνουμε ένα εύρος τιμών για τη f_{S2} από $logf_{S2}$=-11 atms ως $logf_{S2}$= -11,5 atms, με μέσο όρο **$logf_{S2}$= -11,4 atms**, που αντιστοιχεί σε **$logf_{Te2}$= -14,7 atms**, (Shelton et al., 1990), (Εικόνες 1, 2).



Εικόνα 1. Διάγραμμα f_{S2} και fo_2, για τους 300°C και 260°C, για τα Στάδια I ως IV.
1. FeS_2: Σιδηροπυρίτης, 2. FeS: Μαγνητοπυρίτης, (εξαγωνικός-mC συμμετρίας), 3. FeAsS: Αρσενοπυρίτης, 4. Fe_3O_4: Μαγνητίτης, 5. Fe_2O_3: Αιματίτης, 6. tetr: Τετραεδρίτης, 7. tn: Τενναντίτης, 8. cp: Χαλκοπυρίτης, 9. bn: Βορνίτης, 10. lu: Λουτσονίτης, 11. mw: Μαουσονίτης, 12. $CaCO_3$: Υδροθερμικός ασβεστίτης.
Figure 1. f_{S2} και fo_2 diagramm, at 300°C and 260°C and for the Stages I to IV.

Στάδιο (II). Η παρουσία τετραεδρίτη, απουσία χαλκοπυρίτη και αρσενοπυρίτη, απαιτεί $logf_{S2}$= -10,2 atms για T=280°C, (Yun et al., 1996, So et al., 1997). Η παρουσία τενναντίτη, απουσία εναργίτη, απαιτεί $logf_{S2}$= -10,1 atms, για T=280°C, (Henley et al., 1984). Άρα η τιμή της f_{S2} ήταν **$logf_{S2}$= -10,1 atms**, που αντιστοιχεί σε **$logf_{Te2}$= -14,4 atms**, (Shelton et al., 1990), (Εικόνες 1, 2).



Εικόνα 2. Διάγραμμα f_{S2} και f_{Te2}, για τους 250°C και για τα Στάδια IV ως VI.
1. h: Εσοΐτης, 2. stue: Στουεζίτης, 3. sl: Συλβανίτης, 4. mel: Μελονίτης, 5. kr: Κρεννιέριτης, 7. pz: Περζίτης, 8. alt: Αλταΐτης, 9. Te: Αυτοφυές Τελλούριο, 10. PbS: Γαληνίτης, 11. Ag_2S: Αργεντίτης, 12. Ag: Αυτοφυής Άργυρος, 13. El: Ήλεκτρο.
Figure 2. f_{S2} και fo_2 diagramm, at 250°C and for the Stages IV to IV.

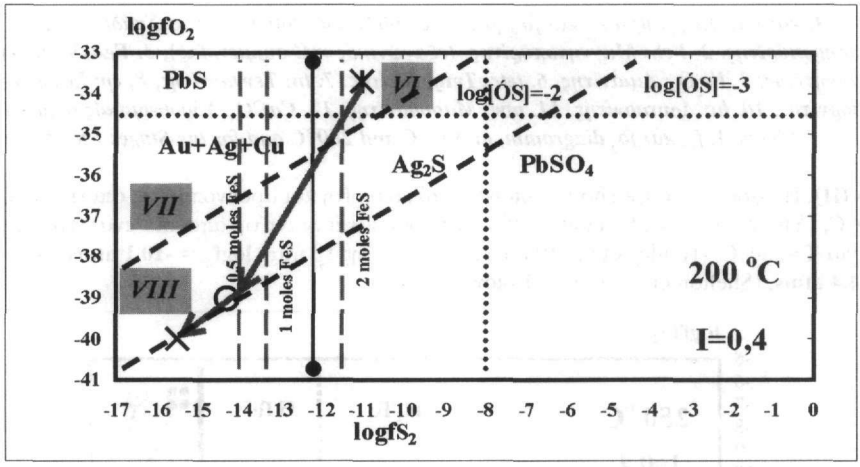
Στάδιο (III). Η συνύπαρξη βορνίτη και χαλκοπυρίτη ± σιδηροπυρίτη, δηλώνει $logf_{S2}$= -9 atms ως $logf_{S2}$= -8 atms για T=280°C ως T=270°C, (Imai et al., 1985, So et al., 1997), και $logf_{S2}$= -8,5 atms ως $logf_{S2}$= -9,1 atms, (Casadevall & Omhotto, 1977). Συμπεραίνουμε ότι η τιμή της f_{S2}, ήταν **$logf_{S2}$= -8,5 atms**, που αντιστοιχεί σε **$logf_{Te2}$= -12,8 atms**, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνα 2).

Στάδιο (IV). Ο σχηματισμός λουτσονίτη και η παρουσία φαματινίτη, απουσία τετραεδρίτη, απαιτεί $logf_{S2}$= -8,3 atms, για T=260 °C, (Virke, 1985). Ο σχηματισμός μαουσονίτη ± βορνίτη + χαλκοπυρίτη, στους T=260°C,

απαιτεί $logf_{S2}$= -8,5 atms, (Lee et al., 1975). Άρα το εύρος τιμών της $logf_{S2}$= -8 atms ως -8,5 atms, με μέσο τιμή **$logf_{S2}$= -8,3 atms**, που αντιστοιχεί σε τιμές **$logf_{Te2}$= -12,6 atms**, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνες 1, 2).

Στάδιο Τελλουριδίων (V). Η συνύπαρξη αλταΐτη + αυτοφυούς Te ± εσσίτη, για T=260°C, υποδηλώνει τιμές της $logf_{S2}$= -9 atms και $logf_{Te2}$= -6,5 atms, (Zhang & Spry, 1994). Για τη συνύπαρξη κυβικού εσσίτη και στουετζίτη και απουσία αργεντίτη, η τιμή της $logf_{S2}$= -9, και $logf_{Te2}$= -6,6 atms για T=250°C, (Shelton et al., 1990). Για τη συνύπαρξη εσσίτη, μελονίτη, αλταΐτη και στουετζίτη, η $logf_{S2}$= -9,5 και η $logf_{Te2}$= -6,6 atms για T=260°C, (Henley et al., 1984), (Εικόνα 2). Η συνύπαρξη εσσίτη, περζίτη, καλαβερίτη, στουετζίτη, συλβανίτη και κρεννιερίτη, απαιτεί $logf_{S2}$= -9,5 atms και $logf_{Te2}$= -7 atms για T=260°C, (Ahmad et al., 1987). Για τη συνύπαρξη βεϊσσίτη, ρικαρδίτη και βουλκανίτη, η $logf_{Te2}$= -6,9 atms για T=250°C, (Simon & Essene, 1996). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $logf_{S2}$= -9 atms ως $logf_{S2}$= -9,5 atms, με μέση τιμή **$logf_{S2}$= -9,25 atms**, ενώ για τη f_{Te2} από $logf_{Te2}$= -6,5 atms ως $logf_{Te2}$= -7 atms, με μέση τιμή **$logf_{Te2}$= -6,7 atms**, (Εικόνα 2).

Στάδιο (VI). Ο σχηματισμός γαληνίτη στους T=220°C, απαιτεί $logf_{S2}$= -8 atms, (Imai et al., 1985). Η παρουσία αργεντίτη, απουσία αυτοφυούς Ag και ήλεκτρου, απαιτεί $logf_{S2}$= -11 atms, για T=220 °C, (Henley et al., 1984). Για τη συνύπαρξη αργεντίτη και Ag-ούχου γαληνίτη, η $logf_{S2}$= -11 atms, και $logf_{Te2}$= -17 atms, για T=220°C, (Zhang & Spry, 1994). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $logf_{S2}$= -11 atms ως $logf_{S2}$= -11,8 atms, με μέση τιμή **$logf_{S2}$= -11 atms** που αντιστοιχεί σε **$logf_{Te2}$= -17 atms**, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνες 2, 3).



Εικόνα 3. Διάγραμμα f_{S2} και fo_2, για τους 200°C και για τα Στάδια VI ως VIII.
1 PbS: Γαληνίτης, 2. Ag_2S: Αργεντίτης, 3. $PbSO_4$: Αγγλεσίτης, 4. Au: Αυτοφυής Χρυσός, 5. Ag: Αυτοφυής Άργυρος, 6. Cu: Αυτοφυής Χαλκός, 7. moles FeS: Γραμμομοριακό κλάσμα Fe στον Σφαλερίτη.
Figure 3. f_{S2} and fo_2 diagramm, at 200°C and for the Stages VI to VIII.

Στάδιο (VII). Η ταυτόχρονη παρουσία των σφαλερίτη, βουρτσίτη και μαγνητίτη και σύσταση του σφαλερίτη σε X_{FeS}= 0,044 και υποδηλώνει για T=200 °C, τιμή της $logf_{S2}$= -14,5 atms έως $logf_{S2}$= -14,1 atms, που αντιστοιχεί σε $logf_{Te2}$= -16 atms, (Craig & Scott, 1974, Henley et al., 1984). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $logf_{S2}$= -14,1 atms ως $logf_{S2}$= -14,5 atms, με μέση τιμή **$logf_{S2}$= -14,3 atms** που αντιστοιχεί σε **$logf_{Te2}$= -17,9 atms**, (Zhang & Spry, 1994), (Εικόνες 2, 3).

Στάδιο Αυτοφυών Πολύτιμων Μετάλλων (VIII). Η παρουσία αυτοφυούς Ag και Au, απουσία των αργεντίτη και ήλεκτρου, απαιτεί $logf_{S2}$= -15,3 atms ως $logf_{S2}$= -15 atms, από T=200 °C ως T =190 °C, (Henley et al., 1984), (Εικόνα 3). Συμπεραίνουμε ένα εύρος από $logf_{S2}$=-15 atms ως $logf_{S2}$= -16 atms, με μέση τιμή **$logf_{S2}$=-15,5 atms**, που αντιστοιχεί σε **$logf_{Te2}$=-19,5 atms**.

Υπεργενετικό Στάδιο (IX). Η παρουσία εξαγωνικού χαλκοσίνη και διγενίτη, σε ιστολογική ισορροπία με μπλε παραμένων κοβελλίνη στους T=157 °C, υποδηλώνει **$logf_{S2}$=-10,6 atms**, (Barton Jr, 1970).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ f_{CO2}

Για να υπολογιστεί η τιμή της f_{CO2} χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Casadevall & Omhotto, (1977), που υποθέτει ότι το υδροθερμικό ρευστό συμπεριφέρεται ως ιδανικό μίγμα στο σύστημα NaCl-CO_2-H_2O. Η f_{CO2} υπολογίζεται από την εξίσωση **$K= f_{CO2}/X_{CO2}$**, όπου X_{CO2} είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του CO_2 στο ρευστό

όπως υπολογίζεται από τα ρευστά εγκλεισμάτα. Υπολογίστηκαν η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή της f_{CO2}, αφού παρατηρήθηκαν δύο ακραίες τιμές για το X_{CO2}, X_{CO2min}=0,0405 και X_{CO2max}=0,0893. Για T= 190 °C η K=4700, ενώ για T= 300 °C η K=4300, για διαλύματα 0,25 m ως 1 m, (NaCl). Βάσει των παραπάνω δεδομένων υπολογίστηκε ότι η $logf_{CO2}$ κυμαίνονταν από **$logf_{CO2}$= -0,2** ως **$logf_{CO2}$= 0,8**, τιμές που αντιστοιχούν σε μερική πίεση **0,5 atms** και **5,3 atms**.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ a_{S2}

Στάδιο (I). Από την ισορροπία, για τους σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη, $2FeS+S_2$«$2FeS_2$, (Ahmad et al, 1987), για logK=-10,93, Ph=5,7, T=300 °C, υπολογίσαμε **$loga_{S2}$=-10,9**.

Στάδιο (II). Η συνύπαρξη τετραεδρίτη και τενναντίτη, απουσία χαλκοπυρίτη, φαματινίτη και εναργίτη, απαιτεί **$loga_{S2}$= -9**, για T=280°C, που αντιστοιχεί σε **$loga_{O2}$= -33,5** και **Ph=5,3**, (Barnes, 1979).

Στάδιο (III). Η συνύπαρξη βορνίτη και χαλκοπυρίτη ± σιδηροπυρίτη, για T=275 °C, δηλώνει **$loga_{S2}$= -7,5**, και **$loga_{O2}$= -34** (Barnes, 1979).

Στάδιο (IV). Η παρουσία βουλανζερίτη, απαιτεί **$loga_{S2}$= -8,5**, για T=260 °C, που αντιστοιχεί σε **$loga_{O2}$= -34,5**, (Graig & Barton, 1973).

Στάδιο Τελλουριδίων (V). Η συνύπαρξη αλταΐτη, αυτοφυούς Te, εσσίτη, στουετζίτη, μελονίτη, περζίτη, καλαβερίτη, συλβανίτη και κρεννιερίτη, απουσία αργεντίτη, για T=255 °C, δηλώνει **$loga_{Te2}$= -6,5 atms** που αντιστοιχεί σε **$loga_{S2}$= -10,3**, (Drabek & Moh, 1995).

Στάδιο (VI). Η παρουσία αργεντίτη και γαληνίτη, απουσία αυτοφυούς Ag υποδηλώνει **$loga_{S2}$= -12,3**, για T=220 °C, (Graig & Barton, 1973).

Στάδιο (VII). Για τη συνύπαρξη σφαλερίτη, βουρτσίτη, μαγνητίτη και σύσταση του σφαλερίτη σε X_{FeS}= 0,044, υπολογίστηκε ότι **$loga_{S2}$= -13,9**, για T=200 °C, που αντιστοιχεί σε **$loga_{O2}$= -39** και **$loga_{FeS2}$= -1,7**, (Choi et al, 1998).

Στάδιο Αυτοφυών Πολυτίμων Μετάλλων (VIII). Η συνύπαρξη των αυτοφυών Cu, Au, Ag και As, απουσία αργεντίτη, εσσίτη και ήλεκτρου απαιτεί, για T=195 °C, **$loga_{S2}$= -13,65**, που αντιστοιχεί σε **$loga_{O2}$= -41** και **pH = 6**, (Graig & Barton, 1973, Drabek & Moh, 1995).

Υπεργενετικό Στάδιο (IX). Η συνύπαρξη εξαγωνικού χαλκοσίνη και διγενίτη σε ιστολογική ισορροπία με μπλε παραμένων κοβελλίνη, σε T=150 °C, υποδηλώνει **$loga_{S2}$= -10,5**, (Barnes, 1979).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ f_{O2} ΚΑΙ Ph

Για τον ανεξάρτητο προσδιορισμό της τιμής του pH, χρησιμοποιήθηκε η ισορροπία μοσχοβίτη και αλβίτη, από τη συνύπαρξη των ορυκτών στη ζώνη εξαλλοίωσης. Από την ισορροπία, (Casadevall & Omhotto, 1977, Cooke et al. 1996), $3KAlSi_3O_8+2H^+$«$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2+6SiO_2+2K^+$, για logK= -7,82, T=300°C και $[K^+]=1,7\cdot10^{-2}$, υπολογίζουμε $[H^+]=10^{-5,54}$, δηλαδή **pH= 5,54**, (Στάδιο I). Από την ίδια ισορροπία, για logK= -8,12, T=250°C και $[K^+]=1,7\cdot10^{-2}$, υπολογίζουμε $[H^+]=10^{-5,62}$, δηλαδή **pH= 5,62**, (Στάδιο V). Ομοίως, για logK= -8,49, T=200°C και $[K^+]=1,7\cdot10^{-2}$, υπολογίζουμε $[H^+]=10^{-5,94}$, δηλαδή **pH= 5,94**, (Στάδιο VIII), (Εικόνα 4).

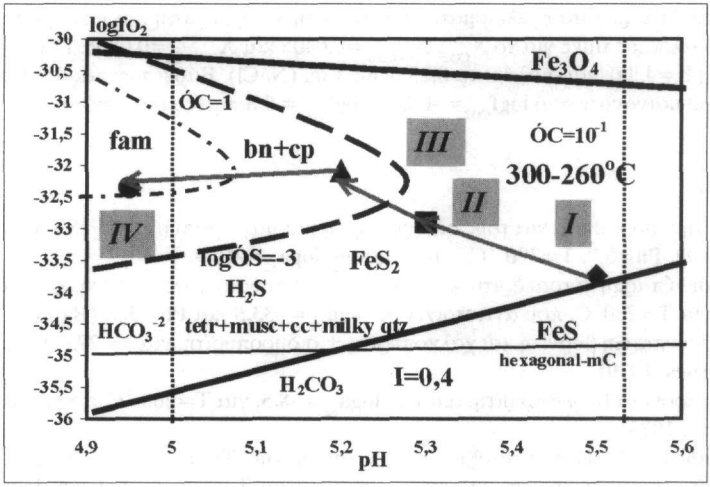
Στάδιο (I). Η συνύπαρξη σιδηροπυρίτη και μαγνητοπυρίτη δηλώνει **$logf_{O2}$= -33,5 atms** ως **$logf_{O2}$= -34 atms** για T=295 °C,. Άρα η τιμή του **pH= 5,5**, (So et al., 1997), (Εικόνα 4).

Στάδιο (II). Η συνύπαρξη τετραεδρίτη και τενναντίτη, απουσία εναργίτη, φαματινίτη χαλκοπυρίτη και βορνίτη, απαιτεί **$logf_{O2}$= -32,8 atms**, για T=280°C, (Imai et al., 1985). Άρα η τιμή του **Ph= 5,3**, (Virke, 1985), (Εικόνα 4).

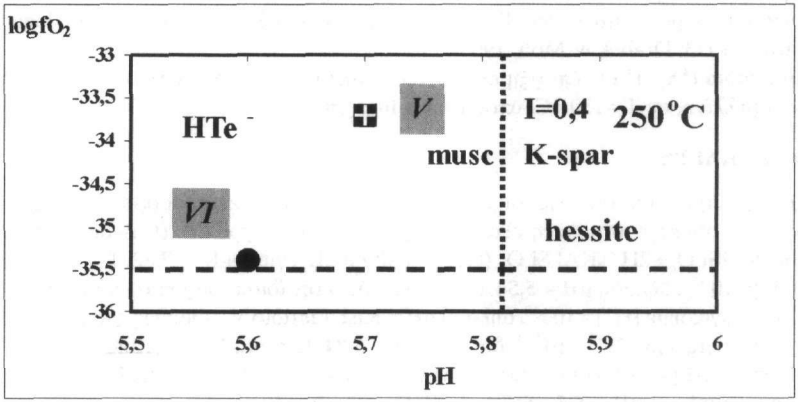
Στάδιο (III). Η συνύπαρξη χαλκοπυρίτη και βορνίτη, απαιτεί **$logf_{O2}$=-32,1 atms**, για T=275°C, (Casadevall & Omhoto, 1977, Virke, 1985). Άρα η τιμή του **Ph=5,2**, (Εικόνα 4).

Στάδιο (IV). Η παρουσία φαματινίτη, απουσία τετραεδρίτη, απαιτεί **$logf_{O2}$= -32,3 atms**, ως **$logf_{O2}$= -32,4 atms**, για T=260 °C, (Imai et al., 1985, Virke, 1985). Άρα για το Στάδιο IV, η τιμή του **pH= 4,9** ως **pH= 5**, (Εικόνα 4).

Στάδιο Τελλουριδίων (V). Στο Στάδιο V, για T=260°C, για τιμές των **$logf_{Te2}$= -6,7 atms** και **$logf_{S2}$= -9,25 atms**, για logΣS= -3 ως logΣS= -2 και logΣC= -1 ως logΣC= 1, η τιμή της **$logf_{O2}$= -35,4 atms**, που αντιστοιχεί σε τιμή του **pH= 5,6** (Shelton et al., 1990). Επίσης για τιμές των $logf_{Te2}$= -6,7 atms, $logf_{O2}$= -35,4 atms στους T=260°C, ως $logf_{O2}$= -34,8 atms στους T=250°C και Ph=5,6, το κυρίαρχο ιόν που μεταφέρει και αποθέτει τα τελλουρίδια είναι το **HTe^-**, (Mc Phail, 1995, Simon & Essene, 1996), (Εικόνα 5).



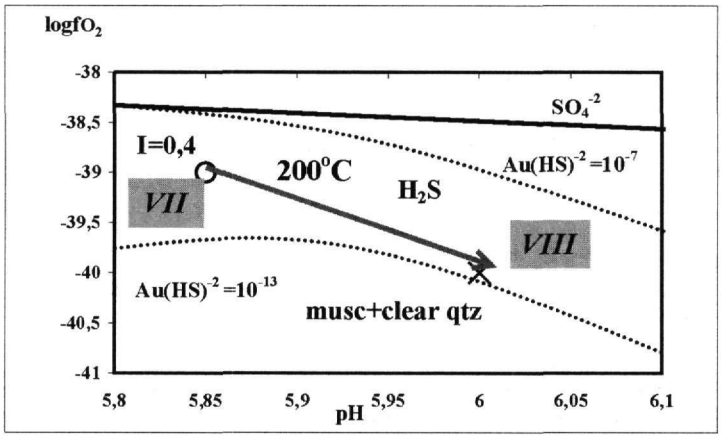
Εικόνα 4. Διάγραμμα fo_2 και Ph, για τους 300°C και 260°C, για τα Στάδια I ως IV.
1. FeS_2: Σιδηροπυρίτης, 2. FeS: Μαγνητοπυρίτης, (εξαγωνικός-mC συμμετρίας), 3. Fe_3O_4: Μαγνητίτης, 5. tetr: Τετραεδρίτης, 6. cp: Χαλκοπυρίτης, 7. bn: Βορνίτης, 8. fam: Φαματινίτης, 9. H_2S: Υδρόθειο, 10. H_2CO_3: Ανθρακικό οξύ, 11. cc: Υδροθερμικός ασβεστίτης, 12. musc: Μοσχοβίτης, 13. Milky qtz: Γαλακτόχρωμος Χαλαζίας.
Figure 4. fo_2 and pH diagramm, at 300°C and 260°C for the Stages I to IV.



Εικόνα 5. Διάγραμμα fo_2 και Ph, για τους 250°C και για τα Στάδια V, VI. 1. hessite: Εσσίτης, 2. musc: Μοσχοβίτης, 3. K-spar: Κ-ούχος άστριος.
Figure 5. fo_2 and pH diagramm, at 250°C and for the Stages V to VI.

Στάδιο (VI). Η απόθεση γαληνίτη απουσία αγγλεσίτη, για T=210°C, απαιτεί $logf_{O2}$= -34 atms, (Barton Jr., 1970). Η συνύπαρξη κυβικού αργεντίτη και γαληνίτη, απουσία αυτοφυούς Ag και εσσίτη που αντιστοιχεί σε $logf_{Te2}$= -17 atms για T=220°C, απαιτεί $logf_{O2}$=-33,4 atms, (Zhang & Spry, 1994). Άρα το Στάδιο VI, για **$logf_{O2}$=-33,7 atms**, η τιμή του **Ph=5,7**, (Εικόνα 5).

Στάδιο (VII). Η συνύπαρξη των σφαλερίτη, βουρτσίτη και μαγνητίτη, για $logf_{S2}$= -14,3 atms και σύσταση του σφαλερίτη σε X_{FeS}= 0,044, δηλώνει για T=210 °C, η **$logf_{O2}$= -39 atms**, (Scott & Barnes, 1971, Graig & Scott, 1974). Άρα η τιμή του **pH=5,8**, (Εικόνα 6).



Εικόνα 6. Διάγραμμα fo_2 και Ph, για τους 200°C και για τα Στάδια VII, VIII. 1. musc: Μοσχοβίτης, 2. Clear qtz: Γκρίζος Χαλαζίας, 3. H_2S: Υδρόθειο.
Figure 6. fo_2 and pH diagramm, at 200°C and for the Stages VII to VIII.

Στάδιο Αυτοφυών Πολυτίμων Μετάλλων (VIII). Η παρουσία αυτοφυούς Cu για $logf_{S2}$= -15,6 atms και T= 195 °C, αντιστοιχεί σε $logf_{O2}$= -40 atms, που ισοδυναμεί σε **pH= 6**. Επίσης η παρουσία πυραργυρίτη για $logf_{S2}$= -15,6 atms, στους T= 195°C, απαιτεί $logf_{O2}$= -40 atms, που αντιστοιχεί σε Ph= 6, (Shelton et al., 1990). Συμπεραίνουμε ότι η **$logf_{O2}$= -40 atms**, που αντιστοιχεί σε **pH= 6**, (Εικόνα 6).

Υπεργενετικό Στάδιο (IX). Η συνύπαρξη χαλκοσίνη, διγενίτη, κοβελλίνη και μπλε παραμένων κοβελλίνη, στους T=157 °C για $logf_{S2}$= -10,6 atms, είναι εφικτή για **pH=6,9**, (Graig & Scott, 1973).

Πίνακας 2. Παράμετροι υδροθερμικού ρευστού περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων για τα Στάδια I ως V. 1. Param.: Υπολογιζόμενοι παράμετροι υδροθερμικού ρευστού, 2. Stage: Στάδιο μεταλλοφορίας, 3. N.P.I.: Όχι εφικτός ο υπολογισμός.
Table 2. Parameters of the hydrothermal fluid in Panormos - Liardades area.

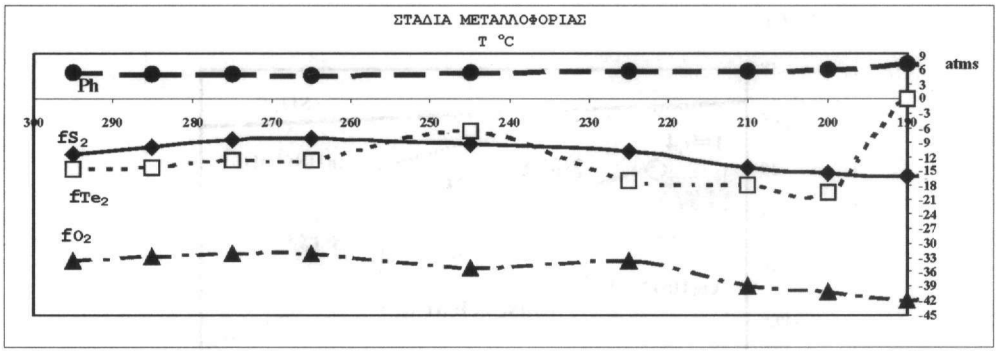
Param.	Stage I	Stage II	Stage III	Stage IV	Stage V	Stage VI	Stage VII	StageVIII	Stage IX
T °C	299-290	289-280	279-270	269-260	265-230	235-220	219-200	199-190	189-153
$logf_{S2}$	-11,4	-10,1	-8,5	-8,3	-9,25	-11	-14,3	-15,5	-10,6
$logf_{Te2}$	-14,7	-14,4	-12,8	-12,6	-6,7	-17	-17,9	-19,5	N.P.I.
$loga_{S2}$	-11	-9	-7,5	-8,5	-10,3	-12,3	-13,9	-13,65	-10,25
$logf_{O2}$	-33,75	-32,9	-32,1	-32,35	-35,4	-33,7	-39	-40	-42
$loga_{O2}$	-33	-33,5	-34	-34,5	N.P.I.	N.P.I.	-39,5	-41	N.P.I.
pH	5,5	5,3	5,2	4,95	5,6	5,7	5,85	6	6,9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Βάσει της μεθόδου ισορροπιών, υπολογίστηκαν οι διακυμάνσεις, των ακόλουθων παραμέτρων του διαλύματος, (Πίνακες 2, 3): α) f_{S2}: $10^{-8,3}$-$10^{-15,5}$, β) f_{Te2}: $10^{-6,73}$-$10^{-19,5}$, γ) f_{O2}: $10^{-32,1}$-10^{-42}, δ) f_{CO2}: $10^{+0,8}$-$10^{-0,2}$, ε) a_{S2}: $10^{-7,5}$-$10^{-13,9}$, στ) a_{Te2}: $10^{-6,5}$ και ζ) pH: 4,95-6,9.

Οι f_{S2} και α_{S2} παρουσιάζουν συνεχή αύξηση από το Στάδιο I έως το IV, ακολούθως παρουσιάζουν απότομη μείωση στο Στάδιο V και συνεχή μείωση από το Στάδιο VI έως το VIII. Η f_{Te2} παρουσιάζει συνεχή αύξηση από το Στάδιο I έως το IV, απότομη αύξηση στο Στάδιο V και συνεχή μείωση από το Στάδιο VI έως το VIII. Η f_{O2} παρουσιάζει αύξηση από το Στάδιο I έως το III, και συνεχή μείωση από το Στάδιο IV έως το IX, που γίνεται εντονότερη στα τελικά Στάδια VII και VIII. Η α_{O2} παρουσιάζει συνεχή μείωση σε όλα τα στάδια. Τέλος το Ph, παρουσιάζει αύξηση, στα Στάδια I έως IX, με τιμή 4,95 - 6,9, με αποτέλεσμα το διάλυμα να μεταβαίνει από ελαφρώς όξινο προς ουδέτερο.

Οι σημαντικές μεταβολές στις φυσικοχημικές συνθήκες που παρατηρούνται στο Στάδιο V, οφείλονται στο Α΄ επεισόδιο βρασμού που υπέστει το υδροθερμικό ρευστό στους 250 °C, ενώ οι μεταβολές στο Στάδιο VIII στο Β΄ επεισόδιο βρασμού που υπέστει το ρευστό στους 190 °C, (Εικόνα 7).



Εικόνα 7. Συμπερασματικό διάγραμμα μεταβολής των φυσικοχημικών παραμέτρων του μεταλλοφόρου ρευστού κατά την εξέλιξη της μεταλλοφορίας της περιοχής Πανόρμου-Λαρδιάδων, στην Τήνο. 1. f_{S2}: Διαφυγότητα Θείου, 2. f_{O2}: Διαφυγότητα Οξυγόνου, 3. f_{Te2}: Διαφυγότητα Τελλουρίου.

Figure 7. Conclusive diagram for the evolution of the physicochemical parameters of the hydrothermal fluid, in the Panormos - Liardiades area.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AHMAD, M., SOLOMON, M., & WALSHE, J.L., 1987. Mineralogical and geochemical studies of the Emperior Gold-Telluride Deposit, Fiji: ECONOMIC GEOLOGY, 87, 345-370.

BARNES, L. H., 1979. Geochemistry of hydrothermal ore deposits: Sec. Edit. John Wiley and Sons inc., New York, 800 pp.

BARTON, P. B., Jr., 1970. Sulfide petrology: Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 3, 187-198.

CASADEVALL, T., & OHMOTO, H., 1977. Sunnyside Mine, Eureka Mining District, San Juan Country, Colorado: Geochemistry of gold and base metal ore deposition in a volcanic environment: ECONOMIC GEOLOGY, 72, 1285-1320.

CHOI, S. H., SO, C. S., YUN, S. J., & SHELTON, K., 1998. Geochemistry and genesis of the hydrothermal Cu deposits in the Gyeongasang Basin, Korea, Masan mineralized area: N. Jb. Miner. Abh., 173, 189-206.

COOKE, R., Mc PHAIL, D., & BLOOM, M., 1996. Epithermal gold mineralization, Acupan, Baguio district, Phippines: Geology, mineralization, alteration and the thermochemical environment of ore deposition: ECONOMIC GEOLOGY, 94, 243-272.

CRAIG J., R., & SCOTT, S. D., 1974. Sulfide phase equilibria: Min. Soc. of America. Short Course Notes, Sulfide Mineralogy, 1, 1-57.

DRABEK, M., & MOH, G. H., 1995. The Pb-Sn-Te-S system and its geological applications: N. Jb. Miner. Abh., 169, 267-272.

GRAIG, J. R., & BARTON, P. B. Jr., 1973. Thermochemical approximations for Sulfosalts. ECONOMIC GEOLOGY, 68, 498-506.

HENLEY R.W., TRUESDELL, H. A., WHITNEY, J.A., & BARTON, P. B. Jr, 1984. Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems: Ed. Robertson J., Rev. ECONOMIC GEOLOGY, 1, 267.

IMAI H., KAWASAKI M., YAMAGUCHI M., & TAKAHASHI M., 1985. Mineralization and paragenesis of the Huanzala mine, C. Peru: ECONOMIC GEOLOGY, 80, 461-478.

LEE, M.S., TAKENOUCHI, S., & IMAI H., 1975. Syntheses of stannoidite and mawsonite and their genesis in ore deposits: ECONOMIC GEOLOGY, 59, 834-843.

MASTRAKAS, N., & SEYMOUR, St. K., 2000. Geochemistry of Tinos granite: A window to the Miocene micropate tectonics of the Aegean region: N. Jb. Miner. Abh. 175, 295-315.

Mc PHAIL, C.D., 1995. Thermodynamic properties of aqueous Tellurium species between 25 and 300 °C: Geoch. Et Cosmoch. Acta, 59, 851 -866.

SCOTT, S., D., & BARNES, H., L., 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry: ECONOMIC GEOLOGY, 66, 653-669.

SHELTON, L.K., SO, C.S., HAEUSSERG, T., CHI, S. J., & LEE, K.Y., 1990. Geochemical studies of the Tongyoung Gold-Silver deposits, Republic of Korea: Evidence of meteoric water dominance in a Te-bearing epithermal system: ECONOMIC GEOLOGY, 85, 1114-1132.

SIMON G., & ESSENE J. E., 1996. Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria: ECONOMIC GEOLOGY, 91, 1183-1208.

SO, C. S., CHOI, S. H., & SHELTON, L.K., 1997. Geochemistry and genesis of hydrothermal Cu deposits in the Gyeongsang Basin (Andong Area), Korea: A link between porphyry and epithermal systems: N. Jb. Miner. Abh., 171, 281-307.

VIRKE G. P., 1985. Precious metal vein systems in the national district Humboldt Country, Nevada: ECONOMIC GEOLOGY, 80, 360-393.

YUN, S. T., CHOI, S. H., & SO C. S., 1996. Complex geochemical evolution of the hydrothermal fluids related to Cu-Zn-Pb mineralization of the Namseon Mine, Gyeongasang Sedimentary Basin, Korea: N. Jb. Miner. Abh., 171, 281-307.

ZHANG, X., & SPRY, P., 1994. Petrological, mineralogical, fluid inclusions and stable isotopes studies of the Gies gold-silver telluride deposit, Judith Mountains, Montana: ECONOMIC GEOLOGY, 89, 602-627.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1049-1052, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1049-1052, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

MALI I LOPES – 10 KORRIKU – THEKEN – TERNOVE CHROMITE DEPOSITS AND THEIR POTENTIAL

V. GJONI[1]

ABSTRACT

Mali Lopes-10 Korriku-Theken-Ternove chromite deposits are located in the Bulqiza ophiolite massif. According to the recent data, it is concluded that this area is a new very prospective target.

KEY WORDS: Chromite, Bulqiza, ophiolite complex, Albania.

I. GEOLOGICAL SETTING

Mali Lopes-10 Korriku-Theken-Ternove constitutes an ore field of about 24 km^2. It is situated in the southeastern part of the Bulqiza ophiolite massif (figure 1). It belongs to the southeastern and eastern part of the Bulqiza-Bater-Ternova axial sector. Different scale mappings (1:50.000, 1:25.000, 1:10.000 and 1:2.000) and several studies have been carried out in this region (Alliu, 1991; Dobi et al., 1981; Gjoni, 1995; Gjoni et al. 1994; Hallaŋi et al. 1989; Premti et al. 1996, Hina, 1987) The generalized section of this ore field is shown in figure 2.

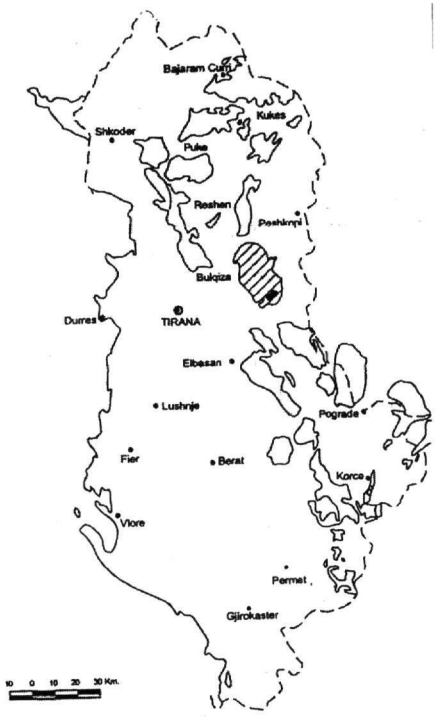


Fig.1 - Schematic map showing the location of mafic-ultramafic massifs of Albanian Ophiolites, with particular regard to the Bulqiza Massif (dashed lines) and Mali i Lopes - 10 Korriku - Ternove ore deposits (dots).

A. Mantle tectonite sequence.

The lowermost part of this sequence is characterized by harzburgites with rare dunite intercalations (5-7%). The dunites are of the lens-shaped morphology and lightly serpentinized. Harzburgites are generally fresh and characterized by cataclastic, porphyroclastic, and mosaic textures. Upward, the section consists of harzburgite-dunite intercalations. The dunites display a lens shape, and are tens to hundreds of meters in length. The number of dunite lenses and their size increase from bottom to top. The dunites occupy 7-25% of the rock volume. This lithologic unit is followed by dunite-harzburgite intercalations where the dunites are evidently increasing. Their amount is over 25% of the rock volume.

B. Cumulate sequence.

From bottom to top, the cumulate sequence of this area is composed of dunites, lherzolites, websterites, and gabbronorite. The last ones are located in its uppermost part od the section.

II. ORE GEOLOGY

The Mali i Lopes-10 Korriku-Theken-Ternova ore field consists of a folded structure with NW-SE strike (320°-330° strike azimuth, 270°-280° for Thekna deposit), SSW dipping with moderate to high angles. The folding intensity decreases towards the southeastern part of the

1. Albanian Geological Survey, Rr. Kavajes, 153, Tirana, Albania

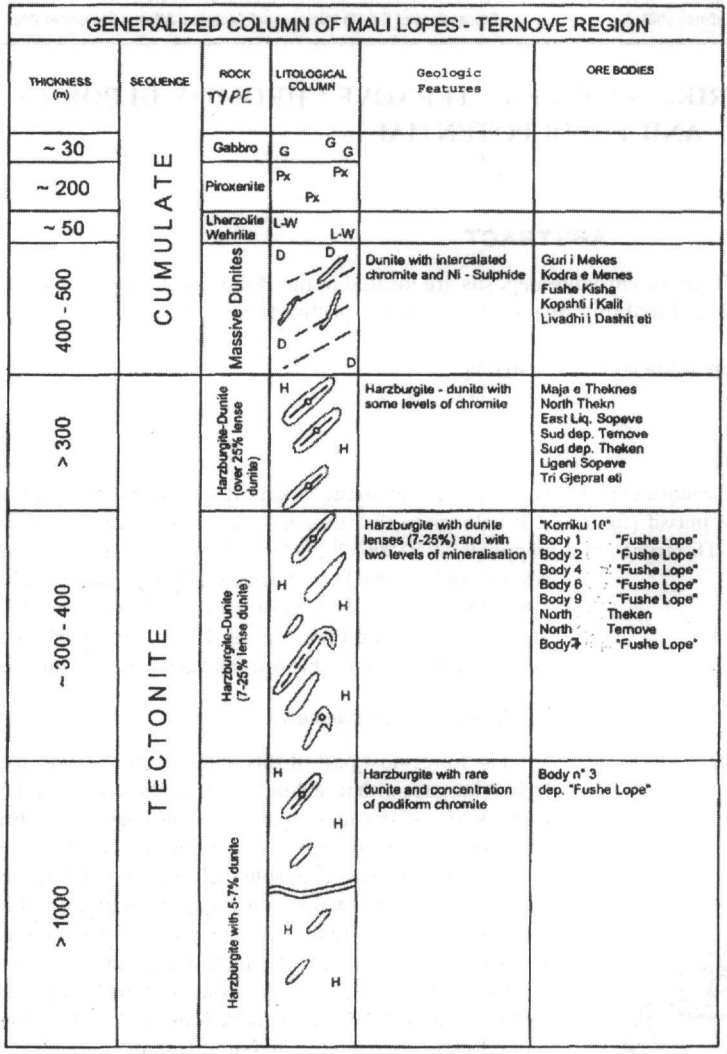


Fig.2 - Generalized stratigraphical clumn of Mali i Lopes - Ternove Region. H=Harzburgite, D=Dunite,L-W=Lherzolite and Wehrlite, Px=Pyroxenite, G=Gabbro; black lines= Chromitite ore body.

ore field. Folding is observed in the cross-section with azimuth N125° (fig. 3), N70° (fig.4) and N-S (fig.5a).

The fault tectonics, evidently increasing from east to west and from northwest to southeast, consist of three main fault systems:

1) Parallel to the strike of the principal structural elements
2) Cross-cutting
3) Oblique

III. CHROMITE ORE BODIES

The main chromite ore bodies occurs in the tectonite and cumulate sections of the Bulqiza ophiolite massif. Based on their morphological, mineralogical and petrologic features, the following principal mineralization levels are distinguished:

1. The mineralization related to the harzburgite-dunite sequence is the most important one. It is distinguished from the high-grade ores and the large reserves. Some parts of the Lugu i Gjate, 10 Korriku, Thekna, Ternova and Fushe Lopa ore deposits correspond to this level (figure 4,5).

2. The mineralization related to the dunite-harzburgite association is characterized by limited size, low grade and reduced reserves. The Thekna Veriore, Ternova (southern part), Tri Gjeprat, Liqeni i Sopeve, Lindja e Liqenit te Sopeve and other ore bodies belong to this sequence.

3. The mineralization related to the dunite cumulate sequence is represented of Guri i Mekes, Livadhi i Dashit, Kopshti i Kalit and Kaptina ore deposits.

These data show that the chromite mineralization is located not only in the well-known Bulqiz-Bater area, but in the southeastern and eastern sectors of mantle sequence.

IV. NEW POTENTIAL TARGETS FOR THE FUTURE PROSPECTING

According to the ongoing studies, the perspective for the chromite prospecting in this ore field is open. These chromite concentrations are less important with respect to Bulqize-Bater ore deposit, but in anyway they merit a particular attention. The ore bodies show a sub tabular and lens morphology. The ore bodies must be prospected in the longitudinal and cross direction. They indicate a southern to southeastern plunging. It is necessary to apply the rare drillings, but taking into the consideration always the fault tectonics.

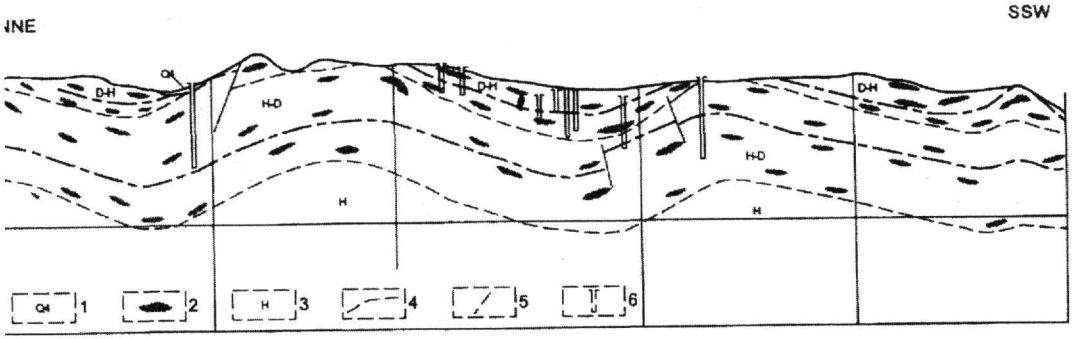


Fig.-3 Geological cross-section Mali i Lopes - Vervjak area. 1 = Quaternary deposits, 2 = Dunite, 3=Harzbugite, 4 = Geological boundaries, 5 = Faults, 6 = Drillings

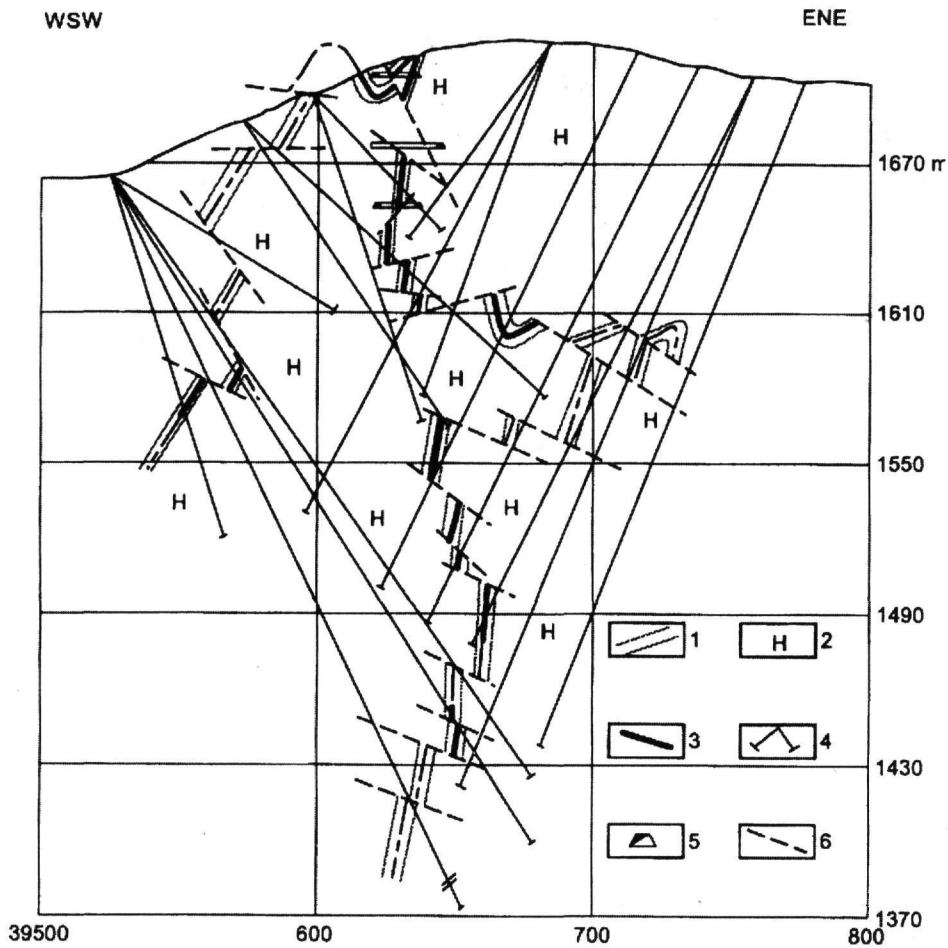


Fig.4 - Geological cross-section of the 10 Korriku deposit. 1 = Dunite, 2 = Harzburgite, 3 = Chromite body, 4 = Drillings, 6 = Faults

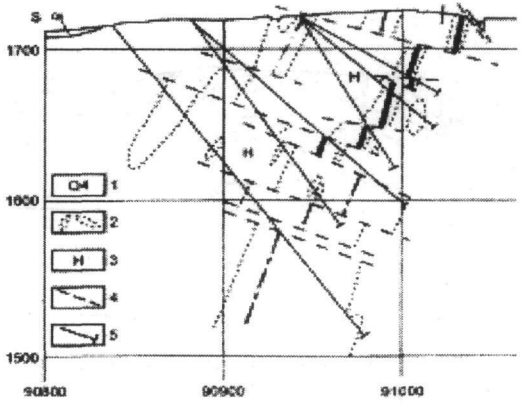


Fig 5a. 1 = Quaternary deposits, 2 = Dunite, 3 = Harzburgite, 4 = Faults, 5 = Drillings, (solid black indicate the chromite bodies)

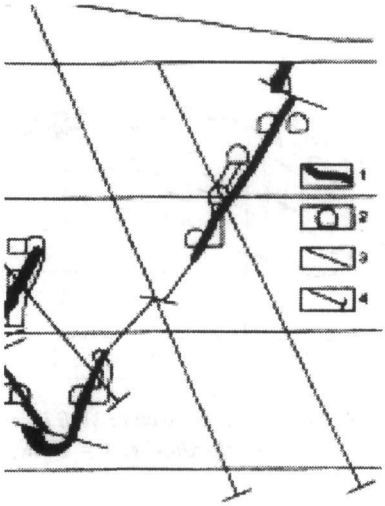


Fig 5b. 1 = Chromite ore bodies, 2 = Gallery, 3 = Faults, 4 = Drillings.

Fig 5.- Geological cross-sections of Mali i Lopes (a) and Ternove (b) deposits

CONCLUSIONS

1. Mali Lopes – 10 Korriku– Thekna – Ternova chromite ore field is part of the Bulqiza ophiolite massif.
2. Chromite ore bodies are situated in the tectonite and cumulate sections. The most important high-grade metallurgic type ore bodies with large reserves are located in the tectonite sequence, but not less interest represent the ore concentrations found within ultrabasic cumulates.
3. This area is a new prospecting target. The large chromite concentrations are located not only in Bulqize-Bater-Ternova axial sector, usually considered of the first hand importance, but also in the lateral areas developed in the southeast and east.

REFERENCES

ALLIU I. 1991 Rock geochemistry of the Bulqiza ultrabasic massif. Ph. D. Thesis, 168 p. (in Albanian)

ÇINA A. 1987 Mineralogy of the Bulqiza massif chromite bodies. Bul. Geol. Res., 3,58-83

DOBI A., ALLIU I., HOTI S.,GJONI V. 1981 Geologic-geophysic prospecting works for the .chromite prognosis in Bulqiza massif. Internal report, AGS, 235 p.

GJONI V. AND CENI R.1994 Geological report and the reserve calculation of Fushe Lope ore deposit. Internal report, AGS, 148 p.

GJONI V.1995 Petrology and the chromite deposit setting in Bulqiza massif. Ph.D. Thesis, 231 p. (in Albanian)

HALLAÇI H., QORLAZE S., GJONI V., DHIMA K.1989 Geological regularities of the Premti I., Braçe A., Gjoni V. 1996 Petrological modeling of Bulqiza and Shebeniku ultrabasic massifs with metallogenic implications. Convegno italo-albanese,Tirana, 65-72

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1053-1058, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1053-1058, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

FLUID INCLUSION THERMOMETRIC AND STABLE ISOTOPE ($\delta^{18}O$-δD) EVIDENCE FOR "CRYPTIC BOILING" IN THE PROFITIS ILIAS EPITHERMAL GOLD DEPOSIT, MILOS: A POTENTIAL EXPLORATION TOOL FOR EPITHERMAL GOLD

S.P. KILIAS[1], J. NADEN[2], M. LENG[3] AND I. CHELIOTIS[4]

ABSTRACT

"Cryptic boiling" has been disclosed throughout the vertical extent of the Profitis Ilias epithermal system (~450 m) by assessing systematic variations in fluid inclusion and stable isotope ($\delta^{18}O$-δD) data in relation to elevation. Highest gold grades (Au: 2-57.9 g/t) are preferentially concentrated in the upper 200-250 m of the system in a "steam-dominated zone" that is separated from a lower "liquid-dominated zone" (Au < 2 g/t). This distribution of gold may be due to colloidal transport in a boiling epithermal system. The identification of the base of the "steam-dominated zone" using fluid inclusion and stable isotope data may potentially guide exploration drilling to depths with high-grade gold ore in productive epithermal systems.

KEY WORDS: fluid inclusions, boiling, isotopes, epithermal gold, exploration

1. INTRODUCTION

During the last decade, volcanic-hosted epithermal gold ores have been the focus of intense mineral exploration efforts in Greece (Kilias et al. 2001; Naden et al. 1999; Skarpelis 1999a,b; Skarpelis et al. 1999; Michael et al. 1995; Michael 1993).

Modern exploration strategies rely on conceptual genetic models which explain deposits in terms of causative geological processes. Fluid inclusions (FI) provide one of the best techniques available for defining the physical and chemical environment attending the various geological processes leading to the formation of epithermal gold deposits. In general, the use of fluid inclusions in exploration rely mainly on defining genetic (or empirical) relationships between some inclusion characteristics and mineralisation (see examples in Wilkinson 2001; Roedder and Bodnar 1997). In epithermal precious metal systems, it has been shown that the depth range over which mineralisation occurs corresponds to the range over which co-genetic vapour- and liquid-rich inclusions, defining zones of boiling, are found (e.g. Bodnar et al. 1985).

Fluid inclusion thermometric properties from the Profitis Ilias epithermal Au deposit, Milos island, were found to vary systematically in relation to sample depth and gold grades (Kilias et al. 2001). In this study, the above data are combined with stable isotope (δD, $\delta^{18}O$) analyses of inclusion fluids in an attempt to establish genetic relationships between fluid inclusion characteristics and mineable gold grades with potential use in drilling-target selection of an exploration program for epithermal gold.

2. THE PROFITIS ILIAS DEPOSIT

The Profitis Ilias gold deposit, located on the western part of Milos island, approximately 20 km west of the high-enthalpy active geothermal system of central Milos, is the first epithermal gold deposit discovered in the Pliocene-Pleistocene Aegean volcanic arc (Kilias et al. 2001). It is hosted by 3.5-2.5 Ma old silicified and sericitised rhyolitic lapilli-tuffs and ignimbrites, and is closely associated with a horst and graben structure. Estimated reserves are 5 million tonnes grading at 4.4 g/t Au and 43 ppm Ag and recently bonanza grades have been discovered in the neighbouring Koumaria and Chondro Vouno (Amethyst) prospects. The deposit consists of a series of interconnected veins and vein sets, which have maximum widths up to 3 m and extend to depths of at least 300 m (relative to the present day surface). The mineralisation occurs in three hypogene stages and one

1. University of Athens, Dept. of Geology, Sect. Economic Geology & Geochemistry, Panepistimioupolis, Ano Ilisia, 157 84 ATHENS, GREECE
2. British Geological Survey, Keyworth, Notts. NG12 5GG, UK
3. British Geological Survey (NERC Isotope Geosciences Laboratory), Keyworth, Notts. NG12 5GG, UK
4. Institute of Geology and Mineral Exploration, 70 Mesoghion St., 11527, ATHENS, GREECE

supergene stage. Hypogene mineralisation consists almost entirely of quartz, with minor amounts of adularia, pyrite, galena, chalcopyrite, sphalerite, native gold, electrum and barite.

3. SAMPLING AND ANALYTICAL METHODS

Sample selection

Fluid inclusion microthermometry (Kilias et al. 2001) was conducted in 23 samples selected from a total of 130 collected from surface exposures (27) and drill core (100). These cover the vertical extent of the deposit, extending from surface [elevation: 650 m above sea level (m asl)] down to an elevation of 200 m asl. Samples were prepared as free standing, 100–200 μm thick doubly polished wafers. Analyses were carried out using a Linkam TMSG600 heating–freezing stage calibrated with natural carbon-dioxide-bearing fluid inclusions of known composition and commercially available chemical standards. Estimated analytical error is ± 0.2 °C for low (<50 °C) and ± 2 °C for higher (>75 °C) temperatures. Eleven (11) samples (Table 1) were selected for isotopic analysis based on fluid inclusion microthermometry, elevation and assay data. The first selection criterion was that samples should contain only a single inclusion type with an inclusion population dominated by primary/pseudosecondary inclusions. The second was that the sample suite should cover most of the vertical range of the gold mineralisation.

Bulk volatile analysis of inclusion fluids

A selected number of samples (9) were prepared and analysed for bulk volatiles (H_2O and CO_2)(Kilias et al. 2001). The main objective of these analyses was to provide estimates of the CO_2 content of the fluid inclusions which is an important parameter for calculating depth-to-boiling relationships in epithermal systems (Bodnar et al. 1985; Hedenquist and Henley 1985).

δD and $\delta^{18}O$ analysis of inclusion fluids

Approximately 10g of quartz from each sample were crushed and sieved to -1000μm +500μm. The quartz concentrate was then washed in hot (c. 90 °C) 6M HCl several times with a final rinse in hot (c. 90 °C) Milli Q water to remove "soluble" impurities adhering to the surface of the quartz grains (e.g. iron oxides). This was followed by ultrasonic cleaning in cold Milli Q water for 5 minutes, this removed "insoluble" impurities adhering to the quartz grains (e.g. clay minerals). Any impurities left were then removed by careful hand picking under a binocular microscope to give a pure quartz concentrate weighing between 0.5 and 1.0 g. Immediately prior to analysis, the sample was briefly ultrasonically cleaned in dichloromethane to remove any remaining organic contaminants.

The procedure used for determining $\delta^{18}O$ and δD in fluid inclusions is modified from the published methods of Kishima and Sakai (1980), Kazahaya and Matsuo (1984), and Lecuyer and O'Neil (1994). First, between 0.5 and 1g of hand picked quartz grains were degassed at ´20 °C overnight under vacuum. The samples were then decrepitated at 600 °C for 30 minutes and the fluid inclusion water collected cryogenically. Water was transferred to a micro – equilibration quartz tube sealed at one end, to which $2cm^3$ of a standard CO_2 gas was added, and the tube completely sealed. The tube was then weighed and the H_2O and standard CO_2 gases were left to exchange oxygen isotopes at 25 °C for 7 days. After equilibration samples of H_2O and CO_2 were separated cryogenically. The water was converted to hydrogen by reduction over hot zinc; ratios were measured on a SIRA 10 mass spectrometer. The CO_2 was collected and ratios measured on an Optima mass spectrometer along with a sample of the standard gas used for the equilibration. The $\delta^{18}O$ values of the water samples were calculated using the mass balance equation proposed by Kishima and Sakai (1980) and the CO_2-H_2O fractionation factor at 25 °C determined by O'Neil et al. (1975). The $\delta^{18}O$ value of standard CO_2 used for equilibration was 31.85‰ (SMOW), a value close to that expected for the CO_2 after equilibration. Since the oxygen isotope ratio of the CO_2 changes only by a few permil during the equilibration, the precision was not compromised. The weight of fluid inclusion water released from the quartz was calculated from the weights of the collection tubes before and after the H_2O-CO_2 collection. The water content of each sample was variable, but in most cases 0.5 to 1 g of quartz yielded between 0.5 and 4 microlitres of water. At each stage in the extraction procedure the line pressure was monitored to check for residual gas. Precision obtained for the laboratory standard water extracted and measured at the same time were 0.1‰ for ^{18}O and 3‰ for δD (2σ) for samples between 1-2 microliter quantities of water. The data are presented as permil deviations from SMOW.

4. FLUID INCLUSION MICROTHERMOMETRIC DATA-"CRYPTIC BOILING"

Most fluid inclusions (>95 % by number) that are intimately associated with gold grains contain only two phases at room temperature: an aqueous solution and a vapour bubble occupying 10-30 % of the inclusion volume. Vapour-rich two-phase aqueous inclusions occur rarely. Microthermometric data show the hydrothermal system that formed the PI deposit boiled (Kilias et al. 2001). Boiling, and fluid heterogeneous trapping, were disclosed by assessing salinity versus homogenisation temperature trends discriminated by sample elevation, and homogenisation temperature – sample elevation relationships (Fig. 1,2), rather than routinely used petrographic evidence of co-genetic liquid- and vapour-rich fluid inclusions with respective overlapping bubble point and dew point homogenisation temperatures. Consequently, the new term "cryptic boiling" was introduced in order to describe boiling in hydrothermal fluids that is only seen by examining the relationship between depth (elevation) and fluid inclusion microthermometric data.

"Cryptic boiling" is characterised by the following systematic variations in microthermometric data:

a) A high-salinity trend, where moderate-temperature (300 to 250 °C) moderate-salinity brines (c. 3 wt % NaCl equiv.) trend to high-salinity (up to 15 wt % NaCl equiv.) fluids with lower (c. 25 to 50 °C) homogenisation temperatures. This is seen mainly below 430-450 m asl;
b) A high–T_h trend where moderate-salinity and moderate-temperature brines (200 to 250 °C; 3 wt % NaCl equiv.) develop into low-salinity (<1 wt % NaCl equiv.) high-temperature (>350 °C) fluids, which is found either alone, or combined with the high-salinity trend, exclusively above the 430-450 m asl level;
c) Tightly clustered homogenisation temperatures occur below 430 m asl (variation: 30-50°C);
d) Extremely variable homogenisation temperatures occur above 430-450 m asl (locally > 150 °C).

Based on these relationships the 430–450 m asl level divides the Profitis Ilias hydrothermal system into a lower liquid-dominated segment and an upper vapour-dominated segment (Kilias et al. 2001). Note that below 400 m asl only three assays (among a few tens of assays) above 2 ppm have been recorded, whereas above 400 m asl the number of gold assays greater than 2 ppm increases and locally gold grades reach 57.9 ppm (Fig. 2). The low gold grades correlate with the lower liquid-dominated segment and the narrow range in Th, whereas Au grades >2 ppm correlate very well with the wide range in homogenisation temperatures and the upper vapour-dominated segment of the system. Elevation data and Au grades were provided by Midas S.A., Milos.

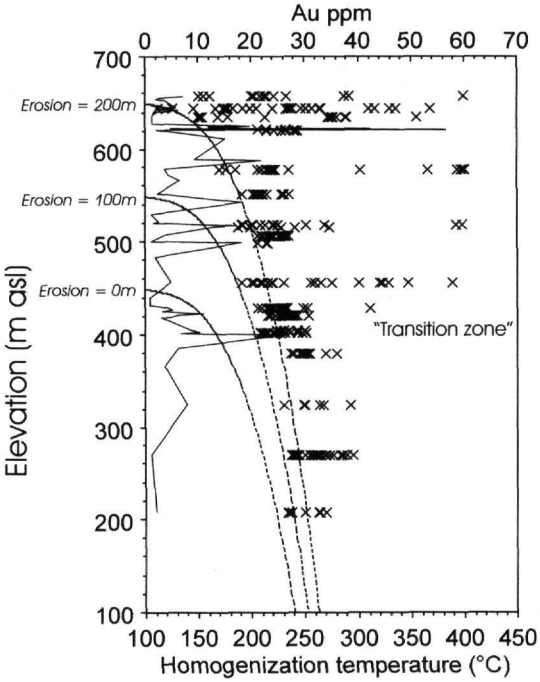


Figure 1: Relationships of fluid inclusion Th versus elevation and Au assay for the Profitis Ilias deposit. Superimposed on the diagram are three depth-to-boiling curves calculated assuming net erosion of 0 m, 100 m and 200 m, since the mineralisation formation (see text for discussion).

In addition, depth-to-boiling curves were calculated according to the methodology of Hedenquist and Henley (1985) with conversion of pressure to depth assuming a hydrostatic gradient. The concentration of CO_2 was estimated from gas analysis (Kilias et al. 2001) and 5 wt% NaCl corresponds reasonably closely to the Median salinity of the Profitis Ilias fluids. Depth-to-boiling curves were plotted against elevation $-T_h$ data, taking into consideration three scenarios regarding the relative position of the paleo-surface to present day elevations. The three scenarios assume that net uplift and erosion have resulted in the present day surface being at the same elevation (+0m curve, Fig. 1), or, 100 m (+100 m curve, Fig. 1) or 200 m (+200 m curve, Fig. 1) below the paleo-surface, respectively. The position of the +200 m depth-to-boiling closely follows the lowest homogenisation temperatures and suggests that approximately 200 m of the deposit has been eroded since the Late Pliocene.

5. STABLE ISOTOPES (δD, $\delta^{18}O$) IN INCLUSION FLUIDS

Stable isotope (δD,$\delta^{18}O$) data for extracted inclusion fluids (FI water) along with a summary of fluid inclusion microthermometry and Au assay-elevation data are presented in Table 1. The inclusion-fluid data are consistent with boiling and heterogeneous trapping, which agrees with the microthermometry data (Naden et al. 1999). $\delta D_{FIwater}$ values when plotted against $\delta^{18}O_{FIwater}$ show sub-linear fractionation trends consistent with single-stage steam separation; the trends parallel the Mediterranean Meteoric Water Line, and are broadly comparable to the currently active Milos geothermal system (Naden et al. 1999).

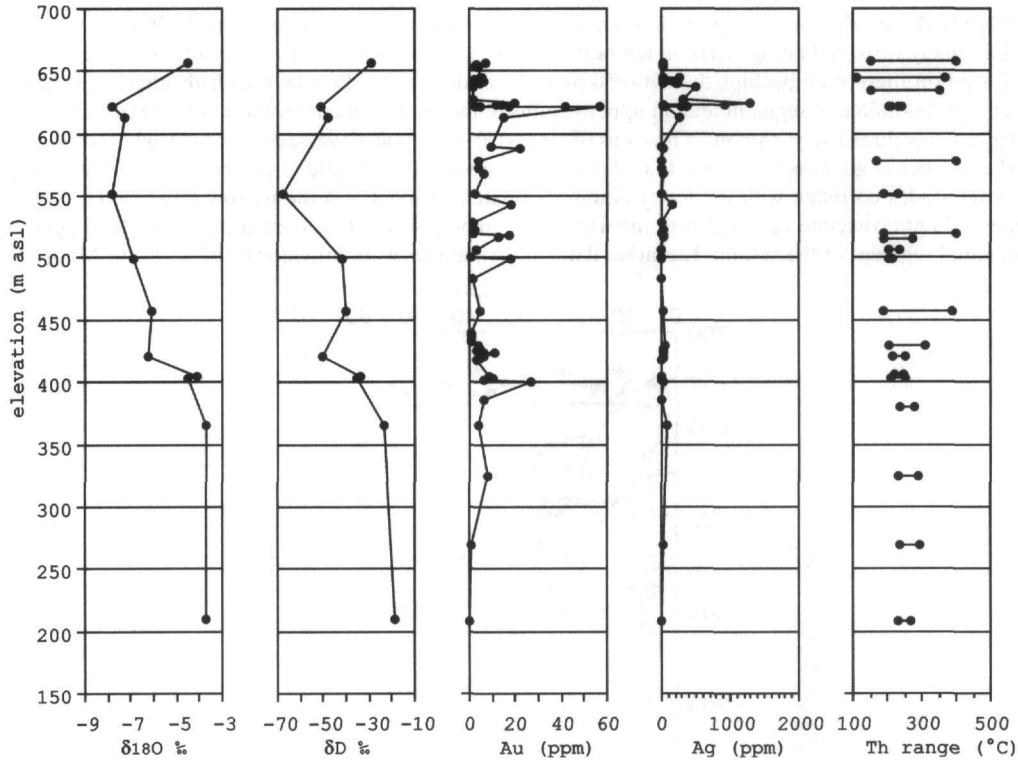


Figure 2. Relationships between isotopic ($\delta^{18}O$ and δD) composition of hydrothermal fluids, Au and Ag assay, and fluid inclusion homogenisation temperature distribution, in relation to the studied vertical extent of the Profitis Ilias boiling hydrothermal system (See text for discussion).

$\delta^{18}O_{FIwater}$ and $\delta D_{FIwater}$ data shows a systematic antipathetic correlation with sample-elevation and gold assay (Fig. 2). $\delta^{18}O_{FIwater}$ and $\delta D_{FIwater}$ values generally increase with depth (Fig. 2), from -3.7 ‰ at 210 m asl to -7.3 ‰ at 613 m asl. An exception is the sample from the highest elevation (657 m, sample G2185), which has a $\delta^{18}O_{water}$ of -4.5‰. As with the oxygen data, $\delta D_{FIwater}$ vary from the lightest values (-47.8 ‰) at high elevations (613 m asl) to the heaviest values (-19 ‰) at the lowest elevation (210 m asl). In addition, highest gold grades (> 2ppm)

are preferentially concentrated in the upper levels of the system (>400 m asl), and this "gold grade enrichment" correlates very well with the observed "depletions" in $\delta^{18}O_{FIwater}$ and $\delta D_{Fiwater}$. Furthermore, the observed dramatic shift of the isotopic data to more negative values >400 m asl (Fig. 2) is consistent with trapping "steam". This adds additional evidence to support a "steam-dominated zone" above 430 m asl. Also, the increase in $\delta^{18}O$ and δD in the uppermost elevations (> 630 m asl) (Fig. 2) is consistent with condensation and mixing with groundwater, thus defining the steam-heated zone in the system.

6. DISCUSSION

"Imaginative application of conceptual models of ore genesis is of paramount importance to the contemporary exploration geologist" is a statement (Bodnar et al. 1985) that can hardly be overemphasised. Based on genetic models that have been developed for epithermal gold deposits, it has been suggested that highest gold grades often occur at and above the "boiling horizon", whereas deeper portions of the epithermal system are barren or contain only base metals (Roedder and Bodnar 1997). Boiling causes gold deposition through either destabilisation of gold-bisulphide complexes (sulphur loss to the vapour phase) or the destabilisation of gold-chloride complexes (rapidly changing pH conditions) (e.g. Drummond and Ohmoto 1985). In this context, fluid inclusion data (usually thermometric only) indicative of boiling has been suggested as a practical guide to that part (depth) of the epithermal system where mineralisation is most likely to have occurred.

Table 1: Stable isotope data for Profitis Ilias inclusion fluids. Also shown are gold assays for each sample.

Sample no.	Elevation (m asl)	Sample wt. (g)	FI water weight (mg)	$\delta^{18}O‰$ FI water	$\delta D‰$ FI water	Au (ppm)
G2185	657	1.4	0.5	-4.5	-28.7	7.18
G1746	621	0.5	2.5	-7.8	-51.0	56.50
G1810	613	0.5	0.3	-7.3	-47.8	n.d.
G2374	551	1.5	1.2	-7.8	-68.0	4.22
G2245	499	0.5	3.7	-6.9	-41.5	18.00
G2255	457	0.5	1.6	-6.1	-39.8	4.84
G2424	421	0.7	1.2	-6.2	-50.5	6.32
G2267	405	1.4	3.7	-4.1	-33.3	8.51
G2268	403	1.2	2.5	-4.5	-34.9	10.20
G2283	365	1.2	0.3	-3.7	-23.8	10.20
PD9380	210	0.5	1.2	-3.7	-19.0	2.00

The presented systematic variation of fluid inclusion thermometric and stable isotope data with sample elevation, provide undisputed evidence that boiling is an integral part of the genetic model of the Profitis Ilias epithermal gold deposit. The novelty of our results lies in the recognition of "cryptic boiling" (see definition above) and the preservation of a "boiling signature" in fluid inclusion stable isotope compositions. Furthermore, as emphasised earlier, there is a close spatial association between samples that exhibit heterogeneous fluid trapping and the distribution of the highest gold grades (Fig. 1,2). This indicates that fluid inclusion data, stable isotope composition and gold are genetically related. However, at Profitis Ilias, the hydrothermal fluids boiled throughout the studied depth intervals and gold is preferentially concentrated in the vapour-dominated part of the system (upper levels). Thus, the distribution of gold cannot be explained by boiling alone. Saunders and Schoenly (1995) show that boiling induces rapid gold precipitation, which leads to the formation of gold colloids. The colloids are then transported by high velocity (vapour-rich fluids) where they grow as they move up the fracture system. Ultimately, they reach a critical size and aggregate at higher levels in the system and precipitate, possibly due to partitioning of gold colloids into the continuously diminishing liquid phase and accompanying increasing gold concentration. Thus, colloidal transport of gold offers and explanation as to why the highest gold grades at Profitis Ilias are correlated with the zone where the inclusions exhibit heterogeneous

trapping (vapour-dominated segment of the system), rather than uniformly distributed throughout the deposit. Also, recent drilling by RoyalGold Inc. at nearby prospects (East Amethyst and Amethyst Ridge) records high-grade gold (30 to 178 g/t) in the upper 50 metres of drilling, while at deeper levels (100 to 150 m) gold grades are much lower (mainly below 5 g/t) (RoyalGold news release – www.royalgold.com/news/990105.htm).

7. CONCLUSIONS

From an exploration point of view, our results from Profitis Ilias suggest that:

1. Boiling, as a guide to the location of gold mineralisation, is seen by examining the relationship between depth, fluid inclusion and stable isotope data ("cryptic boiling"). This is important as direct evidience from fluid inclusion petrography (coexisting and co-genetic liquid- and vapour-rich inclusions), microthermometric data (overlapping dew- and bubble-point homogenisation temperatures) and mineralogy (i.e. adularia) may not be present. This is obtained by examining one drill-core from within the epithermal system.
2. It is the identification of the depth of the "transition zone" between "liquid-dominated" and the "vapour-dominated" parts of a boiling hydrothermal system that is important. Because it defines the volume of rock that has good potential for high-grade gold. For example a "transition zone" close to the surface will have a low potential while a deep one, as at Profitis Ilias will be much higher.

REFERENCES

BODNAR, R.J., REYNOLDS, T.J. and KUEHN, C.A. (1985) Fluid inclusion systematics in epithermal systems. *In: Berger, B.R. and Bethke, P.M. (Editors): Geology and Geochemistry of Epithermal systems—Reviews in Economic Geology (Vol.2), 73-98 pp.,* Economic Geology Pub. Co., Texas.

DRUMMOND, S.E. and OHMOTO, H. (1985) Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geol.,* 80, 126-147.

HEDENQUIST, J.W. and HENLEY, R.W. (1985) The importance of CO_2 on freezing-point measurements of fluid inclusions — evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Econ. Geol.*, 80, 1379–1406.

KAZAHAYA, K., and MATSUO, S. (1984) A new ball-milling method for extraction of fluid inclusions from minerals. *Geochemical Journal,* 19, 45-54.

KILIAS, S.P., NADEN, J., CHELIOTIS, I., SHEPHERD, T.J., CONSTANDINIDOU, H., CROSSING, J. and SIMOS, I. (2001) Epithermal gold mineralisation in the active Aegean Volcanic Arc. *Miner. Deposita,* 36, 32-44.

KISHIMA, N. and SAKAI, H. (1980) Oxygen-18 and deuterium determinations on a single water sample of a few milligrams. *Analytical Chemistry,* 52, 356-358.

LECUYER, C. and O'NEIL, J.R. (1994) Stable isotope compositions of fluid inclusions in biogenic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 58, 353-363.

MICHAEL, C., PERDIKATSIS, V., DIMOU, E. and MARANTOS, I. (1995) Hydrothermal alteration and ore deposition in epithermal precious metal deposit of Agios Demetrios, Konos area, N. Greece. *Geol. Soc. Greece Special Publ.,* 4, 778-782.

MICHAEL, C. (1993) Geology and geochemistry of epithermal gold deposit in Konos area. *Unpubl. I.G.M.E. report,* 75 pp. (in Greek).

NADEN, J., KILIAS, S., SHEPHERD, T.J., LENG, M., CHELIOTIS, I. and SPIRO, B. (1999)The Profitis Ilias deposit, Milos island, Greece: A case study of boiling in an epithermal system recorded by stable isotope and fluid inclusion data. *In: Stanley, C.J. (Editors): Mineral Deposits: Processes to Processing,* 63-66 pp. Balkema, Rotterdam.

O'NEIL, J.R., ADAMI, L.H. and EPSTEIN, S. (1975) Revised value for the ^{18}O fractionation between CO_2 and water at 25 °C. *U.S. Geological Survey Journal of Research,* 3, 623-624.

ROEDDER, E. and BODNAR, R.J.(1997) Fluid inclusion studies of hydrothermal ore deposits. *In: Barnes, H.L. (Editor): Geochemistry of hydrothermal ore deposits,* 657-698 pp., John Wiley & Sons, Inc. New York.

SAUNDERS, J.A. and SCHOENLY, P.A. (1995) Boiling, colloid nucleation and aggregation, and the genesis of bonanza Au-Ag ores of the Sleeper deposit, Nevada. *Miner. Deposita,* 30, 199-210.

SKARPELIS N. (1999a) The Aghios Fillipos ore deposit, Kirki (Western Thrace). A base metal part of a high sulfidation epithermal system. *Bull. Geol. Soc. Greece,* 33, 51-60.

SKARPELIS N. (1999b) Epithermal type ores in the Aegean. The hot spring mineralization of northern Chios island. *Bull. Geol. Soc. Greece,* 33, 61-68.

SKARPELIS N., VOUDOURIS P. and ARIKAS K. (1999) Exploration for epithermal gold in SW Thrace (Greece): New target areas. *In: Stanley, C.J. et al. (Editors): Mineral Deposits: Processes to Processing,* 589-592 pp., Balkema, Rotterdam.

WILKINSON, J.J. (2001) Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos,* 55, 229-272.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1059-1064, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1059-1064, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ISO 9000 QUALITY ASSURANCE CERTIFICATION IN THE MINING SECTOR OF GREECE

K.P. KITSOPOULOS[1], P.W. SCOTT[2] AND C.A. JEFFREY[3]

ABSTRACT

All over the world, businesses have started moving towards Quality Assurance and the adoption of ISO 9000 Standards. In this study, we examined the status of the Quality Assurance Certification of companies which operate in the mining sector in Greece. It is certain that the companies have started working towards Quality Management and Quality Assurance Certification. The movement towards Quality Assurance is customer driven. The specific motives for implementing Quality Assurance Certification were customer satisfaction, to gain a competitive advantage and improve business efficiency. They anticipate a better business image, to increase customer satisfaction and strengthen their market share. The level of criticism for some aspects of the ISO 9000 certification, which has been recorded in other parts of the world, was not found in Greece. Following the introduction of ISO 9000, some mining companies also included in their strategy the introduction of ISO 14000 which relates to Environmental Management Systems.

KEY WORDS: Total Quality Management, Quality Assurance, ISO 9000, Environmental Management Systems, ISO 14000, Mining Sector, Mineral Resources, Greece.

1. INTRODUCTION

"Prevention, not inspection" is the cornerstone in the philosophy of Quality Assurance.

Following the publication of the International Standards Organization (ISO) 9000 Standards in 1987, Quality Assurance and Quality System Certification have enjoyed widespread recognition in industry. Almost 150 countries across the world have now adopted ISO 9000. Worldwide, the number of the ISO 9000 certificates is still growing. About 71,796 new ISO 9000 certificates were awarded during the period December 1998-December 1999, representing an increase of 26.4 % (ISO, 2000). From the 27,816 ISO certificates in January 1993 in just 48 countries, we have reached 343,643 certificates worldwide in December 1999(ISO, 2000). In Greece, 18 certificates were available in January 1993; 1050 were possessed by the end of December 1999. ISO and European Standards EN 45000 series are also important for the policy of the European Union concerning the circulation of goods among the EU countries. At the present time an ISO 9000 certificate from an accredited Certification Body is much sought after, as companies seek to gain market advantage and to comply with their customers' requirements.

In today's business environment and with increasing competition, managers must strive for competitive advantage in order to hold their market share. Consumers have started to give a high value to quality alongside traditional loyalty and price. The last two factors have almost ceased to be the major determinant in consumer's choice. Price now competes with quality and that applies to all kinds of business and service enterprises. Furthermore, consumers have even greater expectations and apply more sophisticated criteria in their purchases. This is the reason why research goes on regarding customer's shopping behavior and how customer thinks when making a choice. It is not surprising then that businesses have started to regard Quality Assurance as a necessity to survive (Marash and Marquardt, 1994).

The scope of this study was the investigation of the status of Total Quality Management and more specifically the ISO 9000 Quality Assurance Certification in the mining sector of Greece.

1. Geology Department, Leicester University, Leicester, LE1 7RH, UK. Correspondence to: 16 Aiolou Str., P. Faliro, 175 61, Athens, Greece.
2. Camborne School of Mines, Exeter University, Cornwall, UK.
3. Geology Department, Leicester University, Leicester, LE1 7RH, UK.

2. TERMS OF REFERENCE

2.1. Quality and Quality Assurance

The term 'Quality' is used to express 'nothing less than specification' and not to be concerned with whether or not a particular product or service is aimed at the luxury end or the bottom of the market (Crosby, 1984). Therefore, Quality should signify the 'excellency' of a product or a service.

This term was used for the first time in the literature in 1959 when the American Ministry of Defense (DOD) published the MIL-Q-9858, 'Quality Program Requirements'. This standard covered conventional obligations of the creation of Quality programs for the suppliers of products and services to the American Army.

Nowadays, a major problem in businesses of the manufacturing and the service sector is that throughout and between organizations, there are a series of quality chains which may be broken at any point due to a person or a process failing to meet the requirements of the internal or external customer. This failure is multiplied as a failure in one part of the system creates problems elsewhere. The price of quality is the continuous examination of the requirements and our ability to meet them (Oakland, 1993).

The role of Quality Assurance is mainly preventive. 'Quality Assurance' is the prevention of Quality problems through planned and systematic activities including documentation (Oakland, 1993). These will include the establishment of a good Quality Management System and the assessment of its adequacy, the audit of the operation of the system and the review of the system itself' (Oakland, 1993 Part: 16).

Nevertheless, as a relatively new term, Quality Assurance has brought about many misconceptions, the most common of which are (Stebbing, 1993):

a. It is not quality control or inspection
b. It is not a super-checking activity
c. It is not responsible for engineering decisions
d. It is not a massive paper generator
e. It is not a major cost area
d. It is not a panacea for all ills

Instead Quality Assurance is:

a. Cost-effective
b. An aid to productivity
c. A means of getting it right first time every time
d. Good management sense, and most importantly
e. The responsibility of everyone.

2.2. ISO 9000 standards' series

ISO 9000 series is a set of five individual, but related, international standards on Quality Management and Quality Assurance. They are generic, not specific to any particular products. Used by manufacturing and service industries alike, they were developed to effectively document the quality system elements to be implemented in order to maintain an efficient quality system in businesses. The standards will ensure that the final product or service delivered to the customer complies with the relevant specifications. ISO 9000 provides the user with guidelines for selection and use of ISO 9001, 9002, 9003 and 9004. ISO 9001, 9002, and 9003 are quality system models for external Quality Assurance. ISO 9001 - the most comprehensive - is covering design, manufacturing, installation and servicing systems. ISO 9002 covers production and installation. ISO 9003 covers only final product inspection and test. These three models were developed for use in contractual situations such as those between a customer and a supplier. ISO 9004 provides guidelines for internal use by a producer developing its own quality system to meet business needs and take advantage of opportunities.

2.3. The mining sector of Greece

The mining sector of Greece is a concentrated industrial sector. Almost 60% of the sector's turnover is handled by five mining companies (Newman, 1998). A great part of the activities of the sector are related to the mining, processing and trading of industrial minerals and rocks and their products. In Greece, perlite, bentonite, pumice, magnesite, and marble are some of the main products. Greece is an international key player for perlite and bentonite and the largest exporter of magnesite in EU. Also, it is among the top ten producing countries worldwide with respect to marble, having some of the finest quality materials. The activities of the sector also include a considerable exploitation of Fe-Ni ores and bauxite, for which Greece is the largest producer of EU.

More specifically for Ni, it covers 2-3% of the world's Ni demand (exported as Fe-Ni ores). Coal is the major energy resource. Lately, there are plans for the production of Au too. The sector has a strong export orientation; 50% of the total production. In 1998, these exports accounted for the 5.3 % of Greece's total export (Chalikias and Pinotsi, 2000). In 1999, the total production, including coal, was almost 73 million tons of materials, and the value of the exported materials was almost 123 billion drs (GMEA, 2001). For the purpose of this study, companies producing cement were included in the sector because a) the production of the cement mainly requires the extensive use of clays, limestone and volcanic materials, b) most of the companies operate their own quarries for the production of these materials, and c) in many industrial sector studies these companies are usually included in the mining sector. Greece is among the top five cement producing countries in EU. The cement companies have a strong export orientation, controlling a significant amount (20% in 1996) of EU's exports. Overall, the mining sector is one of the most important industrial sectors of Greece, contributing 1,7% to the NGP of Greece (Newman, 1998). The above mineral commodities are in many cases the processed counterparts of the relevant naturally occurring materials. The latter are created by a series of complex geological, mineralogical and geochemical procedures. Therefore, in terms of Quality Assurance Certification, this means that many problems may occur because of the special nature of the starting mined materials. The desired product is not an industrial commodity, on which Quality Assurance rules may apply more easily. The concentration of the mineral in question may greatly vary in the materials mined and, therefore, these materials often contain unwanted impurities, capable of deteriorating the desired properties of the final product. Also, the physical and chemical properties of the mineral in question may change throughout the deposit. Under these conditions the exploitation of such materials may cause problems over time that make it much more difficult to apply the actions of Quality Assurance.

3. METHODOLOGY

Data collection in management issues studies such as a Quality Assurance Certification scheme, is not a wholly scientific exercise. It does not follow the route "experiment, results, interpretation". In management fields, the choices in executing an investigation and acquiring data are: Action research (on the spot procedure), the Case Study approach (focus on inquiry around an instance), the Ethnographic style (observing behaviors by total integration in the given society), Surveys (posing the same questions to a number of individuals) and the Experimental style (controlled experiments). In this study, the Survey method was mainly followed using a purpose designed questionnaire. The study was coupled with elements of an Action type of research through the collection of opinions and comments made by those people responsible in each company for Quality Assurance matters.

4. RESULTS

The survey took place during the period between 1995-1997. Twenty-six questionnaires were sent to companies in the mining sector of Greece. Twenty-one of them were answered. For the purpose of this study, companies holding some form of ISO Quality Assurance Certification are referred to as "certified". Companies referred to as "pursuing" are those that have started the necessary procedures to obtain Certification, and their relevant projects are in various stages, from starting up to near completion. Finally, "uncertified" are the ones that do not have any form of Certification and do not intend to seek Certification in the near future. The relevant distribution of the companies in the mining sector of Greece is shown in Figure 1. Six companies (28.6%) hold some form of ISO 9000 Certification. Ten companies (47.6%) can be characterized as "pursuing" companies as they were found to have started procedures to obtain ISO Quality Assurance Certification, and five other companies (23.8%) can be referred to as uncertified.

The motives, which according to respondents (certified and pursuing companies) seemed to be the most important for obtaining or working towards Quality Assurance Certification, and the analysis of the benefits expected for the same group of companies are given in Figure 2.

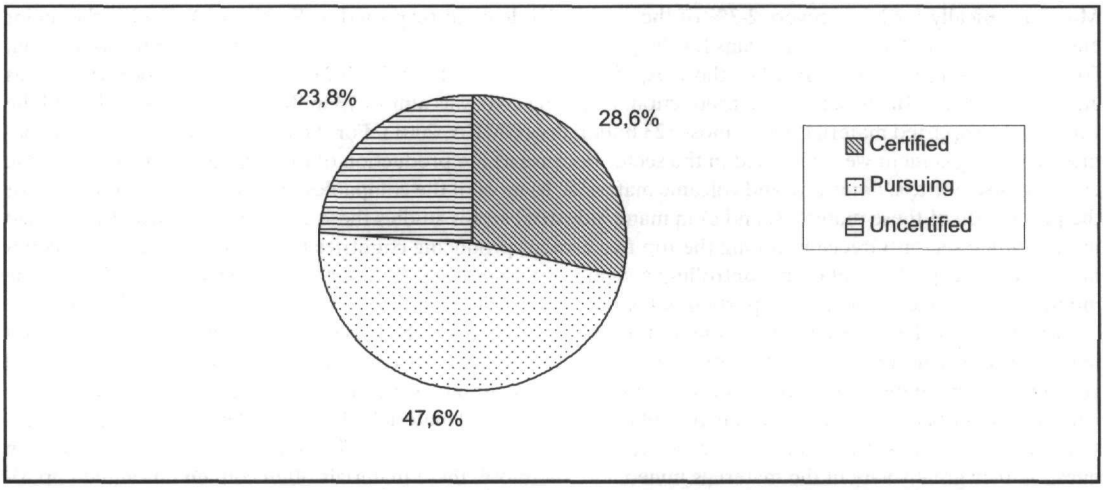


Figure 1. Distribution of Greek mining companies with respect to their ISO 9000 Quality Assurance Certification status.

5. DISCUSSION

The majority of the companies (over 75%) can be considered as certified or pursuing companies. The certified companies (Table 1) include some of the largest in the mining sector of Greece. They are all companies with strong export orientation and some of them known worldwide for their products. They were amongst the first to introduce Quality issues within the working environment and are generally very keen to increase Quality Awareness within their establishments.

Table 1. Companies in the Greek mining sector holding some form of ISO 9000 Quality Assurance Certification.

COMPANY	ISO CERTIFICATION	CERTIFICATION DATE	CERTIFYING BODY
ALUMINIUM OF GREECE SA	9002 9002	20-01-1995 29-03-1993	ELOT ELOT
GMMSA & LARKO	9002	27-06-1994	ELOT
GRECIAN MAGNESITE SA	9001	13-06-1995	ELOT
IKTINOS HELLAS SA	9002	22-07-1997	ELOT
MARBLE OF GREECE	9002	22-02-1995	BUREAU VERITAS
SILVER AND BARYTE ORES SA	9002	06-04-1994	BUREAU VERITAS

The strong movement of the companies of the Greek mining sector towards ISO 9000 certification is in accordance with data for similar companies around the world. ISO (2000) has recorded an increase of 70% in ISO 9000 certificates between 1998 and 1999 in the Mining and Quarrying Industrial Sector (EAC Code Nos. 2), 53.4% increase in the Non-metallic mineral products Industrial Sector (EAC Code Nos. 15) and an increase of 42.2% in the Concrete, cement, lime, plaster, etc Industrial Sector (EAC Code Nos. 16). Up to date information on companies of the mining sector holding ISO 9000 certificates can be found through ELOT (http://www.elot.gr) and BUREAU VERITAS (http://www.bureauveritas.gr).

The majority of the certified and pursuing companies have quoted customer satisfaction as their strongest motive (94%). At the same time competitive advantage (83%) and business image (67%) are also frequently stated

as important factors. The need for Quality Assurance Certification in the specific sector was clearly customer driven.

The majority of the companies surveyed agreed that their customers have dragged them or will in the future keep dragging them towards Quality. These motives are in agreement with what has been already reported in the literature. In addition to the literature, the data shows that for companies of this type, business efficiency is widely considered as a serious motive for working towards Quality Assurance. As it was mentioned by a large number of people, responsible for the implementation of Quality Assurance projects within the respective companies, these actions provided an excellent opportunity to reassess and review a number of procedures and systems within the working environment. Market image, which was picked by 89%, and customer satisfaction, picked up by 83% of the respondents, are the two most important benefits that Quality Assurance Certification is expected to bring to the company. So, Certification is not only customer driven, but customer focused too. Profitability, exports and an increase in quality awareness, although not among the major ones, were picked up by almost one third of the respondents. Benefits related to exports were mainly related to large companies.

The four major problems that companies faced during the process of seeking Certification were equally concerned with internal and external factors. Regarding internal problems, the lack of experience and the resistance met, nowadays referred to as the "we have been always working that way" syndrome, were pointed to as major issues. There is no doubt that in principle a quality management system is all about managing change and in the literature many difficulties have been reported in managing change successfully. If change is to be realized, it needs understanding, support and involvement from the top management.

As far as the external factors are concerned, people responsible within the companies for Quality issues tend to agree that the Standard's terminology creates interpretation problems. The Certification procedure is conceived as rather bureaucratic and the "language" used as rather unfriendly. Similar difficulties in the implementation of BS 5750 were pointed out by Whittington (1989). Its 'unfriendliness' is due to its need for application to a wide spectrum of business and as such it has to be stated in rather general terms. The issue of poorly trained people, so called "Quality Consultants", was also greatly acknowledged as a problem, especially from small companies. Companies are not reluctant to comment on the inefficiency of their consultants even if they are working at the moment with them and the results are not known yet. This fact indicates the need for more, well trained individuals or consultant groups in Greece who can successfully help companies work towards Certification.

Smaller companies comment strongly on the cost of obtaining the certification and they believe that these costs are in excess of the forthcoming benefits. It is true that it is difficult to give an exact estimate of the cost, as this will depend on the size of the company and the complexity of its operations, whether or not any form of quality system exists and on how many procedures are to be written and implemented. In general, the cost is divided into two categories: a) the cost of applying the principals of ISO 9000, including the cost of any advice on how it should be done and on whether it has been done successfully and b) the cost of obtaining and maintaining a certificate of that fact which suppliers are prepared to rely on. The first category can be regarded as capital expenditure (Stebbing, 1993). After the initial capital expenditure, the cost declines rapidly and the costs associated with maintaining the system should remain at a reasonable level. The savings made due to the implementation will rise initially and then remain effective so long as the system is implemented. It is obvious that for small businesses, as the ones referred to here, this initial capital expenditure is a difficult step to take.

All pursuing companies asked that the data provided remained absolutely confidential and their names not be disclosed. This fact indicates that the companies operate in a highly competitive environment and since Quality Assurance Certification is highly considered as a competitive advantage, they would not like to disclose their strategic plans to competitors and lose any of the expected advantage. A large number of companies was categorised as uncertified and had no intention to seek Quality Assurance Certification. This is to be expected since the sector includes a considerable number of small companies especially in the area of marbles and aggregates production. However, given the intense competition in the sector, it is quite possible that companies which stated no interest or no intention in obtaining Certification, could actually be working on it, but would not like to reveal it. They may also worry about the success of a relevant ongoing project, as not all companies are proved successful in obtaining certification, and they would not like to risk their business image in case of a failure.

Internationally, a growing criticism against the ISO 9000 has been identified within the business world, mainly due to its failure to lead directly to better quality products, the poor training of consultants and the tendency to develop a quality management system just for the marketing logo on the company's letterhead (Burgess, 1993). However, the results of the present study, among companies in the Greek mining sector, do not confirm such a level of criticism. Although problems were certainly identified, all the Quality managers in the sector strongly support the important anticipated contribution of ISO 9000 to their business and consequently

its great need. It is interesting, though, that 84% of the respondents consider that the overall level of quality in the Greek mining sector is still only moderate.

Mining companies operate under strict legal regulations regarding the impact of their operations on the environment. In addition, it is inevitable the nature of their works to rise problems between the companies and their environmental practice and behavior, and the general public. It is anticipated that companies which implemented and got familiar with ISO 9000 certification have an excellent chance to benefit greatly from the introduction in the 90's of the ISO 14000 standards. This is because, the ISO 14000 standards take much of their approach, structure and inspiration from the ISO 9000. ISO 14000 is a series of standards on environmental management systems (EMS) and tools. ISO 14000, along side EMAS (Eco-Management and Audit Scheme) which was initiated by the EU, will deal with a company's system for managing its day-to-day operations as they have an impact on the environment. So, the establishment and implementation of an organisation's EMS is of central importance in determining the organisation's environmental policy, objectives, and targets. It is important to note that comments received from some of the companies during the period of this study indicated their intention to work towards ISO 14000 too. Considering the fact that in December 1999 there were only 20 companies in Greece, from all business sectors, accredited with ISO 14000 (ISO, 2000), the mining companies in Greece holding ISO 14000 could be consider among the pioneers in this area. This could possibly change the way the public accepts such operations and minimise relevant problems.

6. CONCLUSIONS

The results of this research show that a clear trend towards the introduction of Quality Assurance Certification has been established among the mining companies in Greece. They move alongside their counterparts around the world towards ISO Quality Assurance Certification. In general, Quality Assurance Certification is perceived as a major qualification for the future and mining companies in Greece expect to take full advantage from their involvement with Quality Assurance Certification. At the same time, it seems that they have also realize that an ongoing fight is needed every day to keep Quality Awareness mentality alive within the working environment. In terms of an attentive search for Quality and the responsibilities of the management the words by Sakofsky (1994) are decisive: "Survival after ISO 9000 registration will only happen if the organization switches from meeting the minimum ISO 9000 quality system requirements to satisfying business requirements. There will never be a substitute for satisfaction that results from shipping a product that exceeds the expectation of the customer and meets the cost constraints of the manufacturer".

REFERENCES

BURGESS, N. (1993) A critical review of Quality Management developments. Proceedings of a Conference on Quality Management Strategy - The Future, Westminster, London.

CHALIKIAS, I. AND PINOTSI, D. (2000). The basic exportable products of Greece in 1998. Hellenic Association of Exporters.

CROSBY, P.B. (1984) Quality without tears. Mc Graw Hill Book Company, New York.

GMEA (Greek Mining Enterprises Association) (2001). Activity Report for 2000.

MARASH, S.A. AND MARQUARDT, D.W. (1994) Quality standards and free trade. Quality Progress.

NEWMAN, R.H. (1998). The Mineral industry of Greece. USGS.

ISO (2000). The ISO survey of ISO 9000 and ISO 14000 Certificates. The International Organization for Standardization. Switzerland.

OAKLAND, J.S. (1993) Total Quality Management. Heinemann, Oxford. 2nd ed.

SAKOFSKY, S. (1994) Survival after ISO 9000 registration. Quality Progress, pp 57-59.

STEBBING, L. (1993) Quality Assurance. Ellis Horwood Lim., 3rd ed., England.

WHITTINGTON, D. (1989) Some attitudes to BS 5750: A study. International Journal of Quality and Reliability Management, 6, 3, pp 54-58.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1065-1072, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1065-1072, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

A NEW OCCURRENCE OF ARGENTOPENTLANDITE AND GOLD FROM THE AU-AG-RICH COPPER MINERALISATION IN THE PALIOMYLOS AREA, SERBOMACEDONIAN MASSIF, CENTRAL MACEDONIA, GREECE

V. MELFOS[1], M. VAVELIDIS[1], K. ARIKAS[2]

ABSTRACT

The Au-Ag-Cu mineralisation in the Paliomylos area is associated with quartz segregations and pegmatoids in the form of boudinaged bodies. The Au, Ag and Cu contents in the ore bodies reach 6.8 ppm, 765 ppm and 0.80 wt%. The ore minerals consist of pyrite, chalcopyrite, sphalerite, pyrrhotite, galena, bismuthinite, argentopentlandite, gersdorffite, cobaltite, aikinite, hessite, native bismuth and gold. Pentlandite contains significant amounts in Ag (13.15 wt%), Au (1.59 wt%) and PGM, demonstrating a formula of $Fe_{5.37}Ni_{2.56}Ag_{1.03}Ir_{0.03}S_{8.01}$. On the basis of geological, textural and chemical data, the mineralisation in the studied area was formed under high temperatures.

KEY WORDS: silver-gold-copper mineralisation; argentopentlandite; gold; fluid inclusions; Serbomacedonian massif; Greece

1. INTRODUCTION

Serbomacedonian massif has been recognised as a favourable metallogenetic province for polymetallic, porphyry and skarn type ore deposits as well as for fracture-controlled quartz vein deposits, with significant gold and/or silver concentrations (Vavelidis 1994). Mineral exploration and mining activity of these deposits for precious and base metals, date back to the ancient times due to their economic potential (Wagner et al. 1986, Kiourtzoglou et al. 2001).

A detailed investigation concerning the mineral deposits in the broader area of Thessaloniki and Kilkis districts in northern Greece, revealed a significant Au-Ag-rich copper mineralisation in the Paliomylos area. The Paliomylos area is situated close to the villages Stefania, Lefkochorio and Karteres, 35 km northern of Thessaloniki city and geologically belongs to the Serbomacedonian massif.

The present work aims at studying the sulphide mineralogy and chemistry of the Au-Ag-Cu-bearing mineralisation. Emphasis is given to the chemical composition of the silver minerals, especially to the Ag-bearing pentlandite and to the primary gold chemistry. An attempt to provide data for genetic consideration is based on the fluid inclusion study.

2. GEOLOGICAL SETTING

According to the most recent studies, the Serbomacedonian massif is considered to be the western extension of thrust units belonging to the Rhodope metamorphic core complex (Ricou et al. 1998). It is subdivided into two series: the underlying Kerdilion series to the east and the overlying Vertiskos series to the west (Kockel et al. 1977). The rocks of the investigated area have a complicated petrotectonic history (Dixon and Dimitriadis 1987, Sakelariou 1989, Kourou 1991, Sidiropoulos 1991, Burg et al. 1995, Kostopoulos et al. 2001) and consist of ortho- and para-gneisses, schists and amphibolites, which belong to the Vertiskos series, as well as ultrabasic rocks (Figure 1). A two-mica and/or biotite granite (of Arnea type) intrudes the Lower Vertiskos sequence. Pliocene to Pleistocene sediments and Quaternary alluvial deposits overlie the older rocks.

Recent zircon Pb-Pb dating, performed by Kostopoulos et al. (2001), revealed an Early Middle Ordovician intrusion of the Vertiskos orthogneisses, as well as Late Triassic migmatitisation of these rocks. Geochronological data from the Arnea-type granite, presented by Kostopoulos et al. (2001), yielded an intrusion zircon Pb-Pb age of Late Triassic, which compares well with the zircon U-Pb age of Vital (1986). De Wet (1989) demonstrated a

1. Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, Faculty of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, GR-54006, Thessaloniki, Greece.
2. Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universitδt Hamburg, D-20146, Hamburg, Germany
*: melfosv@geo.auth.gr

minimum Late Jurassic age (phengite Ar-Ar data) for the Arnea granite, corresponding probably to mixed age between igneous formation and later deformation. An Early Cretaceous underthrusting of the Vertiskos sequence at depths 11-14 kb and temperatures of 500-600 °C, is suggested by Kostopoulos et al. (2001).

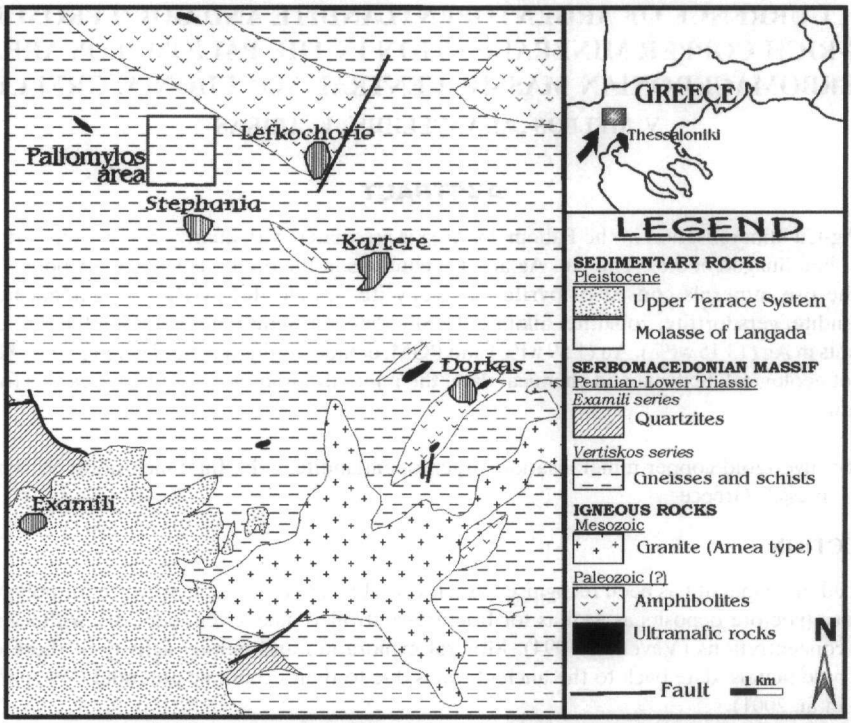


Figure 1. Geological sketch map of the broader area of the Paliomylos Au-Ag-Cu mineralisation.

3. ANALYTICAL METHODS

Polished sections of the ore minerals were systematically studied for gold- and silver-bearing minerals and sulphides using reflected light microscopy. Scanning electron microscopy was performed on a JEOL JSM 840 at the Department of Mineralogy, Petrology, Economic Geology, University of Thessaloniki. Ore and rock whole-samples were analyzed by ICP at ACME Analytical Laboratories, Vancouver, Canada. Microprobe analyses were carried out by a Cameca Camebax Microbeam electron microprobe at the Institute of Mineralogy and Petrology of Hamburg, Germany. The conditioons were 20kv and 20nA, beam diameter <1 μm. Corrections were applied using the Cameca Computer program PAP. Microthermometric measurements on fluid inclusions were carried out on doubly polished thin sections at the Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, University of Thessaloniki, using a LINKAM THM-600 heating-freezing stage. The equipment is suitable for temperature measurements between -180° C and 600° C. Calibration was performed using the following melting point standards: chloroform (-63.5° C), distilled H_2O (0° C), naphtalene (80.35° C), Merck 135 (135° C), sacharine (228° C) and Merck 247 (247° C).

4. ORE MINERALOGY AND TEXTURAL FEATURES

Systematic field working in the Paliomylos area revealed Au-Ag-Cu-bearing quartz segregations and pegmatoids in the form of boudinaged bodies, with a thickness reaching up 2.30 m and a length exceeding over 20 m (Fig. 2a). Structural analyses showed that both quartz segregations and pegmatoids are developed in a NW-SE direction. They are variously deformed and demonstrate a schistosity which is parallel to the dominant schistosity of the host rocks dipping towards NE (20°-50°) with a low angle (20°-40°). A characteristic structural feature of the host metamorphic rocks as well as the quartz segregations and pegmatoids is the presence of kink-folds, overprinting the dominant ductile fabric with NW-SE b-axis (»320°/65°). The metamorphic rocks and the mineralised quartz bodies are crosscut by quartz veins, up to 30 cm in thickness, which are mineralisation free.

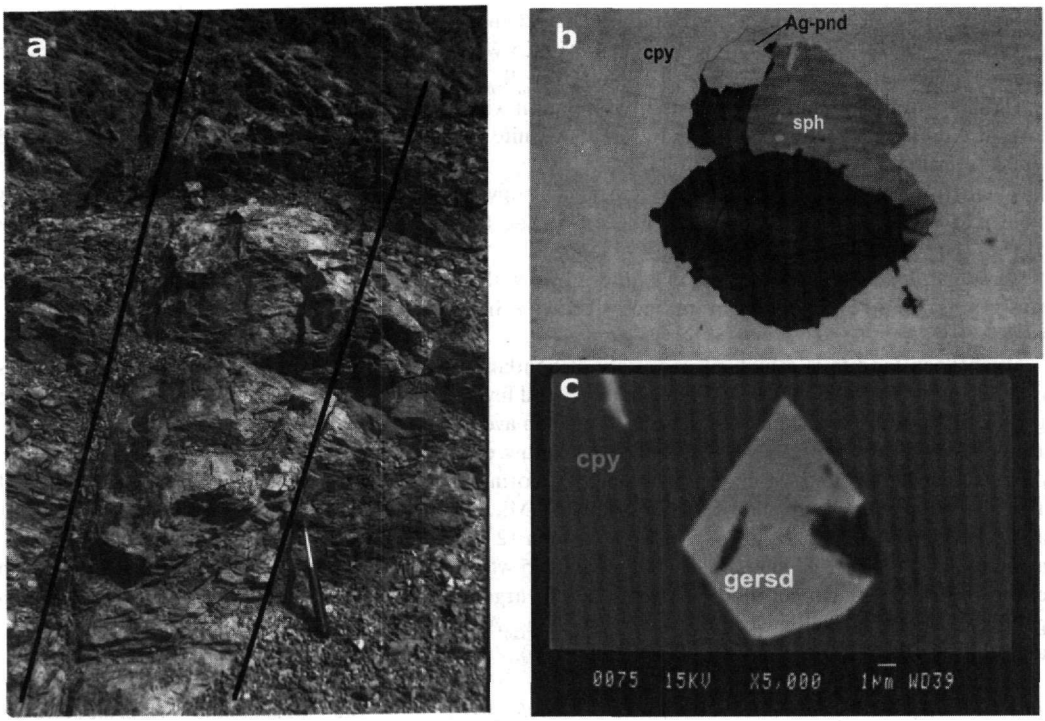


Figure 2. a. Au-Ag-Cu-bearing quartz segregation hosted in the metamorphic rocks of Vertiskos series, Paliomylos area.
b. Argentopentlandite (Ag-pnd) intergrown with sphalerite (sph) within chalcopyrite (cpy). Polished section, //N, picture length=0.4 mm.
c. Euhedral gersdorffite (gersd) within chalcopyrite (cpy). SEM, back scattering image, polished section.

Chemical analyses of the host metamorphic rocks, carried out by ICP, showed elemental composition 0.13-0.17 wt% Fe, 0.02-0.12 wt% Cu, 28-35 ppm Pb, 40-48 ppm Zn, 138-173 ppm Ag and 530-850 ppb Au. The ore bodies contain significant Au and Ag concentrations, reaching 6.80 ppm and 765 ppm, respectively. The bulk composition of the ore bodies is up to 16.50 wt% Fe, 0.80 wt% Cu, 0.12 wt% Pb, 0.46 wt% Zn and 0.18 wt% As.

The ore minerals consist of pyrite, chalcopyrite, sphalerite, pyrrhotite, galena, argentopentlandite, bismuthinite, native bismuth, gersdorffite, cobaltite, aikinite, hessite and native gold, together with quartz as gangue mineral.

Pyrite is volumetrically the most important sulphide of the mineralisation and occurs as disseminated euhedral, subhedral and anhedral crystals of 5 μm to 3 mm in size. The microprobe analyses (Table 1) showed 0.05 to 2.30 wt% Co and 0.02 to 1.20 wt% Ni. The Co/Ni ratios vary from 0.60 to 5.10 (3.75 in average). The average chemical composition of pyrite is $Fe_{0.98}Co_{0.02}Ni_{0.01}S_{1.99}$.

Chalcopyrite is one of the main minerals present and is found mainly as anhedral grains, intergrown with pyrite and pyrrhotite. In some cases chalcopyrite replaces pyrite along fractures. The characteristic feature of chalcopyrite is the development of inversion-twin lamellae. It also contains inclusions of argentopentlandite and Ag-tellurides (Figure 2b,c). Microprobe analyses in chalcopyrite revealed a stoichiometric composition with Ag content up to 0.15 wt% (0.08 wt% on average) (Table 1).

Pyrrhotite occurs as inclusions in chalcopyrite, as well as intergrown crystals with sphalerite and chalcopyrite.

Galena and **sphalerite** are accessory minerals of the copper mineralisation in Paliomylos area. Both minerals are intergrown with pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite. Microprobe analyses (Table 1) showed that galena contains up to 0.10 wt% Ag and the average chemical formula is $Pb_{0.99}S_{1.01}$. Sphalerite is characterised by relatively high contents of Fe and Cd, up to 5.80 wt% and 2.30 wt%, respectively and its average chemical composition is $Zn_{0.90}Fe_{0.08}Cd_{0.01}S_{1.01}$.

Bismuth minerals are represented by **bismuthinite** and **native bismuth,** which are found as inclusions within

chalcopyrite in the form of euhedral crystals reaching 35 μm in size. Bismuthinite contains Cu (0.49-0.63 wt%), Ag (0.11-0.28 wt%), Pb (0.43-0.89 wt%), Fe (0.06-0.25 wt%), Te (0.15-0.40 wt%) (Table 1), and its average chemical composition is $Bi_{1.91}Cu_{0.04}Pb_{0.02}Fe_{0.01}Ag_{0.01}Te_{0.01}S_{3.00}$.

Aikinite is found within chalcopyrite in association with bismuthinite and in some cases with hessite. The size of the grains ranges between 4 and 25 μm. Aikinite contains 0.42 wt% Ag in average (Table 1) and its chemical formula is $Cu_{0.94}Ag_{0.02}Fe_{0.05}Pb_{1.00}Bi_{0.98}S_{3.00}$.

Cobaltite occurs as small euhedral crystals in chalcopyrite, with a size of up to 40 μm. Microprobe analyses revealed 1.75 wt% Ni and 4.70 wt% Fe in average (Table 1). The chemical formula of cobaltite is $Co_{0.84}Fe_{0.14}Ni_{0.05}As_{0.95}S_{1.02}$.

Gersdorffite is mainly euhedral and is intergrown with chalcopyrite. A zonal growth has been observed in some grains (Figure 2c). Fe contents are 2.08 wt% in average (Table 1) and the chemical formula is $As_{1.01}Ni_{0.95}Fe_{0.06}S_{0.98}$.

Argentopentlandite is a high-silver variety of pentlandite and has so far been identified as an accessory mineral in a few sulphide deposits in the world. Several investigations, during the last 30 years, have shown that argentopentlandite is a discrete mineral phase, with an average composition of $(Fe_5\pm_{0.77}Ni_3\pm_{0.75})_{\Sigma 8}\pm_x Ag_1\pm_y S_8\pm_z$ with $0<[x]<0.30$, $0<[y]<0.23$ and $0<[z]<0.30$ (Kontny et al. 1994, Morales and Fenoll Hach-Alv 1996). In Paliomylos area it is found within chalcopyrite in the form of small reddish-brown anhedral crystals or patches, with a size ranging between 5 and 65 μm (Figure 2b). Microprobe analyses revealed significant amounts in Ag, Au and PGM (Table 2). The Ag content vary between 12.78 and 13.50 wt% (13.15 wt% on average), while the maximum Au, Pt and Ir contents reach 1.59 wt%, 0.65 wt% and 0.85 wt%, respectively. This is the first documented report so far concerning PGM contents in argentopentlandite. The average chemical formula of argentopentlandite in Paliomylos area is $Fe_{5.44}Ni_{2.47}Ag_{1.01}Au_{0.01}Ir_{0.01}Pt_{0.01}S_{8.05}$, which agrees with the general formula proposed by Morales and Fenol Hach-Alv (1996).

Table 1. Average microprobe analyses of pyrite (1), chalcopyrite (2), galena (3), sphalerite (4), bismuthinite (5), aikinite (6), cobaltite (7), gersdorffite (8), hessite (9), gold in pyrite (10) and gold in quartz (11) from the Au-Ag-rich copper mineralisation in the Paliomylos area. bdl=below detection limit

Wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Bi	bdl	bdl	bdl	bdl	78.89	35.52	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Pb	bdl	bdl	86.32	bdl	0.89	35.89	bdl	bdl	0.08	bdl	bdl
Au	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	82.65	97.06
Pt	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ir	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Te	bdl	bdl	bdl	bdl	0.23	bdl	bdl	bdl	36.80	bdl	bdl
Sb	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cd	bdl	bdl	bdl	1.74	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ag	bdl	0.08	0.08	0.05	0.16	0.42	bdl	bdl	62.65	17.26	2.71
Pd	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Rh	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Ru	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Se	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
As	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	43.35	45.38	bdl	bdl	bdl
Zn	bdl	bdl	bdl	59.92	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Cu	bdl	34.25	bdl	0.05	0.50	10.35	bdl	bdl	0.12	0.23	0.16
Ni	0.32	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	1.75	33.55	bdl	bdl	bdl
Co	1.20	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	30.25	0.25	bdl	bdl	bdl
Fe	45.40	30.58	bdl	4.32	0.12	0.52	4.70	2.08	bdl	bdl	bdl
Mn	bdl	bdl	bdl	0.10	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
S	52.75	34.89	13.57	33.11	18.97	16.65	19.85	18.85	bdl	bdl	bdl
Tot	99.72	99.80	99.97	99.29	99.76	99.35	99.90	100.11	99.65	100.14	99.93

Hessite is found within chalcopyrite, intergrown with bismuth minerals and in some cases with galena. The size of hessite grains ranges between 2 and 25 μm. According to the microprobe analyses (Table 1) the average chemical formula is $Ag_{2.00}Cu_{0.01}Te_{0.99}$.

Gold occurs within pyrite and in some cases in quartz. The grain size ranges from 5 to 480 μm. Gold grains hosted in pyrite are characterised by high Ag content ranging between 16.25 and 18.25 wt% (17.26 wt% on average), whereas gold in quartz contains lower Ag (2.15 to 3.25 wt%, 2.71 on average). Copper is generally low and in both cases does not exceed 0.57 wt%. Based on the analytical results (Table 1), the chemical formula of gold in pyrite is $Au_{0.72}Ag_{0.27}Cu_{0.01}$ and in quartz is $Au_{0.95}Ag_{0.05}$.

Table 2. Selected microprobe analyses and the calculated chemical formulae of the argentopentlandite from the Au-Ag-Cu mineralisation in the Paliomylos area.

Wt%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	AVG
Fe	37.40	37.70	37.20	36.85	36.71	37.20	35.96	37.46	36.38	37.25	36.65	36.25	36.15	36.30	36.82
Ni	17.70	17.25	17.50	17.25	17.35	17.05	17.90	17.68	17.60	17.30	17.35	17.95	17.90	18.16	17.57
Co	bdl	0.04	bdl	0.02	0.08	0.03	0.04	0.02	bdl	bdl	0.05	bdl	bdl	0.05	0.02
Ag	13.35	12.78	12.97	12.88	13.05	13.15	13.50	12.88	12.90	13.05	13.35	13.30	13.50	13.50	13.15
Au	bdl	bdl	bdl	0.65	0.55	0.45	0.65	0.68	1.59	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.33
Ir	bdl	bdl	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.05	0.45	0.55	0.85	0.75	0.63	0.24
Pd	bdl	bdl	0.05	0.05	bdl	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Pt	bdl	bdl	bdl	0.85	0.58	0.62	0.50	bdl	bdl	0.65	0.50	bdl	bdl	0.05	0.27
Ru	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.05	0.05	0.05	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Rh	bdl	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.07	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
As	bdl	0.06	0.25	bdl	0.22	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.04
Cu	0.03	0.05	bdl	bdl	0.05	bdl	bdl	0.05	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0.05	bdl
S	31.38	31.51	31.45	31.49	31.48	31.62	31.46	31.35	31.45	31.08	31.15	31.15	31.20	31.10	31.35
Tot	99.86	99.44	99.47	100.04	100.07	100.17	100.06	100.24	100.02	99.83	99.60	99.50	99.50	99.84	99.78
Chemical formulae on the basis of 17 atoms															
Fe	5.50	5.54	5.48	5.44	5.43	5.47	5.32	5.50	5.38	5.51	5.44	5.37	5.36	5.38	5.44
Ni	2.47	2.43	2.46	2.42	2.45	2.39	2.51	2.47	2.47	2.43	2.46	2.53	2.52	2.55	2.47
Ag	1.01	0.97	1.00	0.98	1.00	1.00	1.03	0.99	0.99	1.00	1.02	1.02	1.04	1.03	1.01
Au	-	-	-	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.07	-	-	-	-	-	0.01
Ir	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.01
Pt	-	-	-	0.04	0.02	0.03	0.02	-	-	0.03	0.02	-	-	-	0.01
S	8.02	8.06	8.06	8.09	8.08	8.09	8.09	8.01	8.09	8.01	8.04	8.04	8.05	8.01	8.05

5. FLUID INCLUSIONS

Fluid inclusions were studied in double-polished thin sections, in order to estimate the temperature, pressure and composition of the fluids related to the formation of the investigated gold-bearing quartz veins and the associated mineralisation. Microscopic observations indicate two types of quartz, an older (Qz1) and a younger generation (Qz2). Qz1, which is the main carrier of the mineralisation, is related to the quartz segregations and pegmatoids and has been affected by the subsequent tectonic deformation, resulting in the recrystallisation of quartz and the destruction of its primary texture. Qz2 is undeformed and not related to the mineralisation and is associated to the the crosscuting quartz veins. Both generations of quartz contain only a few fluid inclusions suitable for thermometric measurements.

The studied fluid inclusions contain two phases: a liquid aqueous solution and a vapour bubble, which occupies 10 to 25% by volume and their size ranges between 3 and 15 μm. The homogenisation temperatures of the fluid inclusions hosted in Qz1, exceeds 400 °C, and they are mainly above 600 °C, which is the limit of the measurement ability of the LINKAM THM-600 stage. The freezing point of the Qz1 inclusions could not be measured, because of their small size. The temperatures of initial melting of inclusions in the undeformed Qz2 vary approximately from -19 to –20 °C indicating that the solutions consist mainly of H_2O and NaCl. Ice melting temperatures (-12 to –7 °C) indicate salinities of 16 to 10.5 wt% NaCl equiv. The homogenisation temperatures of these inclusions vary between 220 and 350 °C, with a maximum at 250 °C.

6. DISCUSSION

The gold bearing quartz pegmatoids at Paliomylos area are of special interest due to the relatively high Au concentrations (up to 6.80 ppm), as well as to high silver content (up to 765 ppm). Gold is found as native with elevated Ag contents, while the main Ag carriers are hessite and argentopentlandite.

Argentopentlandite is a rare mineral and it has been described in only ten deposits worldwide, since it was first reported by Shishkin et al. (1971). Investigations on its occurrence, composition, structure and phase relations (Kontny et al. 1994, Morales and Fenoll Hach-Alv 1996, and references therein) revealed that it is a distinct mineral species, rather than a member of an isomorphous solid-solution series with pentlandite. Argentopentlandite from Paliomylos area is the second documented report of this mineral in Greece (Vavelidis

et al. 2000). Previously, Mposkos (1983a,b) and Vavelidis et al. (1996) demonstrated the mode of occurrence and the chemistry of argentopentlandite from Koronouda Cu-deposit, which is located about 10 km northwestern of Paliomylos area. Argentopentlanidite in Koronouda area is found in boudinaged quartz segregations and pegmatoids, intergrown with chalcopyrite and the Ag contents range between 11.95 and 13.40 wt% (12.76wt% on average) corresponding to a chemical formula of $Fe_{5.44}Ni_{2.40}Ag_{0.97}As_{0.02}Au_{0.01}Ir_{0.01}Pt_{0.01}S_{8.14}$ (Vavelidis et al. 1996). The present study confirms the similarities of the two Greek argentopentlandite occurrences concerning their mineralogical, textural and chemical features.

The Au-Ag-Cu bearing quartz segregations and pegmatoids are probably genetically associated with the adjacent granite of Arnea type, which occurs 5 km to the south (Figure 1). The emplacement of the Arnea granite took place during Late Triassic and was related to continental rifting (Kostopoulos et al. 2001). Christofides et al. (2000) and Kostopoulos et al. (2001) suggested that the Arnea granite is a high evolved granitic intrusion resulting from crustal anatexis.

The ascending magma of the granite was possibly the main source for the metals Bi, Pb, As, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Te, Au and Ag. Arnea granite is interpreted as crustal melt and hence it is considered that the surrounding host rocks could probably supply the magmatic system with basic and precious metals. This assumption is based also on the fact that the Vertiskos formation is enriched in base and precious metals and is considered to be the source for part of the gold and silver mineralisations in the Serbomacedonian massif (Vavelidis 1994, Vavelidis and Tarkian 1995, Vavelidis et al. 1996).

The structural analyses revealed that the quartz segregations and pegmatoids in Paliomylos area are syntectonic to the formation of metamorphic rocks. Papadopoulos and Kilias (1985) consider that the dominant schistosity of the metamorphic rocks is of Middle to Late Cretaceous age, whereas Kostopoulos et al. (2001) suggest an Early Cretaceous underthrusting of the Vertiskos sequence resulting in high pressure (11-14 kb) and temperature (500-600 ΄IC) metamorphic rocks. For this event Sidiropoulos (1991) and Kourou (1991) reported metamorphic conditions of 500 to 640 ΄IC and >5.3 kb for the rock formations of the western Vertiskos group.

The metal-bearing quartz pegmatoids in the Paliomylos area were affected by the same tectonic phase, that also affected the host metamorphic rocks. As a result of that, the ore shows recrystallisation textures. This is also evidenced by the Co/Ni ratio of pyrites (0.60-5.10), which is plotted in the field of the reformed ore deposits (Bralia et al. 1979).

The temperature of formation of the ore paragenetic assemblage is difficult to establish exactly. However, the determination of an interval of temperature is possible. Different events occurred within this interval. The characteristic inversion twins developed in chalcopyrite show that this mineral was formed at temperatures between 400 and 550 °C (Craig and Kullerud 1969). Argentopentlandite coexisting with chalcopyrite, has an upper stability limit at 455 °C, according to Mandzuik and Scott (1977). The most probable interval ranges from 400 to 550 °C. This interval is in accordance with the range in the temperature of homogenisation obtained from fluid inclusions of the quartz of first generation (400 to >600 °C). Kourou (1991) and Kostopoulos et al. (2001) suggested similar temperatures for the metamorphic rocks of the Vertiskos group.

Concerning gold formation, it is assumed that gold grains in pyrite, which are Ag-rich (17.26 wt%), were crystallised during the first stages of the mineralisation. In contrast, gold grains in quartz are Ag-poor (2.71 wt%) and they are interpreted to have been formed after the silver-bearing minerals, hessite and argentopentlandite, at the final mineralisation stage.

7. CONCLUSION

It is obvious that argentopentlandites from Paliomylos and Koronouda Cu-deposits display similar mineralogical and chemical features, giving the impression that these two deposits belong to the same metallogenetic zone in the Serbomacedonian massif. Based on the data published so far on Au-Ag-bearing Cu mineralisations hosted in quartz segregations in the metamorphic rocks of the Vertiskos series (Serbomacedonian massif), we could suggest that the metallogenetic zone extends in a NW-SE direction from Koronouda to Paliomylos area, with a possible extension to the more southern quartz-vein-associated Au-bearing deposits from Drakontio (Vavelidis et al. 1999) and Nea Madytos-Stanos area (Vavelidis and Tarkian 1995).

ACKNOWLEDGEMENTS: The first author (V. Melfos) would like to thank the State Scholarships Foundation of Greece for the financial support of the fluid inclusions study (1st Project for Post-Doctoral Research). We also thank Dr. Dimitrios Kostopoulos (University of Thessaloniki) for his thorough and helpful comments on the manuscript, especially on the Geological Setting section.

REFERENCES

BRALIA, A., SABATINI, G. AND TROJA, F. (1979). A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. Mineral. Deposita, 14, 353-374.

BURG, J.P., GODFRIAUX, I., RICOU, L.E. (1995). Extension of the Mesozoic Rhodope thrust units in the Vertiskos-Kerdilion massifs (Northern Greece). C. R. Acad. Sci. Paris, v.320, series IIa, 889-896.

CRAIG, J.R., KULLERUD, G. (1969). Phase relations in the Cu-Fe-Ni-S system and their application to magmatic ore deposits. Econ. Geol. Monogr., 4, 344-358.

CRISTOFIDES, G., KORONEOS, A., SOLDATOS, F., ELEFTHERIADIS, G. (2000). Mesozoic magmatism in the area between the Vardar (Axios) zone and the Serbomacedonian massif (Northern Greece). In: "Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar Zone", Banja Luka, Sarajevo. The Academy of Sciences and Arts of the Republic of SRDSKA. Collections and Monographs, Volume I, 111-120.

DE WET, A.P. (1989). Geology of part of the Chalkidiki Peninsula, northern Greece. Unpubl. Ph.D. thesis, University of Cambridge, U.K., 177 p.

DIXON, J.E. AND DIMITRIADIS, S. (1987).The metamorphic evolution of the Serbomacedonian Massif in Greece. Terra Cognita, 7, 106.

KIOURTZOGLOU, E., VAVELIDIS, M., SISMANIDIS, K. (2001). Metal objects' archaeometrical study from ancient Stagira. In: "The Archaeological Work in Macedonia and Thrace 2000" (in press).

KOCKEL, F., MOLLAT, H., WALTHER, H.W. (1977). Erlaeterungen zur geologischen Karte der Chalkdiki und angrenzenden Gebiete (Nord-Griechenland), 1:100.000. Bundesanst. Geowiss. Rohst., Hannover, 1 Karte in 4 Bloettern, 119p.

KONTNY, A., FRIEDRICH, G., HERZIG, P., KEYSSNER, S. (1994). Argentian-pentlandite-bearing assemblages in metamorphic rocks of the KTB pilot hole, Oberpfalz, Germany. Can. Mineral., 32, 803-814.

KOSTOPOULOS, D., REISCHMANN, T., SKLAVOUNOS, S. (2001). Palaeozoic and Early Mesozoic magmatism and metamorphism in the Serbomacedonian massif, Central Macedonia, Northern Greece. Jour. Conf. Abstracts of EUG 11, April 8-12 2001, Strasbourg (in press)

KOUROU, A. (1991). Lithology, tectonics, geochemistry and metamorphism of a part of the western Vertiskos group. The area NE from lake Koroneia. Unpubl. PhD thesis, Univ. of Thessaloniki, 461pp.

MANDZUIK, Z.L., SCOTT, S.D. (1977). Synthesis, stability, and phase relations of argentian pentlandite in the system Ag-Fe-Ni-S. Can. Mineral., 15, 349-364.

MORALES, S., FENOLL HACH-ALÍ, P. (1996). Hydrothermal argentopentlandite at El Carchón, Southeastern Spain: Mineral chemistry and conditions of formation. Can. Mineral., 34, 939-947.

MPOSKOS, E. (1983a). A mineralogical study of the Au-Ag-Bi-Te-Cu-Co-Ni-As-S ore mineralisation in Macedonia, Greece. Chem. Erde, 42, 281-296p.

MPOSKOS, E. (1983b). A new occurrence of argentian pentlandite from the Koronouda ore mineralisation, Macedonia, Greece. N. Jb. Miner. Mh., 5, 193-200.

PAPADOPOULOS, C. AND KILIAS, A. (1995). Alterbeziehugen zwischen Metamorphose und Deformation im zentralen Teil des Serbomazedonischen Massivs (Vertiskos Gebrige, Nord-Griechenland). Geol. Runds., 74, 77-85.

RICOU, L. –E., BURG, J.P., GODFRIAUX, I., IVANOV, Z. (1998). Rhodope and Vardar: the metamorphic and the olistromatic paired belts related to the Cretaceous subduction under Europe. Geodinamica Acta, 11, 285-309.

SAKELARIOU, D. (1989). Geologie des Serbomakedonischen Massivs in der nordoestlichen Chalkidiki, N-Griechenland. Deformation und Metamorphose. Dokt. Arb. Univ. Mainz, 117p.

SHISHKIN, N.N., MITENKOV, G.A., MIKHAILOVA, V.A., RUDASHEVSKII, N.S., SIDOROV, A.F., KARPENKOV, A.M., KONDRAT'EV, A.V., BUD'KO, I.A. (1971). Pentlandite variety rich in silver. Zap. Vses. Mineral. Obshcest., 100, 184-191.

SIDIROPOULOS, N. (1991) Lithology, tectonics, geochemistry and metamorphism of northwestern part of the Vertiskos group. The area of Kroussia mountain north from Kilkis. PhD Thesis, Univ. of Thessaloniki, 592pp.

VAVELIDIS, M. (1994). Au-Ag-bearing mineralisations in the Serbomacedonian massif, Northern Greece. Beih. zum Eur. Jour. Miner., 6, 292.

VAVELIDIS, M., TARKIAN, M. 1995. Mineralogy of the gold-silver-bearing copper mineralised zones in the Paliopyrgos (Nea Madytos-Stanos) area, Northern Greece. *N. Jb. Miner. Mh.*, 3: 133-143.

VAVELIDIS M., KILIAS A., MELFOS V., SCHMIDT-MUMM A. (1996). New investigations in the Au-Ag-bearing Cu mineralisation in the Koronouda area, Central Macedonia, Northern Greece. In: Terranes of Ser-

bia. The Formation of the Geologic Framework of Serbia and the Adjacent Regions. Eds. Knezevic & Krstic, 317-322.

VAVELIDIS, M., MELFOS, V., KILIAS, A. (1999). The gold-bearing quartz veins in the metamorphic rocks at the Drakontio area, central Macedonia, northern Greece. In: Mineral Deposits: Processes to Processing (ed: C.J. Stanley et al.) 209-212.

VAVELIDIS, M., MELFOS, V., ARIKAS, K. (2000). Mineralogy and structural control of the Ag-rich copper mineralization in the Serbomacedonian massif, Paliomylos area, Greece. Beih. zum Eur. Jour. Miner., 12, 220.

VITAL, C. (1986). Mineralogical and petrographical investigations of the area between Arnea and Megali Panagia, Chalkidiki peninsula (northern Greece). Unpubl. PhD thesis, ETH Zürich, 125 p.

WAGNER G.A., PERNICKA E., VAVELIDIS M., BARANYI I., BASSIAKOS I. (1986). Archaeometallurgische untersuchungen auf Chalkidiki. Anschnitt, 38, 166-186.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1073-1080, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1073-1080, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

THE SAPPES GOLD PROJECT

A. J. SHAWH[1] & D.C. CONSTANTINIDES[2]

ΣΥΝΟΨΗ

Η Μεταλλευτική Θράκης Α.Ε. κατέχει τα δικαιώματα έρευνας και εκμετάλλευσης του Δημόσιου Μεταλλευτικού Χώρου Ε5. Η εταιρία περιχάραξε δύο εκμεταλλεύσιμα μεταλλοφόρα σώματα, της Οχιάς και του Αγίου Δημητρίου. Οι δαπάνες για την έρευνα, την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και τον βασικό σχεδιασμό της εξόρυξης και κατεργασίας του μεταλλεύματος και της διαχείρισης των καταλοίπων ανήλθαν μέχρι σήμερα σε 6,5 δισεκατομμύρια δραχμές.

Ο επιθερμικός χρυσός συνδέεται κυρίως με θειούχα ορυκτά, όπως τον εναργίτη και γκολντφιελδίτη και τοπικά με τελουρίδιο του χρυσού (καλαβερίτη) ή ως ελεύθερος χρυσός εντός πυριτικού υλικού. Το 70% του παραγόμενου χρυσού θα είναι σε μορφή συμπυκνώματος χαλκού-χρυσού, ενώ το υπόλοιπο θα προέρχεται από βαρυτομετρικό διαχωρισμό (15%) και από την κυάνωση των καταλοίπων της επίπλευσης.

KEY WORDS: Sappes, E5 Mining Lease Area, Rhodope Volcanic Arc, Epithermal Mineralisation, Viper Deposit, St. Demetrios Deposit, Environmental Protection, Mining Methods, Metallurgical Processing, Financial Investments.

1. REGIONAL SETTING

The regional setting of the Sappes Gold Project area in north-eastern Greece and the major tectonic and geological features are shown in Figure 1.

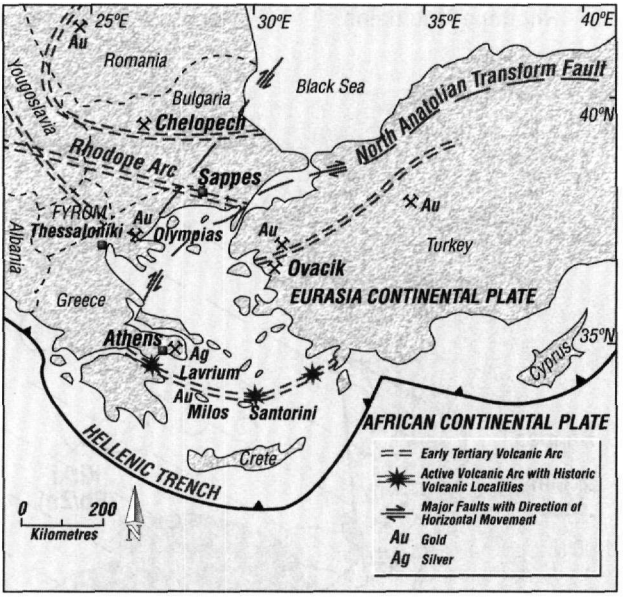


Figure 1. Location of the Sappes Gold Project
Σχήμα 1. Η γεωγραφική θέση του έργου χρυσού Σαπών

1. Exploration Manager, Greenwich Resources plc, 1 Mathon Place, Mathon, Malvern, Worcestershire WR13 5NZ, England
2. General Manager, Thrace Minerals S.A., Papadima 74, 69300 Sappes, Greece

The Sappes district is located on the Rhodope Volcanic Arc, one of several subduction-related structures that developed in late-Mesozoic and early-Tertiary times in the Tethys Ocean separating the continental land-masses of Africa and Eurasia (Dewey and Sengφr, 1979).

The Basement in the region comprises metamorphic rocks of the Upper Palaeozoic Rhodope Massif and the Mesozoic Circum-Rhodope Belt. During the Oligocene, the overlying volcanic sequences developed and the mineralising events occurred together with the formation of structurally controlled basins (Innocenti *et al*, 1984). A widespread series of Neogene and Quaternary sediments overlie the earlier formations.

2. SAPPES DISTRICT GEOLOGY

The Project Area is located in the E5 Mining Lease Area, granted in 1993 by the Ministry of Development following an International Tender.

The Sappes district lies on the eastern margin of the Komotini Graben or Basin, the geology of which is shown in Figure 2. Basement Makri schists crop out in the southern part of the Lease Area, locally overlain by Eocene basal conglomerate. Most of the area is underlain by Tertiary volcanic and pyroclastic rocks, which are very variable in nature reflecting the facies variations within an andesitic strato-volcanic succession. The occurrence of sub-volcanic rhyodacite outcrops and the monzodiorite intrusive indicates that the original volcanic centre lies to the east and northeast of the Lease. The Silver Hills Conglomerate covers a significant part of the northern area of the Lease, the poorly sorted nature and composition of which suggest that it is a mass flow deposited marginal to the Komotini Graben during its subsidence. Quaternary alluvium covers the western edge of the Lease and obscures the graben-margin faults.

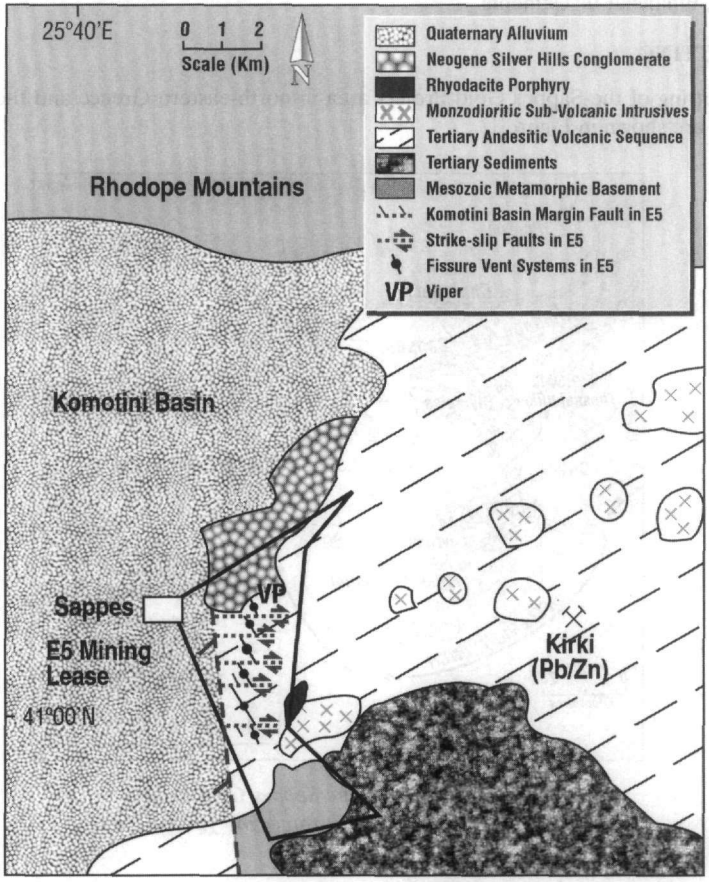


Figure 2. Geology of the Sappes District
Σχήμα 2. Η γεωλογική δομή της περιοχής των Σαπών

A large proportion of the volcanic sequence has been affected by intense hydrothermal alteration. Argillic-sericitic alteration is the most extensive. Zones of siliceous alteration are mainly confined to distinct structural trends and alunite alteration tends to occur both peripherally and below zones of silicification. Propylitic alteration is mostly confined to the northern part of the Lease with relic lenses locally within areas of argillisation.

The structural history is complex, ovoid lineaments appear to reflect doming during the emplacement of rhyodacite porphyry bodies. A strong north-westerly lineation marked by a series of silica outcrops can be traced over some 6 km within the Lease. They are considered to mark the location of a fissure vent system that was one of the main sources and pathway of the mineralising fluids. Younger easterly trending right lateral strike-slip faults, consistent with the movement on the major North Anatolian Transform Fault, displace the vent system outcrops and north-easterly normal faults have caused vertical displacements of the mineralisation.

3. EXPLORATION TO DATE

The Institute of Geology and Mineralogy (IGME) initiated systematic exploration of the area in 1987. The work included geophysical and geochemical surveys and a total of 1835 m of drilling. These activities led to the identification of the first epithermal gold prospect in Greece, at St. Demetrios, and recognised the petrology and mineralogy of the hydrothermal alteration styles in the region (Michael, 1993).

Epithermal gold and silver mineralisation was also identified near Kassiteres in the southern part of the E5 Lease Area during PhD research studies (Voudouris, 1993). Exploration in Thrace Region led to the early discovery of epithermal high sulphidation base metal mineralisation near Kirki, where the Agios Filippos Vein was mined at various times during the last century (Skarpelis, 1999).

The Company began exploration in 1993; the results of the earlier phases of the work were published by Bridges *et al.* (1997). To-date, the Company has completed detailed geological mapping, stream sediment and soil geochemical surveys, rock-chip sampling of outcrops, trenching, ground and airborne geophysical surveys, over 36,000 m of drilling, the development of water wells, environmental, geotechnical and techno-economic studies, orebody modelling and reserve calculations, and mine planning and design.

The exploration discovered other prospects that host epithermal gold mineralisation in addition to that at St. Demetrios. Detailed evaluations were completed over the Viper, St. Demetrios and Scarp prospects.

4. THE VIPER DEPOSIT

The Viper deposit occurs in the north-western sector of the Lease, south of the westerly draining Viper Creek that marks the southern limit of the Silver Hills Conglomerate. North-westerly trending silica outcrops, originally thought to be sinters, extend across the area and formed the original target for exploration and drilling.

These rocks mark a steeply dipping fissure vent system that was active until late in the history of the Sappes volcanic centre. The vent zone, plus the surrounding alteration halo, is up to 150 m wide and near surface comprises an anastamosing system of amorphous silica veins with minor baryte within the volcanic sequence that has been argillised and brecciated as a result of the activity. Quartz-chalcedony veins occur at greater depths, as does silica-alunite mineralisation. The host volcanic rocks have been strongly brecciated and for the most part are strongly silicified.

The outcrops have a low gold content of up to 1.7 g/t Au but are high in silver up to almost 300 g/t. However, the drill intersections show that the geochemistry changes with depth from a silver-dominated system to a gold-dominated system at a depth of about + 100 m RL. This may indicate a mixing or boiling level that led to the deposition of gold.

The stratigraphy of the volcanic succession, as revealed by drilling east of the vent, is shown in the schematic long-section through Viper, Figure 3. A pyroclastic unit, mainly lithic tuff occurs at surface and has a basal contact that dips at about 20°I to the southwest, increasing in thickness from about 10 m to 50 m westwards across Viper. Beneath lie two distinct andesitic lava flows separated by a layer of crystal and ash tuff, which locally

contains fragments of carbonised plant material. The upper flow is composed of hornblende-feldspar porphyry, is generally fresh and magnetic with argillised fracture zones locally. The lower flow is composed of biotite-feldspar porphyry with a chlorite-illite-carbonate alteration overprint of variable intensity.

Most of the Viper mineralisation occurs between the two lava flows hosted by crumble breccias forming the margins to the flows and the tuff horizon between them. Such lithologies constitute a more permeable zone and have acted as the initial lateral pathway for mineralising magmatic fluids originating from the fissure vent system. This led to the development of a silicified horizon between the two flows, which lies about 250 m below surface, has a gentle southerly dip, is up to 60 m thick in the western part adjacent to the vent system thinning to 3 m at the eastern end. Subsequent tectonic and magmatic events have caused brittle fracturing within this horizon and resulted in the deposition of mineralised veins that heal the fractures. The multiphase events are characterised by changes in the chemical composition of the magmatic fluids between subsequent events.

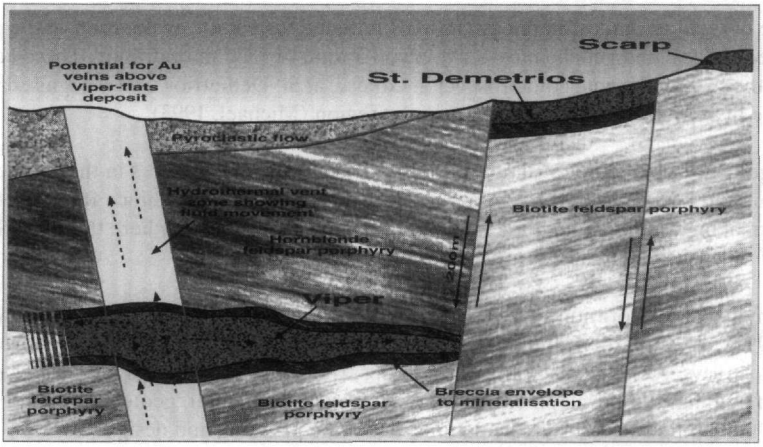


Figure 3. Schematic long-section through the Viper, St. Demetrios and Scarp deposits
Σχήμα 3. Σχηματική τομή κατά μήκος των κοιτασμάτων της Οχιάς, Αγ. Δημητρίου και Γκρεμού

The earliest form of mineralisation comprises dark grey high-sulphidation flood silicification with later phases depositing medium to pale grey silica, silica-alunite, quartz-chalcedony, opaline, amethystine and comb quartz as brittle fracture healing with a late-stage phase filled with kaolinite/dickite. Gold is most commonly associated with sulphide minerals such as enargite and goldfieldite, and locally as gold telluride (calaverite) and as coarse-grains of free gold within silica. Other minerals occurring within the horizon include pyrite, galena, sphalerite, chalcopyrite, intergrown chalcocite and covellite, and bismuthinite.

The easterly limit of the Viper deposit is marked by a south-westerly trending normal fault with a dip and downthrow of 250 m to the west. The western limit of the deposit has yet to be identified but it may be truncated by another normal fault marginal to the Komotini Graben. The northern and southern limits are not distinct as the silicified horizon is more extensive than the boundary of the gold resource. Gold grades are dependant on the intensity of later mineralising phases, these are not as extensive as the early flood silicification event but they did carry most of the metals.

5. THE ST. DEMETRIOS DEPOSIT

The location of the St. Demetrios Deposit east of the normal fault that terminates the Viper deposit is also shown in Figure 3. The mineralisation crops out at surface, is of a high-sulphidation epithermal style and directly overlies a biotite-feldspar porphyry lava flow. Because of their composition, texture and stratigraphic setting it is suggested that St. Demetrios and Viper, as well as Scarp, all formed part of the same deposit having been separated subsequently as a result of late-stage faulting associated with the Komotini Graben.

The St. Demetrios mineralisation has been extensively oxidised and leached. It comprises ferruginous vuggy brecciated silica with later stage quartz, baryte and kaolinite veining, and minor diaspore. It is about 100 m

across and extends eastwards from the fault for some 300 m up to another north-easterly trending fault that separates it from Scarp. The deposit is up to 45 m thick, almost flat-lying with a gentle southerly dip. Because of the oxidation, the gold occurs as free gold grains within the silica and associated with iron oxides.

6. THE SCARP DEPOSIT

The Scarp Deposit lying some 250 m southeast of St. Demetrios is also shown on Figure 3. The fault separating the two deposits exhibits dextral strike-slip movement of about 250 m as well as a 40 m downthrow to the west. Although the two deposits are similar in appearance the gold grades are somewhat lower at Scarp. To date, the gold mineralisation has been proved by drilling to extend eastwards over a length of some 200 m, although the easterly limit has not yet been defined and it is about 150 m across and generally 40 m thick. The deposit overlies argillised biotite-feldspar porphyry flow with similar texture and composition to that beneath St. Demetrios and Viper.

7. OTHER PROSPECTS IDENTIFIED

Other prospects have been identified in the E5 Mining Lease Area by the Company but have yet to be thoroughly evaluated.

8. ORE RESERVE AND RESOURCE CALCULATIONS

Detailed exploration at Viper, St. Demetrios and Scarp enabled the estimation of mineral resources and calculation of reserves for these deposits. These utilised analytical data for representative samples collected from the closely spaced boreholes illustrated in Figure 4, which also gives a 3-dimensional view of the orebodies.

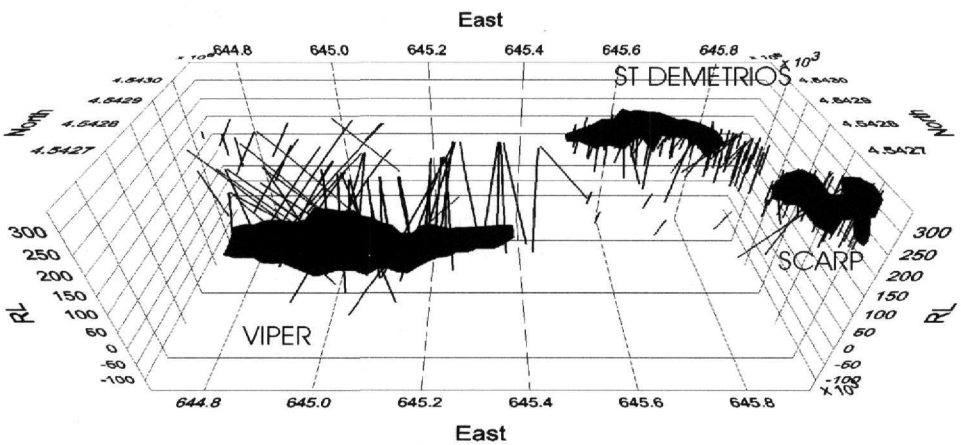


Figure 4. Three-dimensional view of Viper, St. Demetrios and Scarp deposits showing the drill holes
Σχήμα 4. Τρισδιάστατη άποψη των κοιτασμάτων της Οχιάς, Αγ. Δημητρίου και Γκρεμού με τις γεωτρήσεις εντοπισμού τους

9. THE VIPER RESERVES

The Viper orebody is ribbon-like in shape extending some 550 m, in an east-west direction. It is truncated by faulting at the eastern end where it is some 60 m wide but open towards the west where it is 130 m wide. The reserve calculation was based on a 3-dimensional wireframe model derived from assay and geological data from diamond drill cores using a 4 g/t Au cut-off.

Reserves have been calculated for gold, copper and silver. Copper grades are higher in the eastern part of the orebody than in the west. Gold grades range up to 649 g/t Au but an upper cut of 130 g/t Au was selected for the purpose of the calculation. Specific Gravity measurements were taken on pieces of core at 5 m intervals down the length of each hole. The average value determined for the zone of mineralisation was 2.5 t/m^3.

The block model for the deposit used 5 x 5 x 2 m (vertical) blocks over the entire orebody and block grades

were determined by the inverse distance squared weighting method. The rounded reserve figures are given in the table below.

Viper Tonnes	Gold (g/t)	Silver (g/t)		Copper (%)
Proven Reserves	790,000	20.1	10.6	0.37
Probable Reserves	380,000	14.9	7.0	0.27
Total Reserves	1.2 million	18.4	9.4	0.34

10. THE ST. DEMETRIOS AND SCARP DEPOSITS

Both deposits are considered to be oxidised low-grade remnants of a silicified gold orebody that also forms Viper. Most of the drilling on these near-surface deposits was by reverse circulation percussion method, with holes generally on a 25 m grid spacing. As with Viper, wireframe shapes were prepared of the deposits, but using a cut-off grade of 1 g/t Au. Calculations were made in a similar way but using a Specific Gravity of 2.27 t/m^3, which was derived from tests on core from twinned holes at St. Demetrios.

At its western edge the St. Demetrios Deposit crops out at surface but towards the east it is covered by overburden composed of argillised volcanics, and tends to be thinner and have a lower grade. The average gold grade of the Scarp Deposit at 1.7 g/t Au is also low, consequently reserve calculations have only been prepared for the St. Demetrios West mineralisation that could be easily exploited by open-pit methods. The reserve figures for St. Demetrios West are given in the table below.

Viper	Tonnes	Gold (g/t)	Silver (g/t)	Copper (%)
Proven Reserves	790,000	20.1	10.6	0.37
Probable Reserves	380,000	14.9	7.0	0.27
Total Reserves	1.2 million	18.4	9.4	0.34

11. THE VIPER MINE

It is planned to mine the 1.2 million tonne Viper Reserve by open-stoping underground methods, utilising a bottom-up strategy with cemented backfill. The workings will progress from west to east along the length of the deposit. This design is to maximise ore recovery, minimise dilution from the hanging wall, and allow access to any higher-level veining and mineralisation. Mine access will be by decline with the ore being hauled by low-profile dump trucks from the workings to the treatment plant. Ground support for the decline and stopes will include the use of cable bolts, mesh and reinforced fibre shotcrete. The proposed mining method and the use of

St. Demetrios West	Tonnes	Gold (g/t)	Silver(g/t)	Copper (%)
Proven Reserves	239,000	3.5	5.2	0.004
Probable Reserves	25,000	3.6	4.4	0.004
Total Reserves	264,000	3.5	5.1	0.004

cemented backfill means that there cannot be any surface subsidence as a result of the underground workings.

12. THE ST. DEMETRIOS PIT

The St. Demetrios West Reserve will be exploited by a small shallow open-pit where there will be a strip ratio of 0.1:1. The ore will be hauled from the pit to the nearby treatment plant, where it will be blended with the ore from Viper.

13. METALLURGICAL PROCESSING OF THE ORES

The treatment plant was designed around the mineralogical and metallurgical characteristics of the ores. As Viper ore contains variable amounts of copper in sulphide minerals that are intimately associated with the gold, the standard cyanidation technique would require the use of unacceptably high quantities of cyanide. Consequently, considerable effort has been made to design a plant to enable maximum recoveries using a minimum amount of cyanide.

The plant will process some 290,000 tonnes of ore per year with 250,000 t coming from Viper and the remaining 40,000 t from the St. Demetrios pit. Because of the hardness of the St. Demetrios ore in comparison to that from Viper, it will act as a grinding agent in addition to the balls in the SAG (semi-autogenous grinding) mill. Native gold will be recovered by a gravity method, using a Knelson Concentrator, and the sulphide minerals will be recovered as a concentrate using flotation cells. The initial rougher concentrate from the flotation circuit will pass through a cleaner circuit to produce a saleable gold-copper (sulphide) concentrate that will be exported directly to a commercial smelter. The tailings from these units, which will contain very few sulphides, can then be treated in a standard carbon-in-leach circuit where cyanide consumption is low and leach recoveries enhanced. Finally all the tailings will pass through a cyanide destruction system in order that they may then be disposed of without any safety worries. Some 60% of the tailings will be mixed with cement and pumped underground to fill the Viper stopes and prevent surface subsidence, with the remainder going to the specially constructed storage facility in Zestoremma Valley.

Up to 30% of the gold will be recovered from the Knelson and the cyanide leaching, this will be smelted on site to produce doré. Together with that recovered from the smelting of the exported concentrates; the overall gold recovery should not be less than 94%.

14. ENVIRONMENTAL PROTECTION

The proposed mining development has been designed so that its environmental impact lies well within the acceptable limits not only during the life of the operation but after its closure. The Sappes Project presents an elegant solution to all of the main points on which mining is often criticised:

- Over 80% of the rock mined will be extracted from the Viper orebody, over 200 m below surface. With access by portal, the visual impact of the operation will be minimal.
- Approximately 60% of the tailings and almost all of the waste rock from the Viper mine will return underground to fill the stopes and to support the roof of the mine. No subsidence will occur at the surface above the mine.
- The flotation circuit has been designed such that non-recoverable base metal sulphide minerals will be segregated, mixed with cement and returned underground to fill the Viper stopes.
- The remainder of the tailings to be directed to the storage facility in Zestoremma Valley will contain almost no sulphide minerals and have a very low metal content. The addition of lime to this material will help bond the rock particles to form a safe and stable deposit, eliminating the possibility of acid drainage or base metal leakage from the storage facility.
- Residual free cyanide in the tailings will be detoxified using the world-renowned SO2/Air method designed by INCO. Testwork on Sappes samples by INCO has shown that the level of free cyanide in tailings waters after detoxification can be reduced to a level 50 times lower than the internationally accepted limits for tailings discharges.
- Sufficient sources of industrial-quality water have been located within the Project area, eliminating the need to use existing local supplies.
- On mine closure, access to all underground workings will be sealed and all traces of the operation removed. Similarly, the treatment plant will be dismantled and removed. These affected areas and also the stabilised tailings storage facility will be covered with topsoil and planted with vegetation similar to that covering the unaffected surrounding areas.

15. FINANCIAL ASPECTS

To-date, the Company has invested 6.5 billion drachmas in exploration programmes, metallurgical studies, environmental monitoring surveys and the preparation of reports. The capital cost for the mining project is estimated at US$45 million, all of which will be financed through the Company.

The project will provide employment for up to 300 people during the two-year construction period and 126 will be directly employed in the operations once mining commences. According to international statistics, for every person directly employed in such a project, a further 2.5 to 3 jobs will be created with companies supplying services and local contractors. The Company is reviewing a number of additional offset benefits that may be offered to the local community.

REFERENCES

BRIDGES, P. S., GORDON, M. J., MICHAEL, K & ABATZIOGLOU, M. 1997. Gold mineralisation at Sappes, Northern Greece. *"Europe's Major Gold Deposits"*, Irish Association for Economic Geology, 95-107.

DEWEY, J. F. & SENGÖR, A. M. C. 1979. Aegean and surrounding regions: Complex multiplate and continuum tectonics in a convergent zone. *Geol. Soc. Am. Bull.* **90**, 84-92.

INNOCENTI, F., KOLIOS, N., MANETTI, P., MAZZUOLLI, R., PECCERILLO, G., RITA, F. & VILLARI, L. 1984. Evolution and Geodynamic significance of the Tertiary Orogenic Volcanism in N. E. Greece. *Bull. Volcan.* **47**, 25-37.

MICHAEL, K. 1993. Geology and geochemistry of epithermal gold deposit in Konos area. *Int. Report, I. G. M. E. Xanthi* **75**, 77 pp.

SKARPELIS, N. 1999. The Agios Filippos ore deposit, Kirki (Western Thrace). A base metal part of a high sulfidation epithermal system. *Bull. Geol. Soc. Greece* **33**, 51-60.

VOUDOURIS, P. 1993. Mineralogical, geochemical and fluid inclusion studies on epithermal vein type gold-silver mineralisation at Kassiteres, Sappes (N. E. Greece). Unpublished PhD thesis, University of Hamburg, 218 pp. (In German).

ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ
GEOCHEMISTRY

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1083-1092, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1083-1092, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΓΕΩΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ ΓΕΩΘΕΡΜΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΘΕΡΜΟΠΗΓΗΣ - ΣΙΔΗΡΟΚΑΣΤΡΟΥ (ΛΕΚΑΝΗ ΣΤΡΥΜΟΝΑ, ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ)*

Α. ΑΡΒΑΝΙΤΗΣ[1], Μ. ΦΥΤΙΚΑΣ[1], Θ. ΚΑΒΟΥΡΙΔΗΣ[2], Γ. ΚΑΡΥΔΑΚΗΣ[2]

ΣΥΝΟΨΗ

Τα γεωθερμικά νερά (T>29°C) της περιοχής Θερμοπηγής-Σιδηροκάστρου είναι Na(Ca)-HCO_3 ενώ τα ψυχρά νερά Ca(Mg)-HCO_3. Νερά χαμηλότερης θερμοκρασίας έχουν χημισμό παρόμοιο με τα γεωθερμικά. Τα γεωθερμικά νερά είναι εμπλουτισμένα σε SO_4^{2-} και σε F^- ενώ το SiO_2 κυμαίνεται 28-75 mg/l. Το Ca^{2+} φαίνεται να συνδέεται με τα μάρμαρα και με τους τραβερτίνες. Δεν παρατηρείται καμιά σχέση μεταξύ των διαφόρων συστατικών με τη θερμοκρασία. Τα γεωθερμικά νερά περιέχουν CO_2 και είναι ελαφρώς κορεσμένα ως προς ασβεστίτη. Από την εφαρμογή των χημικών γεω-θερμομέτρων εκτιμάται ότι η θερμοκρασία των ρευστών στο βάθος είναι της τάξης των 100°C.

ABSTRACT

The geothermal waters (T>29°C) in the Thermopigi-Sidirokastro area are classified in Na(Ca)-HCO_3 type and the cold waters in Ca(Mg)-HCO_3 type. The lower temperature waters have a similar chemical type with the geothermal ones. The geothermal waters have high concentrations in SO_4^{2-} and F^- ions. The SiO_2 contents range from 28 to 75 mg/l. The presence of Ca^{2+} seems to be related with the marbles and travertines. There is no relationship between components and temperature. The geothermal waters contain CO_2 and they are slightly saturated in calcite. By using chemical geothermometers it is found that the deep temperature is estimated in 100 °C.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: πεδίο, Σιδηρόκαστρο, τραβερτίνης, υδροχημεία, γεωθερμόμετρα
KEY WORDS: field, Sidirokastro, travertines, hydrochemistry, geothermometers

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η περιοχή Θερμοπηγής Σιδηροκάστρου είναι γνωστή για το αξιόλογο γεωθερμικό ενδιαφέρον, αφού εκεί αναβλύζουν οι γνωστές θερμές πηγές των Λουτρών Σιδηροκάστρου. Μία πρώτη προσπάθεια μελέτης των νερών των πηγών αυτό έγινε από τους Παναγιώτη & Χρήστου (1990). Η περιοχή βρίσκεται σε απόσταση περίπου 30 km ΒΒΔ των Σερρών, προς τα Ελληνοβουλγαρικά σύνορα, στα ΒΑ περιθώρια της λεκάνης του Στρυμόνα. Συστηματική γεωθερμική έρευνα πραγματοποιήθηκε από το Ι.Γ.Μ.Ε. την περίοδο 1979-1983 με την εκτέλεση ερευνητικών και παραγωγικών γεωτρήσεων και εργασιών θερμομετρήσεων, δειγματοληψιών και χημικών αναλύσεων. Κατά τα έτη 1995-99, ένα πρόσθετο ερευνητικό πρόγραμμα του ΙΓΜΕ εντόπισε γεωθερμικά ρευστά θερμοκρασίας 75°C σε βάθος 150 m.

Στην παρούσα εργασία αξιολογούνται τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων νερών από την περιοχή, συνδέονται με τις τοπικές γεωλογικές συνθήκες και αξιο-λογούνται θερμοδυναμικά και γεωθερμομετρικά, για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερα-σμάτων και την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας του γεωθερμικού πεδίου.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ

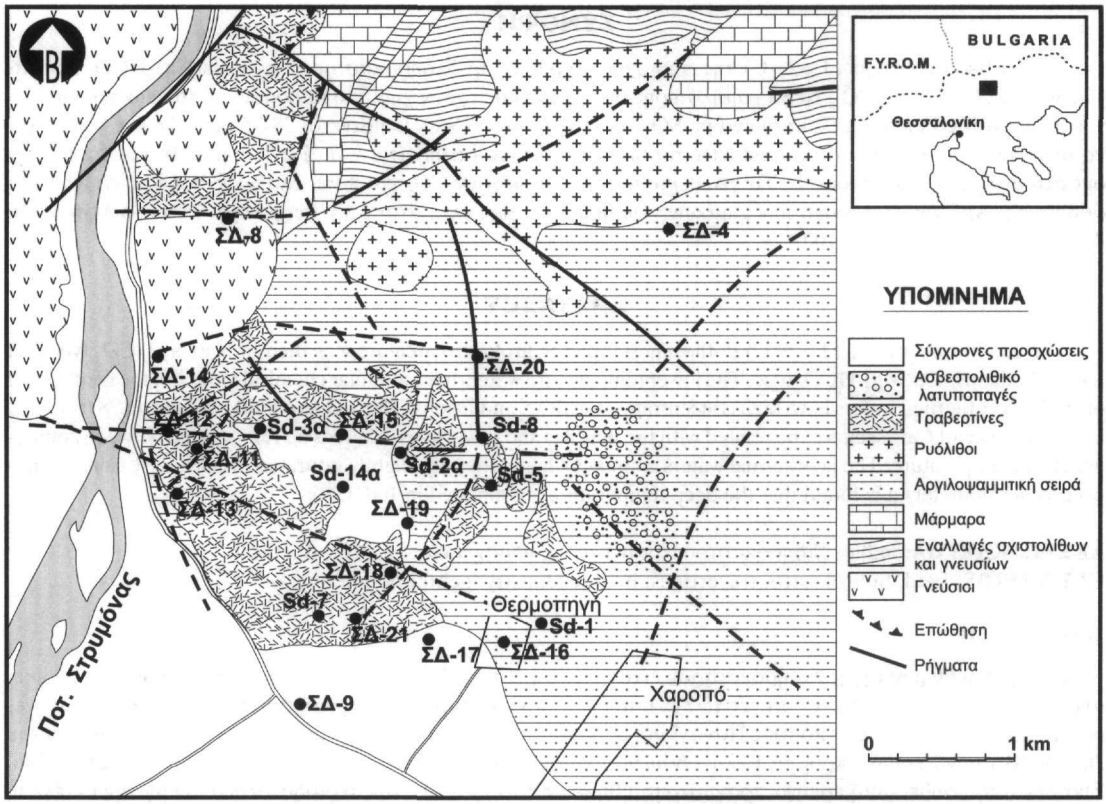
Η περιοχή ανήκει γεωλογικά στη μάζα της Ροδόπης και βρίσκεται κοντά στην τεκτονική επαφή με την Σερβομακεδονική ζώνη, που είναι επωθημένη πάνω σ' αυτήν της Ροδόπης.

Τα μεταμορφωμένα πετρώματα της Ροδοπικής Μάζας διακρίνονται σε δύο σειρές: την κατώτερη των διμαρμαρυγιακών γνευσίων και την ανώτερη των μαρμάρων - διμαρ-μαρυγιακών γνευσίων - σχιστολίθων - σιπο-

* GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF GEOTHERMAL FLUIDS IN THERMOPIGI - SIDIROKASTRO AREA (STRYMON BASIN, MACEDONIA)

1. Τομέας Γεωλογίας & Φυσ. Γεωγραφίας, Τμ. Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 54006, Θεσσαλονίκη
2. Ι.Γ.Μ.Ε., Μεσογείων 70, 11527, Αθήνα

λινών. Προς Δ επικρατούν γνεύσιοι - σχιστόλιθοι, ενώ προς Α παρατηρείται σταδιακή μετάβαση από αυτούς, μέσω ασβε-στολιθικών σχιστολίθων και σιπολινών, προς τα μάρμαρα. Μετά τη σταδιακή αυτή μετάβαση, παρατηρείται σημαντικού πάχους σειρά ανθρακικών πετρωμάτων. Από ερευ-νητικές γεωτρήσεις προέκυψε ότι το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής συνίσταται από μάρμαρα, διμαρμαρυγιακούς γνεύσιους και σχιστολίθους. Στην ορεινή μάζα του Αγκίστρου, Β και ΒΒΑ του γεωθερμικού πεδίου, αφθονούν ευδιάλυτα θειούχα άλατα και πολυμεταλλικά σουλφίδια. Πρόκειται (α) για πρωτογενή θειούχο φλεβική μεταλ-λοφορία (αρσενοπυρίτης, σιδηροπυρίτης και μαγνητοπυρίτης με συμμετοχή χαλκοπυ-ρίτη, γαληνίτη, σφαλερίτη), που εντοπίζεται σε μάρμαρα, γνευσίους, σχιστολίθους και πηγματίτες, (β) για μεταλλοφορία τύπου σκαρν (περιοχή Στενόλακκος) και (γ) για οξειδωμένη μεταλλοφορία (Κατιρτζόγλου κ.ά. 1994).



Σχ.1. Γεωλογικός χάρτης περιοχής Θερμοπηγής - Σιδηροκάστρου με τις θέσεις δειγματοληψίας.
Fig.1. Geological map of the Thermopigi - Sidirokastro area with the sampling sites.

Τα Νεογενή ιζήματα της περιοχής περιλαμβάνουν το λατυποπαγές-κροκαλοπαγές βάσης και μία αργιλοψαμμιτική σειρά. Το λατυποπαγές βάσης, πάχους 50-100 m, αποτελείται από λατύπες και κροκάλες γνευσιακές και μαρμάρων (ΒΔ κυριαρχούν οι γνευσιακές ενώ Α οι των μαρμάρων) και αποτελεί τον κύριο γεωθερμικό ταμιευτήρα ρευστών. Συχνά εμφανίζεται κατακερματισμένο με αποθέσεις μεικτών θειούχων που συνδέονται με την κυκλοφορία των γεωθερμικών ρευστών. Η αργιλοψαμμιτική σειρά που ακολουθεί είναι λιμναίας - ποταμοχειμάρριας προέλευσης και αποτελείται από εναλλαγές χαλαζιακών άμμων, αργίλων αναμεμειγμένων με μικρολατυποπαγή. Έχει πά-χος από λίγα m (στα Δ) μέχρι >350 m (στα Α). Κατά θέσεις συναντώνται λιγνιτικές ενστρώσεις, ως και ηφαιστειοϊζηματογενείς αποθέσεις.

Στους Τεταρτογενείς σχηματισμούς περιλαμβάνονται τα ηφαιστειακά (ρυολιθικής σύστασης με χαλαζία, μο-σχοβίτη, σε-ρικίτη και καολινιτι-ωμένους α-στρίους) του Σήτσι Κάμεν (Μαράτος 1966) μετα-πλειοκαινικής ηλικίας καθώς και λατυποπα-γείς σχηματι-σμοί με τεμά-χη μαρμάρων και τραβερτινικές αποθέ-σεις. Οι τρα-βερτινικές αποθέσεις συ-νανιώνται Β και Δ της Θερμοπηγής, έχουν έκταση 3 km^2 και πά-χος από μερι-κά m μέχρι 35-40 m. Εί-ναι οι νεώ-τεροι ιζημα-τογενείς σχη-ματισμοί πά-νω από τις Πλειστοκαινι-κές αποθέ-σεις, άλλοτε συμπαγείς και άλλοτε πορώ-δεις ή καρ-στικοποιημέ-νοι, έντονα ρηγματωμένοι

ΓΕΩΤΡΗ-ΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ	T (oC)	TDS (mg/l)	pH	Na	K	Ca	Mg	Fe	Li	Sr	NH4	CI	HCO3	CO3	SO4	F	NO3	SiO2	B
Sd-1	19.0	1843.7	7.0	326.4	15.6	133.1	19.9	0.05	0.26	1.50	...	41.1	1110.4	0.0	158.5	0.90	0.0	35.0	0.9
Sd-2a	41.0	1571.7	7.6	225.3	36.0	137.9	23.1	...	0.44	0.08	0.1	70.9	795.0	0.0	208.5	3.55	3.1	64.0	3.4
Sd-3a	55.0	1678.9	6.6	238.4	37.2	151.5	22.6	0.40	0.50	1.15	0.1	53.2	906.7	0.0	204.1	2.00	0.0	58.9	2.3
Sd-5	42.0	1794.8	6.7	294.3	35.2	142.3	25.5	2.00	0.33	1.40	...	51.4	1018.9	0.0	192.1	1.40	<6.2	27.0	3.0
Sd-7	30.0	1421.0	6.9	193.8	33.6	129.1	22.9	...	0.23	0.08	...	47.9	796.8	0.0	155.1	2.62	...	37.0	1.9
Sd-8	48.0	1887.4	6.6	267.8	43.0	169.3	26.1	3.00	0.35	1.50	0.0	53.2	1098.2	0.0	192.1	1.70	<6.2	28.0	3.0
Sd-14a	43.0	1708.7	6.7	244.1	37.2	148.3	24.6	0.46	0.50	1.17	0.0	51.4	937.2	0.0	200.8	2.00	0.0	58.9	2.3
ΣΔ-4	15.0	390.7	7.2	20.0	1.6	62.1	14.4	0.01	...	...	...	33.7	192.8	0.0	40.8	...	8.7	16.7	0.0
ΣΔ-8	19.5	1989.5	7.0	213.8	39.1	227.7	38.9	0.00	...	...	...	67.4	989.6	0.0	249.8	...	88.0	75.0	0.3
ΣΔ-9	17.0	1663.3	7.4	282.8	45.0	97.8	20.9	0.00	...	...	...	51.4	896.9	0.0	193.6	...	0.0	75.0	0.0
ΣΔ-11	42.5	1700.6	6.4	250.6	44.6	135.5	21.3	0.07	0.50	1.20	...	52.4	869.4	0.0	194.0	5.10	43.4	76.0	6.5
ΣΔ-12	38.0	1711.7	6.8	250.6	44.6	135.5	22.4	0.07	0.50	1.20	...	54.2	890.8	0.0	187.3	5.00	37.2	76.0	6.4
ΣΔ-13	34.5	1614.0	6.6	250.6	44.6	113.8	20.9	0.01	0.50	1.10	...	52.1	820.0	0.0	186.8	4.80	37.2	75.0	6.5
ΣΔ-14	33.0	1683.8	7.0	250.6	44.6	129.5	21.4	0.01	0.50	1.15	...	54.2	866.4	0.0	192.1	4.80	37.2	75.0	6.4
ΣΔ-15	50.0	1753.9	6.9	257.5	46.9	132.3	25.8	0.20	0.50	1.20	...	51.4	933.5	0.0	215.2	6.00	6.2	75.0	2.3
ΣΔ-16	23.0	1689.3	7.0	243.7	37.9	141.1	23.3	0.001	...	...	...	54.9	922.5	0.0	190.7	...	0.0	74.5	0.65
ΣΔ-17	18.0	1503.5	7.5	239.1	37.9	101.0	21.4	0.001	...	...	...	49.6	790.7	0.0	185.4	...	4.3	73.5	0.5
ΣΔ-18	34.0	1706.6	7.5	252.9	6.3	139.5	22.9	0.010	0.50	1.20	...	51.8	932.3	0.0	204.6	5.00	12.4	75.0	2.3
ΣΔ-19	18.0	1613.1	7.2	239.1	41.1	132.3	19.9	0.00	...	...	...	49.6	851.7	0.0	205.6	...	4.3	69.5	0.0
ΣΔ-20	20.0	1843.1	6.4	256.3	48.9	166.7	25.3	0.30	0.50	1.30	...	55.0	939.6	0.0	273.8	3.70	6.2	63.0	2.6
ΣΔ-21	22.0	1644.7	7.4	246.0	43.0	127.9	21.9	0.10	0.50	1.10	...	51.4	849.3	0.0	213.7	5.10	12.4	75.0	2.3

Πίνακας 1. Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων νερών της περιοχής Θερμοπηγής - Σιδηροκάστρου (σε mg/l).
Table 1. The results of chemical analyses of waters from the Thermopigi-Sidirokastro area (expressed in mg/l)

και προέρχο-νται από την έντονη κυκλο-φορία και α-ποθέσεις γεω-θερμικών ρευ-στών, παρό-μοιων με των σημερινών.

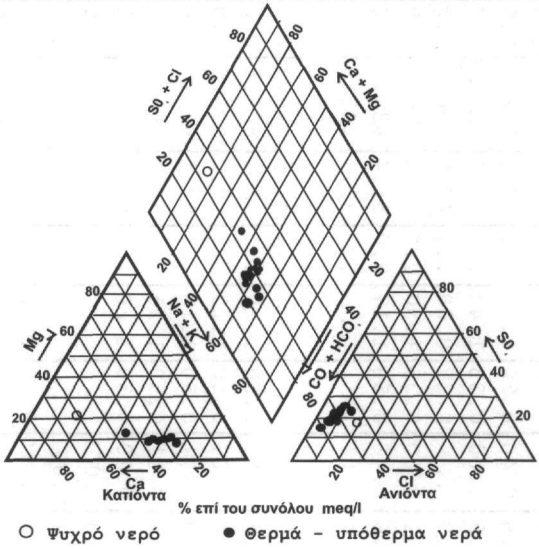
Από τεκτο-νικής πλευράς διαπιστώνο-νται ρήγματα Α-Δ, ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ, με νεώτερα αυτά της Α-Δ διεύ-θυνσης.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Για τη διερεύνηση του γεωχημικού χαρακτήρα των νερών του γεωθερμικού πεδίου Θερμοπηγής-Σιδηροκάστρου χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων του ΙΓΜΕ από διάφορες θέσεις δειγματοληψίας, κυρίως γεωθερμικές και ερευνητικές και παραγωγικές γεωτρήσεις του Ι.Γ.Μ.Ε. και πηγές της περιοχής.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίν.1.

4. ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ



Σχ.2. Παρουσίαση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων σε τριγραμμικό διάγραμμα Piper.
Fig.2. Presentation of the values of chemical analyses on a trilinear diagram, according to Piper.

Από τη μεταφορά των τιμών πάνω σε τριγωνικό διάγραμμα (Σχ. 2) και την ταξινόμηση κατά Davis & De Wiest (1966) (προκύπτει ότι τα γεωθερμικά ρευστά είναι του τύπου Na(Ca)-HCO_3, όπου η συμμετο-χή του Ca^{2+} στο κατιονικό φορτίο είναι σε οριακό ση-μείο, με αποτέλεσμα τα νερά να βρίσκονται στο όριο μεταξύ των Na-HCO_3 και Ca,Na-HCO_3 τύπων νερού. Ακό-μη και νερά θερμοκρασίας 17-23°C προβάλλονται στην ίδια αυτήν περιοχή όπως και τα γεωθερμικά. Νερά του τύπου Na-HCO_3 είναι αυτά των δειγμάτων Sd-1, ΣΔ-9, ΣΔ-13, ΣΔ-14 και ΣΔ-17, με συμμε-τοχή του Ca^{2+} κατά 24-32% και του Na^+ κατά 54-62% επί του ολικού κατιονικού φορ-τίου. Στον Ca,Na-HCO_3 τύπο ανήκουν τα δείγματα Sd-2a, Sd-3a, Sd-5, Sd-7, Sd-8, Sd-14a, ΣΔ-8, ΣΔ-11, ΣΔ-12, ΣΔ-15, ΣΔ-16, ΣΔ-18, ΣΔ-19, ΣΔ-20, ΣΔ-21, με συμμετοχή του Na^+ κατά 38-55% και του Ca^{2+} κατά 30-45%. Πιο ξεκάθαρα είναι τα πράγματα για το δείγμα ΣΔ-8, που ανήκει στον Ca,Na-HCO_3 τύπο (συμμετοχή Ca^{2+} 45.7%). Τέλος, το καθαρά ψυχρό μετεωρικό νερό ΣΔ-4 (15°C) είναι Ca(Mg)-HCO_3 τύπου.

Τα γεωθερμικά νερά παρουσιάζουν Σύνολο Διαλυμένων Αλάτων, TDS, μεταξύ 1421-1989 mg/l και συνεπώς θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν ως νερά "γλυκά" με μικρή επιβάρυνση σε άλατα, αφού η τιμή του TDS είναι πολύ κοντά στην οριακή τιμή των 1000 mg/l. Μόνον το ψυχρό δείγμα ΣΔ-4 παρουσιάζει TDS πολύ χαμηλό (391 mg/l) και ξεχωρίζει από τα γεωθερμικά.

Το pH κυμαίνεται 6.4-7.5. Η μικρή οξύτητα (pH<7) οφείλεται πιθανότατα στην ύπαρξη διαλυμένου CO_2 σε μικρές ποσότητες στα νερά της περιοχής.

Οι συγκεντρώσεις Na^+ στα γεωθερμικά νερά είναι αυξημένες. Η παρουσία του μπορεί να αποδοθεί στην υδρόλυση Na-ούχων πλαγιοκλάστων και ιδίως του αλβίτη ($NaAlSi_3O_8$), θεμελιώδους ορυκτού των γνευσιακών και γρανιτικών πετρωμάτων.

Οι συγκεντρώσεις του Ca^{2+} κυμαίνονται 129-170 mg/l στα γεωθερμικά νερά και μόνον 62 mg/l στο ψυχρό νερό ΣΔ-4. Η παρουσία των ιόντων Ca^{2+} μπορεί να αποδοθεί είτε σε διάλυση του $CaCO_3$ των τραβερτινών και των λατυποπαγών βάσης μέσα στους οποίους κυκλοφορούν κάποια από τα νερά αυτά, είτε στη διαλυτοποίηση του $CaCO_3$ των μαρμάρων του υποβάθρου και στη συνέχεια σε απώλεια μέρους του αρχικού Ca^{2+} των γεωθερμικών νερών εξ αιτίας καθίζησης $CaCO_3$ κατά την άνοδο των γεωθερμικών ρευστών λόγω απώλειας CO_2. Η πρώτη εκδοχή στηρίζεται στην ύπαρξη δύο γεωθερμικών υδροφόρων οριζόντων, ενός βαθύτερου (πρωτεύοντος) σε βάθη 250-400 m στο λατυποπαγές βάσης (οροφή του υποβάθρου) και ενός επιφανειακού σε βάθη 20-50 m μέσα στους τραβερτίνες, από τον οποίον τροφοδοτούνται και οι περισσό-τερες γεωτρήσεις και πηγές. Η δεύτερη άποψη βασίζεται στην ίδια την παρουσία των τραβερτινών, δηλ. τα γεωθερμικά νερά, έχοντας υψηλές θερμοκρασίες και όξινο χαρακτήρα, εμπλουτίσθηκαν σε Ca^{2+} από τα μάρμαρα του υποβάθρου. Κατά την έξοδό τους μετά την πτώση πίεσης, απώλειας CO_2 και ελάττωσης της θερμοκρασίας απέθεσαν Ca^{2+} με τη μορφή $CaCO_3$ δημιουργώντας τους τραβερτίνες. Ακόμη και σήμε-ρα, μικρές ποσότητες $CaCO_3$ αποτίθενται από τα νερά της περιοχής. Η δεύτερη εκδοχή θεωρείται ως η πιθανότερη, ενώ εικάζεται ότι η αρχική συγκέντρωση του Ca^{2+} είναι μεγαλύτερη αυτής που εμφανίζουν τα γεωθερμικά νερά, χάνοντας ένα μέρος λόγω καθίζησης $CaCO_3$. Το ότι τα δείγματα των ερευνητικών γεωτρήσεων Sd-5 και Sd-8, που προέρχονται από το κροκαλοπαγές βάσης, παρουσιάζουν 142.3 και 169.3 mg/l Ca^{2+} συνηγορεί προς την κατεύθυνση αυτή.

Τόσο τα γεωθερμικά νερά όσο και τα υπόθερμα είναι εμπλουτισμένα σε SO_4^{2-}, γεγονός που αποδίδεται στη διάλυση ευδιάλυτων θειούχων αλάτων και πολυμεταλ-λικών σουλφιδίων που αφθονούν στον ορεινό όγκο του Αγκίστρου. Οι υψηλότερες συ-γκεντρώσεις συναντώνται στα δείγματα ΣΔ-8 και ΣΔ-20, που βρίσκονται πλησιέστερα στην περιοχή της θειούχου μεταλλοφορίας. Εξάλλου, στις γεωτρήσεις Sd-3, Sd-6, Sd-8, Sd-9 και Sd-11 εμφανίζονται φλεβικές αποθέσεις μικτών θειούχων ορυκτών στο κροκαλοπαγές βάσης και εν μέρει (Sd-8) στο υπόβαθρο.

Τα Cl^- παρουσιάζουν συγκεντρώσεις ελαφρώς αυξημένες (41-71 mg/l) και μόνο στο ψυχρό νερό ΣΔ-4 (33.7 mg/l) είναι παρόμοια με αυτές των κοινών νερών.

Το SiO_2 παρουσιάζει τιμές 28 - 75 mg/l. Τα υπόθερμα νερά (17-22°C) της πε-ριοχής, παρά τη χαμηλή θερμοκρασία τους, παρουσιάζουν υψηλή περιεκτικότητα, ίση με αυτή των γεωθερμικών. Αντίθετα, υπάρχουν γεωθερμικά νερά που παρουσιάζουν χαμηλές συγκεντρώσεις (27-28 mg/l) SiO_2. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη δύο διαφορετικών γεωθερμικών υδροφόρων. Οι διαφορετικές τιμές του διαλυμένου SiO_2 οδηγούν στη σαφή διάκριση δύο κατηγοριών: Στην πρώτη κατηγορία εντάσσεται η πλειοψηφία των δειγμάτων με SiO_2, μεταξύ 58 και 76 mg/l, και τα οποία ανήκουν στον επιφανειακό γεωθερμικό ορίζοντα και εντοπίζονται μέσα στους τραβερτίνες. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα νερά των ερευνητικών γεωτρήσεων Sd-5 και Sd-8 (27-28 mg/l), που προέρχονται από το κροκαλοπαγές βάσης. Είναι αρκετά δύσκολη η ερμηνεία αυτού του γεγονότος. Πολύ πιθανώς, η αυξημένη συγκέντρωση SiO_2 στα νερά του επιφανειακού γεωθερμικού υδροφόρου οφείλεται σε διάλυση πυριτικών ορυ-κτών από τα νερά, κατά την κυκλοφορία τους κοντά στην επιφάνεια.

Τα HCO_3^- είναι το κυρίαρχο ανιόν των νερών της περιοχής (ποσοστό 70-80%).

Η περιεκτικότητα σε Li^+ βρίσκεται μέσα στα πλαίσια των τιμών που παρουσιά-ζουν τα κοινά υπόγεια νερά.

Χαρακτηριστική είναι η σχετικά αυξημένη συγκέντρωση F^-. Εκτός από την πρω-τογενή προέλευση του F^- που σχετίζεται με τα υδροθερμικά διαλύματα που έδωσαν και την πρωτογενή θειούχο μεταλλοφορία, άλλες πηγές προέλευσής του στα νερά αποτελούν οι αμφίβολοι (κεροστίλβη), ο απατίτης, ο φθορίτης και οι μαρμαρυγίες (Καλλέργης 1986). Ιδιαίτερα η υδρόλυση του φθοροαπατίτη (Stumm & Morgan 1970) και του φθορίτη ελευθερώνει F^-. Η διαλυτότητα του φθορίτη στο νερό επηρεάζεται από τις συγκεντρώσεις των αλάτων και την παρουσία SiO_2 (Ellis & Mahon 1977). Γενικά το F^- διαλύεται πολύ εύκολα και γρήγορα από τα πετρώματα από τα κυκλοφο-ρούντα θερμά νερά (Ellis 1970) ενώ εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι εύκολα αποπλένεται και από την ρυολιθική κίσσηρη (Ellis & Mahon 1977).

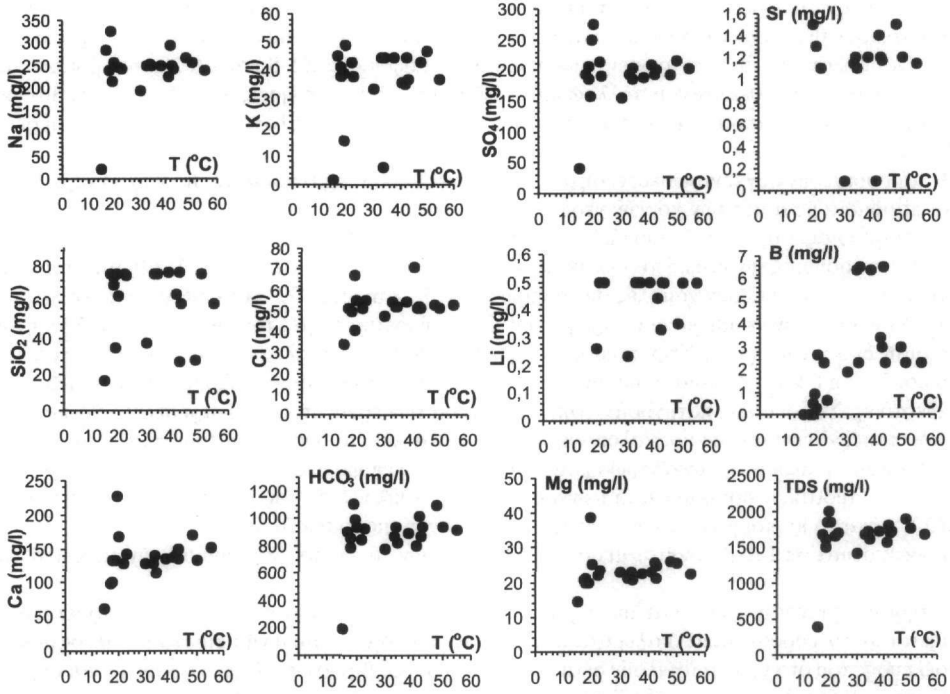
Τα γεωθερμικά νερά έχουν κυκλοφορήσει μέσα στα ρήγματα της περιοχής και οι κατά θέσεις αυξημένες συγκεντρώσεις σε φθοριούχα ορυκτά στο γνευσιακό υπόβαθρο έχουν εμπλουτίσει σε F^- τα νερά. Πιθανότατα κατά τη βαθειά και μακρινή κυκλοφο-ρία τους τα γεωθερμικά νερά έχουν διέλθει και από αποφύσεις του πλουτωνίτη της Βροντούς προκαλώντας υδρόλυση των φθοριούχων ορυκτών (αμφιβόλων, μαρμαρυγιών, α-πατίτη), αφού σε πολλά γεωθερμικά πεδία η παρουσία F^- στα θερμά νερά σχετίζε-ται με την παρουσία γρανιτικών πετρωμάτων. Δεν αποκλείεται πάντως το F^- να συ-νδέεται και με την παρουσία σύνδρομων ορυκτών της θειούχου μεταλλοφορίας [αν και, εκτός των αμφιβόλων, δεν έχουν διαπιστωθεί (Κατιρτζόγλου κ.ά. 1994) άλλα φθοριούχα ορυκτά της παραγένεσης] ή ακόμη και με τα ρυολιθικά του Σήτσι-Κάμεν.

Το βόριο (Β), στοιχείο ενδεικτικό της γεωθερμικής προέλευσης των νερών, εμ-φανίζεται σε συγκεντρώσεις 0.9-6.5 mg/l, που είναι σχετικά υψηλότερες των υπο-γείων νερών.

Η αυξημένη παρουσία NO_3^- στις πηγές της περιοχής των Λουτρών (ΣΔ-11, Σ-12, ΣΔ-13, ΣΔ-14) μπορεί να αποδοθεί σε ανθρώπινη δραστηριότητα.

Η σχέση Mg/Ca για τα εξεταζόμενα γεωθερμικά νερά δίνει τιμές 0.25-0.35, υποδεικνύοντας την υδροφορία στα ασβεστολιθικά πετρώματα και τους τραβερτίνες. Ο λόγος Na/Cl για τα γεωθερμικά νερά κυμαίνεται μεταξύ 4.9 και 12.2, δηλ. είναι πολύ μεγαλύτερος του 1, γεγονός που υποδεικνύει νερό προερχόμενο από υδροφόρους σε αλκαλικά μαγματικά ή μεταμορφωμένα πετρώματα. Ο λόγος Na/K παίρνει τιμές 8.9-35.5 που αντιστοιχούν σε περιοχές εμπλουτισμού υδροφόρων, μετά από μεγάλη σχετικά υπόγεια κυκλοφορία.

Στο διάγραμμα του Σχ.3 φαίνεται η σχέση διαφόρων στοιχείων και του TDS με τη θερμοκρασία (Τ). Με εξαίρεση το ψυχρό δείγμα ΣΔ-4, δεν υπάρχει καμιά σχέση με τη Τ, αφού τα νερά παρουσιάζουν παρόμοιες συγκεντρώσεις είτε η Τ είναι υψηλή (50°C) είτε χαμηλότερη (19-20°C). Δεν προκύπτει σαφής διάκριση του γεωθερμικού πόλου. Με εξαίρεση το ΣΔ-4, που είναι αντιπροσωπευτικό των ψυχρών νερών, όλα τα υπόλοιπα νερά παρουσιάζουν σημαντική διασπορά των σημείων τους, ως αποτέλεσμα της παρόμοιας χημικής σύστασης μεταξύ γεωθερμικών και ψυχρότερων-υπόθερμων νερών της περιοχής. Αυτό πιθανολογεί ότι τα υπόθερμα νερά έχουν την ίδια προέλευση με τα θερμά του επιφανειακού υδροφόρου αλλά λόγω των εκτεταμένων υδροπερατών τραβερτινικών αποθέσεων έχουν διανύσει μεγαλύτερη απόσταση, χάνοντας σημαντικό μέρος της θερμοκρασίας τους και διατηρώντας τον χημισμό τους.



Σχ. 3. Συσχετισμός διαφόρων στοιχείων με τη θερμοκρασία.
Fig.3. Relationship between different components and ions with temperature.

Η εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου WATEQ-F των Truesdell & Jones(1974) βοήθησε στον προσδιορισμό της pCO_2 και των δεικτών κορεσμού ως προς τον ασβε- στίτη, αραγωνίτη, χαλαζία, τάλκη κ.ά. ορυκτά.

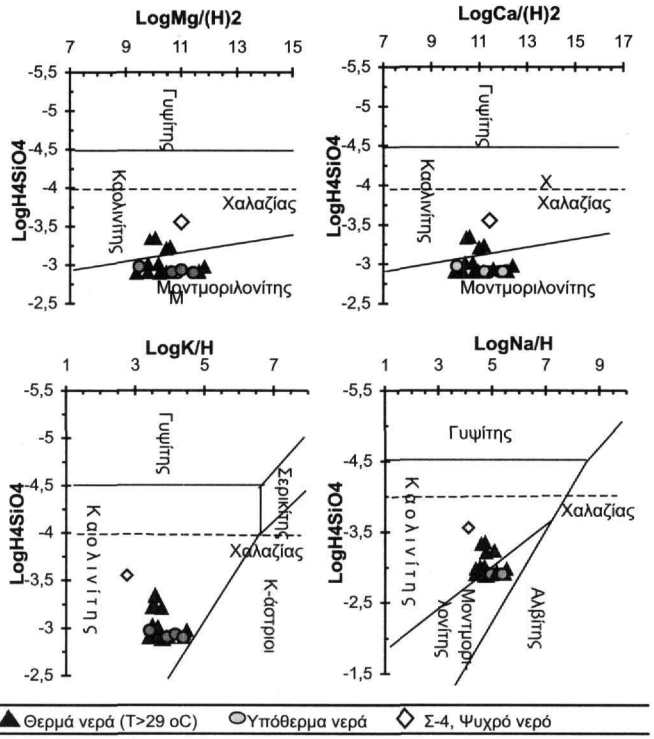
Τα γεωθερμικά νερά της μελετηθείσας περιοχής παρουσιάζουν τιμές pCO_2 μεταξύ $10^{-0.384}$ και $10^{-1.053}$, τιμές ελαφρώς υψηλότερες αυτών που προέρχονται από το έδαφος ή τη βιολογική δραστηριότητα ($10^{-0.5}$ - $10^{-3.5}$). Το γεγονός αυτό συνδέεται και με την παρουσία διαλυμένου CO_2. Το ψυ-χρό νερό ΣΔ-4 έχει $pCO_2=10^{-1.986}$, ενώ γενική είναι η διαπίστωση ότι τα ψυ-χρότερα νερά έχουν μικρό-τερες τιμές pCO_2 από αυ-τές των θερ-μότερων. Η υδρόλυση του $CaCO_3$ των μαρμάρων της Ροδόπης φαί-νεται να α-ποτελεί την πιθανότερη αιτία της δημιουργίας του CO_2 των γεωθερμικών νερών.

Τα νερά της περιοχής, με εξαίρεση το δείγμα ΣΔ-4, είναι κορεσμένα σε ασβεστίτη, γεγο-νός ενδεικτικό της ικανότητας απόθεσης $CaCO_3$ από τα γεωθερ-μικά αυτά νερά. Αυτό άλλωστε επαληθεύεται και από τη θετική τιμή του δείκτη Langelier, ενώ ο ποσοτικός δείκτης Ryznar έχει τιμές γύρω στο 6 (κοντά στην οριακή τιμή της

τάσης α-πόθεσης). Οι χαμηλές τιμές δείχνουν ότι δεν προκύπτει έ-ντονο πρόβλημα καθαλατώσεων από τα γεωθερμικά νερά Σιδηρο-κάστρου.

Πίνακας 2. Δείκτης κορεσμού για διάφορα ορυκτά.
Table 2. Saturation Index for various minerals.

ΔΕΙ-ΓΜΑ	Is Ασβε-στίτη	Is Χαλα-ζία	Is Αραγω-νίτης	Is Δολο-μίτης	Is Τάλκης	Is Ανυ-δρίτης	Is Γύψος
Sd-1	0.434	0.868	0.286	0.325	-3.345	-1.628	-1.343
Sd-2a	1.181	0.799	1.049	2.080	3.159	-1.303	-1.227
Sd-3a	0.456	0.582	0.332	0.601	-2.234	-1.181	-1.192
Sd-5	0.416	0.415	0.284	0.582	-3.550	-1.339	-1.271
Sd-7	0.356	0.722	0.216	0.372	-2.676	-1.511	-1.343
Sd-8	0.487	0.350	0.359	0.678	-3.725	-1.241	-1.213
Sd-14a	0.476	0.739	0.345	0.671	-1.814	-1.285	-1.224
ΣΔ-4	-0.328	0.608	-0.480	-1.081	-3.809	-2.303	-1.969
ΣΔ-8	0.596	1.191	0.448	0.717	-1.148	-1.263	-0.984
ΣΔ-9	0.591	1.230	0.441	0.766	0.282	-1.660	-1.351
ΣΔ-11	0.048	0.858	-0.084	-0.215	-3.737	-1.328	-1.263
ΣΔ-12	0.401	0.920	0.266	0.492	-1.556	-1.379	-1.280
ΣΔ-13	0.057	0.964	-0.080	-0.173	-3.082	-1.460	-1.332
ΣΔ-14	0.508	0.985	0.370	0.672	-0.777	-1.421	-1.281
ΣΔ-15	0.643	0.751	0.516	1.087	-0.128	-1.254	-1.238
ΣΔ-16	0.441	1.132	0.296	0.438	-1.449	-1.478	-1.239
ΣΔ-17	0.675	1.204	0.527	0.946	1.001	-1.640	-1.343
ΣΔ-18	1.066	0.969	0.929	1.796	2.345	-1.369	-1.238
ΣΔ-19	0.514	1.181	0.365	0.475	-1.014	-1.506	-1.209
ΣΔ-20	-0.143	1.108	-0.291	-0.808	-5.560	-1.315	-1.042
ΣΔ-21	0.743	1.150	0.597	1.042	0.777	-1.474	-1.224

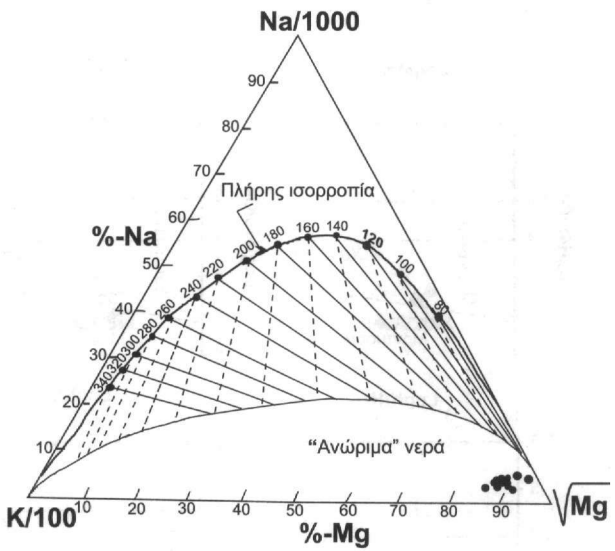


Σχ. 4. Προβολή των νερών στα πεδία σταθερό-τητας των πυριτικών ορυκτών.
Fig. 4. A plot of the waters on the stability diagrams of silica minerals.

Πίνακας 3. Εκτίμηση των θερμοκρασιών (°C) του βαθύτερου ταμιευτήρα με τη χρήση χημικών γεωθερμομέτρων.

Table 3. Estimation of temperature (°C) in deeper reservoir by the use of chemical geothermometers.

ΔΕΙΓΜΑ	T(°) νερού	T(°C) SiO_2	T(°C) Na/K	T(°C) Na-K-Ca	T(°C) Na-Li	T(°C) K-Mg	T(°C) Li-Mg
Sd-1	19.0	85.9	130.3	84.8	64.0	69.7	55.1
Sd-2a	41.0	113.7	248.2	194.0	114.7	88.3	65.0
Sd-3a	55.0	109.6	246.1	192.8	119.4	89.4	68.2
Sd-5	42.0	75.1	214.0	182.5	81.6	86.4	57.6
Sd-7	30.0	88.3	258.9	196.5	84.7	86.7	51.1
Sd-8	48.0	76.6	248.9	195.7	90.3	91.3	58.6
Sd-14a	43.0	109.6	242.1	192.1	118.0	90.4	67.2
ΣΔ-4	15.0	56.8	171.2	11.6	---	26.5	---
ΣΔ-8	19.5	121.7	265.9	99.5	---	83.8	---
ΣΔ-9	17.0	121.7	247.7	201.5	---	95.4	---
ΣΔ-11	42.5	122.4	262.2	202.6	116.1	95.0	68.9
ΣΔ-12	38.0	122.4	262.2	202.6	116.1	94.3	68.3
ΣΔ-13	34.5	121.7	262.2	204.3	116.1	95.2	69.1
ΣΔ-14	33.0	121.7	262.2	203.0	116.1	95.1	68.8
ΣΔ-15	50.0	121.7	265.4	204.8	114.1	93.8	66.7
ΣΔ-16	23.0	121.4	245.0	193.8	---	89.5	---
ΣΔ-17	18.0	120.7	247.4	197.8	---	90.6	---
ΣΔ-18	34.0	121.7	85.8	53.1	115.5	48.4	68.1
ΣΔ-19	18.0	117.8	257.5	199.8	---	93.7	---
ΣΔ-20	20.0	112.9	271.6	205.1	114.6	95.1	66.8
ΣΔ-21	22.0	121.7	260.0	201.8	117.3	93.7	68.6



Σχ.5. Απεικόνιση των νερών στο τριγω-νικό διάγραμμα Giggenbach (1988).

Fig.5. Classification of the waters on the trilinear diagram according to Giggenbach (1988).

Όλα τα δείγματα εμφανί-ζονται υπερκορεσμένα ως προς τον χαλαζία, γεγονός που υπο-δεικνύει ότι η τιμή του SiO_2 εξαρτάται περισσότερο από τη διάλυση πυριτικών ορυκτών, παρά από τη θερμοκρασία.

Για τα ορυκτά του γύψου και ανυδρίτη, όλα τα νερά δείχνουν σημαντικό βαθμό υποκορεσμού, γεγονός που εναρμονίζεται με το κρυσταλλικό γεωλογικό περι-βάλλον.

Με τη βοήθεια του θερμο-δυναμικού μοντέλου WATEQ-F προσδιορίσθηκαν οι λογάριθμοι της ενεργότητας των H_4SIO_4, K/H, Na/H, $Mg/(H)^2$, $Ca/(H)^2$ και τοποθετήθηκαν πάνω στα διαγράμματα σταθε-ρότητας των πυ-ριτικών ορυκτών. Προέκυψε ότι τα δείγματα Sd-1, ΣΔ-4, Sd-5, Sd-7 και Sd-8 βρί-σκονται στο πε-δίο σταθε-

ρότητας του καολινίτη (Σχ.4) ενώ τα υπόλοιπα στο πε-δίο σταθερότητας του μοντμοριλ-λονίτη. Αυτό υ-ποδεικνύει την ενδεχόμενη βαθιά προέλευση αυτών και τη μεγάλη χρονική διάρκεια παραμονής και ε-παφής του θερ-μού νερού με το περιβάλλον πέ-τρωμα. Το ψυχρό νερό ΣΔ-4 δια-φοροποιείται από την περιοχή προ-βολής των υπο-λοίπων.

Τα χημικά γεωθερμόμετρα SiO_2 (Fournier 1981), Na/K (Arnorrson et al. 1983), Na-K-Ca (Fournier & Truesdell 1973), Na-Li (Fouillac & Michard 1981), K-Mg (Giggenbach et al. 1988) και Li-Mg (Kharaka & Mariner 1989) που εφαρμόσθηκαν προ-τείνουν σαν αρχικές θερμοκρασίες των νερών αυτές του Πίν. 3.

Το γεωθερμόμετρο SiO_2 δίνει θερμο-κρασίες των 100-120 °C. Αν μέρος του SiO_2 δεν έχει γεωθερμική προέλευση, αλλά είναι αποτέλεσμα διεργασιών διά-λυσης κοντά στην επιφάνεια, τότε οι τιμές αυτές πρέπει να είναι ελαφρώς αυξημένες από τις πραγματικές.

Το γεωθερμομέτρο Na/K δίνει υπερ-βολικά υψηλές και μακρυά από την πρα-γματικότητα τιμές αφού τα νερά είναι ελαφρώς όξινα, με περίσσεια CO_2 και αποθέτουν ανθρακικά άλατα, ενώ παράλ-ληλα η μεταβολή του λόγου Na/K με τη θερμοκρασία δεν είναι υπερβολή και συνεπώς δεν εκφράζει τη βαθιά ισορροπία μεταξύ θερμών νερών και αστρίων. Δεν λαμβάνεται γι' αυτό σοβαρά υπόψη στην περίπτωση του Σιδηροκάστρου.

Η χρήση του γεωθερμομέτρου Na-K-Ca με σκοπό τη διόρθωση του προηγουμένου, δίνει τιμές 85-207°C (μεγαλύτερη συχνότητα τιμών 190-200°C), οι οποίες θεωρού-νται επίσης υψηλές, αφού τα νερά είναι ελαφρώς όξινα και υπάρχει έλλειψη ισορ-ροπίας θερμών νερών και αργιλοπυριτικών ορυκτών. Ισχύει κι εδώ το προηγούμενο συμπέρασμα.

Το εμπειρικό γεωθερμόμετρο Na-Li δίνει θερμοκρασίες 64-119°C, με μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης γύρω στους 110°C.

Από την κατάταξη των γεωθερμικών νερών στο τριγωνικό διάγραμμα του Giggen-bach (1988) προκύπτει ότι τα γεωθερμικά νερά είναι "ανώριμα νερά" (Σχ. 5), για τα οποία η χρήση του γεωθερμομέτρου K-Mg επιτρέπεται και δίνει τιμές των 95 °C.

Το εμπειρικό γεωθερμόμετρο Li-Mg δίνει θερμοκρασίες 55-70°C, με συνηθέστε-ρες τιμές 60-70°C, που θεωρούνται ελαφρώς υποβιβασμένες (πρόσφατη γεώτρηση του ΙΓΜΕ βρήκε νερά θερμοκρασίας 75 °C).

Για την εφαρμογή των χημικών γεωθερμομέτρων λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράγοντες που αναφέρονται παραπάνω και καθιστούν μερικά από αυτά αναξιόπιστα και συγκεκριμένα αυτά των Na/K, Na-K-Ca και Li-Mg. Από τη συνεκτίμηση των τιμών που δίνουν τα υπόλοιπα γεωθερμόμετρα προκύπτει ως πιθανότερη θερμοκρασία του βαθιού γεωθερμικού ρευστού γύρω στους 100°C. Σ' αυτό συνηγορεί και η παρουσία εκτεταμένων αποθέσεων τραβερτινών, στοιχείο ενδεικτικό όχι υψηλών θερμοκρασιών, εκτός και αν οξυανθρακικά νερά, μετά την ψύξη τους, έρχονται σε επαφή με ασβεστολίθους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ARNORRSON, S., GUNNLAUGSSON, E., & SVARARSSON, H. 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland III. Chemical geothermometry in geothermal investigations, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 547-566.

DAVIS, S.N. & DE WIEST R.J.M. 1966. *Hydrogeology*, New York, 463 pp (John Wiley & Sons).

ELLIS, A.J. 1970. Quantitative Interpretation of Chemical Characteristics of Hydrothemal Systems. *Geothermics (Special Issue)* 2, 516-528.

ELLIS A.J. & MAHON, W.A.J. 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press Inc, 392 pp.

FOUILLAC, C., & MICHARD, G. 1981. Sodium lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics* 10, 55-79.

FOURNIER, R.O. & Truesdell, A. H. 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 37, 1255-1275.

FOURNIER, R.O. 1981. Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. *In: Geothermal Systems:Principles and Case Histories, Ryback L. And Muffler L.J.P. (Eds), Wiley, New York,* 109-143.

GIGGENBACH, W.F., GONFIANTINI, R., JANGI, B.L., & TRUESDELL, A. H., 1983. Isotopic an chemical composition of Parbati geothermal recharges, NW Himalaya, India. *Geothermics* 12, *199-222.*

GIGGENBACH W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochim. Cosmochimica Acta* 52, *2749-2765.*

ΚΑΛΛΕΡΓΗΣ, Γ. 1986. *Εφαρμοσμένη Υδρογεωλογία*, Τόμ. Α', ΤΕΕ, Αθήνα.

ΚΑΤΙΡΤΖΟΓΛΟΥ, Κ., ΧΑΤΖΗΚΥΡΚΟΥ, Α. & ΔΗΜΗΤΡΟΥΛΑ, Μ., 1994. Μεταλλοφορίες του ορεινού συγκροτήματος Μενοικίου - Βροντού - Αγκίστρου (Μακεδονία, Ελλάδα). *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας,* XXX/I, *497-505, Πρακτικά 7ου Συνεδρίου Ε.Γ.Ε. (Θεσσαλονίκη, Μάιος 1994).*

KHARAKA, Y. K., & MARINER R. H. 1989. Chemical geothermometers and their application formation waters from sedimentary basins. *In: Naeser, N.D. and Mc Collon, T.H. (eds) Thermal History of sedimentary Basins, Springer-Verlag, N. York,* 99-117.

ΜΑΡΑΤΟΣ, Ν. 1966. Το ηφαίστειον Σήτσι-Κάμεν εις το Όρος Άγκιστρον. *Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρείας,* VII/1, σελ. 93-106.

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ, Ε. & ΧΡΗΣΤΟΥ, Ο. 1990. Γεωλογικά και υδρογεωλογικά στοιχεία από τη μελέτη των ιαματικών πηγών του Δήμου Σιδηροκάστρου και της Κοινότητας Αγγίστρου Σερρών. *Πρακτικά 2ου Συνεδρίου για τα θερμομεταλλικά νερά (Θεσ/νίκη 7-9 Οκτ. 1988),* σελ. 216-227.

STUMM, W. & MORGAN, J. 1970. *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.* N. York, 583 pp. (John Wiley & Sons)

TRUESDELL, A. H. & JONES, B. F 1974. WATEQF a computed programme for calculating chemical equilibria of natural waters. *U.S. Geol. Surv. Journ. Res.,* 2, 233-248.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1093-1100, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1093-1100, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΣΤΗ ΝΕΑ ΧΙΛΙΕΤΙΑ*

Α. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ[1]

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Είναι γνωστό ότι το παγκόσμιο ενδιαφέρον είναι στραμμένο τα τελευταία χρόνια στις πιθανές καταστροφικές συνέπειες στην υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των φυτών, λόγω της ρύπανσης του περιβάλλοντος με τοξικά χημικά στοιχεία. Η εφαρμοζόμενη μεθοδολογία για την εκτίμηση της έντασης και της χωρικής έκτασης αυτών των επικίνδυνων στοιχείων, καθώς και των επιπτώσεών τους, είναι η αναγνώριση των αλλαγών στα επίπεδα συγκέντρωσής τους στο επιφανειακό γήϊνο περιβάλλον, που είναι αντικείμενο μελέτης της εφαρμοσμένης γεωχημικής έρευνας. Συνεπώς, για να εξασφαλισθεί η ποιότητα ζωής στον πλανήτη μας, καθώς και η ισόρροπη ανάπτυξη στο μέλλον, απαιτείται η δημιουργία ενός υψηλής ποιότητας αρχείου πολυστοιχειακής γεωχημικής πληροφόρησης των επιφανειακών υλικών.

ABSTRACT

It is a well-known fact that international interest, during the last few years, has been turned onto the possible hazardous consequences on the health of humans, animals and plants, because of environmental contamination by toxic chemical elements. The rapid rates of economic development and population increase on our planet have caused the aggravation of environmental problems, concerned with degradation from uncontrolled urban and industrial development, intensive agriculture and overexploitation of water resources. All these problems are affecting, on a global scale, the chemistry and sustainability of life support systems. The methodology applied to evaluate the intensity and area extent of these problems, as well as their effects, is concerned with the recognition of changes in the level of chemical elements on the earth's surface environment, which is the subject studied by the branch of science known as applied geochemistry. Consequently, to secure the sustainable development of our planet, it is required to create a high quality geographical information database of the chemistry of surface earth materials on which the well-balanced development of life is based. The Geological Survey of each country is participating in the project of "Global Geochemical Baselines", which aims to compile the multi-element Global Geochemical Atlas, that is the chemical atlas of earth materials for 78 chemical elements by the year 2010. The European part of the project has started in 1998, and results will be published by the year 2004. Resulting information will be useful to agriculture, animal-rearing, epidemiology, urban planning, legislation and to policy- and decision-makers in general, which are all related to the sustainable development of our planet. Completion of this very significant project for effective management of the global surface environment in the new millennium, and for better quality of life of the present and all future generations, will depend on the availability of funds.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Γεωχημεία, παγκόσμια, περιβάλλον, τοξικά στοιχεία, διαχείριση.
KEY WORDS: Geochemistry, global, environment, toxic elements, management.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η λιθόσφαιρα είναι η ουσιαστική βάση, πάνω στην οποία αναπτύσσονται τα εδάφη και τα φυτά, και διά μέσου της οποίας κυκλοφορεί το νερό και οι υγροί ρυπαντές. Η ποιότητα της ζωής βασίζεται, σε μεγάλο βαθμό, στο χημισμό του επιφανειακού αυτού στρώματος της γης. Όμως, οι ανθρώπινες δραστηριότητες ρυπαίνουν το περιβάλλον και θέτουν σε κίνδυνο τη φυσική ισορροπία, αλλά και τη φυσική διακύμανση των χημικών στοιχείων που οφείλεται στη διαφοροποίηση του χημισμού των διαφόρων λιθομονάδων. Η διατάραξη αυτής της φυσικής διακύμανσης των χημικών στοιχείων, η οποία καθορίζεται από τις γεωλογικές διεργασίες εδώ και τουλάχιστον πέντε δισεκατομμύρια χρόνια, θα έχει καταστροφικές συνέπειες στη ζωή του ανθρώπου.

* GLOBAL GEOCHEMICAL BASELINES FOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT IN THE NEW MILLENNIUM –

1. Institute of Geology and Mineral Exploration, 70 Messoghion Street, Gr-115 27 Athens, Greece.

Για το λόγο αυτό θεωρείται πολύ σημαντικό να αποτυπωθεί σε χάρτες η γεωχημική διακύμανση των χημικών στοιχείων, τα οποία είναι αναγκαία για όλα τα έμβια όντα (όπως Cl, Co, Cu, F, I, Mn, Mo, P, S, Se, V, Zn κ.ά.), καθώς και των βλαβερών τοξικών στοιχείων (όπως As, Be, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Tl, U κ.ά.), μέσα στην επόμενη δεκαετία. Έτσι να δημιουργηθεί η απαιτούμενη βάση πληροφοριών για την ορθολογιστική διαχείριση του φυσικού περιβάλλοντος, το οποίο έχει υποστεί σοβαρές καταστροφές από τις πιέσεις της σύγχρονης βιομηχανικής, αγροτικής και οικιστικής ανάπτυξης.

Οι περισσότερες Γεωλογικές Υπηρεσίες ανά την υφήλιο, αν και εργάζονται συστηματικά, δεν έχουν ολοκληρώσει τους πολυστοιχειακούς γεωχημικούς άτλαντες της χώρας τους. Αυτή η έλλειψη συστηματικής γεωχημικής πληροφόρησης για το μεγαλύτερο τμήμα του στερεού φλοιού της γης θα καλυφθεί από το έργο της Παγκόσμιας Γεωχημικής Χαρτογράφησης, το οποίο θα εκτελεσθεί από όλες τις εθνικές Γεωλογικές Υπηρεσίες υπό την αιγίδα της Διεθνούς Ένωσης Γεωλογικών Επιστημών (International Union of Geological Sciences, IUGS) και του Διεθνούς Συνδέσμου Γεωχημείας και Κοσμοχημείας (International Association of Geochemistry and Cosmochemistry, IAGC), εφ' όσον εξασφαλισθεί η απαιτούμενη χρηματοδότηση. Ήδη, από το 1998, οι περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες καλύπτονται υπό την αιγίδα της Ένωσης Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών (Forum of European Geological Surveys, FOREGS).

Δεδομένου ότι η διαχείριση των περιβαλλοντικών θεμάτων είναι πολύ δύσκολη, εφ' όσον τα περισσότερα προβλήματα είναι διεθνή και όχι εθνικά, γίνεται προσπάθεια περαιτέρω ανάλυσης της σημασίας του εν λόγω έργου. Η συστηματική πολυστοιχειακή γεωχημική χαρτογράφηση για το περιβάλλον είναι αναγκαία, γιατί θα παρέχει τα επιστημονικά δεδομένα για να πληροφορηθούν τα κέντρα λήψης των αποφάσεων την πραγματική κατάσταση του χερσαίου επιφανειακού στρώματος του πλανήτη μας, καθώς και για τη δημιουργία αποτελεσματικής νομοθεσίας για την προστασία και αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Γι' αυτούς τους λόγους τα γεωχημικά δεδομένα απαιτείται:

1. να παραχθούν με την ίδια ακριβώς μεθοδολογία από όλα τα κράτη,
2. να είναι διαθέσιμα σε ψηφιακή μορφή για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε γεωγραφικά συστήματα πληροφοριών, όπου θα συνεπεξεργαστούν με άλλα χωρικά δεδομένα, όπως της χρήσης γης, της νοσηρότητας των ζώων και των ανθρώπων, της θνησιμότητάς τους κ.λπ.,
3. να είναι όσο το δυνατό πληρέστερα, να συμπεριλαμβάνουν δηλαδή, όλα τα δυνητικά επίκινδυνα στοιχεία και ενώσεις, ακόμη και συνθετικές ενώσεις και
4. τα αποτελέσματα να βασίζονται σε μία πλήρη σειρά δειγμάτων, τα οποία να συμπεριλαμβάνουν υπολειμματικό έδαφος, χουμικό υλικό (humus), ίζημα ρέματος, πλημμυρικό ίζημα, παρόχθιο ίζημα και ποτάμιο νερό. Σημειώνεται ότι τα γεωργικά εδάφη των μεγάλων και μικρών πεδιάδων αντίστοιχα αποτελούνται κυρίως από πλημμυρικά και παρόχθια ιζήματα.

2. ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ

Το ατύχημα του Τσέρνομπιλ, τον Απρίλιο του 1986, έκρουσε τον κώδωνα του κινδύνου για ολόκληρη την ανθρωπότητα. Ακριβώς ένα μήνα μετά, η ομάδα εργασίας της «Καθολικής Γεωχημικής Χαρτογράφησης», που συστάθηκε το 1985 από τους Γενικούς Διευθυντές των Δυτικο-Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών (Western European Geological Surveys, WEGS), στην παρθενική της συνάντηση συζήτησε το ατύχημα και τις επιπτώσεις του στο επιφανειακό περιβάλλον. Το βασικό θέμα που εντοπίσθηκε ήταν, ότι δεν υπήρχαν διαθέσιμα γεωχημικά δεδομένα για την πραγματική εκτίμηση της επιβάρυνσης του επιφανειακού περιβάλλοντος από τα ραδιενεργά υλικά. Για το λόγο αυτό προέκυψε η αναγκαιότητα της πραγματοποίησης της Γεωχημικής Χαρτογράφησης της Ευρώπης (Bψlviken et al. 1990, 1996, Demetriades et al. 1990, 1994, Demetriades 1998). Η πρόταση αυτή υιοθετήθηκε αργότερα από το πρόγραμμα της UNESCO για τη γεωχημική χαρτογράφηση του χερσαίου τμήματος ολόκληρης της υφηλίου, δεδομένου ότι η υποβάθμιση του περιβάλλοντος έχει λάβει πλέον παγκόσμιες διαστάσεις (Darnley 1990, 1995, Darnley and Garrett 1990, Darnley et al. 1995).

Το έργο της «Διεθνούς Γεωχημικής Χαρτογράφησης» (International Geochemical Mapping, IGCP 259) του προγράμματος «International Geological Correlation Programme» της UNESCO εγκρίθηκε από την επιτροπή του IGCP το 1988. Με την ολοκλήρωση της πενταετίας το 1992 και την κατάθεση της τελικής έκθεσης του έργου, «A global geochemical database for environmental and resource management» (Darnley et al. 1995), η επιτροπή του IGCP αποφάσισε να εγκρίνει παράταση του προγράμματος για ακόμη μία πενταετία (1993-1997) με το νέο τίτλο IGCP 360 «Βασικές Γεωχημικές Οριακές Τιμές της Υφηλίου» (Global Geochemical Baselines). Λόγω της μεγάλης σημασίας αυτού του έργου για τη διεθνή κοινότητα και της πολυπλοκότητάς του, οι επιτροπές της Διεθνούς Ένωσης Γεωλογικών Επιστημών (IUGS) και του Διεθνούς Συνδέσμου Γεωχημείας και Κοσμοχημείας (IAGC) αποφάσισαν να το εντάξουν, υπό τη δική τους αιγίδα, από το 1998 μέχρι την ολοκλή-

ρωσή του, με τον ίδιο τίτλο «Global Geochemical Baselines» ή με ελεύθερη μετάφραση στα ελληνικά: «Παγκόσμια Γεωχημική Χαρτογράφηση». Στο πρόγραμμα αυτό συμμετέχουν σήμερα όλες οι Γεωλογικές Υπηρεσίες του κόσμου.

Τα αποτελέσματα του πειραματικού σταδίου, τόσο του διεθνούς όσο και του ευρωπαϊκού σκέλους του έργου της γεωχημικής χαρτογράφησης, έχουν κυκλοφορήσει σε ένα μεγάλο αριθμό δημοσιεύσεων και μελετών (Bψlviken et al. 1990, 1996, Darnley and Garrett 1990, Demetriades et al. 1990, 1994, Davenport 1993, De Vos et al. 1996, Hindel et al. 1996, Plant et al. 1996a, 1996b, 2000, Demetriades and Volden, 1997, Marsina and Vrana 1997, Pulkkinen and Rissanen 1997, Demetriades 1998, Salminen et al. 1998, Ottesen et al. 2000).

Το Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ) συμμετείχε στα προγράμματα IGCP 259 και 360 και εξακολουθεί να συμμετέχει ενεργά στη μόνιμη Διεθνή και Ευρωπαϊκή επιτροπή του προγράμματος της Διεθνούς Ένωσης Γεωλογικών Επιστημών (IUGS), καθώς και της Ένωσης Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών (FOREGS).

3. ΤΟ ΠΑΓΚΟΣΜΙΟ ΓΕΩΧΗΜΙΚΟ ΔΙΚΤΥΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Στόχος του προγράμματος IGCP 360 «Global Geochemical Baselines» και του διαδόχου του από το 1998, υπό την αιγίδα πλέον της Διεθνούς Ένωσης Γεωλογικών Επιστημών, του Διεθνούς Συνδέσμου Γεωχημείας και Κοσμοχημείας και της Ένωσης Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών, είναι η ολοκλήρωση του τυποποιημένου βασικού Παγκόσμιου Γεωχημικού Δικτύου Αναφοράς (standardised Global Geochemical Reference Network, GRN, Σχ. 1), καθώς και του Παγκόσμιου Γεωχημικού Άτλαντα μέχρι το 2010 με την προϋπόθεση, βέβαια, ότι θα εξασφαλισθεί το αναγκαίο κονδύλι. Το παγκόσμιο πολυστοιχειακό γεωχημικό δίκτυο αναφοράς είναι αναγκαίο, δεδομένου ότι θα αποτελέσει τη βάση για τη δημιουργία της απαιτούμενης διασυνοριακής και διηπειρωτικής υποδομής, η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση των πιο λεπτομερών ή πιο εξειδικευμένων τοπικών γεωχημικών ερευνών σε εθνικό επίπεδο.

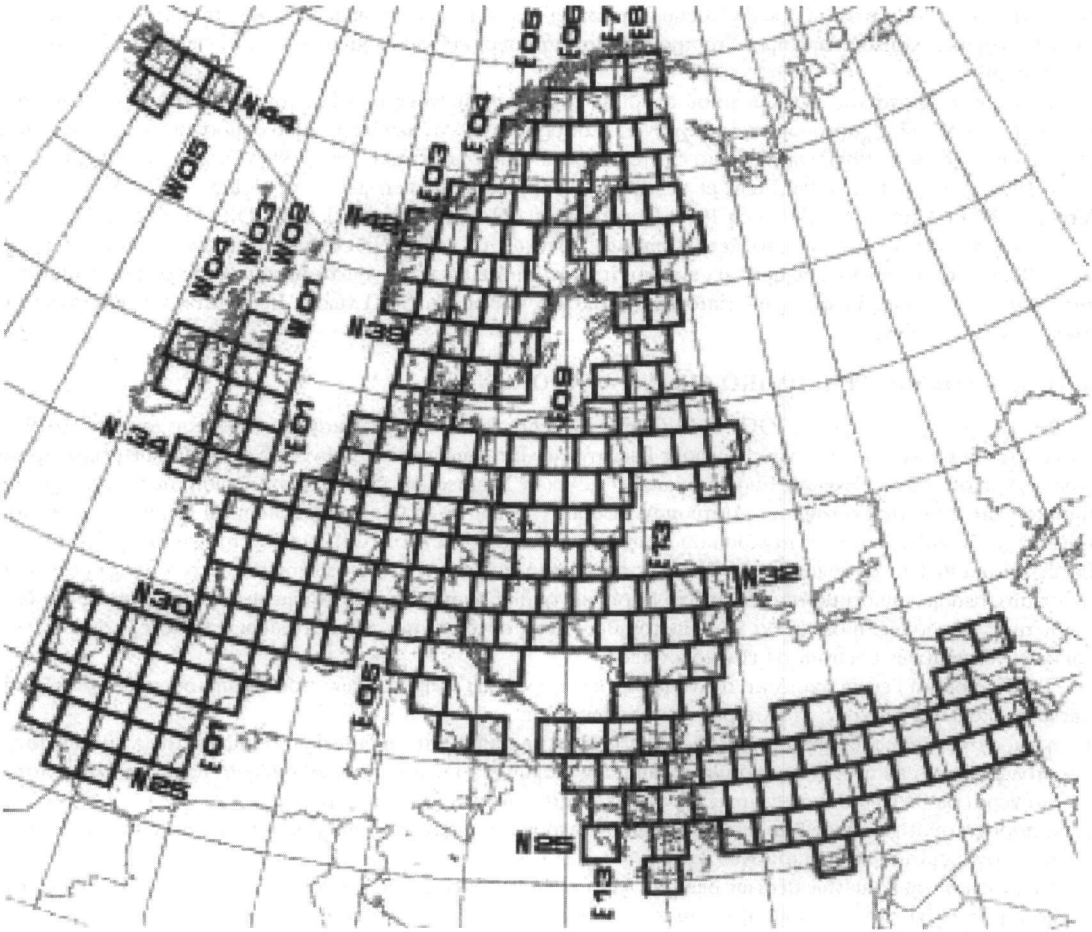
Το Παγκόσμιο Γεωχημικό Δίκτυο Αναφοράς και η τράπεζα πληροφοριών, που θα δημιουργηθεί, θα εξυπηρετήσουν πολλούς στόχους, κυριότεροι των οποίων είναι:

1. η παροχή έγκυρης πληροφόρησης, όσον αφορά τη χημική σύσταση διαφόρων επιφανειακών υλικών [π.χ., υπολειμματικό έδαφος, χουμικό υλικο (humus), πλημμυρικό ίζημα, παρόχθιο ίζημα, ίζημα ρέματος, ποτάμιο νερό] σε θέσεις ισοκατανεμημένες στη χερσαία επιφάνεια της γεώσφαιρας,
2. η παροχή συστηματικών βασικών γεωχημικών δεδομένων, που θα χρησιμοποιηθούν στην προετοιμασία του Παγκόσμιου Γεωχημικού Άτλαντα,
3. η ύπαρξη συγκεκριμένων θέσεων δειγματοληψίας για τη διαχρονική παρακολούθηση της γεωχημείας, που θα διευκολύνει την αναγνώριση και μέτρηση «αλλαγών» από οποιοδήποτε αίτιο,
4. η ύπαρξη αρχείων δειγμάτων αναφοράς από τοπικά υλικά για κάθε χώρα,
5. η ύπαρξη σημείων αναφοράς για την κανονικοποίηση των γεωχημικών δεδομένων των εθνικών τραπεζών πληροφοριών και
6. η ύπαρξη αρχείου δειγμάτων που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε άλλες, πιο εξειδικευμένες, μελέτες, όπως (α)ισοτοπικές αναλύσεις (C-12, C-14, Pb-204, Pb-208, U-234, U-238), (β) προσδιορισμό του βαθμού οξίδωσης των στοιχείων, π.χ. As(III)-περισσότερο τοξικό, As(V)–λιγότερο τοξικό, Cr(III)–λιγότερο τοξικό, Cr(VI)–περισσότερο τοξικό, Cu(I)–λιγότερο τοξικό, Cu(II)–περισσότερο τοξικό, (γ) διαδοχικές εκχυλίσεις για τον προσδιορισμό της βιοδιαθεσιμότητας, (δ) προσδιορισμό των παραμένοντων οργανικών ρυπαντών (persistent organic pollutants, POWs) κ.ά.

Επισημαίνεται, ότι η κατάρτιση του Παγκόσμιου Γεωχημικού Δικτύου Αναφοράς πρέπει να είναι υψηλής ποιότητας και ομοιογένειας. Για το λόγο αυτό θα ακολουθείται, από όλες τις Γεωλογικές Υπηρεσίες του πλανήτη μας, η ίδια διαδικασία δειγματοληψίας, προπαρασκευής και ανάλυσης των δειγμάτων. Οι μέθοδοι δειγματοληψίας και προπαρασκευής των δειγμάτων περιγράφονται στην έκθεση από Salminen et al. (1998), η οποία είναι διαθέσιμη, για κάθε ενδιαφερόμενο, από τοδιαδίκτυο (http://www.gsf.fi – βλ. βιβλιογραφία για οδηγίες). Η έκθεση με τις αναλυτικές μεθόδους θα είναι διαθέσιμη το 2002.

Το Παγκόσμιο Γεωχημικό Δίκτυο Αναφοράς καλύπτει όλη τη χερσαία επιφάνεια της γεώσφαιρας, με 5000 κελιά, που το κάθε ένα έχει διαστάσεις 160x160 km και έκταση 25.600 km^2 (Σχ. 1). Ο σχεδιασμός της δειγματοληψίας έχει γίνει με τρόπο ώστε να μπορεί να εφαρμοσθεί πολυ-επίπεδη ανάλυση διασποράς (ANOVA), με στόχο τον προσδιορισμό του μεγέθους και της σημασίας της γεωχημικής μεταβλητότητας μεταξύ των κελιών, καθώς και εντός αυτών (Darnley et al. 1995).

Από κάθε κελί (160x160 km) επιλέχθηκαν πέντε τυχαία σημεία, που αντιστοιχούν με τις πλησιέστερες λεκάνες απορροής, για τη λήψη των παρακάτω φυσικών υλικών (Σχ. 2) με τα οποία τα συστήματα υποστήριξης



Σχήμα 1. Ο χάρτης δείχνει το Παγκόσμιο Δίκτυο Αναφοράς που καλύπτει τις χώρες των Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών (FOREGS). Τα κελιά διαστάσεων 160x160km ορίζονται από τις παράλληλες πλάτους και μήκους και η μεταξύ τους απόσταση είναι 1,5° (από Salminen et al. 1998, Fig. 1, p.11).

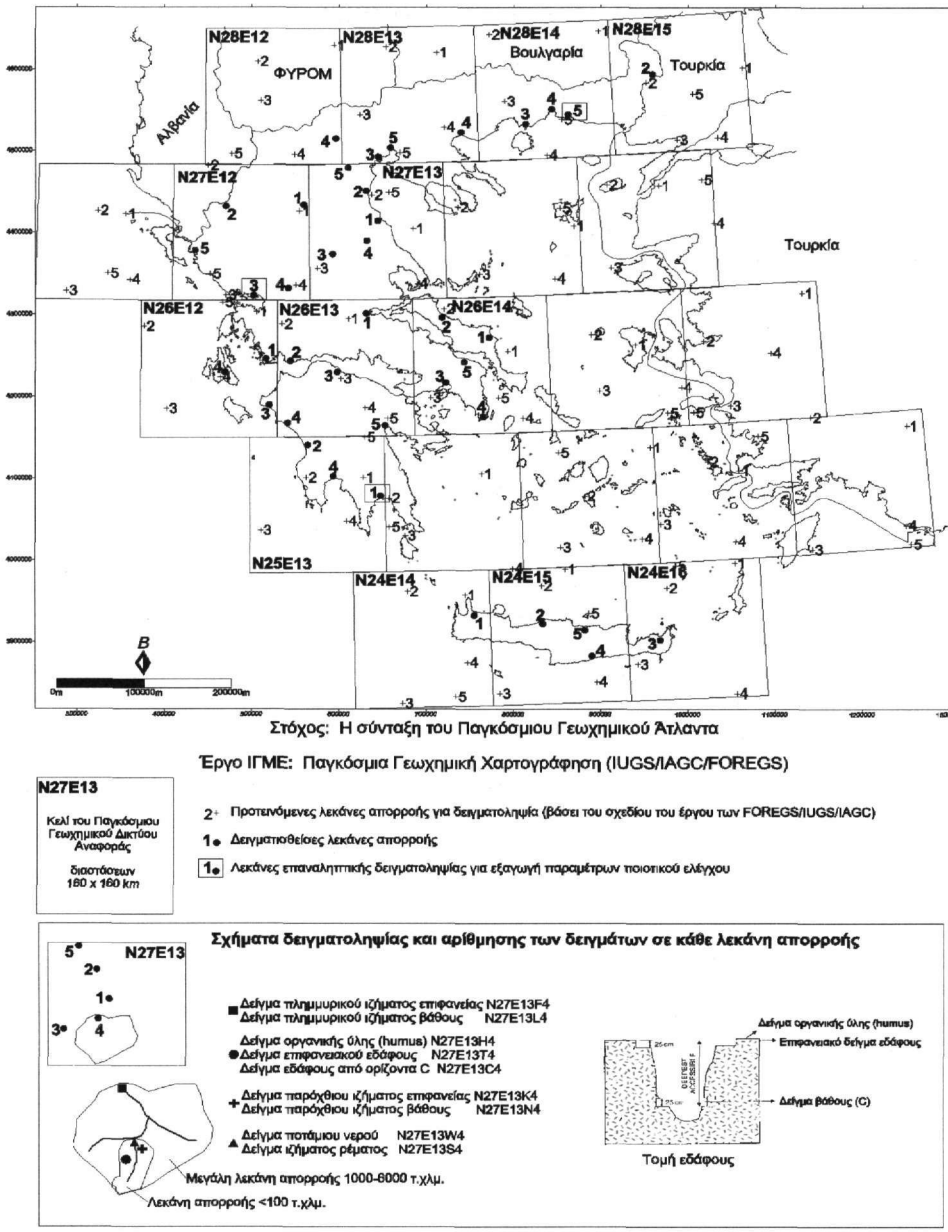
Fig. 1. Cells of the Global Terrestrial Geochemical Reference Network (GRN) in the countries of the Forum of European Geological Surveys (FOREGS). Each cell is 160x160 km and defined by the lines of latitude and longitude at a distance of 1.5° (from Salminen et al. 1998, Fig. 1, p.11).

ζωής έρχονται σε άμεση ή έμμεση επαφή:

- υπολειμματικό έδαφος
- χουμικό υλικό (humus) [όχι στην Ελλάδα]
- παρόχθιο ίζημα
- πλημμυρικό ίζημα
- ενεργό ίζημα ρέματος
- ποτάμιο νερό
- λιμναίο ίζημα [όχι στην Ελλάδα].

Επίσης, σε κάθε θέση δειγματοληψίας θα γίνεται μέτρησης της φυσικής ραδιενεργούς ακτινοβολίας με σπινθηρόμετρο κατωφλίου (δηλ. ολική, Th, K, U) και στο ποτάμιο νερό προσδιορισμός των παραμέτρων pH, θερμοκρασίας και αλκαλικότητας.

Μετά την προπαρασκευή όλων των τύπων των δειγμάτων του κάθε κελιού, τα δείγματα θα αναλυθούν σε διαπιστευμένα χημικά εργαστήρια των Γεωλογικών Υπηρεσιών, για 78 χημικά στοιχεία. Τα αποτελέσματα και η ερμηνεία τους θα είναι προσβάσιμα από κάθε ενδιαφερόμενο, μέσω του διαδικτύου. Επειδή τα αποτελέ-



Σχ. 2. Ο χάρτης δείχνει τις προτεινόμενες και δειγματισθείσες λεκάνες απορροής στον Ελλαδικό χώρο καθώς και το σχέδιο δειγματοληψίας και αρίθμησης των δειγμάτων.

Fig. 2. Map showing the proposed and sampled drainage basins in Greece, the sampling plan and sample numbering.

σματα αυτά θα είναι χρήσιμα, τόσο στους επιστήμονες και τεχνικούς, όσο και στους πολίτες, φοιτητές και μαθητές, η πληροφόρηση θα είναι γραμμένη σε επιστημονική, αλλά και σε εκλαϊκευμένη γλώσσα για την κάθε χώρα. Σε εθνικό επίπεδο θα δίδονται περισσότερες πληροφορίες για το γεωχημικό δίκτυο αναφοράς της κάθε χώρας και συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της Παγκόσμιας Γεωχημικής Χαρτογράφησης. Όπως γίνεται κατανοητό, αυτό το εγχείρημα επιβάλλει και τη συνεργασία φιλολόγων, δασκάλων και δημοσιογράφων.

Η διαχρονική συντήρηση αυτού του τεράστιου δικτύου πληροφοριών απαιτεί την ύπαρξη κάποιου κέντρου με προσωπικό, το οποίο θα συντηρείται από τις ετήσιες εισφορές των χορηγών, των εθνικών γεωλογικών υπηρεσιών κ.ά.

4. ΠΑΡΟΧΗ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ ΓΙΑ ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΕΣ ΡΥΘΜΙΣΕΙΣ

Ένας από τους βασικούς στόχους του έργου είναι η παροχή όλης της απαιτούμενης πληροφόρησης για την επίλυση των προβλημάτων, που υφίστανται σήμερα με τα θεσμοθετημένα επίπεδα των τοξικών στοιχείων για την οριοθέτηση των ρυπασμένων εδαφών. Στο θέμα αυτό υπάρχει η αναγκαιότητα συνεργασίας των εθνικών και διεθνών οργανισμών για τον καθορισμό επιπέδων, τα οποία θα λαμβάνουν υπόψη τη φυσική γεωλογική διακύμανση των στοιχείων σε συνάρτηση με φυτοτοξικά και οικοτοξικολογικά δεδομένα. Για το λόγο αυτό, οι επιτροπές των διεθνών οργανισμών (IUGS και IAGC) μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο ως οι επίσημοι διεθνείς φορείς της γεωλογίας και γεωχημείας, που θα φέρουν στο τραπέζι των συζητήσεων όλους τους γεωχημικούς-μέλη διαφόρων οργανισμών, όπως της Association of Exploration Geochemists και της Society for Environmental Geochemistry and Health. Στόχος αυτής της συνεργασίας θα είναι η κατάρτιση οδηγιών, που θα καθορίζουν τη χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων της Παγκόσμιας Γεωχημικής Χαρτογράφησης, σύμφωνα με τις αρχές της αειφόρου ανάπτυξης του Διεθνούς Συνεδρίου του Rio de Janeiro'92 (Quarrie 1992). Φυσικά, σε αυτή την προσπάθεια απαιτείται η συνεργασία και άλλων ειδικοτήτων, η οποία θα επιτευχθεί μέσω της UNESCO και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας.

Αυτές οι οδηγίες πρέπει να γίνουν στη συνέχεια αποδεκτές από διεθνείς οργανισμούς, όπως τα Ηνωμένα Έθνη και την Ευρωπαϊκή Ένωση, οι οποίοι θα τις ενσωματώσουν στις αντίστοιχες οδηγίες για τη βελτίωση του διεθνούς τρόπου εκτίμησης της ρυπασμένης γης και της ανεπάρκειας των στοιχείων στα εδάφη.

5. ΓΙΑΤΙ ΟΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΥΠΗΡΕΣΙΕΣ ΑΝΕΛΑΒΑΝ ΑΥΤΟ ΤΟ ΕΡΓΟ;

Οι εφαρμοσμένες γεωλογικές μελέτες που εκτελούνται από τις εθνικές Γεωλογικές Υπηρεσίες αφορούν τη λιθόσφαιρα, που είναι η θεμελιώδης βάση πάνω στην οποία δημιουργούνται τα εδάφη και αναπτύσσονται τα φυτά και διά μέσου της οποίας μεταναστεύουν το νερό και οι ρευστοί ρύποι. Οι εθνικές Γεωλογικές Υπηρεσίες των αναπτυγμένων χωρών είναι οι μοναδικοί καλά εξοπλισμένοι οργανισμοί για την προετοιμασία της συστηματικής βάσης πολυστοιχειακών γεωχημικών δεδομένων για περιβαλλοντικούς σκοπούς, που απαιτεί η Ευρώπη, αλλά και ολόκληρη η υφήλιος, διά τους εξής λόγους (Plant et al. 1996a):

- Οι περισσότερες εθνικές Γεωλογικές Υπηρεσίες έχουν τη γνώση και την εμπειρία των βέλτιστων μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης των επιφανειακών υλικών και γνωρίζουν την τεχνική ερμηνείας και παρουσίασης των γεωχημικών χαρτών.
- Πολλές εθνικές Γεωλογικές Υπηρεσίες, ήδη, ασχολούνται με την προετοιμασία πολυστοιχειακών γεωχημικών χαρτών πετρωμάτων, εδαφών, επιφανειακών νερών, υπόγειων νερών και ιζημάτων ρεμάτων.
- Πολλές Ευρωπαϊκές Γεωλογικές Υπηρεσίες είναι άριστα κέντρα για τη χημική ανάλυση των υδάτων και της ορυκτοχημικής ανάλυσης των πυριτικών αλάτων. Ο τελικός στόχος είναι όλες οι Γεωλογικές Υπηρεσίες της Υφηλίου να μπορούν να παρέχουν υψηλού επιπέδου αναλυτικές υπηρεσίες.
- Τα γεωχημικά δεδομένα σε ψηφιακή μορφή, που παράγονται από τις Ευρωπαϊκές Γεωλογικές Υπηρεσίες σε εθνική κλίμακα, ήδη βοηθούν στον έλεγχο της ρυπασμένης γης σε σχέση με τα φυσικά υψηλά επίπεδα των δυνητικά βλαβερών χημικών στοιχείων και ενώσεων και του φυσικού περιβάλλοντος γενικότερα.
- Οι εθνικές Γεωλογικές Υπηρεσίες διαθέτουν εξειδικευμένους επιστήμονες στα κοιτάσματα ορυκτών, τα οποία παρέχουν τις γνώσεις για την κατανόηση της κατανομής και μετανάστευσης των βαρέων μετάλλων, των ραδιενεργών στοιχείων και άλλων ρύπων σε διαφορετικά γεωλογικά περιβάλλοντα και
- Οι Ευρωπαϊκές Γεωλογικές Υπηρεσίες έχουν καθιερώσει τις μεθόδους ποιοτικού ελέγχου και διαθέτουν την εμπειρία σε βάσεις δεδομένων και σε Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών, ώστε να μπορούν να αξιοποιήσουν αποτελεσματικά τα βασικά γεωχημικά δεδομένα για περιβαλλοντικούς σκοπούς.

6. ΣΧΟΛΙΑ

Ο καθηγητής Kalevi Kauranne, Γενικός Διευθυντής της Γεωλογικής Υπηρεσίας της Φινλανδίας, επεσήμανε το 1998 ότι «οι γεωχημικοί χάρτες αποτελούν το πιο επείγον και σημαντικό έργο της γεωλογίας για τις σημερινές ανάγκες της ανθρώπινης κοινωνίας». Αυτή η πρόταση τονίζει πόσο σημαντική έχει γίνει η γεωχημική πληροφόρηση για την αειφόρο ανάπτυξη στον πλανήτη μας. Η φυσική γεωχημική ισορροπία των επιφανειακών υλικών του χερσαίου τμήματος της υδρογείου, που είναι αποτέλεσμα των γεωλογικών διεργασιών, επί τουλάχιστον πέντε δισεκατομμύρια χρόνια, έχει διαταραχθεί σημαντικά από τον άνθρωπο. Οι βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες έχουν αλλοιώσει σε μεγάλο βαθμό αυτή τη φυσική ισορροπία των επιφανειακών υλικών.

Η Παγκόσμια Γεωχημική Χαρτογράφηση της Υφηλίου, με απόφαση της Ένωσης Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών, άρχισε από το 1998 με δειγματοληψία σχεδόν σε όλες τις Ευρωπαϊκές χώρες. Τα πρώτα αποτελέσματα θα κυκλοφορήσουν μέχρι το 2002 και ο Ευρωπαϊκός Γεωχημικός Άτλαντας θα δημοσιευτεί το

2004. Στόχος είναι η συνέχιση αυτού του έργου στις υπόλοιπες χώρες και η έκδοση του Παγκόσμιου Γεωχημικού Άτλαντα μέχρι το 2010. Ο στόχος αυτός μπορεί να υλοποιηθεί, εφ' όσον εξασφαλισθεί η απαιτούμενη χρηματοδότηση, δεδομένου ότι πολλές χώρες αντιμετωπίζουν σήμερα σοβαρά οικονομικά προβλήματα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή δημοσιεύεται με την έγκριση του Γενικού Διευθυντή του ΙΓΜΕ. Ευχαριστώ τους συναδέλφους Κυριάκο Ιωαννίδη, Μαρία Καμινάρη και Αικατερίνη Βέργου για τα εποικοδομητικά τους σχόλια επί του αρχικού κειμένου. Επίσης ευχαριστώ τον Κωνσταντίνο Λέτσιο και την Ελένη Δουβή για τη βοήθειά τους στη δειγματοληψία και το Γεώργιο Ντόβα στην προπαρασκευή των δειγμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

BØLVIKEN, B., DEMETRIADES, A., HINDEL, R., LOCUTURA, J, O'CONNOR, P., OTTESEN, R.T., PLANT, J., RIDGWAY, J., SALMINEN, R., SALPETEUR, I., SCHERMANN, O. AND VOLDEN, T. (EDITORS), 1990. Geochemical Mapping of Western Europe towards the Year 2000. Project proposal. Geological Survey of Norway, NGU Open File Report 90-106, 12 pages and 9 appendices.

BØLVIKEN, B., BOGEN, J., DEMETRIADES, A., DE VOS, W., EBBING, J., HINDEL, R., OTTESEN, R.T., SALMINEN, R., SCHERMANN, O. AND SWENNEN, R., 1993. Geochemical Mapping of Western Europe towards the Year 2000. Working Group on Regional Geochemical Mapping 1986-1993. Final report. Forum of the European Geological Surveys (FOREGS). Geological Survey of Norway (NGU) Open File Report 93.092, 18 pages and 6 appendices.

BØLVIKEN, B., BOGEN, J., DEMETRIADES, A., DE VOS, W., EBBING, J., HINDEL, R., LANGEDAL, M., LOCUTURA, J., O'CONNOR, P., OTTESEN, R.T., PULKKINEN, E., SALMINEN, R., SCHERMANN, O., SWENNEN, R., VAN DER SLUYS, J. AND VOLDEN, T., 1996. Regional geochemical mapping of Western Europe towards the year 2000. *J. Geochem. Explor.*, 56: 141-166.

DARNLEY, A.G., 1990. International geochemical mapping: a new global project. In: A.G. Darnley and R.G. Garrett (Editors), International Geochemical Mapping - IGCP Project 259. Special Issue, *J. Geochem. Explor.*, 39: 1-13.

DARNLEY, A.G., 1995. International geochemical mapping - a review. *J. Geochem. Explor.*, 55: 5-10.

DARNLEY, A.G. AND GARRETT, R.G. (Editors), 1990. International Geochemical Mapping - IGCP Project 259. Special Issue, *J. Geochem. Explor.*, 39 (1/2), 253 pp.

DARNLEY, A.G., BJÖRKLUND, A., BØLVIKEN, B., GUSTAVSSON, N., KOVAL, P.V., PLANT, J.A., STEENFELT, A., TAUCHID, M., XUEJING, X., GARRETT, R.G. AND HALL, G.E.M., 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management. UNESCO Publishing, Paris, 122 pp.

DAVENPORT, P.H. (Editor), 1993. Geochemical Mapping. Special Issue, *J. Geochem. Explor.*, 49 (1/2), 212 pp.

DEMETRIADES, A., 1998. Global Geochemical Baselines: A fundamental international project for environmental management. In: Proceedings 8th International Congress of the Geological Society of Greece with emphasis on Environmental Geology. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXXII (1): 321-329.

DEMETRIADES, A. AND VOLDEN, T., 1997. Reproducibility of overbank sediment sampling in Greece and Norway. *J. Geochem. Explor.*, 59: 209-217.

DEMETRIADES, A., OTTESEN, R.T. AND LOCUTURA, J. (Editors), 1990. Geochemical Mapping of Western Europe towards the Year 2000. Pilot Project Report. Western European Geological Surveys. Geological Survey of Norway (NGU) Open File Report 90-106, 9 pages and 10 appendices.

DEMETRIADES, A., BØLVIKEN, B., BOGEN, J., CROKE, J.C., HINDEL, R., LOCUTURA, J., MACKLIN, M.G., OTTESEN, R.T., SALMINEN, R., SCHERMANN, O. AND VOLDEN, T., 1994. The recording of environmental contamination by overbank sediment. In: S.P. Varnavas (Editor), Environmental Contamination, 6th International Conference, Delphi, Greece, October 1994. CEP Consultants, Edinburgh: 340-342.

DE VOS, W., EBBING, J., HINDEL, R., SCHALICH, J., SWENNEN, R. AND VAN KEER, I., 1996. Geochemical mapping based on overbank sediments in the heavily industrialised border area of Belgium, Germany and The Netherlands. *J. Geochem. Explor.*, 56: 91-104.

HINDEL, R., SCHALICH, J., DE VOS, W., EBBING, J., SWENNEN, R. AND VAN KEER, I., 1996. Vertical distribution of elements in overbank sediment profiles from Belgium, Germany and The Netherlands. *J. Geochem. Explor.*, 56: 105-122.

MARSINA, K. AND VRANA, K. (Editors), 1997. Environmental Geochemical Baseline Mapping in Europe. *J. Geochem. Explor.*, 60: 1-113.

OTTESEN, R.T., BOGEN, J., BØLVIKEN, B., VOLDEN, T. AND HAUGLAND, T., 2000. Geochemical atlas of Norway, part 1: Chemical composition of overbank sediments. Norges geologiske undersøkelse (NGU), Trondheim, 140 pp.

QUARRIE, J. (EDITOR), 1992. EARTH SUMMIT 1992. The United Nations Conference on Environment and Development, Rio de Janeiro 1992. Regency Press, London, 240 pp.

PLANT, J.A., KLAVER, G., LOCUTURA, J., SALMINEN, R., VRANA, K. AND FORDYCE, F.M., 1996a. Forum of European Geological Surveys (FOREGS) Geochemistry Task Group 1994-1996 Report. British Geological Survey, Keyworth, U.K., Technical Report WP/95/15, 52 pp.

PLANT, J.A., KLAVER, G., LOCUTURA, J., SALMINEN, R., VRANA, K. AND FORDYCE, F.M., 1996b. The Forum of European Geological Surveys (FOREGS) Geochemistry Task Group inventory. *J. Geochem. Explor.*, 59: 123-146.

PLANT, J., SMITH, D., SMITH, B. AND WILLIAMS, L., 2000. Environmental geochemistry at the global scale. *J. Geol. Soc.*, London, 157: 837-849.

PULKKINEN, E. AND RISSANEN, K., 1997. A geochemical investigation on overbank sediments in the Inari area, northern Finnish Lapland. *J. Geochem. Explor.*, 59: 11-26.

SALMINEN, R., TARVAINEN, T., DEMETRIADES, A., DURIS, M., FORDYCE, F.M., GREGORAUSKIENE, V., KAHELIN, H., KIVISILLA, J., KLAVER, G., KLEIN, H., LARSON, J.O., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MJARTANOVA, H., MOUVET, C., O'CONNOR, P., ODOR, L., OTTONELLO, G., PAUKOLA, T., PLANT, J.A., REIMANN, C., SCHERMANN, O., SIEWERS, U., STEENFELT, A., VAN DER SLUYS, J. AND WILLIAMS, L., 1998. FOREGS Geochemical Mapping Field Manual. Geological Survey of Finland, Espoo, Guide 47, 36 pp.

[Downloading instructions from World Wide Web: (1) http://www.gsf.fi (2) Select Information services, (3) Select Publications, (4) On the left hand side of the Publications page there is a list of the Publication series. Select Guide, and (5) Select Guide 47 to download the manual in pdf format. The pdf format needs the Adobe Acrobat reader program].

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1101-1106, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1101-1106, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ: ΚΛΑΔΟΣ ΤΩΝ ΓΕΩΕΠΙΣΤΗΜΩΝ Ή ΟΡΟΣ ΤΗΣ ΑΓΟΡΑΣ;*

Α. ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ[1]

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι γεωλογικές επιστήμες εξ ορισμού ασχολούνται με το φυσικό περιβάλλον και μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στην ορθολογιστική διαχείρισή του. Η Περιβαλλοντική Γεωλογία είναι κλάδος που δημιουργήθηκε για την προσέλκυση φοιτητών και τη διατήρηση των Γεωλογικών Τμημάτων στα Πανεπιστήμια, κύρια των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής, καθώς και για τις ανάγκες της αγοράς στην πώληση γεωεπιστημονικής τεχνογνωσίας για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Ο ορισμός, που δίνεται για την Περιβαλλοντική Γεωλογία δείχνει, ότι ο γεωλόγος περιβάλλοντος πρέπει να έχει εξειδικευμένες γνώσεις στην τεχνική γεωλογία, οικονομική γεωλογία, υδρογεωλογία, γεωχημεία, γεωφυσική κ.λπ., δηλ. πρέπει να είναι ο «υπέρ-γεωλόγος», κάτι που είναι πρακτικά αδύνατο τη σημερινή εποχή.

ABSTRACT

Environmental Geology is considered to have been coined for the environmental sensitive market. It originated in the United States in the late 1960's to attract students to save the closure of University Geology Departments. After almost thirty years there are still questions about its viability as a stand alone branch of geological sciences, since by definition it encompasses all the specialised branches of engineering geology, economic geology, structural geology, hydrogeology, geochemistry, geophysics, etc. The environmental geologist must, therefore, be a "super geologist", which is an impossibility by present day standards. University curricula in Environmental Geology still teach the basic geological subjects of geology degrees, since these serve as a strong foundation for courses in the environmental field.

In the United States, students are required to take at least four elective courses in environmentally orientated earth science subjects during their first degree. Whereas in the United Kingdom a Master of Science course in environmental subjects is recommended as a follow-up to the first degree in Environmental Geology, again a misnomer for the degree in pure Geology. It is quite apparent that Universities jumped on the bandwagon of the environmental market, without serious thought into what they were embarking. They created a non-existent market orientated branch of geological sciences, Environmental Geology, and they subsequently realised that it is impossible to produce the "super student" and the "super geologist", for this is what is in fact demanded.

It is strongly believed, that specialists in the different branches of geological sciences, because of their in depth study of the natural geological environment and its processes, have considerable knowledge and expertise to be applied in the solution of environmental problems. This must, therefore, be advertised by both Universities and State Geological Surveys, for advertising is a more powerful tool of getting the message across to the public and to policy-makers, rather than by making up new branches of science with no content.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Περιβαλλοντική γεωλογία, γεωλογική πληροφόρηση, περιβάλλον.
KEY WORDS: Environmental Geology, geological information, environment.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Περιβαλλοντική Γεωλογία ή η Γεωλογία Περιβάλλοντος (Environmental Geology) γεννήθηκε στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (ΗΠΑ) προς το τέλος της δεκαετίας του 1960. Μερικά αμερικάνικα πανεπιστήμια και κολλέγια άρχισαν να προσφέρουν μαθήματα στην περιβαλλοντική γεωλογία το 1967 (Wayne 1968). Το 1973 το Κολλέγιο Belio στην Πολιτεία του Γουίσκονσιν και το Πανεπιστήμιο Western Washington στην Πολιτεία της Ουάσινγκτον προσφέρουν πτυχιακά μαθήματα στην Περιβαλλοντική Γεωλογία (Hasan 1997). Το

* ENVIRONMENTAL GEOLOGY: BRANCH OF GEOSCIENCES OR A MARKETING TERM?

1. Institute of Geology and Mineral Exploration, 70 Messoghion Street, Gr-115 27 Athens, Greece.

πρώτο βιβλίο στην περιβαλλοντική γεωλογία με τίτλο "Environmental Geology: Conservation, Land-use Planning, and Resource Management" από τον Peter Flawn εκδόθηκε το 1970. Σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός βιβλίων στην περιβαλλοντική γεωλογία, αλλά χωρίς συνάφεια όπως αναλύεται παρακάτω. Παρ' όλο που η περιβαλλοντική γεωλογία διδάσκεται εδώ και τριάντα χρόνια, κυρίως στις ΗΠΑ, συνεχίζει να υπάρχει ασάφεια ως προς τη διδακτέα ύλη στα πανεπιστήμια, αλλά και την αναγκαιότητα ύπαρξής της (Oliveira 1993, προσωπική πληροφόρηση 1997).

Οι ορισμοί που δίνονται για την «Περιβαλλοντική Γεωλογία» από δύο έγκριτα λεξικά είναι:

(1) Oxford Concise Dictionary of Earth Sciences (Allaby and Allaby 1996, σελ. 127): *«η μελέτη των προβλημάτων που προέρχονται από φυσικούς κινδύνους και την ανθρώπινη εκμετάλλευση του φυσικού περιβάλλοντος. Οι γεωλογικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται συμπεριλαμβάνουν εκείνες της τεχνικής γεωλογίας, της οικονομικής γεωλογίας, της υδρογεωλογίας, κ.ά., όπου εφαρμόζονται στη διάθεση αποβλήτων, στους υδάτινους πόρους, στις μεταφορές, στις οικοδομές, στη μεταλλευτική εξόρυξη, και στη γενική χρήση γής»* και

(2) Glossary of Geology (Jackson 1997, σελ. 210): *«η ειδικότητα της γεωλογίας που ασχολείται με τις γήϊνες διεργασίες, τους φυσικούς πόρους και τις τεχνικές ιδιότητες των γήϊνων υλικών και τα οποία έχουν σχέση με (α) την προστασία της ανθρώπινης υγείας και των φυσικών οικοσυστημάτων από αντίξοες βιοχημικές ή/και γεωχημικές αντιδράσεις με φυσικά εμφανιζόμενα χημικά ή χημικά και χημικές ενώσεις, που αποδεσμεύονται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες και (β) την προστασία της ζωής, ασφάλεια και ευημερία του ανθρώπου από φυσικές διεργασίες, όπως πλημμύρες, τυφώνες, σεισμούς και κατολισθήσεις, μέσω του σχεδιασμού χρήσης γης»*.

Μόνο από τους ορισμούς, που δίνονται από τα δύο πλέον διακεκριμμένα λεξικά των γεωεπιστημών, φαίνεται αμέσως το πρόβλημα της διδασκαλίας της περιβαλλοντικής γεωλογίας. Είναι αδύνατον ο πτυχιούχος «γεωλόγος περιβάλλοντος» να κατέχει επαρκώς τις γνώσεις όλων των κλάδων των γεωεπιστημών, γιατί οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων είναι όλες εξειδικεύσεις των γεωεπιστημών σε επίπεδο μεταπτυχιακών σπουδών, master ή διδακτορικού. Γι' αυτό τα περισσότερα γεωλογικά τμήματα των πανεπιστημίων είναι διστακτικά να προσθέσουν πτυχιακά προγράμματα στην περιβαλλοντική γεωλογία. Το πρόβλημα της εξειδίκευσης έχει πλέον κατανοηθεί και από τους εργοδότες, γι' αυτό πτυχιούχοι στην περιβαλλοντική γεωλογία αντιμετωπίζουν μεγαλύτερο πρόβλημα εξεύρεσης εργασίας από τους πτυχιούχους στη γεωλογία (G. Piper, Dalhousie University, Nova Scotia, Canada, προσωπική πληροφόρηση 1997).

2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η επιστήμη της Γεωλογίας ασχολείται με τη μελέτη της γης, την προέλευση και την ιστορία της, τη δομή της, τη χημική σύστασή της, και τη φύση των διεργασιών που της έδωσαν τη σημερινή της μορφή. Ο άνθρωπος ζει πάνω στη γη, την καλλιεργεί και κτίζει στην επιφάνειά της, και είναι από αυτό το περιβάλλον, που παίρνει όλα τα αναγκαία υλικά, όπως νερό, τροφή, ενέργεια και ορυκτά, και σ' αυτό επιστρέφει όλα τα απόβλητά του. Συνεπώς, η γεωλογική πληροφόρηση που σχετίζεται με το περιβάλλον παίρνει ιδιαίτερη σημασία, γιατί έχει άμεση σχέση με την ποιότητα ζωής του ανθρώπου, δηλ. την ανθρώπινη ευημερία, την υγεία και την ασφάλειά του. Επειδή, το περιβάλλον επηρεάζει άμεσα την ποιότητα της ζωής του ανθρώπου και όλων των έμβιων οργανισμών, η φροντίδα του είναι ευθύνη των κυβερνήσεων της κάθε χώρας.

Τα περιβαλλοντικά θέματα είναι πολυκλαδικά και απαιτείται συνεργασία μεταξύ πολλών ειδικοτήτων για την επίλυσή τους, ακόμη και εξειδικεύσεων του ίδιου κλάδου (ενδοκλαδική συνεργασία), όπως είναι σ' αυτή την περίπτωση οι γεωπιστήμες. Η ομάδα εργασίας των Δυτικο-Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών «Γεωλογικής Πληροφόρησης για το Περιβάλλον» (Western European Geological Surveys, WEGS, Standing Group on Geological Information Related to the Environment) καθόρισε εννέα πεδία πληροφόρησης (Δημητριάδης 1988):

1. Γενική Γεωλογία
2. Γεωμορφολογία
3. Τεχνική Γεωλογία
4. Μεταλλευτική εκμετάλλευση
5. Υδρογεωλογία και υδρολογία
6. Ορυκτός πλούτος
7. Σεισμική και ηφαιστειακή δραστηριότητα
8. Φυσικοχημεία των εδαφών και
9. Γεωχημεία.

Είναι εμφανές από τα παραπάνω εννέα πεδία, ότι οι περισσότεροι κλάδοι των γεωεπιστημών συνεισφέρουν πληροφόρηση για την επίλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων.

3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΛΟΓΙΑ

Τι είναι η «Περιβαλλοντική Γεωλογία»; Μία εύλογος ερώτηση, που έχει συζητηθεί στο περιοδικό Geoscientist της Γεωλογικής Εταιρίας του Λονδίνου (Nathanail 1995, Woodcock 1995), καθώς και στο διεθνές συνέδριο «Τεχνική Γεωλογία και Περιβάλλον», που έγινε στην Αθήνα (23-27 Ιουνίου 1997).

Ο Nathanail (1995, σελ. 14) θέτει το ερώτημα *«μπορείς να πάρεις πτυχίο σ' αυτή, να αγοράσεις βιβλία της, να είσαι συνδρομητής σε επώνυμο περιοδικό και ακόμη να πουλήσεις εξυπηρέτηση σ' αυτή. Αλλά τι είναι αυτό που ονομάζεται περιβαλλοντική γεωλογία;»*

Κατά τον Nathanail (1995) τα κεφάλαια των βιβλίων της περιβαλλοντικής γεωλογίας είναι συνήθως πανομοιότυπα με κείμενα της γεωμορφολογίας, των γεωλογικών κινδύνων και της τεχνικής γεωλογίας. Οι συγγραφείς τους χρησιμοποιούν τον πρόλογο ή το εισαγωγικό κεφάλαιο για να καθορίσουν το περιεχόμενο του βιβλίου τους. Ουσιαστικά αυτό που χρειάζεται για να διαχωρίσει κάποιος μεταξύ ενός κειμένου γεωμορφολογίας και περιβαλλοντικής γεωλογίας, είναι να εξετάσει, όχι τι ακριβώς γράφει ο συγγραφέας στο βιβλίο του, αλλά γιατί το έγραψε και σε ποίον απευθύνεται.

Ο Flawn (1970) θεωρεί την περιβαλλοντική γεωλογία ότι είναι τμήμα της οικολογίας, δηλ. η σχέση μεταξύ του ανθρώπου και του φυσικού γεωλογικού του περιβάλλοντος, και τα προβλήματα που υπάρχουν στη χρήση της γης, καθώς επίσης και την αντίδραση της γης σ' αυτή τη χρήση. Επισημαίνει, ότι η αστική γεωλογία είναι συνήθως συνώνυμη της περιβαλλοντικής γεωλογίας. Ο ορισμός που δίνεται για την αστική γεωλογία από την Jackson (1997, σελ. 693) είναι: *«η εφαρμογή της γεωλογικής γνώσης και αρχών στο σχεδιασμό και διαχείριση των πόλεων και των περιχώρων τους. Συμπεριλαμβάνει γεωλογικές μελέτες για το φυσικό σχεδιασμό, τη διάθεση αποβλήτων, τη χρήση γης, τη διαχείριση των υδατικών πόρων και την ανάκτηση χρησιμοποιήσιμων πρώτων υλών»*. Έτσι, ο Flawn περιορίζει το πεδίο της περιβαλλοντικής γεωλογίας.

Ο Coates (1981) στο βιβλίο του έχει τη γνώμη ότι η περιβαλλοντική γεωλογία είναι η περιοχή αντικειμένου, η οποία σχετίζει τη γεωλογία με τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Εντάσσει την περιβαλλοντική γεωλογία μεταξύ της τεχνικής, της οικονομικής και της δυναμικής γεωλογίας. Η τελευταία συμπεριλαμβάνει κύρια την επιστήμη που περιγράφουμε ως γεωμορφολογία. Αυτή όμως η περιγραφή δεν συλλαμβάνει επαρκώς το δυναμισμό των αλληλοεπιδράσεων μεταξύ των γεωλογικών διεργασιών και υλικών με την ανθρωπότητα, η οποία βρίσκεται στο κέντρο του θέματος (Tank 1973, Pipkin 1994).

Ο Keller (1982) θαρρεί ότι η περιβαλλοντική γεωλογία συμπεριλαμβάνει όλες τις πιθανές αλληλοεπιδράσεις μεταξύ του ανθρώπου και του φυσικού περιβάλλοντος.

Ο Dearman (1991), σαν τεχνικός γεωλόγος, θεωρεί ότι εφ' όσον η τεχνική γεωλογία μελετά την επίδραση της γεωλογίας στην πολιτική και μεταλλευτική μηχανική (civil and mining engineering), τότε ίσως η περιβαλλοντική γεωλογία μπορεί να θεωρηθεί ότι μελετά τις επιδράσεις του ανθρώπου στο περιβάλλον. Όμως, οι τεχνικοί γεωλόγοι ασχολούνται όλο και περισσότερο με, συνήθως πολυκλαδικά, έργα για τη μετρίαση ή αντιστροφή των επιδράσεων των ενεργειών του ανθρώπου στο περιβάλλον (Bentley 1993).

Ο Oliveira (1993) αναγνώρισε, ότι η τεχνιτή δημιουργία «νέων» επιστημονικών κλάδων, όπως της Περιβαλλοντικής Γεωλογίας, δεν αντικατοπτρίζουν ουσιαστική πρόοδο στις γεωεπιστήμες, αλλά την ευκαιριακή οικοιοποίηση της «Π»-λέξης, γιατί «πουλάει καλά», λόγω της ευαισθητοποίησης του ανθρώπου σε όλα τα θέματα, που έχουν σχέση με το φυσικό περιβάλλον και τις αρχές της αειφορίας.

Σ' αυτή τη σύντομη αναδρομή σε βιβλία περιβαλλοντικής γεωλογίας αναφέρεται τελευταίος ο Λέκκας (1995), ο οποίος επικαλείται ακόμη και φιλοσοφική θεώρηση του θέματος για να τεκμηριώσει την αναγκαιότητα ύπαρξης του κλάδου της Περιβαλλοντικής Γεωλογίας. Θεωρεί ότι *«η γεωλογία περιβάλλοντος είναι ο κλάδος της γεωλογίας, που ασχολείται με την εφαρμογή των γεωλογικών πληροφοριών για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τη μεγιστοποίηση πιθανών ευνοϊκών συνθηκών που προκύπτουν από τη χρήση του φυσικού περιβάλλοντος. Τα παραπάνω περιλαμβάνουν:*

- *Αποτίμηση των γήϊνων υλικών (ορυκτά, πετρώματα, έδαφος, αέρας και νερό), ώστε να προσδιοριστεί η δυνητική τους χρήση ως πλουτοπαραγωγικών πηγών ή ως θέσεων εναποθέσεως αποβλήτων.*
- *Αποτίμηση των φυσικών καταστροφών, όπως πλημμύρες, κατολισθήσεις, σεισμοί, ηφαιστειακή δραστηριότητα, κ.λπ., ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι ανθρώπινες απώλειες και οι υλικές ζημιές.*
- *Προγραμματισμό της χρήσης γης και ανάλυση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων»* (Λέκκας 1995, σελ. 1-2).

Ο Λέκκας (1995) συνεχίζει *«υπό μια ευρύτερη έννοια, η γεωλογία περιβάλλοντος είναι ο κλάδος των γεωεπιστημών, ο οποίος ασχολείται με όλο το φάσμα των ανθρώπινων παρεμβάσεων στο φυσικό περιβάλλον»* (Λέκκας 1995, σελ. 2).

Το ερώτημα όμως που τίθεται είναι αν όντως η γεωλογία περιβάλλοντος είναι «κλάδος των γεωεπιστημών» ή συμπεριλαμβάνει σχεδόν όλους τους κλάδους των γεωεπιστημών, βάσει του ορισμού που δίνεται από τους Allaby and Allaby (1996) και την Jackson (1997); Έτσι ο «γεωλόγος περιβάλλοντος», αν πραγματικά μπορεί

να υπάρξει τέτοια ειδικότητα, απαιτείται να είναι ένας «υπέρ-γεωεπιστήμονας», αφού πρέπει να κατέχει σε βάθος όλες τις ειδικότητες των γεωεπιστημών. Κάτι που σήμερα είναι πραγματικά αδύνατο και αδιανόητο με τις ραγδαίες εξελίξεις σε όλους τους επί μέρους κλάδους των γεωλογικών επιστημών.

Ο Λέκκας (1995, σελ. 2) στη συνέχεια προσπαθεί να δώσει και φιλοσοφική διάσταση: *«Το περιβάλλον μπορεί να οριστεί έτσι ώστε να περικλείει δύο μέρη. Πρώτον, τα φυσικά χαρακτηριστικά όπως ο αέρας, το νερό και η γη στο σύνολό της, που επηρεάζουν την ανάπτυξη ενός μεμονωμένου ατόμου ή μιας κοινότητας και δεύτερον, την κοινωνική και πολιτιστική πλευρά, όπως η ηθική, η οικονομία και η αισθητική που επηρεάζουν τη συμπεριφορά ενός ατόμου ή μιας κοινότητας. Κατά συνέπεια, μια πλήρης εισαγωγή στην γεωλογία περιβάλλοντος περιλαμβάνει τη μελέτη όλων των φιλοσοφικών και πολιτιστικών προεκτάσεων, καθώς επίσης και τις φυσικές γήϊνες διεργασίες, τις πλουτοπαραγωγικές πηγές και τα φυσικά τοπία. Η πολιστιστική πλευρά που επηρεάζει το περιβάλλον συμπεριλαμβάνει τον συνολικό τρόπο ζωής, ο οποίος έχει αναπτυχθεί από γενιά σε γενιά. Έτσι, για να αποκαλύψουμε τις ρίζες της σημερινής κατάστασης, θα πρέπει να κοιτάξουμε πίσω στο παρελθόν και να εξετάσουμε διάφορους κοινωνικούς θεσμούς που κατά καιρούς αναπτύχθηκαν. Οι κοινωνικοί θεσμοί που είναι σημαντικοί στις περιβαλλοντικές μελέτες, είναι ηθικοί, οικονομικοί, πολιτικοί, αισθητικοί και ίσως θρησκευτικοί».*

Η πλειοψηφία όμως των γεωεπιστημόνων θεωρεί ότι ο όρος «Περιβαλλοντική Γεωλογία» είναι ταυτόσημος με τον όρο «Γεωλογία», αφού εξ ορισμού η γεωλογία ασχολείται άμεσα με το φυσικό περιβάλλον (Nathanail 1995). Σε αντίθεση οι υποστηρικτές της ύπαρξης της «Περιβαλλοντικής Γεωλογίας», ως εντελώς ξεχωριστού κλάδου των γεωεπιστημών (εκτός marketing, βλ. παρακάτω), θα πρέπει να απαντήσουν στην ερώτηση «ποίος κλάδος των εφαρμοσμένων γεωλογικών επιστημών δεν έχει άμεση σχέση με το περιβάλλον;» και την απάντησή τους να την τεκμηριώσουν με επιστημονικά κριτήρια.

Από την άλλη πλευρά, οι Αμερικανοί οι οποίοι ασχολούνται δυναμικά με την αγορά («marketing»), δηλ. πως να πουλήσουν καλύτερα κάποια ιδέα, ή σ' αυτή την περίπτωση, πως να πουλήσουν ολόκληρη την επιστήμη της «Γεωλογίας» στο κοινό, τόσο για να προσελκύσουν φοιτητές στα Πανεπιστήμια, όσο και για αγορά εργασίας, προώθησαν τον όρο «Περιβαλλοντική Γεωλογία», γιατί γνωρίζουν ότι το «Περιβάλλον» «πουλάει» αυτή την περίοδο και θα «πουλάει» για τις επόμενες μερικές δεκαετίες.

Η πρόσφατη έρευνα του Ulanski (1995) σε 163 Γεωλογικά τμήματα Πανεπιστημίων των Ηνωμένων Πολιτειών έδειξε ότι σχεδόν το 60% αναφέρουν την «Περιβαλλοντική Γεωλογία» ως το κύριο πεδίο διδασκαλίας. Αυτό το μεγάλο ποσοστό οφείλεται στο ότι το 80% των Αμερικανών θεωρούν τους εαυτούς τους «περιβαλλοντολόγους» [environmentalists] (Prager 1997). Παρόμοια έρευνα στο Ηνωμένο Βασίλειο έδειξε, ότι από τα 44 Πανεπιστήμια που διδάσκουν γεωλογία μόνο τα 15 (34%) προσφέρουν πτυχίο στην «Περιβαλλοντική Γεωλογία», 3 (7%) έχουν κύκλο μαθημάτων στην «Εφαρμοσμένη Γεωλογία», και 4 (11%) συμπεριλαμβάνουν την Περιβαλλοντική Γεωλογία σαν τμήμα του πτυχίου στις περιβαλλοντικές επιστήμες (Woodcock 1995).

Η προσπάθεια αυτή των Πανεπιστημιακών ιδρυμάτων κατευθύνεται στο να δείξουν στο κοινό, ότι η γεωλογία δεν είναι μόνο η μελέτη των απολιθωμάτων ή των ορυκτών ή των πετρωμάτων, όπως ο περισσότερος κόσμος πιστεύει, αλλά μία επιστήμη που έχει άμεση σχέση με την ποιότητα ζωής του ανθρώπου. Συνεπώς, χρησιμοποιόντας τις λέξεις κλειδιά «Περιβαλλοντική» ή «Οικολογική» υπάρχει η πιθανότητα διατήρησης πολλών γεωλογικών τμημάτων στα Πανεπιστήμια. Το ίδιο φυσικά ισχύει και για άλλα «εμπορικά» πεδία των γεωεπιστημών, όπως την «Περιβαλλοντική Γεωχημεία», την «Οικολογική Γεωλογία», την «Γεωλογική Οικολογία», την «Οικογεωλογία», την «Περιβαλλοντική Τεχνική Γεωλογία», την «Περιβαλλοντική Τηλεπισκόπηση», την «Περιβαλλοντική Γεωφυσική» κ.λπ.

4. ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΣΤΑ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑ

Ο κύκλος μαθημάτων της Περιβαλλοντικής Γεωλογίας στα πανεπιστήμια αναλύθηκε στο Διεθνές Συνέδριο «Τεχνική Γεωλογία και Περιβάλλον» (Αθήνα 23-26.6.1997) από τους Rosenbaum (1997), λέκτορα στο Γεωλογικό Τμήμα του Imperial College of Science, Technology and Medicine του Πανεπιστημίου του Λονδίνου, και τον Hasan (1997), καθηγητή στο Κέντρο Περιβαλλοντικών Μελετών του Τμήματος Γεωεπιστημών του Πανεπιστημίου του Μισσούρι της πόλης Κάνσας των Η.Π.Α. Αμφότεροι οι συγγραφείς περιέγραψαν ένα βασικό κύκλο μαθημάτων στη γεωλογία, π.χ., φυσική γεωλογία, ιστορική γεωλογία, πετρολογία, ορυκτολογία, τεκτονική γεωλογία, ιζηματολογία-στρωματογραφία, γεωμορφολογία, εφαρμογές στον ηλεκτρονικό υπολογιστή και μεθόδους υπαίθρου.

Ο Rosenbaum (1997) εισηγείται ότι, μετά την απόκτηση του βασικού πτυχίου (Bachelor of Science) στην Περιβαλλοντική Γεωλογία (που ουσιαστικά είναι το βασικό πτυχίο στη Γεωλογία με αλλαγή μόνο της ονομασίας), οι πτυχιούχοι μπορούν να εξειδικευτούν σε επίπεδο Master of Science σε πεδία όπως τη διαχείριση πόρων (resource management), το κατοικημένο περιβάλλον (the built environment), των φυσικών κινδύνων (natural hazards) κ.ά.

Ενώ ο Hasan (1997) προτείνει την επιλογή τουλάχιστον τεσσάρων θεμάτων κατά τη διάρκεια των πτυχια-

κών τους σπουδών. Τα κατ' επιλογή θέματα που προτείνει είναι: Περιβαλλοντική Γεωλογία, Τεχνική Γεωλογία, Διαχείριση Αποβλήτων, Υδρογεωλογία, Υδατική/Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Εφαρμοσμένη/Περιβαλλοντική Γεωφυσική, Διατριβή και Πρακτική Εξάσκηση σε εταιρεία ή κρατικό φορέα. Όπως ο ίδιος αναφέρει οι 3-4 ώρες διδασκαλίας για κάθε θέμα δεν είναι ικανοποιητικές, τη στιγμή που τα πτυχιακά προγράμματα απαιτούν 120 ώρες διδασκαλίας. Γι' αυτό προτείνει τη λήψη αποφάσεων από το Τμήμα του Πανεπιστημίου για τα μαθήματα επιλογής, που ο φοιτητής θα πρέπει να παρακολουθήσει.

Οι τεχνολογικές εξελίξεις και οι ραγδαίες κοινωνικές αλλαγές των τελευταίων πενήντα χρόνων αναμφίβολα επιβάλλουν την προσαρμογή του πτυχιακού κύκλου μαθημάτων της γεωλογίας στις απαιτήσεις των καιρών. Η γεωλογία σήμερα δεν ασχολείται μόνο με τη μελέτη των πετρωμάτων, των ορυκτών και των απολιθωμάτων, καθώς και τον εντοπισμό μεταλλευμάτων και πετρελαίου. Αλλά, λόγω της μη-ισόρροπης βιομηχανικής και οικιστικής ανάπτυξης, ασχολείται επίσης με την αξιολόγηση και την ελαχιστοποίηση των φυσικών κινδύνων, τη ρύπανση του εδάφους και των υδάτων και συμμετέχει στη λήψη αποφάσεων για τη χρήση της γης. Θέματα, που έχουν σχέση με την ασφαλή διαβίωση, τη δημόσια υγεία και ουσιαστικά την ποιότητα ζωής. Γι' αυτό ο κύκλος των πτυχιακών μαθημάτων της γεωλογίας επιβάλλεται να βελτιωθεί, ούτως ώστε οι πτυχιούχοι γεωλόγοι να μπορούν να εργαστούν, τόσο στη μεταλλευτική έρευνα, όσο και σε περιβαλλοντικά θέματα. Δηλαδή, στην αγορά εργασίας, μεγαλύτερη σημασία έχουν τα εφόδια, που θα δοθούν στο πτυχιούχο γεωλόγο και όχι η αλλαγή του τίτλου του πτυχίου.

Αυτή η προσαρμογή της γεωλογικής παιδείας επισημαίνεται από τον Donald C. Haney (1992), Πρόεδρο του Αμερικάνικου Γεωλογικού Ινστιτούτου: «*Τα Κολλέγια και τα Πανεπιστήμια πρέπει να εξετάσουν προσεκτικά τους ρόλους τους στην εκπαίδευση των γεωεπιστημόνων του μέλλοντος. Οι τοίχοι μεταξύ των Τμημάτων πρέπει να κρεμιστούν. Εάν η γεωλογία θα επιβιώσει οφείλει να γίνει ενδοκλαδική, καθώς επίσης να παρέχει το είδος της εκπαίδευσης, η οποία τόσο πολύ απαιτείται από την κοινωνία μας. Εάν όχι, η γεωλόγια θα γίνει ένα πεδίο απασχόλησης άλλων κλάδων, οι οποίοι έχουν τη διορατικότητα των απαιτήσεων για τον 21ο αιώνα*». Ήδη αυτό το φαινόμενο, που προέβλεψε ο Haney (1992), έχει γίνει πραγματικότητα με την εμπλοκή άλλων ειδικοτήτων σε πολλά γεωλογικά θέματα.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η Περιβαλλοντική Γεωλογία, όπως όλοι οι κλάδοι των γεωεπιστημών με τους επιθετικούς προσδιορισμούς «περιβαλλοντική» και «οικολογική» δημιουργήθηκαν για τις απαιτήσεις της αγοράς. Η ανάγκη δημιουργίας της ήταν η συνεχής μείωση του αριθμού των φοιτητών γεωλογίας στα Πανεπιστήμια των Ηνωμένων Πολιτειών, γιατί με τη μείωση της δραστηριότητας στη μεταλλευτική έρευνα και εκμετάλλευση από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 έπρεπε να βρεθούν άλλοι εργασιακοί χώροι. Η συνειδοτοποίηση της ύπαρξης των περιβαλλοντικών προβλημάτων κατά την ίδια δεκαετία, καθώς και οι περιβαλλοντικές νομοθεσίες στις ΗΠΑ, άνοιξαν μία μεγάλη αγορά εργασίας για τους γεωεπιστήμονες. Η διαχείριση του περιβάλλοντος, όπως γνωρίζουμε, είναι μία αγορά πολλών δισεκατομμυρίων δολλαρίων, γι' αυτό και οι δημιουργία όλων των «περιβαλλοντικών επιστημών», οι οποίες ουσιαστικά φιλοδοξούν να έχουν όσο το δυνατό μεγαλύτερο μερίδιο της «αγοράς εργασίας».

Η εφαρμογή των γεωεπιστημονικών γνώσεων στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων είναι καθοριστική, δεδομένου ότι οι γεωλογικές επιστήμες ασχολούνται ουσιαστικά με το φυσικό περιβάλλον, ή με το «γεωπεριβάλλον», όπως αποκαλείται σήμερα. Το πρόβλημα όμως στα θέματα που έχουν σχέση με το φυσικό περιβάλλον δεν είναι η δημιουργία νέων επιστημονικών κλάδων, χωρίς ουσιαστικό περιεχόμενο, αλλά η καλύτερη εκπαίδευση των γεωεπιστημόνων στην αποτελεσματική εφαρμογή των γνώσεων της ειδικότητάς τους, και στη συνεργασία με ειδικότητες άλλων επιστημονικών κλάδων, γιατί τα περιβαλλοντικά προβλήματα απαιτούν ενδοκλαδική και πολυκλαδική προσέγγιση.

Οι Γενικοί Διευθυντές των Δυτικο-Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Υπηρεσιών (Stenestad 1990) με τη σύσταση της ομάδας εργασίας «Γεωλογικής Πληροφόρησης για το Περιβάλλον» έδωσαν τη λύση στο αδιέξοδο που υπάρχει αναφορικά με τον ανύπαρκτο κλάδο της Περιβαλλοντικής Γεωλογίας. Τα εννέα πεδία, που προσδιορίστηκαν από την ομάδα εργασίας, δίνουν τη διάσταση της ενδοκλαδικής συνεργασίας, η οποία πρέπει να υπάρχει στις γεωλογικές επιστήμες, για την επίλυση των περιβαλλοντικών προβλημάτων. Μόνο από αυτή την ανάλυση φαίνεται και η ουτοπία των Πανεπιστημίων για τη δημιουργία του «υπέρ-επιστήμονα» στην Περιβαλλοντική Γεωλογία. Αυτό που απαιτείται από τα Πανεπιστήμια είναι η καλή εκπαίδευση των φοιτητών στον βασικό κύκλο μαθημάτων των Γεωλογικών επιστημών και η εφαρμογή αυτής της γνώσης για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων. Κατά τον Λέκκα (1995, σελ. 1) η διδασκαλία στα Πανεπιστήμια πρέπει να συμπεριλαμβάνει την «*εφαρμογή των γεωλογικών πληροφοριών για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και την μεγιστοποίηση πιθανών ευνοϊκών συνθηκών που προκύπτουν από τη χρήση του φυσικού περιβάλλοντος*». Επίσης, κατά τον ίδιο συγ-

γραφέα, η ιστορική, πολιτιστική, οικονομική και κοινωνική πλευρά του κάθε περιβαλλοντικού προβλήματος πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπ' όψη από όλους τους επιστήμονες που ασχολούνται με το περιβάλλον, για να κατανοηθούν αρχικά οι λόγοι δημιουργίας του και κατ' επέκταση να δοθούν αποτελεσματικές λύσεις. Δηλαδή, οι φοιτητές των γεωλογικών επιστημών πρέπει να έχουν μία ευρύτερη παιδεία.

Τέλος, αναφέρεται μία παράγραφος από τους Wedepohl et al. (1969, σελ. 11) η οποία αρμόζει στην παρούσα συζήτηση: *«η φύση από μόνη της είναι αδιαχώριστη, δεν έχει επαρχίες ή περιοχές ο άνθρωπος δημιούργησε τους διαχωρισμούς και τους έχει κάνει για πρακτικούς λόγους. Έτσι η σκοπιμότητα θα πρέπει να προσδιορίζει τις διαχωριστικές γραμμές μεταξύ των διαφορετικών πεδίων της επιστήμης.»* Η σκοπιμότητα όμως δημιουργίας κλάδου της ίδιας επιστήμης πρέπει να αιτιολογείται με επιστημονικά κριτήρια και όχι με τις ανάγκες της αγοράς. Αφού το μεγάλο «Π» «πουλάει» καλύτερα στο κοινό, και αν ο μόνος τρόπος για να αναβαθμίσουμε τις Γεωλογικές Επιστήμες στην αγορά εργασίας είναι η διαφήμιση, τότε ας μπούμε στο παιγνίδι της αγοράς, με το να διαφημίζουμε ότι οι πληροφορίες από όλους τους κλάδους των γεωεπιστημών έχουν άμεση εφαρμογή σε θέματα, που έχουν σχέση με το περιβάλλον, την προστασία του και τη βιώσιμη ανάπτυξη του πλανήτη μας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Επισημαίνεται ότι η εργασία αυτή εκφράζει τις προσωπικές απόψεις του συγγραφέα. Ευχαριστώ τους P. Nathanail (University of Nottingham, U.K.), M. Rosenbaum (Imperial College of Science, Technology and Medicine, U.K.) και R. Oliveira (τέως Πρόεδρο του International Association of Engineering Geology) για τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε στο θέμα ύπαρξης ή μη της «Περιβαλλοντικής Γεωλογίας» ως ξεχωριστός κλάδος των γεωεπιστημών. Ευχαριστώ επίσης τις συναδέλφους Π. Σταυράκη και Φ. Γερούκη για τα εποικοδομητικά σχόλιά τους επί του αρχικού κειμένου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ALLABY, A. AND ALLABY, M., 1996. Oxford Concise Dictionary of Earth Sciences. Oxford University Press, Oxford.

BENTLEY, S., 1993. Engineering geology and waste disposal. Pre-prints of the Engineering Group Regional Meeting, Cardiff, September 1993. Geological Society of London.

COATES, D.R., 1981. Environmental Geology. J. Wiley, N.Y.

DEARMAN, W.R., 1991. Engineering geological mapping. Butterworth Heinemann, Oxford.

ΔΗΜΗΤΡΙΑΔΗΣ, Α., 1988. Συνάντηση της ομάδας «Γεωλογικής Πληροφόρησης για το Περιβάλλον» των Δυτικο-Ευρωπαϊκών Γεωλογικών Ινστιτούτων στην Κοπεγχάγη Δανίας (11-12 Μαϊου 1987). Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών (ΙΓΜΕ), Αθήνα, Έκθεση Ε5408.

FLAWN, P., 1970. Environmental geology - conservation, land-use planning and resource management. Harper & Row, New York.

HANEY, D.C., 1993. Wake up geologists! *Geotimes*, February 1993: 6.

HASAN, S.E., 1997. Environmental geology education: Experience from the United States. In: P.G. Marinos, G.C. Koukis, G.C. Tsiambaos and G.C. Stournaras (Editors), Engineering Geology and the Environment. A.A. Balkema, Rotterdam, Vol. 3: 3327-3332.

KELLER, E.A., 1982. Environmental geology. Charles. E. Merrill, Columbus.

JACKSON, J.A. (Editor), 1997. Glossary of geology. American Geological Institute, Alexandria, Virginia.

ΛΕΚΚΑΣ, ΕΥΘ.Λ., 1995. Γεωλογία και Περιβάλλον. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τομέας Δυναμικής Τεκτονικής Εφαρμοσμένης Γεωλόγιας, Τμήμα Γεωλογίας - Σχολή Θετικών Επιστημών.

NATHANAIL, P., 1995. What is environmental geology? *Geoscientist*, 5 (6): 14-15.

OLIVEIRA, R., 1993. Engineering geology and the environment. International Association of Engineering Geology Newsletter 20: 3.

PIPKIN,B.W.,1994. Geology and the environment. West Publishing Co., Minneapolis.

PRAGER, S., 1997. Changing North America's mind-set about mining. *E & MJ*, 198 (2): 36-44.

ROSENBAUM, M., 1997. Environmental Geology Courses within University Education. A.A. Balkema, Rotterdam, Vol. 4 (in press).

STENESTAD, E., 1990. WEGS – A working club of Western European Geological Surveys. *Eng. Geol.*, 29: 393-397.

TANK, R., 1973. Focus on environmental geology. Oxford University Press, London.

ULANSKI, S., 1995. Curriculum reform in undergraduate geology programs. *J. Geological Education*, 43: 43-46.

WAYNE, W.J., 1968. Urban geology – a need and a challenge. Proceedings, Indiana Academy of Science: 49-64.

WEDEPOHL, K.H., CORRENS, C.W., SHAW, D.M., TUREKIAN, K.K. AND ZEMANN, J., 1969. Handbook of Geochemistry, Vol. I. Springer-Verlag, Berlin.

WOODCOCK, N., 1995. Environmental geology: educational threat or opportunity? *Geoscientist*, 5 (6): 11-13.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1107-1114, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1107-1114, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΩΝ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΔΕΛΤΑΙΚΩΝ ΑΠΟΘΕΣΕΩΝ ΣΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ^{137}CS ΣΤΟ ΙΖΗΜΑ*

Ι. ΜΑΡΓΑΡΙΤΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Στο παρόν άρθρο επιχειρείται μία ανασκόπηση των παραγόντων που επιδρούν στην προσρόφηση του ^{137}Cs στα ιζήματα. Διερευνάται η συσχέτιση της προσρόφησης του ^{137}Cs με τα ορυκτολογικά, κοκκομετρικά και γεωχημικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων.

Επιπλέον παρουσιάζονται νέα στοιχεία για τη διακύμανση της ενεργότητας του ραδιονουκλιδίου σε σχέση με τα παραπάνω χαρακτηριστικά, όπως αυτά προκύπτουν από τη μελέτη των δελταικών αποθέσεων του ποταμού Άραχθου (Αμβρακικός κόλπος).

Τα συμπεράσματα της έρευνας είναι η ισχυρή συσχέτιση της συγκέντρωσης του ^{137}Cs με τη λεπτόκοκκη φάση του ιζήματος, καθώς και με το ποσοστό του ιλλίτη. Η φθίνουσα σειρά συσχέτισης του ^{137}Cs με τα ποσοστά των ορυκτοχημικών φάσεων των ιζημάτων είναι: ιλλίτης, σμεκτίτης, καολινίτης + χλωρίτης, Fe, οργανικός άνθρακας, Mn.

ABSTRACT

This parer provides a review of the factors governing ^{137}Cs sorption in sediments. We have specially focused in the correlation between sorption and the sedimentological mineralogical and geochemical characteristics of the sediments.

Literature conclusions in experimental as well as field studies on ^{137}Cs sorption is that ^{137}Cs is strongly correlated with the < 20μm fraction of the sediment as well as illite content. Other clay minerals such as smectite, kaolinite and chlorite sorb ^{137}Cs in a lesser degree. Furthermore organic material and Fe-Mn hydroxides, act like sorptive surfaces.

Our data on ^{137}Cs activity variation based on field studies from deltaic deposits (Arachthos delta, Amvrakikos gulf, Greece)is also discussed.

The results of this studies confirm the above mentioned, since ^{137}Cs activity is strongly correlated with the clay fraction and the illite content,while a lesser correlation is indicated for total organic carbon Fe and Mn content of the sediments.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ^{137}Cs, αργιλικά ορυκτά , Αμβρακικός κόλπος, δέλτα Άραχθου, όρμος Κοπραίνης
KEY WORDS: ^{137}Cs, clay minerals, Amvrakikos gulf, Arachthos delta,Copraina bay, Greece.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσρόφηση του ^{137}Cs σε ιζήματα και εδάφη ανάγεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ ρευστής (νερό των πόρων, θαλασσινό νερό) και στερεάς φάσης (επιφάνειες αργιλικών ορυκτών, οργανικής ύλης, οξειδίων Fe-Mn κ.λ.π.). Ο μηχανισμός της προσρόφησης ιόντων γενικά, βασίζεται σε δυνάμεις μοριακής (van der Waals), και ηλεκτροστατικής έλξης (Wicker and Schultz, 1982).

Ως μέτρο της τάσης προσρόφησης των ραδιονουκλιδίων σε στερεές επιφάνειες έχει εισαχθεί ο συντελεστής συγκέντρωσης Kd που ορίζεται ως ο λόγος της ενεργότητας ενός ραδιονουκλιδίου στη στερεά φάση, πρός την ενεργότητα στη ρευστή φάση:

$Kd = A_{(s)}/A_{(l)}$. Ο συντελεστής κατανομής Kd υποδηλώνει την επίτευξη μιάς ισορροπίας κατά την μετακίνηση ενός ραδιονουκλιδίου μεταξύ ρευστής και στερεάς φάσης στη μονάδα του χρόνου. Η ισορροπία αυτή και εν τέλει ο βαθμός προσρόφησης, εξαρτάται από πλήθος παραγόντων μεταξύ των οποίων, η χημεία και ορυκτολογία

* CONTRIBUTION OF MINERALOGICAL SEDIMENTOLOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF DELTAIC DEPOSITS IN THE ^{137}Cs SEDIMENT CONCENTRATION

1. Παν/μιο Αθηνών, Εργαστήριο Αρχαιομετρίας, Ι.Ε.Υ, ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Αγία Παρασκευή, 15310 Αθήνα

των επιφανειών προσρόφησης, τα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων που λειτουργούν ως επιφάνειες προσρόφησης (διάμετρος σωματιδίων, αριθμός σωματιδίων ανά μονάδα μάζας, συνολική επιφάνεια, ολικό φορτίο και κατανομή του φορτίου, κ.ο.κ.).

Επιπλέον οι μεταβολές στη συγκέντρωση ενός ραδιονουκλιδίου στη ρευστή φάση επηρρεάζουν τον Kd κατά αντίστροφα ανάλογο τρόπο (Duursma, 1976).

Ο βαθμός προσρόφησης του ^{137}Cs εξαρτάται επίσης από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τις χημικές μετατροπές και την αρχική συγκέντρωση του ραδιονουκλιδίου (Zheleznyak et al. 1992; Konoplev et al. 1992). Περαιτέρω η ραδιενεργός διάσπαση οδηγεί στην αύξηση των σωματιδίων που βρίσκονται σε επαφή με τη ρευστή φάση, αυξάνοντας τις ποσότητες του ραδιονουκλιδίου που εισάγεται στη ρευστή φάση μέσω διάχυσης (Konoplev et al. 1992).

Ο μηχανισμός προσρόφησης του ^{137}Cs είναι κατά κύριο λόγο μιά διαδικασία ανταλλαγής μεταξύ ιόντων, και σε μικρότερο βαθμό μεταξύ των ισοτόπων του (Duursma and Eisma 1973; Wicker and Schultz, 1982). Ο όρος δυναμικό ανταλλαγής κατιόντων CEC (cation exchange capacity), περιγράφει την σχετική ικανότητα των στερεών επιφανειών να προσροφούν και να διατηρούν κατιόντα και εκφράζεται σε meq/100g.

Ο όρος αντικαθιστά πολλές φορές (ως πιό δόκιμος) τον συντελεστή συγκέντρωσης Kd όταν πρόκειται να περιγράψουμε το μηχανισμό της προσρόφησης. Η ιοντοανταλλαγή εξαρτάται από τη συγκέντρωση, το φορτίο των ιόντων κ.λ.π. Η ισχύς ανταλλαγής μεταξύ μερικών κοινών ιόντων (κατά φθίνουσα σειρά) περιγράφεται ως:

H > Sr >Ra > Ca > Mg > Cs > Rb > K > NH_4 > Na > Li (Wicker and Schultz, 1982).

Ωστόσο αυτή η γενική σειρά δυνατόν να διαταράσεται όπως δηλώνουν πειραματικά δεδομένα (Staunton and Roubaud 1997; Eberl 1980) που αφορούν στον μηχανισμό προσρόφησης ^{137}Cs στον ιλλίτη και μοντμοριλονίτη, αντίστοιχα: Cs > K > Na > Ca και Cs > K > Ca > Na.

Ο μηχανισμός της προσρόφησης του ^{137}Cs σε στερεές επιφάνειες έχει μελετηθεί κυρίως γιά τις αργίλους και έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα που έχουν προκύψει τόσο από πειραματικά αποτελέσματα όσο και από έρευνες φυσικού πεδίου.

Οι περισσότεροι ερευνητές σήμερα δέχονται μία ισχυρότερη προσρόφηση του ^{137}Cs στους μαρμαρυγίες (και ειδικά τον ιλλίτη), σε σχέση με άλλα αργιλικά ορυκτά.

Οι θέσεις εκλεκτικής προσρόφησης του ιλλίτη βρίσκονται στις πλάγιες έδρες των επιπέδων φύλλωσης (frayed edge sites) και αφορούν το 1% του ολικού CEC (Poinssot et al. 1999; Comans and Hockley 1992; Brouwer et al. 1983). Οι θέσεις των επιφανειών των επιπέδων φύλλωσης (planar sites) έχουν σαφώς μικρότερο δυναμικό προσρόφησης όσο αφορά το ^{137}Cs (Staunton and Roubaud 1997). Επίσης πειραματικά αποτελέσματα(Tamura and Jacobs 1960 ; Eberl 1980) δείχνουν την εξής φθίνουσα ένταση προσρόφησης του ^{137}Cs σε διάφορα αργιλικά ορυκτά ιλλίτης > καολινίτης > μοντμοριλονίτης > mixed layer βιοτίτη/βερμικουλίτη.

Το ^{137}Cs εμφανίζει γενικά θετική συσχέτιση με τη λεπτόκοκκη φάση του ιζήματος (d < 20 μm), καθώς επίσης με τα αργιλικά ορυκτά (ειδικά τον ιλλίτη),το ποσοστό οργανικής ύλης και τη συγκέντρωση (υδροξυ)οξειδίων Fe-Mn (Rank et al. 1987; Amano et al. 1999; Yasuda et al. 1995; Barnes et al. 1987).

Πρέπει να τονιστεί ότι το ποσοστό ^{137}Cs που προσροφάται στις παραπάνω επιφάνειες υπόκειται σε μία διαδικασία εκρόφησης, διάχυσης - επαναδιάλυσης και επαναπροσρόφησης σε έκταση που καθορίζεται από τα ορυκτοχημικά χαρακτηριστικά και τις φυσικοχημικές παραμέτρους του συστήματος όπως θερμοκρασία, αλατότητα, pH, κ.λ.π. (Hilton et al. 1993; Meili and Worman 1996; Smith and Comans 1996).

Τα αποτελέσματα της δικής μας έρευνας, τα οποία αφορούν στη συσχέτιση της ενεργότητας του ^{137}Cs με τα ορυκτοχημικά - κοκκομετρικά χαρακτηριστικά δελταικών αποθέσεων του ποταμού Άραχθου, συγκρίνονται με της διεθνούς βιβλιογραφίας.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες επιφανειακών ιζημάτων (0-5cm) από την περιοχή του όρμου Κοπραίνης-δέλτα Άραχθου. Οι δειγματοληψίες έγιναν το διάστημα καλοκαίρι - φθινόπωρο 1999 και κάλυπταν μία περιοχή 20km^2. Ο καθορισμός του στίγματος έγινε με φορητό διαφορικό GPS. Το βάθος νερού (max = 45m) μετρήθηκε με βυθόμετρο της Navytronic. Η περιοχή έρευνας παρουσιάζεται στα σχήματα 1 και 2.

Συνολικά αναλύθηκαν 24 δείγματα ιζήματος (ολικό δείγμα). Πραγματοποιήθηκαν ιζηματολογικές, ορυκτολογικές (περιθλασιμετρία ακτίνων -x), γεωχημικές (φασματοφωτομετρία ακτίνων -x) αναλύσεις και αναλύσεις φασματοσκοπίας - γ. Επίσης μετρήθηκε το ποσοστό ολικού οργανικού άνθρακα (μέθοδος Gaudette et al. 1974). Αναλυτικά έγιναν οι εξής αναλύσεις:

Υγρή κοσκίνιση γιά το διαχωρισμό της άμμου (>63μm) από την ιλυάργιλο (<63μm).

Το κλάσμα <63μm αναλύθηκε με Sedigraph 5100. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν τρείς ευρύτερες περιοχές όπου κυριαρχούν αντίστοιχα αμμώδεις, ιλυώδεις και ιλυοαργιλώδεις αποθέσεις. Οι περιοχές με βάση τη μέση

διάμετρο κόκκων προσδιορίζονται ως εξής: από την ακτογραμμή έως την ισοβαθή των 5m (125-300 μm), από 5 έως 20m (8-125 μm) και από 20 έως 45m (2-8 μm).

Η ανάλυση φασματοφωτομετρίας έγινε με με το σύστημα Philips PW-2400, διόδου 3 KWRh και ανιχνευτή NaI. Το όργανο για επίπεδο αξιοπιστίας μέτρησης 95%, παρουσιάζει σταθερές απόκλισης για το μεν σίδηρο ± 0.02%, για το δε μαγγάνιο ± 3.8ppm.

Τα στοιχεία Fe, Mn παρουσιάζουν αντίστοιχα συγκεντρώσεις 0.8 - 7% και 200-800ppm. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με τα λεπτόκοκκα ιζήματα των βαθύερων σημείων της λεκάνης.

Οι αναλύσεις φασματοσκοπίας -γ έγιναν με ανιχνευτή HpGe σχετικής απόδοσης 20% ως προς ανιχνευτή NαI 3x3 (inch) και διακριτική ικανότητα 2.0 KeV στα 1.33 MeV. Το στατιστικό σφάλμα των μετρήσεων (1σ) είναι της τάξης του 18%. Η ενεργότητα του ^{137}Cs κυμαίνεται μεταξύ 1 και 22.5 Bq/kg γιά τις άμμους και τις ιλυάργιλους αντίστοιχα.

Οι αναλύσεις οργανικού άνθρακα έγιναν με τη μέθοδο Gaudette (οξείδωση της οργανικής ύλης με $K_2Cr_2O_7$ 1 N). Ο οργανικός άνθρακας εμφανίζει τιμές 0.2-2.6%. Παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης στα πιό λεπτόκοκκα δείγματα του ιζήματος.

Οι αναλύσεις περιθλασιμετρίας έγιναν με RIGAKU D/MAX B SYSTEM, με λυχνία CU_{ka} 40 KV, 20 mA και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Οι συνθήκες της μέτρησης ήταν, ταχύτητα περιστροφής γωνιομέτρου 1°/min στο διάστημα 2-50° 2θ. Γιά την ημιποσοτική ανά-λυση των ορυκτών φάσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RIR (Post and Bish 1989).

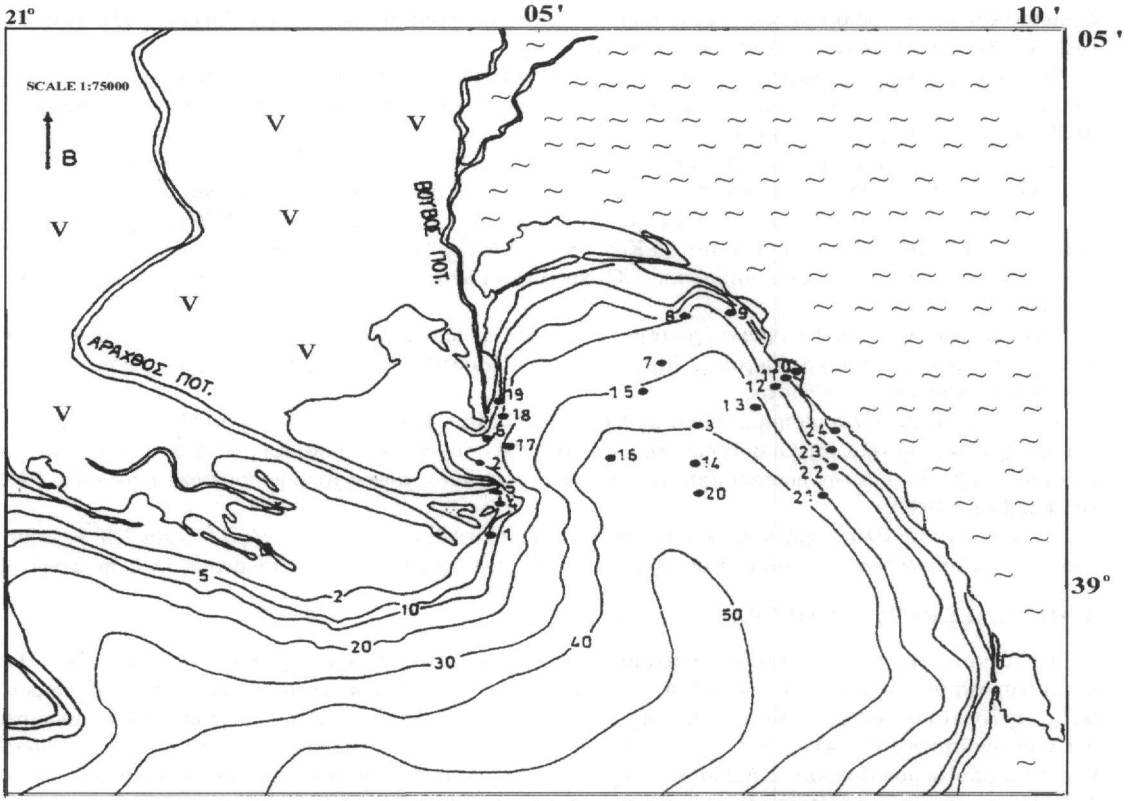
Τα ποσοστά του ιλλίτη, σμεκτίτη και καολινίτη + χλωρίτη, είναι αντίστοιχα 3-45%, 2-8% και 2-18%. Βάσει αυτών των ποσοστών κατασκευάστηκαν οι χάρτες κατανομής των ορυκτών οι οποίοι παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα ιζήματα της δειγματοληψίας ανήκουν ως επι το πλείστον στην κατηγορία των ιλυαργίλων. Τα αποτελέσματα των κοκκομετρικών αναλύσεων έδειξαν ότι σε βάθη 20-30 m η μέση τιμή των ποσοστών άμμου, ιλύος, αγίλου, αντιπροσωπεύεται από την ακολουθία: 10%, 50%, 40%. Στα βάθη 30-45 m αυτά τα ποσοστά γίνονται αντίστοιχα: 1%, 44%, 55%. Ιζήματα της κατηγορίας λεπτής-μέσης άμμου καλύπτουν περιφερειακά την λεκάνη του όρμου Κοπραίνης-Δέλτα Άραχθου έως την ισοβαθή των 5 m με αντί-στοιχα ποσοστά 60%, 30%, 10%. Η μετρούμενη ενεργότητα του ^{137}Cs (μέση τιμή γιά τις προαναφερθείσες περιοχές αντίστοιχα, 6.2, 14.4 και 1 Bq/kg), σχετίζεται με την κοκκομετρική διαβάθμιση. Ο λόγος της ισχυρότερης προσρόφησης του ^{137}Cs στα λεπτόκοκκα ιζήματα, είναι όπως προαναφέρθηκε, η μεγαλύτερη επιφάνεια που αντιπροσωπεύουν αυτά. Ενδεικτικές τιμές επιφάνειας αναφέρονται (Wicker and Schultz 1982) γιά την χονδρή άμμο, λεπτή άμμο, ιλύ και άργιλο, αντίστοιχα 23, 91, 454 και 8 x 10^6 cm^2/g. Αυτή η σχέση προσροφητικής ικανότητας του ^{137}Cs και κοκκομετρικών χαρακτηριστικών αντανακλάται και στο συντελεστή συσχέτισης (correlation coefficient)μεταξύ της ενεργότητας και του μέσου μεγέθους κόκκων M_z (r = 0.75).

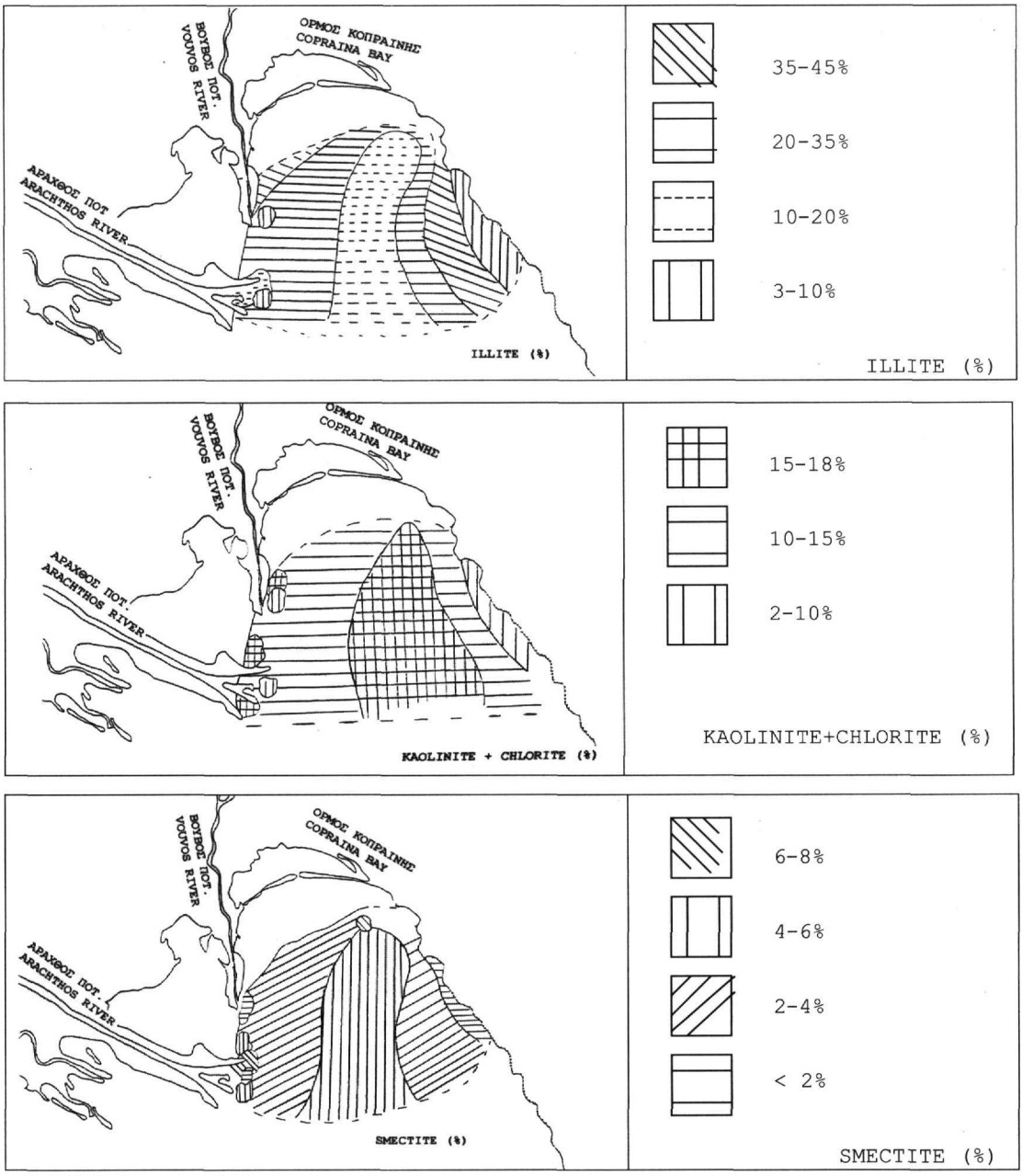
Η ανάλυση περιθλασιμετρίας ακτίνων -x ανέδειξε ως κύριες φάσεις αργιλικών ορυκτών τα ορυκτά ιλλίτης, σμεκτίτης, καολινίτης + χλωρίτης. Ως διαγνωστικές ανακλάσεις (2θ) χρησιμοποιήθηκαν αντίστοιχα οι 8.89, 19.7, 6.24. Η ανάλυση του ολικού δείγματος των ιζημάτων δεν επιτυγχάνει τον σαφή διαχωρισμό των φάσεων καολινίτη-χλωρίτη και αυτός είναι ο λόγος γιά τον οποίο τις εξετάζουμε ως μίγμα.

Τα αποτελέσματα της ημιποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης RIR παρουσιάζονται με τη μορφή χαρτών κατανομής ιλλίτη, σμεκτίτη και καολινίτη + χλωρίτη στο Σχήμα 3. Παρατηρούμε ότι η επικρατούσα φάση είναι ο ιλλίτης (3-45%), ακολουθεί ο καο-λινίτης + χλωρίτης (2-18%) και ο σμεκτίτης (< 2% έως 8%). Η επικράτηση του ιλλίτη έναντι των άλλων φάσεων καθίσταται σαφής στα ιζήματα του προ-Δέλτα (βάθος νερού > 20m). Οι συντελεστές συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης του ^{137}Cs και των ποσοστών των αργιλικών ορυκτών προέκυψαν γιά τον ιλλίτη, σμεκτίτη, καολινίτη + χλωρίτη αντίστοιχα 0.72, 0.66 και 0.63. Ωστόσο το γεγονός ότι η ημιποσοτική ορυκτολογική ανάλυση εμφανίζει ένα σφάλμα ^{3} 10%, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι τιμές των παραπάνω συντελεστών συσχέτισης παρουσιάζουν διαφορές επίσης της τάξης του 10%, δεν επιτρέπει την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων όσο αφορά το σχε-τικό βαθμό συσχέτισης των μεγεθών. Η φθίνουσα σειρά των τιμών των συντελεστών συσχέτισης γιά τους ιλλίτη, σμεκτίτη, καολινίτη + χλωρίτη, εισάγει έναν προβλη-ματισμό δεδομένου ότι αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα άλλων ερευνών(Tamura and Jacobs 1960 ; Eberl 1980). Για την επιβε-βαίωση της ισχυρότερης συσχέτισης ^{137}Cs-ιλλίτη απαιτείται περαιτέρω έρευνα (ποσο-τική ανάλυση του αργιλικού κλάσματος). Όπως ήδη αναφέρθηκε η σχέση αυτή πρέπει να αναζητηθεί στην εκλεκτική προσρόφηση του ^{137}Cs στις πλάγιες έδρες των επιπέδων φύλλωσης του ιλλίτη (Staunton and Roubaud 1997; Eberl, 1980). Επίσης η αντικατά-σταση του K^+ (στοιχείο σε αφθονία στον ιλλίτη) από το Cs^+ οδηγεί σε εμπλουτισμό του ιλλίτη με το στοιχείο Cs^+ (Poinssot et al. 1999; Comans and Hockley 1992). Παρόμοια αντικατάσταση αναμένεται να εμφανίζει μεγαλύτερη έκταση στα εδάφη γεωργικής



Σχήμα 1: Γεωλογικός χάρτης όρμου Κοπραίνης-Δέλτα Άραχθου
Figure 1: Geological map of Copraina bay-Aracthos delta
~ Φλύσχης (fysch) V Δελταικές αποθέσεις (Deltaic deposits)
· Σταθμοί δειγματοληψίας (Sampling stations)
- 20 - Ισοβαθείς καμπύλες (Isobath lines)

Σχήμα 2: Χάρτης της Ελλάδας (με το βέλος σημειώνεται η περιοχή έρευνας).
Figure 2: Map of Greece (the arrow shows research area).



Σχήμα 3: Χάρτες κατανομής ποσοστών των αργιλικών ορυκτών
Figure 3: Maps of clay minerals distribution

χρήσης (Cremers et al. 1989) και επομένως και στα εδάφη της πεδιάδας της Άρτας. Ως συνεπακόλουθο η μεταφορά σωματιδιακού υλικού των εδαφών της πεδιά-δας Άρτας μέσω της ροής του Άραχθου στην μελετηθείσα θαλάσσια περιοχή, εξ΄αιτίας αυτής της αντικατάστασης, αναμένεται να έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό τον ιζημάτων σε Cs^+ και την αύξηση της συγκέντρωσης του ^{137}Cs.

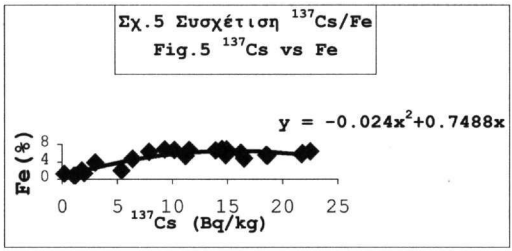
Όσο αφορά την σχέση της ενεργότητας του ^{137}Cs με τις συγκεντρώσεις Fe και Mn των ιζημάτων, οι συντελεστές συσχέτισης είναι αντίστοιχα 0.45 και 0.15. Η μέθο-δος ελαχίστων τετραγώνων έδειξε ότι οι άριστες καμπύλες αντιπροσωπεύονται από πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (Σχήματα 5,6). Όπως έχει ήδη επισημανθεί

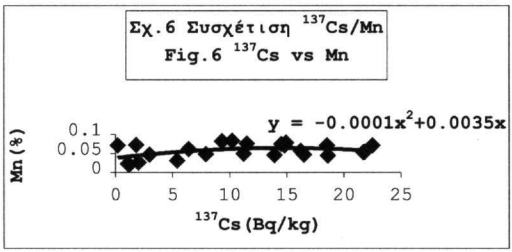
Σταθμός	Βάθος m	Ìz	Il%	ê+ch%	sm%	Fe%	Mn%	c.org%	^{137}CsBq/kg
1	5	7.22	23.3	9.3	2.6	4.68	0.0617	1.38	6.4
2	10	8.28	43	17	5.4	6.33	0.0477	1.11	7.9
3	40	9.1	32	16.7	9.2	5.53	0.0713	0.96	18.5
4	2	1.89	2.5	2	0	1.28	0.0711	0.25	0.2
5	2	4.24	6	3.4	0	2.03	0.0717	0.19	0.9
6	10	7.91	29	10.3	4.4	5.38	0.0497	1.35	11.2
7	30	9.13	7.4	17.1	5.2	6.44	0.0711	1.28	22.5
8	20	8.72	6.7	14.6	7	6.01	0.0548	1.62	21.8
9	10	8.57	45.8	16.4	5.6	6.06	0.0562	0.93	16.2
10	5	3.82	4.2	2.5	0	0.87	0.0201	0.27	1.2
11	10	5.43	11	3.8	2.7	2.08	0.0309	0.48	5.4
12	20	9.52	26	18	8.4	5.72	0.0532	1.19	21.7
13	30	10.2	36	12.2	7.1	6.8	0.0788	0.86	14.9
14	40	9.43	30.7	11.8	10.2	6.73	0.0835	0.77	10.2
15	30	9.97	31	13	8.4	6.69	0.0755	0.77	11.5
16	40	9.4	35.1	13.5	7.1	5.57	0.0706	1.03	14.8
17	20	9.63	40	8.8	7.6	6.6	0.0452	1.25	13.9
18	10	6.43	7.2	5	4.8	3.81	0.0473	2.59	3
19	5	8.63	29.3	5.8	5.1	5.41	0.0446	0.76	18.6
20	40	9.51	26.8	12.4	9.1	6.81	0.0814	0.67	9.3
21	30	10.3	38	12.4	8.2	6.91	0.0747	0.76	14.5
22	20	8.52	15.4	7.7	6	4.79	0.0468	1.14	16.5
23	10	4	5.7	3.7	3.3	1.34	0.0267	0.6	2
24	5	2.75	5	3.5	0	0.87	0.0229	0.39	1.1

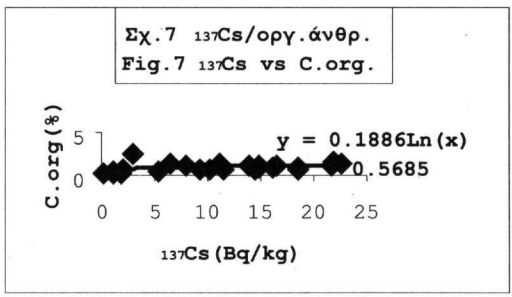
Σχήμα 4: Αποτελέσματα των αναλύσεων. Il= ιλλίτης, sm= σμεκτίτης, k+ch= καολινίτης+χλωρίτης
Figure 4: Results of analyses. Il= illite, sm= smectite, k+ch= kaolinite+chlorite

(Rank et al. 1987; Barnes et al. 1987) τα (υδροξυ)-οξείδια Fe και Mn λειτουργούν ως επιφά-νειες προσρόφησης του ^{137}Cs. Η παρούσα μελέτη δεν επεκτάθηκε στον υπολογισμό των συγκεντρώσεων αυτών των οξειδίων, χρησιμοποιώντας τις συγκεντρώσεις Fe και Mn ως δυνητικούς δείκτες αυτών. Η υπόθεση ότι τα αναλυθέντα δείγματα ιζήματος βρίσκο-νται εντός οξικού περιβάλλοντος - και επομένως οι αναμενόμενες φάσεις Fe και Mn αντιπροσωπεύονται κυρίως από οξείδια αυτών - ενισχύεται από τα αποτελέσματα των αναλύσεων οργανικού άνθρακα. Συγκεκριμένα οι μετρηθείσες τιμές οργανικού άνθρακα (0.2-2.6%), βρίσκονται εντός του προτεινόμενου φάσματος τιμών χαρακτηριστικού γιά οξικά περιβάλλοντα (Duursma 1976). Ωστόσο η ασθενής συσχέτιση μεταξύ ^{137}Cs και Mn, εισάγει έναν προβληματισμό όσο αφορά την οξική ή ανοξική κατάσταση του περιβάλλοντος μελέτης. Το Mn ως πιό ευαίσθητο από το Fe στις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, μετακινείται από το επιφανειακό ίζημα είται πρός βαθύτερα σημεία της ιζηματογενούς στήλης είτε πρός την στήλη του θαλάσσιου νερού (Duursma, 1976). Ως αποτέλεσμα της διαλυτοποίησης των οξειδίων Mn εξ'αιτίας μεταβολών στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, το ^{137}Cs που συνδέεται με αυτά υπόκειται σε επαναιώρηση στη στήλη του θαλάσσιου νερού. Η έκταση αυτού του φαινομένου και η επίπτωση που έχει στη συγκέντρωση του ^{137}Cs στα ιζήματα, διαφεύγει από τους στόχους της παρούσας μελέτης. Πάντως η σημασία πιθανής εποχιακής ανοξίας (ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες όπου παρατηρείται στρωμάτωση των υδάτων στη μελετηθείσα περιοχή) στην επαναιώρηση του ^{137}Cs, δεν πρέπει να υποβαθμίζεται.

Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ της συγκέντρωσης ^{137}Cs και του ποσοστού ολικού οργανικού άνθρακα (r= 0.26) υποδηλώνει ένα βαθμό συσχέτισης ενδιάμεσο του Fe και Mn. Από την ανάλυση παλινδρόμησης (Σχήμα 7) παίρνουμε την πληροφορία ότι η άρι-στη καμπύλη αντιπροσωπεύεται από λογαριθμική συνάρτηση. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης γιά τον οργανικό άνθρακα συγκρινόμενη με εκείνες των αργιλικών ορυκτών προκύπτει αισθητά μικρότερη. Υπενθυμίζεται η αβεβαιότητα στην εκτίμηση αυτής της στατιστικής παραμέτρου γιά τα αργιλικά ορυκτά, ωστόσο εισάγεται και πάλι ένας προβληματισμός προς περαιτέρω διερεύνηση. Πάντως η παραπάνω υπόθεση βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα παλαιότερων πειραματικών ερευνών







(Cremers 1988; Konoplev et al. 1992) που αφορούν στη συγκριτική ισχύ προσρόφησης του ^{137}Cs σε αργίλους και οργανική ύλη εδαφών και λιμναίων ιζημάτων. Οι λόγοι πρέπει να αναζητηθούν στην αδυναμία δημιουργίας σταθερών δεσμών και σύμπλοκων ενώσεων μεταξύ ^{137}Cs και φυσικής οργανικής ύλης (π.χ. χουμικών).

Ως γενικό συμπέρασμα της έρευνάς μας η σχέση που εκδηλώνεται μεταξύ της συγκέντρωσης ^{137}Cs και των ορυκτοχημικών - κοκκομετρικών χαρακτηριστικών των δελταικών αποθέσεων του ποταμού Άραχθου, είναι ανάλογη με εκείνη εδαφών, λιμναίων ιζημάτων και ιζημάτων βαθιάς θάλασσας τα οποία αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης παλαιότερων ερευνών. Η ισχυρότερη συσχέτιση της συγκέντρωσης του ^{137}Cs συνδέεται με τη λεπτόκοκκη φάση του ιζήματος. Η φθίνουσα σειρά συσχέτισης του ^{137}Cs με τα ποσοστά των χημικών φάσεων των ιζημάτων είναι: Fe %, οργανικός άνθρακας % και Mn %.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AMANO H., MATSUNAGA T., NAGAO S., HANZAWA Y., WATANABE M., UENO T., ONUMA Y., (1999)The transfer capability of long-lived Chernobyl radionuclides from surface soil to river water in dissolved forms. *Organic Geochemistry*, v.**30**, pp. 437-442.

BARNES C.J., BURCH G.J., BARLING R.D., GRAYSON R.G., MOORE I.D.,(1987). *Use of* ^{7}Be and ^{137}Cs for Sourcing Sediments in Catchment Studies of Erosion and *Deposition: A Modelling Application*, IAEA. Proc. Symp., Isotope Techniques in Water Resources Development, Vienna, (30 March-3 April 1987), pp. 701-703.

BROUWER E., BAEYENS B., MAES A., CREMERS A.,(1983). Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *J. Phys. Chem.* **87**: 1213-1219.

COMANS R.N.J., MIDDELBURG J., ZONDERHUIS J., WOITTIEZ R., DE LANGE G., DAS H., VAN DE WEIJDEN H., (1989). Mobilization of radiocaesium in porewater of lake sediments. *Nature*, Vol.**339**, 367-369.

COMANS R.N.J., Hockley D.E.,(1992).Kinetics of caesium sorption on illite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1157-1164.

CREMERS A., ELSEN A., DE PRETER P., MAES A.,(1988).Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils, *Nature*, Vol.**335**, 247-249.

DUURSMA E.K., (1976).*Radioactive Tracers in Estuarine Studies*. Edited by Burton J.D., and Liss P.S., In: Estuarine Chemistry, Academic Press.

DUURSMA E.K., EISMA D.,(1973). Theoritical Experimental and Field Studies Concerning Reactions of Radioisotopes with Sediments and Suspended Particles of the Sea, Part C: Applications to Field Studies. *Netherlands Journal of Sea Research*, **6**(3): 265-324.

EBERL D.D., (1980). Alkali selectivity and fixation by clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, Vol.**28**, No.3, pp.161-172.

GAUDETTE H.E., FLIGHT W., TONES L., FOLGER D.,(1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *J. Sed.Petrol.* **44**, pp. 249-253.

HILTON J., LIVENS F.R., SPEZZANO P., LEONARD D.R.P., (1993). Retention of radioactive caesium by different soils in the catchment of a small lake, *The Science of the Total Environment*, **129**, 253-266.

KONOPLEV A.V., BULGAKOV A.A., POPOV V.E., BOBOVNIKOVA T.I.(1992).Behaviour of long-lived Chernobyl radionuclides in a soil-water system.*Analyst* **117**,1041- 1047.

ÌEILI M., WORMAN A.,(1996) Desorption and diffusion of episodic pollutants in sediments: a 3-phase model applied to Chernobyl ^{137}Cs. *Applied Geochemistry*, Vol.**11**, Issue 1-2, pp. 311-316.

POINSSOT C., BAEYENS B., BRADBURY M.H., (1999). Experimental and Modelling Studies of Caesium Sorption on Illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **63**, N0. 19/20, 3217-3227.

POST J.E., BISH D.L.,(1989). *Modern Powder Diffraction*. Rewiews in Mineralogy, Vol.20, Mineralogical Society of America.

RANK D., KRALIK M., AUGUSTIN-GYURITS K., MARINGER F., RAJNER V., KURCZ I., (1987). *Investigation of Sediment Transport in the Austrian Part of the Danube Using Environmental Isotopes*, IAEA. Proc. Symp., Isotope Techniques in Water Resources Development, Vienna, 30 March-3 April 1987, 637-646.

SMITH J.T., COMANS R.N.J. (1996). Modelling the Diffusive Transport and Remobilisation of ^{137}Cs in Sediments: The Effects of Sorption Kinetics and Reversibility, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **60**, No. 6, 995-1004.

STAUNTON S. ROUBAUD M.,(1997). Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid, *Clays and Clay Minerals*, Vol. **45**, No.2, 251-260.

TAMURA T., JACOBS D.G., (1960). Structural implications in cesium sorption. *Health Physics*. **2**, 391-398.

WHICKER F.W., SCHULTZ V., (1982), *Radioecology: Nuclear Energy and the Environment*, Vol. II, CRC Press, Inc. pp. 228.

YASUDA H., UCHIDA S., MURAMATSU Y., YOSHIDA S.,(1995) Sorption of manganese, cobalt, zinc, strontium and cesium onto agricultural soils: Statistical analysis on effects of soil properties. *Water, Air, and Soil Pollution*, **83**: 85-96.

ZHELEZNYAK M., DEMCHENKO R.,KHURSIN S., KUZMENKO Y., TKALICH P., VITIUK N., (1992), Mathematical Modeling of Radionuclide Dispersion in the Pripyat-Dnieper Aquatic System after the Chernobyl Accident. *The Science of the Total Environment*, Vol. **112**, 89-114.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1115-1122, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1115-1122, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΩΝ ΜΑΡΓΑ™ΚΩΝ ΕΝΣΤΡΩΣΕΩΝ ΤΗΣ ΛΙΓΝΙΤΟΦΟΡΟΥ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ-ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ, Δ. ΜΑΚΕΔΟΝΙΑ*

Χ. ΣΑΧΑΝΙΔΗΣ[1], Α. ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΣ[2], Α. ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ[2], Α. ΚΑΣΩΛΗ-ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ[2]

ΣΥΝΟΨΗ

Από τα ενεργά ορυχεία του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαίδας-Αμυνταίου ελήφθησαν 65 δείγματα μάργας Πλειοκαινικής ηλικίας, τα οποία αναλύθηκαν με τις μεθόδους INAA και ICP-OES, για να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα αυτών σε 39 ιχνοστοιχεία. Προσδιορίστηκε επίσης η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε άνθρακα, θείο και η απώλεια πύρωσης. Η περιεκτικότητα των στοιχείων ανά ορυχείο, η μερική στατιστική επεξεργασία τους και η σύγκριση με την Παγκόσμια Ανώτατη Μέση Τιμή των κυριοτέρων πετρωμάτων του Φλοιού της γης (Π.Α.Μ.Τ.Φ), μας επιτρέπει να εξάγουμε, σε πρώτη φάση, χρήσιμα συμπεράσματα ως προς την οριζόντια και κατακόρυφη κατανομή των ιχνοστοιχείων μέσα στις μάργες του λιγνιτικού κοιτάσματος της Νεογενούς λεκάνης. Επίσης χρήσιμα συμπεράσματα προκύπτουν σε ότι αφορά τη συμπεριφορά των ιχνοστοιχείων των μαργαϊκών ενστρώσεων κατά τα διάφορα στάδια της εκμετάλλευσης, της καύσης και άλλων χρήσεων.

ABSTRACT

Sixty-five marl samples were collected from the outcrops of six active and one abandoned mine of Ptolemais-Amynteon Lignite Center, Northern Greece. Core samples were also collected from the West Field, a Neogene lignite deposit located at the same area. The concentrations of 39 trace elements were determined using Instrumental Neutron Activation analysis (INAA) and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Carbon and sulfur contents and the loss on ignition of the samples were also determined. The classification of the trace elements concentrations in each mine and their statistical processing allows determining the horizontal and vertical distribution in the coal deposits and in the entire basin. Regarding the vertical distribution of elements and geochemical groups, significant variations of the concentrations in both the different marl seams and the upper, intermediate and lower lignite seams were determined. The mining, processing, transportation, storage and utilization of marls release, among others, some amounts of trace elements into the environment. However, the low concentrations of all trace elements, except Pb in the South field, compared to the upper mean values of world rocks Crust (W.C-U.M.V) (enrichement factor <0.8) is of great environmental concern and prove the non hazardous role of the marl during mining, beneficiation and usage.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ιχνοστοιχεία μαργών, λιγνιτοφόρος σειρά, λεκάνη Πτολεμαίδας, Δ. Μακεδονία
KEY WORDS: trace elements in marls, lignite-bearing sequence, Ptolemais basin, Western Macedonia

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η λιγνιτοφόρος λεκάνη Πτολεμαίδας-Αμυνταίου, η μεγαλύτερη και σημαντικότερη της Ελλάδος, φιλοξενεί τα μεγαλύτερα αποθέματα λιγνίτη της χώρας, 65-70% των συνολικών αποθεμάτων, ενώ τα βέβαια αποθέματα ξεπερνούν τα 4 δις. τόνους λιγνίτη (Koukouzas et al., 2000; Varvarousis et al., 2000). Είναι γνωστό ότι η εξόρυξη, η διακίνηση και οι αποθέσεις των υλικών εξόρυξης καθώς και η καύση του λιγνίτη στην περιοχή του λεκανοπεδίου Πτολεμαίδας δημιουργούν έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Ιδιαίτερα περιβαλλοντικά προβλήματα όμως, είναι δυνατόν να δημιουργήσουν και οι συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στις μαργαϊκές ενστρώσεις, οι οποίες συνεξορύσσονται με τα λιγνιτικά στρώματα κατά την εκμετάλλευση των κοιτασμάτων. Όπως στην καύση των λιγνιτών τα ανόργανα συστατικά υφίστανται μια σειρά φυσικών και χημικών μεταβολών και τα

* TRACE ELEMENT CONTENTS IN MARLS OF THE PTOLEMAIS-AMYNTEON LIGNITE BASIN, WESTERN MACEDONIA, GREECE

1. ΔΕΗ/ΛΙΓΝΙΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ-ΑΜΥΝΤΑΙΟΥ/ΤΟΜΕΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, 502 00 ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑ.
2. ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ, ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ-ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ-ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ, 540 06 ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ. e-mail address: ageorgak@geo.auth.gr

κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία μπορεί να συγκεντρωθούν στην ιπτάμενη και την καταπίπτουσα τέφρα (Kassoli-Fournaraki et al. 1993; Sachanidis et al. 2000), το ίδιο, αλλά σε μικρότερο βαθμό, συμβαίνει και με τις μάργες. Ως ιχνοστοιχεία ορίζουμε τα στοιχεία των οποίων η συγκέντρωση σε μια λιγνιτοφόρα στιβάδα είναι μικρότερη του 0.02% (200ppm ή λιγότερο). Η περιεκτικότητα των ιχνοστοιχείων στις λιγνιτοφόρες λεκάνες εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως την προσφορά ιχνοστοιχείων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των φυτών, τον εμπλουτισμό κατά την αποσύνθεση, ταφή και καταβύθιση της οργανικής ύλης, την ιζηματογένεση και τη διαγένεση, την ενανθράκωση και τέλος τη δημιουργία νέων ορυκτών, ενώ από την άλλη μεριά η κατακόρυφη και οριζόντια μεταβολή των ιχνοστοιχείων σε μια λιγνιτοφόρα λεκάνη επηρεάζεται από γεωλογικές παραμέτρους, όπως η φύση και η έκπλυση των πετρωμάτων, το υδρολογικό δίκτυο της περιοχής, το κλίμα, η γεωχημική σύσταση των περιβαλλόντων πετρωμάτων, η έκπλυση των πετρωμάτων του υπεδάφους και των περιθωρίων της λεκάνης ιζηματογένεσης και η έκπλυση πάνω και κάτω από τις λιγνιτοφόρες στιβάδες (Finkelman 1993; Swaine and Goodarzi, 1995; Filippidis et al. 1996a, 1996b; Christanis et al. 1998; Georgakopoulos 2001). Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η παρουσίαση των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού της μέσης περιεκτικότητας σε 39 ιχνοστοιχεία 65 μαργαϊκών δειγμάτων των ορυχείων της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου, η ταξινόμηση αυτών κατά ορυχείο, ο συσχετισμός τους με την Παγκόσμια Ανώτερη Μέση Τιμή των κυριοτέρων πετρωμάτων του Φλοιού της γης (Π.Α.Μ.Τ.Φ) και η εξαγωγή των πρώτων γενικών συμπερασμάτων ως προς την οριζόντια και κατακόρυφη κατανομή τους καθώς επίσης και η διερεύνηση της περιβαλλοντικής τους σημασίας.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα 65 μαργαϊκά δείγματα πάρθηκαν από έξι ενεργά ορυχεία του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου (ΛΚΠ-Α): Ορυχείο Νοτίου Πεδίου, Ορυχείο Τομέα 6, Ορυχείο Πεδίου Κομάνου, Ορυχείο Βορείου Πεδίου, Ορυχείο Πεδίου Αμυνταίου, Ορυχείο Απόφυσης Αναργύρων, από το εξοφλημένο ορυχείο του Πεδίου Καρδιάς και από πυρηνοληψία στο υπό διάνοιξη Ορυχείο Δυτικού Πεδίου. Η δειγματοληψία έγινε στα ανοικτά πρανή των ορυχείων ακολουθώντας την επιμέρους λιθοστρωματογραφική ενότητα κάθε ορυχείου. Η συλλεχθείσα ποσότητα του δείγματος (10 κιλά περίπου) αντιπροσώπευε όλο το πάχος του γεωλογικού στρώματος ή της στιβάδας. Η εργαστηριακή επεξεργασία των δειγμάτων περιελάμβανε την ξήρανση των δειγμάτων σε θερμοκρασία 20^0C για χρονικό διάστημα 15 ημερών και θραύση σε αχάτινο γουδί. Το μέγεθος των κονιοποιημένων κόκκων δεν ξεπέρασε σε κοκκομετρία το 1mm. Λόγω του μεγάλου αριθμού των μαργαϊκών στρωμάτων που υπάρχουν μέσα στο λιγνιτικό κοίτασμα (22 μαργαϊκά στρώματα στο Ορυχείο Νοτίου Πεδίου) και της μεγάλης διακύμανσης που παρουσιάζει το πάχος τους (από χιλιοστομετρικές ενστρώσεις ως 14μ. το μέγιστο), ο αριθμός των δειγμάτων που πάρθηκε σε συνάρτηση με το πάχος του κοιτάσματος, περιορίσθηκε από 3 ως 10 ανά ορυχείο. Η ταξινόμηση των δειγμάτων (Πίνακας 1) ακολουθεί τη χρονοστρωματογραφική σειρά από τα ανώτερα προς τα κατώτερα μαργαϊκά στρώματα του κοιτάσματος (π.χ. το δείγμα SM4 προέρχεται από το πρώτο μαργαϊκό στρώμα του Ορυχείου Νοτίου Πεδίου, ενώ το δείγμα SM19 από το τελευταίο). Για τα υπόλοιπα ορυχεία η ταξινόμηση είναι: TEM4-TEM19 Ορυχείο Τομέα 6, KRM3-KRM15 Ορυχείο Καρδιάς, KMM1-KMM17 Ορυχείο Κομάνου, NM3-NM19 Ορυχείο Βορείου Πεδίου, WM4-WM23 Ορυχείο Δυτικού Πεδίου, AMM4-AMM23 Ορυχείο Πεδίου Αμυνταίου, APM5-APM9 Ορυχείο Απόφυσης Αναργύρων Αμυνταίου. Οι χημικές αναλύσεις των ιχνοστοιχείων έγιναν με τη μέθοδο INAA (Instrumental Neutron Activation analysis) και ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry). Ειδικότερα με ICP αναλύθηκαν τα στοιχεία Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Cd και Bi. Η προετοιμασία για την ανάλυση αυτών των στοιχείων περιελάμβανε ολική διαλυτοποίηση με χρήση υδροχλωρικού οξέος (HCl), νιτρικού οξέος (HNO_3), υδροφθορικού οξέος (HF) και υπερχλωρικού οξέος ($HClO_4$). Τα στοιχεία Ba, Sr, Y, Sc, Zr, Be και V προετοιμάσθηκαν με σύντηξη, χρησιμοποιώντας μεταβορικό ή τετραβορικό οξύ LiB_4O_7/$LiBO_2$. Με INAA αναλύθηκαν τα στοιχεία Au, As, Br, Co, Cs, Hf, Ir, Mo, Rb, Sb, Sc, Se, Ta, Th, U, W και οι σπάνιες γαίες (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu). Ο προσδιορισμός του θείου (S) και του άνθρακα (C) έγινε με συσκευή LECO. Προσδιορίσθηκε επίσης και η απώλεια πύρωσης. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μέσου όρου της συγκέντρωσης κάθε ιχνοστοιχείου ανά ορυχείο, όπως και η μέση τιμή της συγκέντρωσης του συνόλου των ορυχείων σε σύγκριση με την Π.Α.Μ.Τ.Φ και τον προκύπτοντα συντελεστή εμπλουτισμού.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τον Πίνακα 2 προκύπτει ότι η περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία των μαργών του λιγνιτικού κοιτάσματος της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα συγκρινόμενη με την Ανώτατη Μέση Τιμή των κυριοτέρων πετρωμάτων του Φλοιού της γής (Π.Α.Μ.Τ.Φ) (Rose et al. 1979; Mason and Moore 1982; Faure 1991; Krauskopf and Bird 1995). Μοναδική εξαίρεση αποτελεί η περιεκτικότητα του μολύβδου (Pb) στο

Ορυχείο Νοτίου Πεδίου, η οποία συγκρινόμενη με την Π.Α.Μ.Τ.Φ εμφανίζεται ελαφρά εμπλουτισμένη (1.33). Ο συντελεστής εμπλουτισμού, που προκύπτει από το πηλίκο της μέσης τιμής ορυχείων με την Π.Α.Μ.Τ.Φ, είναι χαμηλός ως πολύ χαμηλός (<0.8) για τα στοιχεία As, Au, Ba, Be, Br, Co, Cr, Cs, Cu, Hf, Mo, Ni, Pb, Rb, Sc, Ta, Th, U, V, Zn, Zr, Sn, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb και Lu. Έξι στοιχεία (Ag, Bi, Cd, Ir, Se και W) παρουσιάζουν συγκεντρώσεις χαμηλότερες ή παρόμοιες με αυτή του ορίου ανιχνευσιμότητας της μεθόδου ανάλυσης. Διαφοροποίηση στην κατανομή των ιχνοστοιχείων παρατηρείται κατά την οριζόντια και κατακόρυφη ανάπτυξη των μαργαϊκών στρωμάτων εντός του κοιτάσματος και της λεκάνης. Έτσι, στα ορυχεία Νοτίου πεδίου και Τομέα 6, δηλαδή στα νότια τμήματα της λεκάνης, παρατηρούνται οι μικρότερες περιεκτικότητες στα στοιχεία Rb, Sc, Th, U, Ba, Y, Sn, Zr, Be, V, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb και Lu. Μεγαλύτερες περιεκτικότητες παρατηρούνται στο Ορυχείο Καρδιάς (κεντρικά τμήματα λεκάνης) στα στοιχεία Hf, Sb, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ba και Sr, στο Δυτικό Πεδίο (κεντρικά τμήματα λεκάνης) στα στοιχεία Co, Hf, Rb, Tb, Yb, Y και Sn και στο Ορυχείο Αμυνταίου στα στοιχεία Br, Sc, Ni, Be και V. Αύξηση της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων από τα κεντρικά τμήματα της λεκάνης προς τα βόρεια παρατηρείται στα στοιχεία Rb, Cr, Cu, Zn, Ni, Ba και στις σπάνιες γαίες (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu). Κατά την κατακόρυφη ανάπτυξη του κοιτάσματος υπάρχει εμφανής διαφοροποίση της περιεκτικότητας των ιχνοστοιχείων. Η ενδιάμεση μαργαϊκή στιβάδα του Νοτίου Πεδίου εμφανίζει τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες στα περισσότερα σχεδόν στοιχεία, εκτός των Pb και Sr, που έχουν τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες στα δύο τελευταία στρώματα του κοιτάσματος. Οι μεγαλύτερες επίσης περιεκτικότητες για την πλειοψηφία των ιχνοστοιχείων, παρατηρούνται στα δύο πρώτα μαργαϊκά στρώματα της ανώτερης λιγνιτικής στιβάδας του Ορυχείου Καρδιάς, στα ανώτερα και κατώτερα στρώματα του Ορυχείου Κομάνου, στο κατώτερο στρώμα του Βορείου Πεδίου, στα κατώτερα του Δυτικού πεδίου και Αμυνταίου (Άνω Μειοκαινικές μάργες) και για τα περισσότερα στοιχεία της Απόφυσης Αναργύρων. Στο Ορυχείο Κομάνου η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης στα ιχνοστοιχεία Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Sn, Ba, Sr, Y, Zr, Be, V, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu μεταξύ της ανώτερης και κατώτερης λιγνιτικής στιβάδας γίνεται πιο εμφανής με αύξηση της συγκέντρωσης στην κατώτερη στιβάδα. Επίσης, από τον Πίνακα 1 προκύπτει ότι η τιμή της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων, ακολουθώντας τη χρονοστρωματογραφική σειρά του κοιτάσματος δεν είναι σταθερή, σχεδόν για όλα τα ιχνοστοιχεία. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του Ba και Sr στα Ορυχεία Καρδιάς και Αμυνταίου, συγκριτικά με τα άλλα ορυχεία, εξηγείται από τις τοπικές παλαιογεωγραφικές συνθήκες και ιδιαιτέρως του υδρογραφικού δικτύου της Πλειοκαινικής λίμνης, που τροφοδοτούνταν με μεγαλύτερες ποσότητες ανθρακικών ιζημάτων από την περιορεινή ζώνη της λεκάνης. Η μεγαλύτερη επίσης συγκέντρωση του κοβαλτίου (Co) στο Δυτικό Πεδίο σχετίζεται με την παρουσία λεπτόκοκκων άμμων και αργίλων (ανόργανη σύνδεση του Co με σιδηροπυρίτη και σουλφίδια) στα κατώτερα γκριζοπράσινα μαργαϊκά στρώματα. Η παρατηρούμενη γενικά αύξηση της συγκέντρωσης των ιχνοστοιχείων σε συγκεκριμένους στρωματογραφικούς ορίζοντες του λιγνιτοφόρου σχηματισμού, συνδέεται άμεσα με την αλλαγή της πετρολογικής σύστασης τους (βαθμιαία μετάβαση κατακόρυφων και κυρίως πλευρικών επαφών), μεταπίπτοντας σε αμμώδεις ως ισχυρώς αμμώδεις αργιλομάργες, μαργαϊκές αργίλους και αργίλους.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι συγκεντρώσεις των ιχνοστοιχείων στις Πλειοκαινικές μάργες του λιγνιτικού κοιτάσματος Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου βρίσκονται σε χαμηλά ως πολύ χαμηλά επίπεδα. Ο συντελεστής εμπλουτισμού σε σχέση με την Π.Α.Μ.Τ.Φ. είναι χαμηλός ως πολύ χαμηλός (<0.8) για 29 ιχνοστοιχεία (As, Au, Ba, Be, Br, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Yb, Tb, Lu, Co, Cr, Cs, Cu, Hf, Mo, Ni, Pb, Rb, Sc, Ta, Th, U, V, Zn, Zr) και ελαφρά εμπλουτισμένος για τον Pb στο ορυχείο Νοτίου Πεδίου. Κατά την οριζόντια και την κατακόρυφη ανάπτυξη των μαργαϊκών στρωμάτων μέσα στο κοίτασμα παρατηρείται διαφοροποίηση στην κατανομή των ιχνοστοιχείων. Οι μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στα νότια τμήματα της λεκάνης στα ιχνοστοιχεία Rb, Sc, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Ba, Y, Sn, Zr, Be και V και οι μεγαλύτερες στα κεντρικά και βόρεια τμήματα της λεκάνης στα στοιχεία Hf, Sb, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Ba, Sr, Co, Rb, Tb, Yb, Y, Sn, Br, Sc, Be και V. Από περιβαλλοντική άποψη και σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Πινάκων 1 και 2, τα κυριότερα πιθανώς τοξικά ιχνοστοιχεία (Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Ni και Se) βρίσκονται σε πάρα πολύ χαμηλά επίπεδα (<0.4), ενώ το U παρουσιάζεται χαμηλότερο του 0.7. Σε συνδυασμό με το ελαφρά αλκαλικό pH που επικρατεί στα νερά και εδάφη της περιοχής, η επίδραση των πιθανώς τοξικών ιχνοστοιχείων και όλων των άλλων υπολοίπων στα εδάφη και υπόγεια νερά είναι ελάχιστη και φυσιολογική.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

CHRISTANIS, K., GEORGAKOPOULOS, A., FERNANDEZ-TURIEL, J.L. & BOUZINOS, A. 1998. Geological factors influencing the concentration of the trace elements in the Philippi peatland, eastern Macedonia, Greece. *Int.J.Coal Geol.* **36**, 295-313.

FAURE, G. 1991. *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry.* (MacMillan, New York).

FILIPPIDIS, A., GEORGAKOPOULOS, A., KASSOLI-FOURNARAKI, A., MISAELIDES, P., YIAKKOUPIS, P. & BROUSSOULIS, J. 1996a. 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,** 219-234.

FILIPPIDIS, A., GEORGAKOPOULOS, A. & KASSOLI-FOURNARAKI, A. 1996b. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash samples from the Ptolemais Basin, Greece. *Int. J. Coal Geol.* **30,** 303-314.

FINKELMAN, R.B. 1993. Trace and Minor elements in coal. In: *Organic Geochemistry* Engel, M.H., Macko S.A.(Eds.), 593-607 (Plenum Press, New York).

GEORGAKOPOULOS, A. (2001). Trace elements in the Lava Xylite/Lignite Deposit, Servia Basin, Northern Greece. *Energy Sources* **23(2),** 143-156.

KASSOLI-FOURNARAKI, A., GEORGAKOPOULOS, A., MICHAILIDIS, K. & FILIPPIDIS, A. 1993. Morphology, mineralogy and chemistry of the respirable-size (<5ìm) fly ash fraction from the Main and Northern lignite fields in Ptolemais, Macedonia, Greece. In: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits, F. Hach-Ali, J. Torres-Ruiz & F. Gervilla, Eds., La Guioconda, Granada, 727-730.

KOUKOUZAS, C., KOTIS, Th., METAXAS, A., PLOUMIDIS, M., VARVAROUSIS, G., DIMITRIOU, D. & IOAKIM, Ch. 2000. Potential of lignite deposits and palaeoclimatic evolution of Ptolemais basin during the Neogene-Quaternary periods. Geological Society of Greece, Special Publications, **No 9**, 151-162. *Proceedings Interim Colloquium RCMNS, Patras, Greece, May 1998.*

KRAUSKOPF, K.B & BIRD, D.K. 1995. *Introduction to Geochemistry,* 647pp. (MacGraw-Hill, New York).

MASON, B. & MOORE, C.B. 1982. *Principles of Geochemistry,* 344pp. (Wiley, New York).

ROSE, A.W., HAWKES, H.E. & WEBB, J.S. 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration* (Academic Press, London).

SACHANIDIS, Ch., GEORGAKOPOULOS, A., FILIPPIDIS, A., KASSOLI-FOURNARAKI, A., IORDANIDIS, A. & KANTIRANIS, N. 2000. Environmental aspects of trace elements in Ptolemais-Amynteon lignites, Northern Greece. In: Proceedings of the Fifth International Conference on Environmental Pollution, Editor: A. Anagnostopoulos, pp. 533-540. 28 Aug.-1 Sept. 2000, Thessaloniki, Greece.

SWAINE, D.J. & GOODARZI, F. 1995. *Environmental aspects of trace elements in coal,* 312pp. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands).

VARVAROUSIS, G., METAXAS, A., KOTIS, Th. & PLOUMIDIS, M. 2000. The Neogene lignite deposits of Kozani-Servia basin, Western Macedonia, Greece. Geological Society of Greece, Special Publications, **No 9**, 227-233. *Proceedings Interim Colloquium RCMNS, Patras, Greece, May 1998.*

Πίνακας 1. Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων (σε ppm) στα μαργαϊκά δείγματα του ΛΚΠ-Α.
Table 1. Trace element contents (in ppm) in the marl samples of Ptolemais-Amynteon basin.

ΔΕΙΓΜΑ	As	Br	Co	Cr	Cs	Hf	Rb	Sb	Sc	Th	U	La	Ce	Nd	Sm	Eu
SM4	<2	6	1	12	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.4	<0.5	2.7	0.8	<3	<5	0.1	<0.1
SM5	<2	2	1	7	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.2	<0.5	0.5	0.5	<3	<5	<0.1	<0.1
SM7	<2	2	<1	8	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.2	<0.5	<0.5	0.4	<3	<5	<0.1	<0.1
SM8	<2	4	1	5	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.3	<0.5	1.9	0.5	<3	<5	<0.1	<0.1
SM12	4	7	15	237	1.6	1	<20	0.3	6	2.3	1.6	7.2	11	7	1.2	0.3
SM13	3	7	15	232	1.6	<0.5	<20	0.2	5.8	2.2	1.4	7	12	7	1.2	<0.1
SM15	<2	5	3	36	<0.5	<0.5	<20	<0.2	1.2	0.6	<0.5	2.1	3	<5	0.4	<0.1
SM17	<2	3	2	22	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.9	<0.5	<0.5	1	<3	<5	0.2	<0.1
SM19	2	4	3	26	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.8	0.6	<0.5	1	<3	<5	0.2	<0.1
TEM4	2	5	3	55	<0.5	<0.5	<20	<0.2	1.4	0.7	<0.5	1.8	4	<5	0.4	<0.1
TEM7	<2	3	1	7	<0.5	<0.5	<20	0.3	0.3	<0.5	1.7	0.8	<3	<5	0.1	<0.1
TEM9	<2	2	1	7	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.4	<0.5	1.8	0.8	<3	<5	0.1	<0.1
TEM11	<2	3	2	21	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.6	<0.5	<0.5	0.9	<3	<5	0.2	<0.1
TEM13	<2	4	2	33	<0.5	<0.5	<20	<0.2	1.1	0.6	0.7	1.8	4	<5	0.3	<0.1
TEM14	3	<1	5	61	<0.5	<0.5	<20	0.3	2.1	0.9	<0.5	2.7	7	<5	0.5	<0.1
TEM17	<2	2	1	10	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.8	<0.5	<0.5	1.2	<3	<5	0.2	<0.1
TEM19	<2	2	1	11	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.7	<0.5	<0.5	1.2	<3	<5	0.2	<0.1
KRM3	11	<1	14	11	3.4	7.1	67	2.3	6.3	50.9	7.2	94.9	157	53	7.9	1.8
KRM4	10	<1	14	14	2.8	6.7	62	2	6.7	51.4	7.9	100	163	57	8.3	1.8
KRM7	<2	3	1	10	<0.5	<0.5	<20	0.3	0.4	<0.5	4.3	1.4	<3	<5	0.1	<0.1
KRM9	2	2	1	6	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.4	<0.5	2	1.1	<3	<5	0.1	<0.1
KRM11	<2	4	17	117	3.6	2.7	56	0.3	9.5	5.6	1.5	18.7	37	14	3.4	0.8
KRM13	<2	2	1	7	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.5	<0.5	3.8	1	<3	<5	0.1	<0.1
KRM15	<2	3	2	18	0.6	<0.5	<20	<0.2	1.3	0.7	0.8	3.2	6	<5	0.5	0.1
KMM1	4	2	13	185	2.2	0.8	25	0.4	4.5	3.1	0.9	7.4	15	7	1.2	0.3
KMM2	4	2	12	184	2,00	0.8	29	0.4	4.6	3.2	0.7	7.7	15	7	1.2	0.3
KMM3	2	3	3	37	1,00	0.7	<20	0.3	2	2.2	1.4	6.2	14	6	1	0.2
KMM5	<2	1	2	6	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.3	<0.5	7.9	0.8	<3	<5	<0.1	<0.1
KMM6	<2	1	2	6	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.3	<0.5	2.2	0.8	<3	<5	0.2	<0.1
KMM10	3	3	2	6	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.5	<0.5	1.2	1.6	3	<5	0.2	<0.1
KMM12	3	3	4	25	1.3	0.9	<20	<0.2	3.2	2.8	2.7	11	23	9	1.9	0.4
KMM14	3	<1	34	239	7.1	6.3	136	0.8	20.4	12.7	2.7	40.6	80	39	8.1	1.6
KMM17	<2	3	34	243	6.9	5.9	121	0.6	20.1	13.3	3	40.3	84	39	8.1	1.6
NM3	<2	7	3	27	1	<0.5	<20	0.2	1.5	1.5	0.9	4.5	9	<5	0.7	0.1
NM4	<2	6	2	16	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.4	<0.5	<0.5	0.9	<3	<5	0.2	<0.1
NM5	<2	5	2	16	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.5	<0.5	0.9	1	<3	<5	0.1	<0.1
NM7	2	2	4	22	0.6	<0.5	<20	0.2	1.4	1.1	0.7	3.2	7	<5	0.6	<0.1
NM8	<2	2	1	3	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.3	<0.5	<0.5	1.1	4	<5	0.2	<0.1
NM10	7	3	14	175	3.7	2.8	60	0.3	8.6	7.6	1.4	23.5	44	19	4	0.8
NM12	3	<1	14	115	3.6	2	61	0.3	9.2	6.8	1.9	19.9	45	19	3.9	0.7
NM15	<2	4	3	6	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.3	<0.5	<0.5	0.8	<3	<5	0.2	<0.1
NM16	<2	4	2	6	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.4	<0.5	0.5	1	<3	<5	0.2	<0.1
NM19	7	<1	34	280	9	5.7	147	0.7	22.1	14.8	3.7	47.4	105	43	9	1.6
WM4	<2	3	4	30	0.7	<0.5	<20	0.2	1.6	1.6	<0.5	4.7	10	<5	0.9	0.1
WM6	<2	2	4	23	0.7	<0.5	<20	<0.2	1.8	1.5	<0.5	4.2	11	<5	0.8	0.1
WM8	<2	2	4	27	0.9	<0.5	<20	0.3	1.9	2	<0.5	5.6	12	5	0.9	0.2
WM10	3	2	6	50	1.3	0.8	32	<0.2	3.5	3.4	0.8	10.3	23	8	1.5	0.4
WM11	<2	2	4	31	0.9	0.6	<20	0.2	2	1.9	<0.5	5.6	13	5	1	0.2
WM14	3	<1	6	72	1.6	1.4	37	0.3	4.5	4.3	1.3	13.6	31	12	2.3	0.5
WM16	4	<1	35	233	7	7.1	128	0.8	22.7	13.1	3.7	41.9	96	45	8.1	1.7
WM18	4,0	<1	28	176	4.9	6.1	91	0.8	20.2	10.2	3	37.2	83	38	7.1	1.5
WM21	2	2	15	146	2	1.6	43	<0.2	6.4	3.6	<0.5	11	27	9	2	0.5
AMM4	4	7	17	297	2.8	1.8	55	0.3	7.3	4.3	2.5	14.1	31	9	2.4	0.5
AMM6	3	11	3	9	<0.5	<0.5	<20	0.3	0.9	0.6	3.9	2.6	6	<5	0.4	<0.1
AMM8	2	11	4	12	0.7	<0.5	<20	0.2	1.1	0.9	3.8	3.2	7	<5	0.5	<0.1
AMM10	<2	3	2	7	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.6	<0.5	<0.5	1.3	4	<5	0.2	<0.1
AMM12	<2	3	3	9	<0.5	<0.5	<20	<0.2	0.8	0.5	0.5	1.7	5	<5	0.3	<0.1
AMM20	4	<1	30	187	6.5	5.3	154	0.4	17.8	15.1	4.2	38.2	85	38	7.5	1.5
AMM23	3	<1	31	200	6.3	5.6	150	0.4	18.2	14.8	4.8	39.4	86	43	7.5	1.5
APM5	2	6	12	95	1.6	0.8	42	0.2	5.5	3.7	0.8	9.4	24	6	1.8	0.4
APM7	3	5	15	90	1.9	1.1	39	0.2	7.2	4.6	1.4	11.4	27	12	2.3	0.3
APM9	3	4	18	77	2.6	1.7	47	0.3	8.7	4.9	1	13.7	32	12	2.7	0.4

Πίνακας 1(συνέχεια). Περιεκτικότητα ιχνοστοιχείων (σε ppm)στα μαργαϊκά δείγματα του ΛΚΠ-Α.
Table 1(continued). Trace element contents in the marl samples of Ptolemais-Amynteon basin.

	Tb	Yb	Lu	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Cd	Ba	Sr	Y	Sn	Zr	Be	V
SM4	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	32	<0.5	8	<0.5	67	177	<1	<1	8	<1	<5
SM5	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	30	<0.5	3	<0.5	48	185	<1	<1	8	<1	<5
SM7	<0.5	<0.1	<0.05	2	17	32	<0.5	3	<0.5	47	187	<1	<1	7	<1	<5
SM8	<0.5	<0.1	<0.05	2	5	34	<0.5	5	<0.5	81	200	<1	<1	8	<1	<5
SM12	<0.5	0.4	0.06	8	7	52	<0.5	221	<0.5	82	196	6	6	29	<1	26
SM13	<0.5	0.5	0.08	9	6	49	<0.5	227	<0.5	81	194	6	5	26	<1	24
SM15	<0.5	0.2	<0.05	5	<5	39	<0.5	21	<0.5	57	173	2	1	12	<1	5
SM17	<0.5	0.1	<0.05	4	321	34	<0.5	21	<0.5	46	253	2	<1	9	<1	<5
SM19	<0.5	0.1	<0.05	5	205	32	<0.5	21	<0.5	45	250	2	<1	8	<1	5
TEM4	<0.5	0.1	<0.05	2	<5	34	<0.5	35	<0.5	44	206	2	1	11	<1	9
TEM7	<0.5	<0.1	<0.05	2	12	32	<0.5	4	<0.5	60	196	1	<1	7	<1	<5
TEM9	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	34	<0.5	4	<0.5	60	194	<1	<1	8	<1	<5
TEM11	<0.5	0.2	<0.05	2	<5	33	<0.5	12	<0.5	41	209	<1	<1	7	<1	<5
TEM13	<0.5	0.2	<0.05	5	<5	40	<0.5	21	<0.5	51	152	2	1	13	<1	7
TEM14	<0.5	0.3	<0.05	3	<5	36	<0.5	62	<0.5	62	163	3	2	12	<1	9
TEM17	<0.5	0.1	<0.05	2	<5	33	<0.5	7	<0.5	45	130	3	<1	6	<1	<5
TEM19	<0.5	0.2	<0.05	2	<5	33	<0.5	7	<0.5	42	123	2	<1	6	<1	<5
KRM3	<0.5	1.3	0.19	48	135	72	<0.5	26	0.6	1688	693	14	7	247	2	70
KRM4	<0.5	1.4	0.21	45	135	70	<0.5	26	1	1645	678	14	6	219	2	68
KRM7	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	33	<0.5	5	<0.5	76	208	1	<1	10	<1	6
KRM9	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	32	<0.5	8	<0.5	62	191	1	<1	6	<1	<5
KRM11	<0.5	1.9	0.27	23	12	71	<0.5	70	0.6	225	159	18	10	93	<1	60
KRM13	<0.5	0.2	<0.05	2	<5	30	<0.5	7	<0.5	51	154	1	<1	6	<1	<5
KRM15	<0.5	0.2	<0.05	3	<5	51	<0.5	15	<0.5	55	145	3	1	12	<1	<5
KMM1	<0.5	0.6	0.1	8	<5	52	<0.5	103	<0.5	73	77	6	5	31	<1	30
KMM2	<0.5	0.7	0.1	7	5	51	<0.5	106	<0.5	71	79	6	4	30	<1	29
KMM3	<0.5	0.3	0.05	3	<5	37	<0.5	16	<0.5	95	291	4	2	30	<1	17
KMM5	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	33	<0.5	9	<0.5	56	177	<1	<1	6	<1	<5
KMM6	<0.5	0.1	<0.05	2	32	33	<0.5	4	<0.5	67	208	1	<1	7	<1	<5
KMM10	<0.5	0.1	<0.05	2	8	32	<0.5	13	<0.5	57	166	2	<1	9	<1	<5
KMM12	<0.5	0.7	0.11	2	5	36	<0.5	22	<0.5	92	162	7	3	38	<1	15
KMM14	0.9	4.2	0.64	36	27	99	<0.5	122	2.7	414	143	39	19	193	2	119
KMM17	0.9	4.3	0.64	38	27	103	<0.5	132	2.7	414	139	39	20	189	2	120
NM3	<0.5	0.2	0.05	3	<5	35	<0.5	31	<0.5	63	148	3	2	18	<1	10
NM4	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	33	<0.5	13	<0.5	41	279	<1	<1	6	<1	<5
NM5	<0.5	<0.1	<0.05	2	6	38	<0.5	13	<0.5	41	273	<1	<1	6	<1	<5
NM7	<0.5	0.3	0.05	4	<5	41	0.5	16	<0.5	53	144	3	2	13	<1	<5
NM8	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	36	<0.5	5	<0.5	55	208	<1	<1	8	<1	<5
NM10	<0.5	2	0.33	15	14	80	<0.5	116	0.7	121	83	21	8	91	<1	42
NM12	0.6	1.7	0.28	24	13	73	<0.5	65	<0.5	252	131	17	9	86	<1	56
NM15	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5	37	<0.5	6	<0.5	38	144	<1	<1	8	<1	<5
NM16	<0.5	<0.1	<0.05	2	<5.0	36	<0.5	7	<0.5	40	149	1	<1	8	<1	<5
NM19	1.1	4.2	0.67	62	55	128	<0.5	154	<0.5	597	122	40	22	203	3	140
WM4	<0.5	0.4	<0.05	4	<5	48	<0.5	22	<0.5	58	99	4	2	15	<1	7
WM6	<0.5	0.4	0.07	5	<5	42	<0.5	26	<0.5	46	75	5	2	16	<1	8
WM8	<0.5	0.4	0.07	4	6	58	<0.5	20	<0.5	74	84	5	2	20	<1	11
WM10	<0.5	0.8	0.12	8	<5.	57	<0.5	36	<0.5	141	101	9	4	32	<1	17
WM11	<0.5	0.5	0.08	4	<5	47	<0.5	18	<0.5	52	75	5	2	23	<1	10
WM14	<0.5	1.1	0.19	7	6	66	<0.5	46	1.2	83	65	14	5	56	<1	20
WM16	1.1	4.7	0.75	52	30	124	<0.5	118	<0.5	584	174	44	24	242	3	151
WM18	1.1	3.6	0.59	40	24	99	<0.5	100	<0.5	473	206	37	22	219	2	129
WM21	<0.5	1.1	0.19	15	12	58	<0.5	90	<0.5	158	216	11	6	54	<1	39
AMM4	<0.5	1.2	0.18	19	7	63	<0.5	151	<0.5	166	150	10	7	52	<1	40
AMM6	<0.5	0.2	<0.05	2	43	33	<0.5	13	<0.5	144	442	2	<1	13	<1	9
AMM8	<0.5	0.2	<0.05	2	<5	33	<0.5	13	<0.5	158	497	2	<1	14	<1	9
AMM10	<0.5	0.1	<0.05	2	<5	37	<0.5	4	<0.5	104	202	1	<1	6	<1	<5
AMM12	<0.5	0.2	<0.05	2	<5	35	<0.5	5	<0.5	101	188	2	1	10	<1	5
AMM20	<0.5	3.9	0.58	41	28	112	<0.5	117	<0.5	637	269	34	16	197	3	127
AMM23	1.1	3.9	0.62	40	27	116	<0.5	121	<0.5	649	270	35	18	199	3	130
APM5	<0.5	0.9	0.15	17	11	60	<0.5	53	<0.5	193	250	7	5	37	<1	29
APM7	<0.5	1	0.14	18	18	67	<0.5	45	<0.5	226	226	9	7	49	<1	37
APM9	<0.5	1.3	0.2	24	10	87	<0.5	36	<0.5	255	172	11	8	64	<1	41

Πίνακας 2. Μέση τιμή συγκέντρωσης ιχνοστοιχείων ανά ορυχείο στα μαργαϊκά δείγματα
Table 2. Average trace element concentrations in marls from Ptolemais-Amynteon

	Όριο Ανίχν.[1]	Νότιο Πεδίο	Τομέας 6	Πεδίο Καρδιάς	Π.Κομάνου	Βόρειο Πεδίο	Δυτικό Πεδίο	Π.Αμυνταίου	Π.Αναργύρων	Μ.Τ.Ο[2]	Π.Α.Μ. Τ.Φ.[3]	Σ.Ε[4]
Au ppb	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6	<0,8
As ppm	2	<2,3	<2,1	<4,4	<2,8	<3,1	<2,7	<2,9	2,67	<3	13	<0,2
Br ppm	1	<4,4	<2,8	<2,3	<2,1	<3,5	<1,7	<5,3	5,00	<5	6,2	<0,8
Co ppm	1	<4,7	<2	7,1	11,8	7,9	<39	13	15,00	<11	200	<0,06
Cr ppm	1	65	25,6	26,1	103,4	66,6	87,6	103	87,33	71	2000	0,04
Cs ppm	0,5	<0,74	<0,5	<1,7	<2,6	<2	2,2	<2,54	2,03	<2,1	5	<0,42
Hf ppm	0,5	<0,55	<0,5	<2,6	<1,9	<1,4	<41	<2,1	1,20	<1,2	5,2	<0,23
Ir ppm	5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	0,003	-
Mo ppm	5	<5	<5	<5,1	<5	<5	<5	<5	<5	<5	6,5	<0,77
Rb ppm	20	<20	<20	<37,9	<45,7	<40,8	<82	<63	42,67	<43	220	<0,19
Sb ppm	0,2	<0,21	<0,22	<0,8	<0,4	<0,27	<0,3	<0,3	0,23	<0,2	1,5	<0,13
Sc ppm	0,1	1,8	0,9	3,6	6,2	4,47	7,2	6,67	7,13	4,7	35	0,13
Se ppm	3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	0,6	-
Ta ppm	1	<1	<1	<1,1	<1	<1	<1	<1,14	<1	<1	4,2	<0,23
Th ppm	0,5	<0,9	0,6	<15,7	<4,3	<3,43	4,6	<5,24	4,40	<4,96	50	<0,09
U ppm	0,5	<1,1	<0,8	3,9	2,5	<1,15	<1,25	<2,9	1,07	<1,9	3,7	<0,5
W ppm	3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	2,2	-
La ppm	0,5	2,3	1,4	31,5	12,9	10,33	14,9	14,36	11,5	12	101	0,12
Ce ppm	3	<4,9	<1,3	<53,1	<26,6	<22,6	34	32,00	27,67	<31	170	<0,2
Nd ppm	5	<5,4	<5	<20,6	<13,6	<11,6	<14,7	<15,7	10	<10	55	<0,2

[1] *Όριο Ανίχνευσης*
[2] *Μέση Τιμή Ορυχείων*
[3] *Π.Α.Μ.Τ.Φ.: Παγκόσμια Ανώτατη Μέση Τιμή των κυριοτέρων πετρωμάτων του Φλοιού*
[4] *Συντελεστής Εμπλουτισμού σε σχέση με την Π.Α.Μ.Τ.Φ.*

Πίνακας 2 (συνέχεια).
Table 2 (Continued).

	ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝ.[1]	Νότιο Πεδίο	Τομέας 6	Πεδίο Καρδιάς	Π.Κομάνου	Βόρειο Πεδίο	Δυτικό Πεδίο	Π.Αμυνταίου	Π.Αναργύρων	Μ.Τ.Ο[2]	Π.Α.Μ.Τ.Φ.[3]	Σ.Ε[4]
Sm ppm	0,1	<0,4	0,3	2,9	<2,4	1,91	2,7	2,69	2,27	<2,1	10	<0,21
Eu ppm	0,1	<0,1	<0,1	<0,7	<0,5	<0,4	0,6	<0,6	0,37	<0,5	1,6	<0,31
Tb ppm	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,6	<0,6	<0,65	<0,6	<0,5	<0,6	1,6	<0,4
Yb ppm	0,1	<0,2	<0,14	<0,7	<1,2	<0,9	1,44	1,39	1,07	<1,3	4	<0,33
Lu ppm	0,05	<0,05	<0,05	<0,1	<0,2	<0,17	<0,23	<0,22	0,16	<0,16	1,2	<0,13
Cu ppm	1	4,3	2,5	17,9	11,1	11,8	15,44	15,43	19,67	12	110	0,11
Pb ppm	5	<64	<5,9	<43,1	<13,2	<11,8	<11	<17,1	13,00	<13	48	<0,27
Zn ppm	1	37,1	34,4	51,3	52,9	53,7	66,56	61,28	71,33	54	118	0,45
Ag ppm	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,11	-
Ni ppm	1	58,9	19,0	22,4	58,6	42,6	52,89	60,6	44,67	44,96	2000	0,02
Cd ppm	0,5	<0,5	<0,5	<0,6	<1	<0,5	<0,52	<0,5	<0,5	<0,58	0,3	-
Bi ppm	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	0,4	-
Ba ppm	1	61,6	50,6	543,1	148,8	130,1	185,44	279.86	224.67	203.02	1220	0.17
Sr ppm	1	201.7	171,6	318,3	160,2	168,1	121,67	288.29	216.00	205.73	800	0.26
Y ppm	1	<2,4	<1,7	7,4	<11,7	<8,9	14,89	12,29	9,00	<8,5	40	<0,21
Sn ppm	1	<2	<1,1	<3,8	<6,2	<4,8	7,67	<6,4	6,67	<4,83	6	<0,8
Zr ppm	1	13	9	85	59	45	75	70	50	51	260	0,2
Be ppm	1	<1	<1	<1,3	<1,2	<1,2	<1,33	<1,6	<1	<1,2	3	<0,4
V ppm	5	<9,4	<6,3	<31,3	<38,3	<27,8	43,56	<46,4	35,67	39,61	264	<0,15

[1] *Όριο Ανίχνευσης*
[2] *Μέση Τιμή Ορυχείων*
[3] *Π.Α.Μ.Τ.Φ.: Παγκόσμια Ανώτατη Μέση Τιμή των κυριοτέρων πετρωμάτων του Φλοιού*
[4] *Συντελεστής Εμπλουτισμού σε σχέση με την Π.Α.Μ.Τ.Φ.*

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1123-1130, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1123-1130, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΚΑΙ Η ΠΙΘΑΝΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΙΖΗΜΑΤΑ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΒΕΓΟΡΙΤΙΔΑΣ*

Ν.Θ. ΣΚΟΥΛΙΚΙΔΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Η κατανομή βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα της λίμνης Βεγορίτιδας είναι συνάρτηση των κύριων πηγών προέλευσής τους (ιπτάμενη τέφρα, ποταμός Σουλού, υπερβασικά και μεταμορφωμένα πετρώματα). Τα επίπεδα των περισσότερων βαρέων μετάλλων είναι χαμηλά, λόγω φυσικού αυτοκαθαρισμού που οφείλεται στο μικρό χρόνο ανανέωσης των νερών της, με εξαίρεση τα Ba (γεωγενούς προέλευσης), Cr(κύρια γεωγενούς προέλευσης), Ni (γεωγενούς/ανθρωπογενούς προέλευσης) και As (εμπλουτισμός κύρια μέσω της ιπτάμενης τέφρας). Προτείνεται λεπτομερής περαιτέρω μελέτη όσον αφορά το Cr και το As.

ABSTRACT

Vegoritis is a large, deep, mesotrophic, typical karstic lake in NW Greece surrounded by mountains and Ptolemais Basin situated at its southern part. The Ptolemais Basin is subjected to the effluents of lignite mines, electric power generating plants, partly treated urban wastewaters, landfills, agricultural manufacturing units and agrochemicals from an extensively cultivated area. All these are carried into the lake through both, the atmosphere and surface runoff (Soulou River). The rock types of the mountainous part of the catchment area surrounding the lake are carbonates, acid metamorphic silicates and marble with schist and serpentinite, whereas the plain area is covered by fluviolacustrine pliocene, pleistocene and alluvial sedimentary formations. In order to identify the levels, and assess the origin of heavy metals in the surficial lake sediments 26 samples were collected using a grab sampler. Samples were analysed for their grain size, as well as for their mineral, organic matter, major element (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO, MgO, P_2O_5, MnO, S) and heavy metal content (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, Pb). Data were processed by multivariate statistical techniques and the main results and conclusions discussed. The heavy metals levels are low, when compared to nearly pristine lakes and normal soils. Even Cu, Pb and Zn, which are mainly derived from human activities, exhibit lower levels than in nearly pristine lakes. Only Ba, Cr, Ni and As are present in relatively high values. Ba is derived from the erosion of acid silicate rocks. Chromium originates primarily from the serpentinites and secondarily from pollution, whereas for Ni the opposite is true. The presence of As is due to fly ash deposition. The distribution of heavy metals in the lake sediments depends on lithology and pollution sources. Thus the southern part of the lake is enriched with V, Mn, Rb, Pb Fe and As from fly ash deposition. Cr, Co, Ni, Cu, Zn and Mo are derived through the Soulou R. outflow. In the northern part of the lake the weathering of acid silicate rocks contributes to the high concentrations of Ba, Rb and Sr. Considering the high anthropogenic pressure present in the area, the generally good environmental status of the lake, is attributed to its self purification potential resulting from the low retention time of the lake's water. Since As and Cr, depending on their valence state, can be considered as toxic and carcinogenic factors, a more detailed research study is suggested to be carried out.

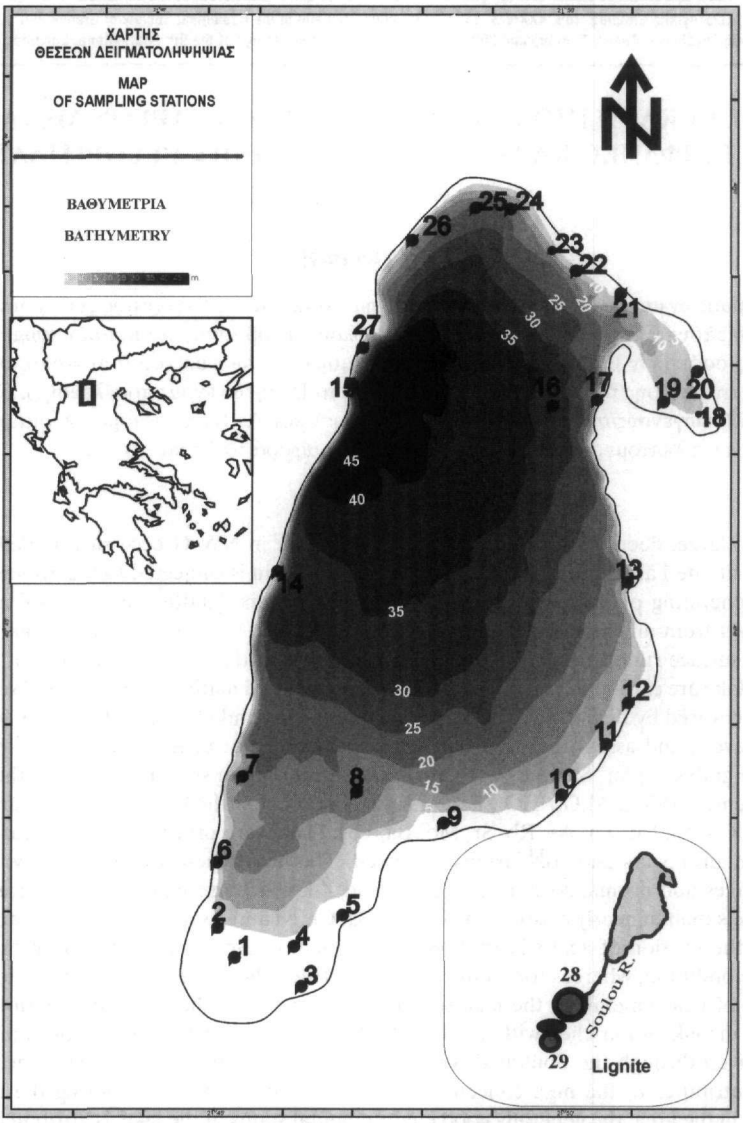
ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: λίμνη Βεγορίτιδα, λιμναία ιζήματα, λιγνίτης, ιπτάμενη τέφρα, βαρέα μέταλλα, αποσάθρωση
KEY WORDS: lake Vegoritis, lake sediment, lignite, fly ash, heavy metals, weathering

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα επίπεδα των ρύπων στα ιζήματα αποτελούν ασφαλές κριτήριο εκτίμησης της επιβάρυνσης ενός υδάτινου αποδέκτη. Τα ιζήματα χαρακτηρίζονται, σε σχέση με τα νερά, από χρονικά σταθερότερη σύσταση και έτσι δεν απαιτούν συχνές δειγματοληψίες. Παράλληλα, τα λιμναία ιζήματα είναι ο τελικός αποδέκτης των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και συνεπώς αποτελούν 'δεξαμενή' συσσώρευσης ρύπων, αντικατοπτρίζοντας μακροχρόνιες

* LEVELS AND POSSIBLE SOURCES OF HEAVY METALS IN SURFICIAL SEDIMENTS OF LAKE VEGORITIS

1. National Centre for Marine Research – Institute of Inland, Waters, 16604 Athens, tel. 9829239, e-mail nskoul@ncmr.gr



Σχ. 1. Χάρτης της Λ Βεγορίτιδας με τους σταθμούς δειγματοληψίας
Fig. 1. Map of Vegoritis Lake with sediment sample sites

επιδράσεις.

Λόγω της συγκέντρωσης σημαντικών εν δυνάμει πηγών ρύπανσης στην υδρολογική λεκάνη της Λίμνης Βεγορίτιδας και ιδιαίτερα στην υπολεκάνη της Πτολεμαίδας (βλ. κεφ. 2), το υδατικό σύστημα της λίμνης (Λ) αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας όσον αφορά τα επίπεδα των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα (Katsanos et al. 1987, Fytianos et al. 1994).

Θεωρητικά, ο σημαντικότερος παράγοντας ρύπανσης με Β.Μ. στη περιοχή έρευνας είναι η εξόρυξη και καύση του λιγνίτη. Η καύση ορυκτών ανθράκων, προκαλεί σημαντική ρύπανση, καθώς εκτός των αερίων ρύπων (οξειδίων του άνθρακα, αζώτου και θείου), απελευθερώνονται και αιωρούμενα σωματίδια εμπλουτισμένα σε Β.Μ., με σημαντικότερα τα: As, B, Ni, Se, Cu, Cd, Cr, Pb, Hg, Mo, Fe, Mn και Zn (Kagey & Wixson 1983, Zevenbergen et al. 1999). Ειδικά για τη λεκάνη της Πτολεμαίδας, έρευνες επί της περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας σε βαρέα μέταλλα (Γερούκη κ.ά. 1997, Fytianos et al. 1998), έδειξαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε θείο, As και Co. Ταυτόχρονα, η περιοχή έρευνας χαρακτηρίζεται και από σημαντική αστική ανάπτυξη, που

συνεισφέρει μέσω των λυμάτων και απορριμμάτων στις συγκεντρώσεις Cu, Pb, Zn και Ni (DVWK 1998). Όμως Β.Μ., όπως: As, Pb, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, Cd, Mn αποτελούν και συστατικά αγροχημικών (Foerstner & Wittmann 1981). Τέλος, τα βασικά και υπερβασικά πετρώματα που εμφανίζονται στη λεκάνη απορροής είναι από τη φύση τους εμπλουτισμένα σε Cr, Co, Ni.

Ποια τα επίπεδα Β.Μ. στα ιζήματα της Βεγορίτιδας και ποιες οι πιθανές πηγές τους; Στα ερωτήματα αυτά επιχειρεί να απαντήσει η εργασία αυτή, η οποία αποτελεί τμήμα ευρύτερης έρευνας που χρηματοδοτήθηκε από τη Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Φλώρινας και τη Περιφέρεια Δ. Μακεδονίας.

2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Η λίμνη Βεγορίτιδα είναι μία αλπικού τύπου, τυπική καρστική λίμνη της Δ. Μακεδονίας χωρίς επιφανειακή απορροή. Τα κυριότερα υδατορεύματα που τροφοδοτούν τη Βεγορίτιδα είναι ο ποταμός Σουλού (Πεντάβρυσος), με συνεχή ροή, που διαρρέει τη λιγνιτοφόρο λεκάνη της Πτολεμαίδας και οι χείμαρροι Παναγίτσας και Ζέρβης στα βόρεια της λεκάνης.

Οι γεωχημικά σημαντικοί πετρολογικοί σχηματισμοί που περιβάλλουν τη Λ είναι όξινα μεταμορφωμένα πυριτικά πετρώματα (μαρμαρυγιακοί σχιστόλιθοι και γνεύσιοι) και ανθρακικοί σχηματισμοί (μάρμαρα/σιπολίνες, κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και δολομίτες)του όρους Βόρα στο Β και ΒΔ-Δ τμήμα της λεκάνης απορροής αντίστοιχα. Στο ΒΑ και στο Α τμήμα της Λ επικρατούν μάρμαρα/σιπολίνες με παρεμβολές σχιστολίθων και σερπεντινιτών. Το Ν τμήμα της λεκάνης απορροής καλύπτεται από Ολοκαινικές αποθέσεις (αλλούβια, λιμναίες αποθέσεις, τύρφη), Πλειστοκαινικά ποταμομολιμναία, λιμνοτελματικά ιζήματα και ποταμοχειμάρριες κροκαλοπαγείς αποθέσεις, με γνευσιοσχιστολιθικό υλικό, όπως και Άνω-Πλειοκαινικούς λιγνιτοφόρους σχηματισμούς (λιμναίες, λιμνοτελματικές αποθέσεις), όπου υπάρχουν τα κοιτάσματα της Πτολεμαίδας, του Αμύνταιου και του Περδίκκα.

Ο ποταμός Σουλού και τα μικρότερα υδατορεύματα του Ν τμήματος της λίμνης, όπως και τα νερά από το σύστημα Ζάζαρης – Χειμαδίτιδας – Πετρών, που μεταφέρονται με υπερχειλιστή στη Βεγορίτιδα, δέχονται επεξεργασμένα και μη αστικά λύματα, τα απόβλητα των αγροκτηνοτροφικών μεταποιητικών μονάδων, τα (επεξεργασμένα;) απόβλητα των ατμοηλεκτρικών σταθμών, τα προϊόντα διάβρωσης των λιγνιτοφόρων στρωμάτων, της ιπτάμενης τέφρας και επιβαρύνονται επίσης με αγροχημικά υπολείμματα των καλλιεργειών και με τις εκπλύσεις από χωματερές απορριμμάτων και φρούτων. Αποτέλεσμα της έντονης ανθρώπινης δραστηριότητας είναι η αισθητική και ποιοτική υποβάθμιση, τόσο του χερσαίου περιβάλλοντος στη λεκάνη της Πτολεμαίδας, όσο και των υδάτινων αποδεκτών και ιδιαίτερα του ποταμού Σουλού, που παρουσιάζει σημαντική αισθητική, υδροχημική και βιολογική επιβάρυνση. Στο Β τμήμα της Λ οι αγροκαλλιέργειες και η αστική ανάπτυξη είναι πιο περιορισμένες.

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το δίκτυο δειγματοληψίας στη Βεγορίτιδα σχεδιάσθηκε σύμφωνα με την κατανομή των εν δυνάμει πηγών ρύπανσης γύρω από τη λίμνη (οικισμοί, υδατορεύματα, αγροκαλλιέργειες). Συλλέχθηκαν συνολικά 24 δείγματα ιζήματος, στις θέσεις που απεικονίζονται στο χάρτη του Σχ. 1. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν από σκάφος και με τη χρήση δειγματολήπτη VAN VEEN. Επίσης, πάρθηκε και ένα δείγμα ιζήματος από το πυθμένα του ποταμού Σουλού στη θέση Φιλώτας και ένα δείγμα λιγνίτη από το λιγνιτικό πεδίο του Κόμανου. Τα δείγματα που προορίζονταν για χημικές αναλύσεις διατηρήθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία από τη στιγμή της συλλογής τους (φορητά ψυγεία) μέχρι την ανάλυσή τους.

Η κοκκομετρική ανάλυση έγινε με υγρό κοσκίνισμα για το διαχωρισμό της άμμου και με όργανο SEDIGRAPH 5100 για το διαχωρισμό ιλύος/ αργίλου. Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίσθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ της PHILLIPS με ακτινοβολία CuNa και μέγιστη ισχύ λειτουργίας τα 0,8 KW (40 KV-20 mA). Οι συγκεντρώσεις των κυρίων στοιχείων (Κ.Σ.) (SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, K_2O, Na_2O, CaO, MgO, P_2O_5, MnO, S) και Β.Μ. (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Ba, Pb) προσδιορίσθηκαν με μηχάνημα φθορισμού ακτίνων-Χ (XRF) της PHILLIPS. Ο ολικός, οργανικός άνθρακας, το ολικό άζωτο και το θείο προσδιορίσθηκαν με στοιχειακό αναλυτή CHN της Fisons Instruments, τύπου EA-1108.

Στα δεδομένα έγινε επεξεργασία με τη βοήθεια πολυμεταβλητών στατιστικών αναλύσεων (Αναλύσεις Κυρίων Συνιστωσών).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων

Συγκρίνοντας τις μέσες συγκεντρώσεις Β.Μ. στα επιφανειακά ιζήματα της Βεγορίτιδας με τα μέσα επίπεδα

αδιατάρακτων λιμνών, τα ανώτατα όρια σε καθαρά και επιβαρημένα εδάφη, όπως και τις τυπικές τιμές διαφόρων τύπων πετρωμάτων και εδαφών (Πίνακας 1) φαίνεται ότι μόνο το Ni, το Cr, το As και το Ba παρουσιάζουν σχετικά υψηλές μέσες συγκεντρώσεις στα ιζήματα της λίμνης.

Πίνακας 1. Συγκέντρωση Β.Μ.(ppm) στα ιζήματα της Λ Βεγορίτιδας (n=24), στο λιγνίτη (n=1) και στο Σουλού (n=1), μέση τιμή αδιατάρακτων λιμνών, όρια συγκεντρώσεων σε εδάφη, τυπικές τιμές σε διάφορους τύπους πετρωμάτων και στο έδαφος

Table 1. Concentration of heavy metals (ppm) in sediments of Lake Vegoritis (n=24), lignite (n=1), Soulou R. sediment (n=1), mean value of undisturbed lakes, limiting values in soil, typical concentrations in different rock types and soil

A/A		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ba	Pb
ΜΟ Λ		103,5	266	819,4	25,5	215,8	36,6	88,1	11,8	124,7	214,3	2,3	451,7	25,8
28		-	447	-	-	200	40	87,5	7	93,5	142	-	-	53
29		100,4	494,1	729,6	35,6	430,8	70,1	242,5	8,9	78,1	176,1	3,0	334,6	30,5
30		140,5	225,8	1116	26,6	148,4	50,8	165,9	21,4	144	238,5	1,9	410,3	81,5
31		50-5000*	$242,5^{\alpha}$	58-3000*	$21,7^{\alpha}$ 135^{β}	220^{α} $274,5^{\beta}$	$66,2^{\alpha}$	55^{α}	$<50^{\alpha}$ $47,6^{\beta}$	72^{β}	-	7-160*	-	$25,5^{\alpha}$
32		-	-	760	16	66	45	118	-	-	-	-	-	34
33	BW I	50	50	-	30	40	50	150	20	-	-	5	100	100
	BW III	800	800	-	600	500	2.000	3.000	200	-	-	200	2500	2000
34	A	-	100	-	-	35	36	140	29	-	-	10	200	85
	B	-	800	-	-	500	500	3.000	50	-	-	200	2000	600
Μαγμ. Πετρ.			198^{1}	950^{2}	23^{1}	94^{1}	$97,7^{1}$	80^{1}	$1,8^{2}$	90^{2}	375^{2}	$1,5^{2}$	425^{2}	$15,6^{1}$
Υπερβασικά	40	1800	1560	175	2000	15	40	0,8	1,1	5,5	0,3	0,7	0,5	
Βασάλτης	225	185	1750	47	145	94	118	2,2	38	452	1,5	315	7	
Άόâεσταλ.Γρ	88	22	540	7	15	30	60	1,9	110	440	1	420	7	
Αλκαλ. Γρ	44	4,1	390	1	4,5	10	39	1,5	170	100	1,3	840	19	
Άργιλοι	130	90	850	19	68	45	95	13	140	300	2,6	580	20	
Ψαμμίτες	20	35	-	0,3	2	-	16	1	60	20	0,2	10	7	
Ανθρακικά	20	11	1100	0,1	20	4	20	1	3	610	0,4	10	9	
Εδάφη		$5-100^{2}$		$1,25^{3}$		2-40	$10-300^{4}$	$5-10^{2}$			2			

ΜΟ Λ: μέσος όρος συγκεντρώσεων Β.Μ. στη Βεγορίτιδα (n=24), 28: Συγκεντρώσεις Β.Μ. στο Ν τμήμα της Βεγορίτιδας (n=1) (Katsanos et al 1987), 29: Σουλού (θέση Φιλώτας, n=1), 30: Λιγνίτης Κόμανου,(n=1) 31: Ιπτάμενη τέφρα ($^{\alpha}$: ΜΟ 4 δειγμάτων από τους ΑΗΣ Καρδιάς, Πτολεμαΐδας, Αμυνταίου, Αγ. Δημητρίου - Γερούκη κ.ά. 1997, $^{\beta}$: Μ.Ο. 4 δειγμάτων από τους ίδιους ΑΗΣ κατά Fytianos and Tsaniklidi, 1998) - * Mattigot and Page (1983), 32: Γεωμετρικός μέσος 87, κυρίως αδιατάρακτων, λιμνών (Foerstner and Wittman 1979), 33: κατά Eikmann and Kloke (1993), όπου BWI: άνω όριο μη επιβαρημένων εδαφών και BWIII: όριο επιβαρημένων εδαφών (βιομηχανικών περιοχών) πάνω από το οποίο είναι δυνατό να προκληθούν βλάβες σε ζωϊκούς και φυτικούς οργανισμούς και τα οικοσυστήματα, 34: VROM (1988) για αστικές περιοχές, Α: τιμές αναφοράς, Β: τιμές για τις οποίες χρειάζεται αποκατάσταση. Συγκεντρώσεις στα πετρώματα κατά Faure (1991), επίσης [1]: Horn & Adams (1966) , [2]: Wedepohl (1978), [3]: DVWK (1998), [4]: Henkin (1984), Μαγμ. Πετρ.: Μαγματικά Πετρώματα, Ασβεσταλ. Γρ: Ασβεσταλκαλικοί Γρανίτες, Αλκαλ. Γρ: Αλκαλικοί Γρανίτες.

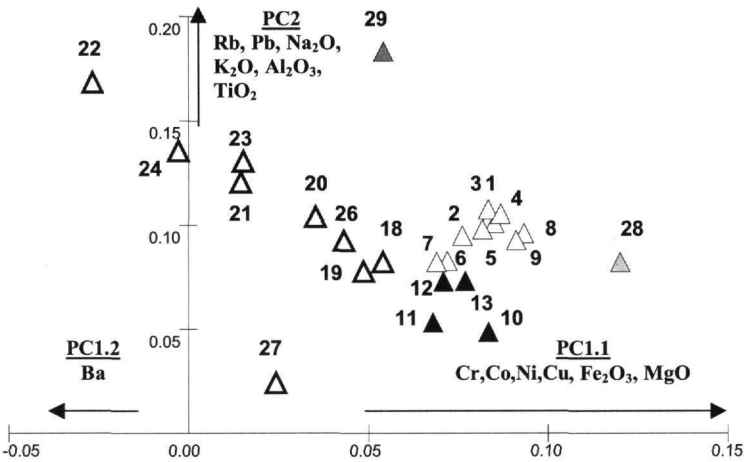
ΜΟ Λ: average heavy metal concentration in Lake Vegoritis sediments (n=24), 28: heavy metal concentration in the S part of L. Vegoritis (n=1) (Katsanos et al 1987), 29: Soulou R. (at Filotas, n=1), 30: lignite at Komanos (n=1), 31: fly ash ($^{\alpha}$: 4 samples average from various lignite power plants, after Gerouki et al. 1997, $^{\beta}$: M.O. 4 samples average from the same power plants, after Fytianos and Tsaniklidi, 1998) - * Mattigot and Page (1983), 32: median value of 87 lakes, mostly from remote areas (Foerstner 1981), 33: after Eikmann and Kloke (1993), where BWI: upper limit of undisturbed soils and BWIII: threshold of industrial polluted soils, which when exceeded adverse effects on fauna, flora and ecosystems are possible, 34: VROM (1988) for urban areas, A: reference values, B: values for soils that need remediation. Typical rock concentrations, after Faure (1991), furthermore [1]: Horn & Adams (1966) , [2]: Wedepohl (1978), [3]: DVWK (1998), [4]: Henkin (1984), Μαγμ. Πετρ.: magmatic rocks, Υπερβασικά: ultramafic rocks, Βασάλτης: basalt, Άργιλλοι: clays, Ψαμμίτες: sandstones, Ανθρακικά:carbonates, Εδάφη: soils, Ασβεσταλ. Γρ: calcalkaline granite, Αλκαλ. Γρ: alkaline granite.

4.2. Σχέσεις μεταξύ παραμέτρων

Προκειμένου να αποκαλυφθούν οι σχέσεις μεταξύ των παραμέτρων που εξετάσθηκαν εφαρμόσθηκε Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών, η οποία ξεχώρισε τρεις βασικούς παράγοντες, που προσδιορίζουν τη σύσταση των ιζημάτων και ερμηνεύουν το 75% της συνολικής μεταβλητότητας. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την Ανάλυση είναι: (1) η σύνδεση των V, Mn, Co, Ni και Cu με μεταλλικά οξείδια MgO και Fe_2O_3, που προσφέρουν γεωχημικά ενεργές θέσεις για τη προσρόφηση χημικών στοιχείων, (2) η σύνδεση του Sr με CaO, καθώς το Sr έχει παρόμοια χημική συμπεριφορά με το Ca, (3) τα Rb και Ba συνδέονται με το κλάσμα της ιλύος, με K_2O-Al_2O_3-SiO_2, που αντιπροσωπεύουν τον ιλλίτη (καθώς παρουσιάζουν γεωχημική συνάφεια με το κάλιο) και με μεταλλικά οξείδια του Mn, Ti και Fe και (4) τα Cu, Zn, As και Pb συνδέονται με το αργιλλικό κλάσμα του ιζήματος που είναι πλούσιο σε οργανικό υλικό (οργανικός άνθρακας και άζωτο).

4.3. Σχέσεις μεταξύ θέσεων δειγματοληψίας

Προκειμένου να αποκαλυφθούν ομάδες σταθμών με παραπλήσια σύσταση, να παρουσιασθεί παραστατικά η επίδραση του λιγνιτικού πεδίου και του Σουλού στη σύσταση των ιζημάτων της Βεγορίτιδας και να προσδιορισθούν οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν τη διαφοροποίηση των ομάδων αυτών, εφαρμόσθηκε η Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών στο σύνολο των 26 δειγμάτων της περιοχής έρευνας και επί των Κ.Σ. και Β.Μ (Σχ. 2).



Σχήμα 2. Κατανομή των δειγμάτων ως προς την 1 (PC1) και 2 (PC2) Κύρια Συνιστώσα της Ανάλυσης Συνιστωσών (Βλ. Σχ.1)

Fig. 2. Distribution of sampler according to the 1st (PC1) and 2nd (PC2) Principal Components of Principal Component analysis (see Fig. 1)

Από το Σχ. 2 φαίνεται ότι τα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών δειγματοληψίας παρουσιάζουν, ως προς τα Κ.Σ. και τα Β.Μ., τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

1. Η σύσταση των σταθμών δειγματοληψίας είναι, σε μεγάλο βαθμό, συνάρτηση της γεωγραφικής τους θέσης. Συγκεκριμένα, διακρίνονται τρεις βασικές ομάδες σταθμών: (α) σταθμοί του Ν τμήματος της Λ (θέσεις 1-9), (β) σταθμοί του Α τμήματος της Λ (θέσεις 10-13) και (γ) σταθμοί του Β τμήματος της Λ (θέσεις 18-27).
2. Οι σταθμοί του Ν και του Α τμήματος της Λ παρουσιάζουν μεγαλύτερη γεωχημική συνάφεια, καθώς γειτνιάζουν περισσότερο, ενώ η σύστασή τους αποκλίνει από αυτή των σταθμών του Β τμήματος, οι οποίοι όμως, παρουσιάζουν και μεταξύ τους έντονες διαφοροποιήσεις. Ιδιαίτερα ο σταθμός 27 διαφοροποιείται σημαντικά από τους άλλους σταθμούς του Β τμήματος της Λ, καθώς η σύστασή του καθορίζεται από τη διάβρωση των ασβεστολίθων και δολομιτών του όρους Βόρα. Η διαφοροποίηση μεταξύ των σταθμών του Β τμήματος της Λ αποδίδεται πιθανότατα στη μεγαλύτερη ετερογένεια των πηγών προέλευσης των στοιχείων που εξετάσθηκαν.
3. Τόσο το ίζημα του Σουλού (θέση 28), όσο και ο λιγνίτης (θέση 29) είναι αισθητά εμπλουτισμένα σε Κ.Σ. και Β.Μ, όμως παρουσιάζουν σημαντικές ποιοτικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους.

4.4. Προέλευση βαρέων μετάλλων

Από τον Πίνακα 2, που παρουσιάζει τις μέσες τιμές των Β.Μ. στις τρεις βασικές ομάδες σταθμών που διαχωρίσθηκαν, συνάγουμε τα εξής:

1. Το Ν τμήμα της Λ είναι εμπλουτισμένο σε V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn και Fe.
2. Το Α τμήμα της Λ χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις Cr.
3. Στο Β τμήμα της Λ κυριαρχούν Zn, Pb, Rb, Sr και Ba.
4. Οι συγκεντρώσεις των As και Mo παρουσιάζουν ομοιόμορφη κατανομή μέσα στα ιζήματα της λίμνης.

Πίνακας 2. Διακύμανση, Διάμεσος και Τυπική Απόκλιση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (ppm)στις τρεις ομάδες σταθμών

Table 2. Range, Median and Standard Deviation of heavy metal concentrations (ppm) in the three groups of stations

	Ν τμήμα Λ. (θ. 1-9)			**Α τμήμα Λ. (θ. 10-13)**			**Β τμήμα Λ. (θ. 18-26)**		
	Min-Max	Διάμεσος	Τ.Α.	Min-Max	Διάμεσος	Τ.Α.	Min-Max	Διάμεσος	Τ.Α.
V	109-127	116,6	6,4	87-110	94,1	10,6	91-101	95,2	4,2
Cr	242-380	318	41,7	291-706	362	194	62-210	156,9	49,2
Mn	826-1018	911	58,1	712-838	773	70,7	693-795	746	35
Co	26-34	31,8	2,6	24-29	26	2,2	14-25	20,7	3,6
Ni	234-322	283	29,9	245-261	256	7,2	38-204	145,7	55,1
Cu	41-48	42,6	2,6	16-43	28	12,1	24-41	35,5	6,2
Zn	87-103	97	5,5	52-82	67,6	14,4	85-111	95,4	8,2
As	8,5-13,5	12,1	1,5	8,5-14	10,6	2,3	8-15,6	12	2,2
Rb	100-117	112	5,7	47-95	73,5	22,3	118-256	170,4	48,3
Sr	160-212	171	19,5	202-239	225	15,6	205-257	235,2	17,2
Mo	1,5-3,4	2,2	0,6	2,1-2,3	2,2	0,1	1,6-3,6	2,1	0,6
Ba	375-426	412,7	17,4	231-372	298	64	410-964	559	176
Pb	23-27	24,4	1,4	12-23	16,9	5,3	27-40	32,5	4,1
Fe_2O_3*	6-7,6	7,1	0,5	4,2-5,9	4,8	0,8	4,9-5,4	5,3	0,2

Τ.Α.: Τυπική Απόκλιση, *: %

Πίνακας 3. Σχετικά επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο ίζημα του ποταμού Σουλού (n=1), το λιγνίτη Κόμανου (n=1) και τα ιζήματα της Βεγορίτιδας (n=24)

Table 3.Comparative concentrations of heavy metals in the sediments of R. Soulou (n=1), Komanos lignite (n=1) and Lake Vegoritis (n=24)

Επίπεδα Β.Μ.	**Σουλού**	**Λιγνίτης**	**Βεγορίτιδα**
Υψηλά επίπεδα	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Mo	V, Mn, As, Rb, Pb, Sr	Ba
Ενδιάμεσα επίπεδα	Pb	Zn, Co, Cu, Ba	Cr, Mn, Co, Ni, As, Rb, Sr, Mo
Χαμηλά επίπεδα	V, Mn, Rb, As, Sr, Ba	Ni, Cr, Mo	V, Cu, Zn, Pb

Από τον Πίνακα 3, που παρουσιάζει τα σχετικά επίπεδα Β.Μ. στο λιγνίτη, το Σουλού και τη Βεγορίτιδα, φαίνεται ότι:

1. Τα ιζήματα της Λ είναι, σε σχέση με το λιγνίτη και τα ιζήματα του ποταμού Σουλού, εμπλουτισμένα μόνο ως προς το Ba. Ο εμπλουτισμός αυτός είναι σαφής ιδιαίτερα στο Β τμήμα της Λ και οφείλεται στα Κ-σύχα ορυκτά των μεταμορφωμένων πετρωμάτων του Βόρα και στο προϊόν αποσάθρωσής τους (ιλλίτης). Επίσης, τα ιζήματα της Λ παρουσιάζουν ενδιάμεσες συγκεντρώσεις σε Cr, Mn, Co, Ni, As, Rb, Sr και Mo, ενώ οι συγκεντρώσεις V, Cu, Zn και Pb είναι χαμηλές.
2. Η σύσταση του ιζήματος από τον ποταμό Σουλού είναι σχεδόν αντιδιαμετρική αυτής του λιγνίτη Κόμανου. Ο Σουλού εμφανίζεται πολύ εμπλουτισμένος σε Cr, Co, Ni, Cu, Zn και Mo, ενώ παρουσιάζει χαμηλές συγκεντρώσεις σε V, Mn, Rb, As, Sr, Ba. Αντίθετα ο λιγνίτης περιέχει πολύ υψηλές τιμές σε V, Mn, Rb, As, Pb, Sr και Fe και εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις σε Ni, Cr και Mo.

Από τη 2η παρατήρηση συμπεραίνεται ότι οι διεργασίες αποσάθρωσης των λιγνιτοφόρων στρωμάτων και της ιπτάμενης τέφρας δεν επηρεάζουν τη σύσταση της λίμνης ως προς V, Mn, Rb, As Sr και Ba, καθώς ο Σουλού

δεν είναι εμπλουτισμένος στα στοιχεία αυτά (Πίνακας 1). Συνεπώς, ο εμπλουτισμός του Ν τμήματος της Λ με V, Mn, Rb και Pb αποδίδεται στην απόθεση της ιπτάμενης τέφρας. Επίσης, ο εμπλουτισμός του Ν τμήματος της Λ με Cr, Co, Ni, Cu και Zn οφείλεται στην επιβάρυνση του Σουλού με αστικά λύματα, αγροχημικά και εκπλύσεις χωματερών ή/και σε γεωγενείς παράγοντες. Το Cr και το Ni στο Α τμήμα της Λ προέρχονται από τους σερπεντινίτες. Ο εμπλουτισμός του Β τμήματος της Λ με Zn, Pb, Rb και Ba οφείλεται κύρια στην αποσάθρωση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων. Από την ομοιόμορφη κατανομή του As στα ιζήματα που εξετάσθηκαν είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η συνεισφορά των πηγών προέλευσής του. Όμως, το As στη Λ παρουσιάζει τιμές που υπερβαίνουν τη μέση συγκέντρωση διαφόρων τύπων πετρωμάτων και του εδάφους. Συνεπώς, οι κύριες πηγές προέλευσης του As στη Βεγορίτιδα είναι η ιπτάμενη τέφρα, που παρουσιάζει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις και πιθανά οι εισροές φυτοφαρμάκων (σημειώνεται ότι τα αρσενικούχα έχουν σήμερα απαγορευθεί).

Στο Πίνακα 4 συνοψίζονται οι πηγές προέλευσης των Β.Μ. στα επιφανειακά ιζήματα της Βεγορίτιδας.

Πίνακας 4.Φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές προέλευσης των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα της Βεγορίτιδας

Table 4. Natural and anthropogenic sources of heavy metals in the surface sediments of Lake Vegoritis

	ΑΝΘΡΩΠΟΓΕΝΕΙΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ			ΓΕΩΓΕΝΕΙΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ		
Β.Μ.	Ιπτάμενη Τέφρα	Ρύπανση Επιφανειακών Νερών: Σουλού	Ρύπανση Επιφανειακών Νερών: Ρέματα Β τμήματος λίμνης	Σερπεντινίτες - Σχιστόλιθοι Α τμήματος λίμνης	Σχιστόλιθοι - Γνεύσιοι Β τμήματος λίμνης	Ποταμοχειμάριες - λιμναίες αποθέσεις λ. απορροής Σουλού
As	■	▨	▨	▨	▨	
V	■					
Cr		▨	■	■		▨ ?
Mn	■					
Co	■	▨		▨		▨ ?
Ni		■		▨		▨ ?
Cu	■	■		▨		▨ ?
Rb					■	▨
Ba					■	▨
Sr					■	▨
Pb		▨	▨		■	▨ ?
Zn		▨	▨		▨	▨ ?
Mo	▨	▨ ?	▨ ?	▨	▨	▨

■	▨	▨	?
Μεγάλη Επίδραση	Μέτρια Επίδραση	Χαμηλή Επίδραση	Πιθανή Επίδραση

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρά τις μακροχρόνιες ανθρωπογενείς πιέσεις που ασκούνται στη Βεγορίτιδα οι συγκεντρώσεις των Β.Μ. στα επιφανειακά ιζήματα βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα. Μόνο τα Cr, Ni, As και Ba παρουσιάζουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε σύγκριση με αδιατάρακτες λίμνες ή μη επιβαρημένα εδάφη. Από τα μέταλλα αυτά, το Ba είναι καθαρά γεωγενούς προέλευσης, το Cr προέρχεται από τους σερπεντινίτες και κατά δεύτερο λόγο από τις επιβαρυμένες απορροές του Σουλού, ενώ στη περίπτωση του Ni συμβαίνει το αντίθετο. Όσο αφορά το As, αυτό αποδίδεται κύρια στην ιπτάμενη τέφρα. Αξιοσημείωτο είναι ότι οι τιμές Β.Μ. που είναι συνδεδεμένα με ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως είναι ο Cu, Pb και Zn βρίσκονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με αδιατάρακτες λίμνες. Η γενικά καλή περιβαλλοντική εικόνα που παρουσιάζουν τα ιζήματα της λίμνης Βεγορίτιδας αποδίδεται στο πολύ μικρό χρόνο ανανέωσης των νερών της (9,5 φορές/έτος Skoulikidis et al. 1998), λόγω κυρίως των μεγάλων εισροών/εκροών καρστικών νερών (Papakonstantinou et al. 1989). Τέλος, συνίσταται η διεξαγωγή λεπτομερέστερης μελέτης σε ότι αφορά τα επίπεδα και τη μορφή που απαντά το Cr και το As (στην εξασθενή μορφή του το Cr έχει αποδεδειγμένα καρκινογενή δράση, ενώ το As είναι πολύ τοξικό και ευκίνητο στη τρισθενή μορφή του) στα νερά και ιζήματα του χερσαίου και λιμναίου συστήματος κυρίως στο Α και Ν τμήμα της λίμνης.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

ΓΕΡΟΥΚΗ, Φ, ΑΗ ΦΩΣΚΟΛΟΣ, Μ ΔΗΜΗΤΡΟΗΛΑ ΚΑΙ Ε ΒΑΣΙΛΕΙΑΔΗΣ (1997). Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την επίδραση των ιχνοστοιχείων που περιέχουν οι ιπτάμενες τέφρες που προέρχονται από την κάυση του λιγνίτη στους ηλεκτρικούς σταθμούς της ευρύτερης περιοχής Πτολεμαίδος – πρόδρομα αποτελέσματα. Τεχνικά Χρονικά, Λιγνίτης και λοιπά στερεά καύσιμα της χώρας μας: παρούσα κατάσταση και προοπτικές, διήμερο (β' μέρος), 6, 128-136.

DVWK (Deutsche Verband fuer Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.) (1998). Hydrogeochemische Stoffsysteme, Heft 117, Teil II, 397 p.

ÅIKMANN, TH. & A. KLOKE (1993). Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungswerte fuer (Schad-) Stoffe in Boeden – Eikmann-Kloke Werte. 2. Ueberarbeitete und erweiterte Fassung. Nutzungs- und schutzbezogene Orientierungswerte, 3590, 1-26.

FAURE, G (1991). Inorganic Chemistry – A comprehensive Textbook for Geology Students. Macmillan Publishing Company New York.

FYTIANOS, K, S BOVOLENTA & Ç MUNTAU (1994). Assessment of metal mobility from sediments of lake Vegoritis. In: S. P. Varnavas (ed.), Environmental Contamination 6th Intern. Conf., Delphi, Edinburgh, 343.

FYTIANOS, K & B TSANIKLIDI (1998). Leachability of heavy metals in Greek fly ash from coal combustion. Environment International, 24 (4), 477-486.

FOERSTNER U & GTW WITTMANN (1979). Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer - Verlag, Berlin, 486 p.

HENKIN, RI (1984). Zink. In: E. Merian (ed.): Metalle in der Umwelt. Verlag Chemie, Weinheim, 597-630.

HORN, MK & JAS ADAMS (1966). Computer-derived geochemical balance and element abudances. Geochim Cosmochim. Acta, 30, 279-298.

KAGEY, BT & BG WIXSON (1983). Health implications of coal development. In: I Thornton, (ed.), Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 463-480.

KATSANOS, AA, N. PANAYOTAKIS, M TZOUMEZI, E PAPADOPOULOU-MOURKIDOU AND GA MOURKIDES (1987). Elemental Analysis of water and sediments by External Beam PIXE Part2. Industrial Zone of Ptolemais, Greece. Chemistry and Ecology, 3, 75-100.

MATTIGOD, S.V. AND PAGE AL, (1983).Assessment of metal Pollution in Soils. In: I Thornton (ed.), Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 355-394.

PAPAKONSTANTINOU, A, I. MELADIOTIS & C DEMIRIS (1989). Karsthydrologische Untersuchungen in den suedoestlichen Randbereichen des Amyndeon-Braunkohlen-beckens, Griechenland. Braunkohle, 41, 44-50.

SKOULIKIDIS, NTH, I BERTAHAS & TH KOUSSOURIS (1998). The environmental state of freshwater resources in Greece (rivers and lakes). Environmental Geology, 36, (1-2), 1-17.

WEDEPOHL, KH (1978). Handbook of Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin.

VROM NL (1988). Niederlaendische Liste: Testtabelle fuer die Beurteilung verschiedener Stoffe im Boden fuer die Nutzungsformen Wohngebiete.

ZEVENBERGEN, CS, J. BRADLEY, LP VAN REEUWIJK, AK SHYAM, O HJELMAR AND RNJ COMANS (1999). Clay formation and metal fixation during weathering of fly ash. Environ. Sci. Technol., 33, 3405-3409.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1131-1138, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1131-1138, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

APPLIED GEOCHEMISTRY IN THE TWENTY-FIRST CENTURY: MINERAL EXPLORATION AND ENVIRONMENTAL SURVEYS*

A. DEMETRIADES[1]

ABSTRACT

Applied (exploration and environmental) geochemistry in the twentieth century is briefly reviewed, and its future developments in the twenty-first century are envisaged in the light of advances in analytical instruments (laboratory and field) and computer technology. It is concluded that applied geochemical methods must be used by well-trained applied geochemists, and the potential for future developments is limited only by their ingenuity.

KEY WORDS: Applied geochemistry, exploration geochemistry, environmental geochemistry, mineral exploration, analytical methods

1. INTRODUCTION

Modern geochemistry begins with the development of chemistry, and the scientific understanding of the relationship between chemistry and mineralogy. J.J. Berzelius (1779-1848), the famous Swedish chemist, called, in 1821, mineralogy the chemistry of the Earth's crust. G. Bischof (1792-1870) published a series of lectures, given from 1845-1859, under the title "*Elements of Chemical and Physical Geology*". In fact, he was the first to introduce chemistry, in a systematic manner, into geology. However, C.F. Schφnbein (1799-1869), professor of chemistry at Basle, was the first to use in 1838 the word "*Geochemie*", forecasting, therefore, the future birth of a new science, "*geochemistry*".

A more detailed account of the history of geochemistry and its founders will be found in Rankama and Sahama (1950), Mason (1966), Goldschmidt (1970), Wedepohl (1969) and Fairbridge (1972). It is herein briefly mentioned that the Russian scientist, V. Vernadsky (1863-1945), studied the world-wide distribution of In, Tl, Ga, Rb and Cs, and laid down the principles of biogeochemistry; his greatest work, "*The Biosphere*", published in Russian in 1926, has only recently become available in English (Vernadsky, 1998). Another Russian, A.E. Fersman (1883-1945), focused his research activities in the geochemistry of the lithosphere. F.W. Clarke (1847-1931), an American, came to the forefront of geochemistry with his famous book on "*The Data of Geochemistry*", published in 1908. Finally, V.M. Goldschmidt's (1888-1947) book on "*Geochemistry*", published in 1954 after his death, was the first systematic work on geochemical principles governing the distribution of elements in the earth's crust (Goldschmidt, 1970). Rankama and Sahama written the second systematic work on "*Geochemistry*" in 1950. Another classic researcher on geochemistry is Brian Mason (1966), whose textbook on the "*Principles of Geochemistry*" has been one of the most recommended, and widely used, textbooks for undergraduate students since 1952.

One of the monumental reference works on geochemistry is the "*Handbook of Geochemistry*" edited by K.H. Wedepohl (1969-1978), where geochemical information is presented in six volumes. Rhodes Fairbridge (1972) edited another excellent publication, "*The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*". Finally, the twentieth century ends with the "*Encyclopedia of Geochemistry*" edited by Marshall and Fairbridge (1999), which is an exceptional reference work for earth scientists and environmentalists alike.

Although geochemistry draws on mineralogy, petrology, chemistry and geology, it has existed and developed as a separate scientific discipline in its own right since the time of Schφnbein. Applied Geochemistry is the natural extension of geochemistry, and it is concerned with the application of geochemical principles for the location and delineation of natural mineral resources, and the conservation of the environment and health (Siegel, 1974). Applied geochemistry has been subdivided into two market-oriented branches: (a) in Mineral Exploration is called "*Exploration Geochemistry*", and (b) in environmental sciences is known as "*Environ-*

* APPLIED GEOCHEMISTRY IN THE TWENTY-FIRST CENTURY: MINERAL EXPLORATION AND ENVIRONMENTAL SURVEYS –

1. Institute of Geology and Mineral Exploration, 70 Messoghion Street, Gr-115 27 Athens, Greece.

Table 1. Comparison between Exploration and Environmental Geochemistry (modified from Huang, 1991).

Variable	*Exploration Geochemistry*	*Environmental Geochemistry*
Subject of investigation	Lithosphere, hydrosphere, biosphere, atmosphere	Lithosphere, hydrosphere, biosphere, atmosphere
Sample media	Stream sediment, flood-plain sediment, soil, water, vapour, plants, microbes, rocks	Stream sediment, flood-plain sediment, soil, water, vapour, plants, microbes, rocks (aquifers)
Major analytical tools	Atomic absorption, ICP, XRF, mass spectrometer, portable GC/MS, portable gas sniffers, portable scintillometer, pH-meter, Eh-meter, conductivity meter	Atomic absorption, ICP, XRF, mass spectrometer, portable GC/MS, portable gas sniffers, portable scintillometer, pH-meter, Eh-meter, conductivity meter
Data treatment tools/aids	Databases, statistical software, kriging, contouring software	Databases, statistical software, kriging, contouring software
Employers	Mining companies, government	Government, consulting environmental firms
History	Started in 1930's; boomed with the advent of AAS and ICP in the 1960's & 1970's	Started in the 1960's; boomed with increased environmental awareness plus environmental laws in the 1970's

mental Geochemistry" (Demetriades et al., 1997). Table 1 shows that the applied geochemical methods used in both branches are the same, and only the end-users differ. In fact, exploration geochemists, over the last sixty years, have developed methods that are applicable to environmental investigations, and often work with environmentally significant data in pursuit of the mineral discovery.

In this paper, the achievements of Applied Geochemistry in the twentieth century will be briefly reviewed and, subsequently, its expected developments in the twenty-first century.

2. APPLIED GEOCHEMISTRY IN THE TWENTIETH CENTURY

2.1. Exploration Geochemistry

The first known systematic geochemical prospecting programme appears to have been carried out in the U.S.S.R. in 1932 (Rattigan, 1970; Bradshaw et al., 1972). The period from 1940 to 1957 witnessed an unprecedented scale of activity in mineral exploration, and the development of geochemical prospecting methods (Hawkes and Webb, 1962). Historical reviews of the development of exploration geochemistry have been given by Hawkes and Webb (1962), Boyle (1967), Boyle and Garrett (1970), Hawkes (1976) and Govett (1986).

Geochemical prospecting techniques are now recognised as important in mineral exploration as the traditional geological and geophysical methods. The basic principle of geochemical prospecting is that the emplacement of a mineral deposit causes an anomalous dispersion pattern of an indicator element or elements (pathfinders) in the rocks surrounding the ore deposit or after its emplacement. In mineral exploration, such a dispersion pattern offers a target that is larger than the actual mineral deposit, and, which may be detectable in superficial materials overlying a concealed deposit. Materials systematically sampled are rocks, soils, stream sediments, waters, and gases. These are afterwards analysed by semi-quantitative or quantitative chemical methods. The resulting geochemical data when examined in relation to "*background*" levels of element concentrations, typical of the material being analysed, may reveal "*anomalous*" dispersion patterns by which the location, size and mineral associations of a concealed mineral deposit may be inferred.

Geochemical prospecting techniques may be applied on any scale, and at any stage of the mineral exploration programme (Table 2). Geochemical survey methods that have been used successfully in mineral exploration are described in text books by Ginzburg (1960), Hawkes and Webb (1962), Bradshaw et al. (1972), Siegel (1974), Levinson (1974, 1980), Joyce (1976), Beus and Grigorian (1977), Rose et al. (1979), Fletcher et al. (1986) and Levinson et al. (1987). The state-of-the-art of applied geochemical methods is described in a seven-volume series under the title "*Handbook of Exploration Geochemistry*" edited by Gerry J.S. Govett (Fletcher, 1981; Howarth, 1983; Govett, 1983; Butt and Zeegers, 1992; Kauranne et al., 1992; Hale and Plant, 1994; Hale, 2000).

Case histories and the successful application of geochemical prospecting methods can be found in the following journals: "*Journal of Geochemical Exploration*" and "*Applied Geochemistry*", and as from 2001 in "*Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*". Exploration geochemistry papers can also be found in other mineral exploration and economic geology journals, such as "*Economic Geology*", "*Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B: Applied Earth Science*".

Table 2. The role of geochemical prospecting in a phased mineral exploration programme for the location of metalliferous deposits (modified from Rattigan, 1970, Table 1, p.74).

Stage in programme	*Purpose*	*Geochemical survey work*	*Other concurrent exploration activities*
Preliminary	To select media, indicators (pathfinders) and analytical techniques.	Literature survey of local terrain and geochemical techniques.	1. Collation of geological data. 2. Photogeological interpretation and base map preparation. 3. Planning of field operations, equipment, staffing, transportation.
Orientation	To test the suitability of chosen techniques in field conditions and modify as necessary to accord with a systematic field programme; to determine "background" and "threshold" values for different media.	Reconnaissance geochemical testing of different sample media in mineralised and non-mineralised country. Detailed geochemical testing over known mineral deposits.	
Regional field survey	To reduce large prospecting areas to small anomalous target areas.	Regional stream sediment survey, and widespread geochemical testing of rocks, soils, or stream/spring waters.	1. Airborne geophysics (radiometric, magnetic, electromagnetic). 2. Regional geological mapping.
Detailed field survey	To evaluate the significance of anomalous targets indicated by any exploration tools, and to predict the locus of an ore deposit for test excavations or drilling.	Detailed systematic geochemical survey to a close-spaced grid. Interpretation of dispersion patterns.	1. Ground geophysics. 2. Detailed geological mapping to determine ore loci.
Testing and proving	To acquire information on ore localisation, & wall-rock effects; structure and stratigraphic correlation.	Geochemical testing of drill-core or cuttings; borehole probing.	1. Geophysical core logging. 2. Geological core logging.

During the last sixty years, geochemical prospecting methods have evolved from semi-quantitative to quantitative, from the analysis of a single or a few elements to tens of elements. In the 1940's and early 1950's the objective was to prove to industry that geochemical prospecting methods can be used effectively in the search for mineral deposits. Hence, practical and cost-effective methods that could be used in the field were developed. This pioneering effort is ascribed to John Webb, the founder of the famous Applied Geochemistry Research Group of the Royal School of Mines at Imperial College (University of London), and Herbert Hawkes, Geochemical Prospecting Unit of the U.S. Geological Survey. Stanton (1966) described the semi-quantitative colorimetric methods used in the field.

The advent of atomic absorption spectrophotometry (AAS) in the late 1950's, and its establishment in the 1960's, resulted in the multi-element analysis of geological materials (Stanton, 1976; Angino and Billings, 1972). Other multi-element methods used were emission spectrometry and X-ray fluorescence (XRF) (Stanton, 1976). Modern XRF with computer-controlled operation and matrix correction is nowadays a powerful multi-element analytical tool. In the last twenty years computer-controlled inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) has given a new impetus in the simultaneous multi-element analysis of geological materials. Finally, in the last ten years the computer-controlled inductively-coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) has opened new horizons in multi-element and isotopic analysis.

High technology has enabled the development of portable analytical instruments, such as XRF and spectrometers, for the analysis of geological materials and water in the field. These instruments, together with global positioning systems (GPS) for locating the sample site, and powerful laptop computers and colour inkjet printers, offer the applied geochemist the opportunity to carry out cost-effective multi-element determinations in the field, and the processing of data at the site being investigated.

It is quite apparent that the sensitivity and precision of analytical geochemical methods has improved considerably with the gradual utilisation of advanced instrumental techniques.

As is pointed out by Govett (1986) the analytical improvements will continue to occur and, therefore, it is significant that exploration geochemists ensure that

(a) the physical size of the initial sample is adequate to provide a representative sample of the constituent of interest, and

(b) subsequent sample treatment in terms of size reduction, concentration and specific components, and ultimate aliquot for analysis are designed to meet the capabilities of the analytical technique and nature of

occurrence of the component of interest (Fletcher, 1981; Govett, 1983).

Further, the sensitivity of advanced instrumental analytical techniques means that more stringent quality control procedures must be applied in order to obtain data of high integrity.

Exploration geochemists realised in the early stages of development of sampling and analytical methods that quality assurance and control procedures in any geochemical sampling and analytical programme are very significant for securing the integrity and validity of data (Fletcher, 1981). They are, therefore, able to produce data of high integrity for use in applied geochemical investigations, including environmental impact assessment studies (Demetriades et al., 1997).

In the last sixty years, a dramatic change has also taken place in the handling of geochemical data. In the early days, statistical graphical techniques and plotting of geochemical maps were carried out by hand (Tennant and White, 1959; Lepeltier, 1969; Sinclair, 1974; Howarth, 1983). The first innovation was a desk-calculator, which permitted the computation of standard deviation or analysis of variance on small data sets. Since, the 1960's mainframe computers and colour-plotters enabled the statistical processing and map plotting of large data sets. During the last twenty years, the development of high-speed desktop and laptop computers allow the electronic data storage, and interactive statistical treatment and colour-map plotting of multi-element data sets that were unthinkable a few decades ago. Hence, the applied geochemist is able to manipulate his data with the aid of interactive user-oriented software for population splitting (Stanley, 1987), computing simple ratios to discriminant, cluster, factor and exploration data analysis, and to plot colour geochemical distribution maps using complex geostatistical techniques, such as variograms and kriging (Davis, 1973; Howarth, 1983).

A significant achievement of applied geochemistry was the publication of multi-purpose geochemical atlases. The Applied Geochemistry Research Group at Imperial College (Webb et al., 1978) compiled the first multi-element atlas, the "*Wolfson Geochemical Atlas of England and Wales*". This was followed by others published by the Geological Surveys of Austria, Britain, Estonia, Finland, Germany, Lithuania, Norway, Poland, Slovakia, *etc.* The next step was the publication of digital atlases. The British Geological Survey was the first to include on a CD-rom the geochemical atlas of the Lake District (Green et al., 1997). Subsequently, the USGS published the digital National Geochemical Atlas of the Conterminous United States (Grossman, 1998), and Niedersδchsisches Landesampt fór Bodenforschung the "*Digitaler atlas Hintergrundwerte*" (NLFB, 2000).

Finally, the twentieth century ends with the commencement of the "Global Geochemical Baselines" project, the aim of which is the compilation of the global geochemical reference network, using the same methods of sampling (residual soil, active stream sediment, overbank sediment, flood-plain sediment and stream water), sample preparation, analysis and data treatment (Darnley, 1990, 1995; Darnley et al., 1995; Bψlviken et al., 1996; Demetriades, 1998; Plant et al., 1996, 1997; Salminen et al., 1998). The European part of the project has started in 1998, and the first results are expected in 2002.

2.2. Environmental Geochemistry

Environmental geochemistry started in the early 1960's, because there was a growing awareness of relationships between the distribution of trace elements in the surface environment and health in plants, animals and human beings. The first multidisciplinary team in this field in the World, comprised from geochemists, chemists, soil scientists, water engineers, veterinary scientists and medical practitioners, investigated an unusual incidence of cancer in part of south-west England (Webb, 1983). Showing, therefore, the complexity of environmental problems, and the need for close collaboration of scientists from different disciplines in order to find viable solutions. Applied environmental geochemistry has grown enormously during the last forty years, and it encompasses the many factors influencing the sources, dispersion and distribution of elements in the environment, their pathways into foodstuffs and water supplies, and possible effects on health and disease in plants, animals and humans.

Environmental geochemistry employs exactly the same methods of sampling, sample preparation, analysis and data processing as used by exploration geochemistry (Table 1). The differences being in the more rigorous quality assurance/quality control procedures used for the generation of environmental compared to exploration data (Runnells, 1993), and the end-user (Huang, 1991).

Case histories and the successful application of applied environmental geochemistry can be found in the journals of "*Environmental Geochemistry and Health*" and "*Applied Geochemistry*", and as from 2001 in "*Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*". Environmental geochemistry papers can also be found in special issues of the "*Journal of the Geological Society*", and books published by the Geological Society of London, and other publishers (Thornton, 1983, 1988; Thornton and Culbard, 1987; Hemphill and Cothern, 1989;

Fergusson, 1990; Appleton et al., 1996; Lerner and Walton, 1998; Chappell et al., 1999).

3. APPLIED GEOCHEMISTRY IN THE TWENTY-FIRST CENTURY

During the twentieth century applied geochemistry has grown from an empirical to a fundamental science with principles, and sound purposes, serving in the one hand the mining industry in the mineral exploration effort, and on the other human kind in the sustainable development of our planet earth. Twentieth century applied geochemists leave a very large legacy to their twenty-first century counterparts. The European results of the "Global Geochemical Baselines" project will be available in 2004 and, provided funds are made available, the whole globe could be covered by the year 2010. Thus, for the first time scientists, policy-makers and other interested parties will have a unified multi-element global geochemical database, from which they can draw information and conclusions about the surface chemistry of our planet earth.

Analytical improvements will continue to occur, as more sophisticated and sensitive laboratory and portable instruments become available. These will offer the applied geochemist the opportunity to study in detail the distribution of chemical elements in relation to rock forming minerals, and ore-forming processes. Interactive user-oriented software and powerful desktop and laptop computers will help enormously the applied geochemist in the interpretation of data, and refinement of geochemical models for studying the dispersion in water and soil of anthropogenic contaminants, and for the detection of blind ore deposits. The latter challenge can only be realised if drill-core is analysed in the field by portable laser plasma spectrographs, and results downloaded directly to powerful laptop computers with plotting and printing peripherals.

Twenty-first century applied geochemists will undoubtedly have a considerable amount of data to process, and through the World Wide Web and electronic mail, extensive information and assistance for the solution of technical problems. Hence, the future depends largely to their imagination and resourcefulness.

4. CONCLUSION

The conclusions are drawn from a paper written by Gerry Govett (1986), a geochemist with great foresight, and as a tribute to his pioneering work in Greece in 1971. The apparent simplicity of applied geochemistry is both its great merit and its greatest disadvantage. The basic geochemical principles are indeed simple, and lead the unwary and untrained scientists into the erroneous belief that uncritical collection of samples, analysis and subsequent examination of results (*or, worse, uncritical submission of data to computer treatment*) will lead to instant recognition of anomalous geochemical patterns. When the result is either a multitude of anomalies or none, or a false anomaly is drilled, discontent sets in, and geochemistry is abandoned as an exploration tool. The solution to this particular problem is training of professional applied geochemists. The need for training is increasing as more and more subtle anomalies are sought to detect concealed and more deeply buried mineralisation, but also in the interpretation of anthropogenic contamination.

The potential for the future is limited only by the ingenuity of applied geochemists. There must be an accelerated research effort into geochemical processes, and a determined attempt to quantify geochemical responses. Applied geochemists must continue to be fearless innovators, and willing to try everything, even if pure science dictates that it cannot work. Brilliant fundamental research must, therefore, be matched by well planned "*imaginative empirical*" studies.

ACKNOWLEDGEMENTS

The paper is published by permission of the General Director of the Hellenic Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME).

REFERENCES

ANGINO, E.E. AND BILLINGS, G.K., 1972. Atomic absorption spectrometry in geology. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 191 pp.

APPLETON, J.D., FUGE, R. AND MCCALL, G.J.H. (Editors), 1996. Environmental geochemistry and health with special reference to developing countries. The Geological Society, London, 264 pp.

BEUS, A.A. AND GRIGORIAN, S.V., 1977. Geochemical exploration methods for mineral deposits. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 287 pp.

BØLVIKEN, B., BOGEN, J., DEMETRIADES, A., DE VOS, W., EBBING, J., HINDEL, R., LANGEDAL, M., LOCUTURA, J., O'CONNOR, P., OTTESEN, R.T., PULKKINEN, E., SALMINEN, R., SCHERMANN, O.,

SWENNEN, R., VAN DER SLUYS, J. AND VOLDEN, T., 1996. Regional geochemical mapping of Western Europe towards the year 2000. *J. Geochem. Explor.*, 56: 141-166.

BOYLE, R.W., 1967. Geochemical prospecting – retrospect and prospect. *Can. Inst. Min. Metall. Bull.*, 60 (657): 44-49.

BOYLE, R.W. AND GARRETT, R.G., 1970. Geochemical prospecting – a review of its status and future. *Earth-Science Reviews*, 6: 51-75.

BRADSHAW, P.M.D., CLEWS, D.R. AND WALKER, J.L., 1972. Exploration geochemistry. Barringer Research Ltd., Rexdale, Ontario.

BUTT, C.R.M. AND ZEEGERS, H. (Editors), 1992. Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains. Vol. 4: Handbook of Exploration Geochemistry, G.J.S. Govett (Editor). Elsevier Scientific Publ. Co., 607 pp.

CHAPPELL, W.R., ABERNATHY, C.O. AND CALDERON, R.L. (Editors), 1999. Arsenic exposure and health effects. Elsevier, Amsterdam, 416 pp.

DARNLEY, A.G., 1990. International geochemical mapping: a new global project. In: A.G. Darnley and R.G. Garrett (Editors), International Geochemical Mapping – IGCP Project 259. Special Issue, *J. Geochem. Explor.*, 39: 1-13.

DARNLEY, A.G., 1995. International geochemical mapping – a review. *J. Geochem. Explor.*, 55: 5-10.

DARNLEY, A.G., BJÖRKLUND, A., BØLVIKEN, B., GUSTAVSON, N., KOVAL, P.V., PLANT, J.A., STEENFELT, A., TAUCHID, M., XUEJING, X., GARRETT, R.G. AND HALL, G.E.M., 1995. A global geochemical database for environmental and resource management. UNESCO Publishing, Paris, 122 pp.

DAVIS, J.C., 1973. Statistics and data analysis in geology. J. Wiley & Sons, Inc., N.Y., 550 pp.

DEMETRIADES, A., 1998. Global geochemical baselines: A fundamental international project for environmental management. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXXII(1): 321-329.

DEMETRIADES, A., STAVRAKIS, P. AND VERGOU-VICHOU, K., 1997. Exploration geochemistry in environmental impact assessment: Examples from Greece. In: P.G. Marinos, G.C. Koukis, G.C. Tsiambaos and G.C. Stournaras (Editors), Engineering Geology and the Environment. A.A. Balkema, Rotterdam, 2: 1757-1762.

FAIRBRIDGE, R.W., 1972. The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences. Van Nostrand Reinhold Co., N.Y., 1321 pp.

FERGUSSON, J.E., 1990. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.

FLETCHER, W.K. (Editor), 1981. Analytical methods in geochemical prospecting. Vol. 1: Handbook of Exploration Geochemistry, G.J.S. Govett (Editor). Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 255 pp.

FLETCHER, W.K., HOFFMAN, S.J., MEHRTENS, M.B., SINCLAIR, A.J. AND THOMSON, I., 1986. Exploration geochemistry: Design and interpretation of soil surveys. Society of Economic Geologists, 180 pp.

GINZBURG, I.I., 1960. Principles of geochemical prospecting. Pergamon Press, London, 298 pp.

GOLDSCHMIDT, V.M., 1970. Geochemistry. Oxford University Press, 730 pp.

GOVETT, G.J.S., 1986. Geochemistry: Its achievements and potential in mineral exploration. In: I. Thornton and R.J. Howarth (Editors), Applied Geochemistry in the 1980s. Graham & Trotman Ltd., London: 3-38.

GOVETT, G.J.S., 1983. Rock geochemistry in mineral exploration. Vol. 3: Handbook of Exploration Geochemistry, G.J.S. Govett (Editor). Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 461 pp.

GREEN, P.M., KEYNON, J.R. AND BREWARD, N., 1997. Discovering geology: The Lake District. NERC, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, CD-rom.

GROSSMAN, J.N., 1998. National geochemical atlas: The geochemical landscape of the conterminous United States derived from stream sediment and other solid sample media analysed by the national uranium evaluation (NURE) program. U.S. Geol. Survey Open-File Report 98-622.

HALE, M. (Editor), 2000. Geochemical remote sensing of the sub-surface. Vol. 7: Handbook of Exploration Geochemistry, G.J.S. Govett (Editor). Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 572 pp.

HALE, M. AND PLANT, J.A. (Editors), 1994. Drainage geochemistry. Vol. 6: Handbook of Exploration Geochemistry, G.J.S. Govett (Editor). Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 766 pp.

HAWKES, H.E., 1957. Principles of geochemical prospecting. U.S.G.S. Bull. 1000-F: 225-355.

HAWKES, H.E., 1976. The early days of exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, 6: 1-11.

HAWKES, H.E. AND WEBB, J.S., 1962. Geochemistry in mineral exploration. Harper & Row, Publishers, N.Y., 415 pp.

HEMPHILL, D.H. AND COTHERN, C.R. (Editors), 1989. Trace substances in environmental health. Univer-

sity of Missouri, 386 pp.
HOWARTH, R.J. (Editor), 1983. Statistics and data analysis in geochemical prospecting. Vol. 2: Handbook of Exploration Geochemistry, G.J.S. Govett (Editor). Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 437 pp.
HUANG, C.I., 1991. Environmental monitor. *Explore*, The Association of Exploration Geochemists Newsletter, No. 70: 17.
JOYCE, A.S., 1976. Exploration geochemistry. Techsearch Inc. & The Australian Mineral Foundation, 219 pp.
KAURANNE, L.K., SALMINEN, R. AND ERIKSSON, K. (Editors), 1992. Regolith exploration geochemistry in arctic and temperate terrains. Vol. 5: Handbook of Exploration Geochemistry, G.J.S. Govett (Editor). Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, 443 pp.
LEPELTIER, C., 1969. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ. Geol.*, 64: 538-550.
LERNER, D.N. AND WALTON, N.R.G. (Editors), 1998. Contaminated land and groundwater: Future directions. The Geological Society, London, 248 pp.
LEVINSON, A.A., 1974. Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 614 pp.
LEVINSON, A.A., 1980. Introduction to exploration geochemistry. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 924 pp.
LEVINSON, A.A., BRADSHAW, P.M.D. AND THOMSON, I., 1987. Practical problems in exploration geochemistry. Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 269 pp.
MARSHALL, C.P. AND FAIRBRIDGE, R.W., 1999. Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 712 pp.
MASON, B., 1966. Principles of geochemistry. J. Wiley & Sons, Inc., N.Y., 329 pp.
NLFB, 2000. Digitaler atlas Hintergrundwerte. Niedersächsisches Landesampt für Bodenforschung, Hannover.
PLANT, J.A., KLAVER, G., LOCUTURA, J., SALMINEN, R., VRANA, K. AND FORDYCE, F.M., 1996. Forum of European Geological Surveys (FOREGS) Geochemistry Task Group 1994-1996 Report. British Geological Survey, Keyworth, Technical Report WP/95/15, 52 pp.
PLANT, J.A., KLAVER, G., LOCUTURA, J., SALMINEN, R., VRANA, K. AND FORDYCE, F.M., 1997. The Forum of European Geological Surveys (FOREGS) Geochemistry Task Group inventory. *J. Geochem. Explor.*, 59: 123-146.
RANKAMA, K. AND SAHAMA, TH.G., 1950. Geochemistry. The University of Chicago Press, Chicago, 912 pp.
RATTIGAN, J., 1970. The geochemical prospecting programme. In: L.J. Lawrence (Editor), Exploration and Mining Geology with particular reference to the Commonwealth of Australia. Australian Inst. Min. Metall., 2: 72-81.
ROSE, A.W., HAWKES, H.E. AND WEBB, J.S., 1979. Geochemistry in mineral exploration. Academic Press, London, 657 pp.
RUNNELLS, D.D., 1993. Application of exploration geochemistry tools to environmental purposes. *Explore*, The Association of Exploration Geochemists Newsletter, No. 78: 12-13.
SALMINEN, R., TARVAINEN, T., DEMETRIADES, A., DURIS, M., FORDYCE, F.M., GREGORAUSKIENE, V., KAHELIN, H., KIVISILLA, J., KLAVER, G., KLEIN, P., LARSON, J.O., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MJARTANOVA, H., MOUVET, C., O'CONNOR, P., ODOR, L., OTTONELLO, G., PAUKOLA, T., PLANT, J.A., REIMANN, C., SCHERMANN, O., SIEWERS, U., STEENFELT, A., VAN DER SLUYS, J. AND WILLIAMS, L., 1998. FOREGS geochemical mapping manual. Guide 47, Geological Survey of Finland, Espoo, 42 pp.
SIEGEL, F.R., 1974. Applied geochemistry. J. Wiley & Sons, N.Y., 353 pp.
SINCLAIR, A.J., 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J. Geochem. Explor.*, 3: 129-149.
STANLEY, C.R., 1987. PROBLOT, An interactive computer program to fit mixtures of normal (or log normal) distributions with maximum likelihood optimisation procedures. Association of Exploration Geochemists, Nepean, Ontario.
STANTON, R.E., 1966. Rapid methods of trace analysis for geochemical applications. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 96 pp.
STANTON, R.E., 1976. Analytical methods for use in geochemical exploration. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 55 pp.
TENNANT, C.B. AND WHITE, M.L., 1959. Study of the distribution of some geochemical data. *Econ. Geol.*,

54: 1281-1290.
THORNTON, I. (Editor), 1983. Applied environmental geochemistry. Academic Press, London, 501 pp.
THORNTON, I. (Editor), 1988. Geochemistry and health. Science Reviews Ltd., Northwood, 272 pp.
THORNTON, I. AND CULBARD, E. (Editors), 1987. Lead in the home environment. Science Reviews Ltd., Northwood, 224 pp.
VERNADSKY, V.I., 1998. The Biosphere. Copernicus, N.Y., 192 pp.
WEBB, J.S., 1983. Foreword. In: I. Thornton (Editor), Applied environmental geochemistry. Academic Press, London: vii-viii.
WEBB, J.S., THORNTON, I., THOMPSON, M., HOWARTH, R.J. AND LOWENSTEIN, P.L., 1978. The Wolfson geochemical atlas of England and Wales. Clarendon Press, Oxford, 70 pp.
WEDEPOHL, K.H. (Exec. Editor), 1969-1978. Handbook of Geochemistry. Vol. I, II-1, II-2, II-3, II-4, II-5. Springer-Verlag, Berlin.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1139-1144, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1139-1144, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

GEOCHEMISTRY OF UMM RUS GOLD-QUARTZ VEINS, CENTRAL EASTERN DESERT EGYPT. A NEW CONTRIBUTION

O.A. KAMEL[1], M.M. EL MAHALLAWI[1], AND H.M. HELMY[1]

ABSTRACT

Gold-bearing quartz veins of the Umm Rus area occur at the south-eastern contact of a Precambrian granodiorite cupola within younger gabbros of 573-615 Ma belonging to the Pan African orogenic belt. The rocks are intruded within low-grade metasediments. At such contact, a hybrid zone is developed characterized by the occurrence of quartz diorite which grades into diorite and meta-ferrogabro. A limited number of mineralized quartz veins cut the granodiorite-gabbro complex. Different alteration zones are developed in the vicinity of the quartz veins.

The quartz veins have two main trends; NS and N30 E, the latter one is usaually gold-bearing. The mineralized parts of the veins commonly consist of highly sheared and banded smoky quartz, and the gold content depends on the relation with the dykes. The element is strongly correlated with As and Ag, but moderately with Cu. Near to intermediate and basic dykes, the contents of Au, Ag and As are noticably increased.

KEY WORDS: Umm Rus gold-quartz veins. Geological Setting. Geochemistry, Discussion, Eastern Desert, Egypt.

1. INTRODUCTION

The Umm Rus area (Fig. 1) is delineated by latitudes 25° 25′ and 25° 30′ N and langitudes 34° 30′ and 34° 36′ E. The Umm Rus mine was worked during three successive periods, i.e. Ancient Egyptian, Roman and recent times. Fig. 2 is a plan of the Umm Rus gold mine after Hawary (1938), showing two main shafts (150 and 182 m long) and five mining levels (with a total length of 1533 m). The ore reserves were estimated as 16,000 tons with an average of 11.6 gm/ton Au (Hawary,1938). The geology, mineralogy and geochemistry of the Umm Rus mine area have been studied by Hilmy et al. (1968), Abu Zeid et al. (1987), Helmy (1991), Kamel et al.,(1992 and 1998), and Harraz and El Dahhar (1994).

2. GEOLOGICAL SETTING

The Umm Rus granodiorite forms a mineralized cupola within younger gabbros of 573-615 Ma(Kamel etal.,1983) and associated by the gold-bearing quartz veins. The contact zone shows distinct development of quartz diorite, diorite and meta-ferrogabro towards the gabbros, which intruded low-grade metasediments, The Umm Rus gold mine is located at the south-eastern contact of the granodiorite body. Twenty four different quartz veins extend over an area about nine Km and are fissure fillings traversing the granodiorite, hybrid contact zone, and gabbros. Also, the veins are structurally controlled. Three mineralized quartz veins (Q1, Q2 and Q3) are located at the vicinty of Umm Rus gold mine. In many cases, the mineralized quartz veins are highly sheared and laminated, and occur at the contacts between the granodiorite and the gabbros. The field observations indicate that veins of milky quartz were first formed, then intersected by different dykes, especially the alkali rhyodacite and dacite dykes. While , smoky quartz was formed as a later phase accompanied by basic mugearites and camptonite lamphropyres. The dykes commonly have trends parallel to the quartz veins, and the lateral distibution of gold and other sulphides is strongly affected by the occurrence of dykes.

The mineralized parts of the veins commonly consist of smoky quartz and have thickness not more then 35 cm. Different wellrock alterations (advanced phyllic, phyllic and propylitic) are usually developed along the contacts between the quartz veins and the host granodiorite (Kamel et al.,1992). The thickness of the alteration zones ranges from 20 to 70 cm, and may reach 1.5 m or even more.

The Umm Rus area is covered by granodiorite, gabbros, metagabbro and different dykes. Inhomogenous horblende-bearing rocks which are developed at the contacts between the granodiorite and the surrounding gabbros are most enteresting. They are represented by both meta-ferrogabbro (near the gabbros), diorite and

1. Geology Department, Faculty of Science, El Minia University, El Minia, Egypt

Fig.1: PHOTOGEOLOGICAL MAP OF UMM RUS AREA

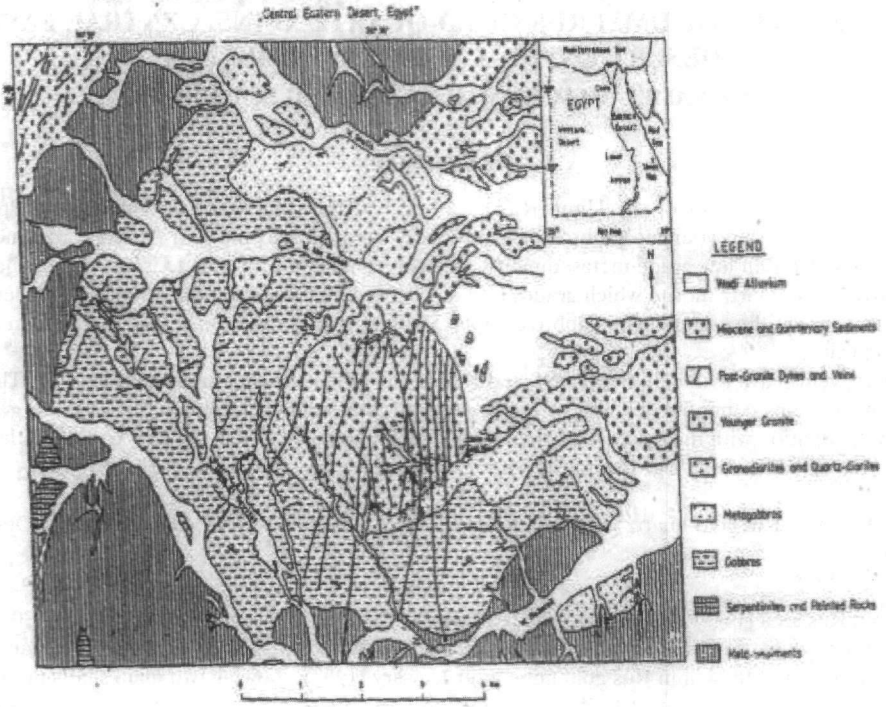
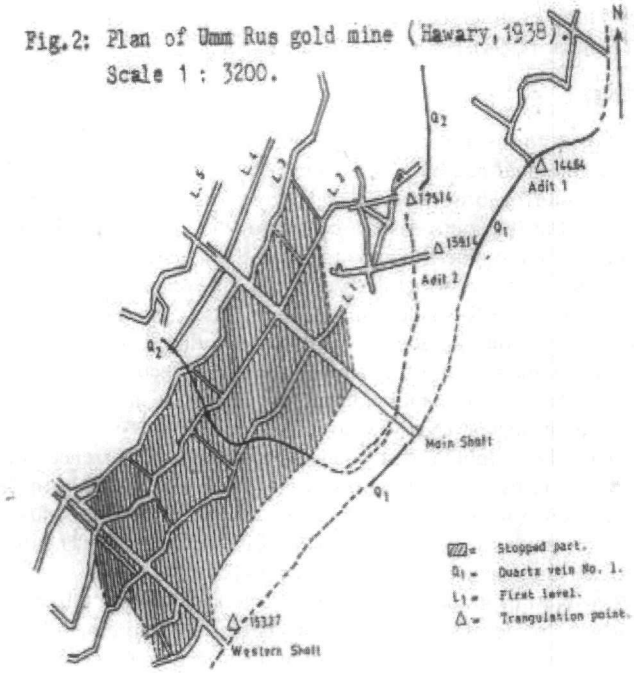


Fig.2: Plan of Umm Rus gold mine (Hawary, 1938).
Scale 1 : 3200.



quartz diorite (near the granodiorite).

The quartz veins are represented by two types: 1) milky quartz veins that consist of coarse-grained subhedral to anhedral quartz, and 2) smoky quartz veins filling fractures in the milky quartz.The latter display a ribbon structure and shows inclusions of carbonaceuos matter.

Sericite, quartz and muscovite represent the essentail minerals of the advanced phyllic alteration zone, with subordinate hornblende and sulphides. Major sericite and quartz with minor suphides and kaolinite constitute the phyllic alteration zone, while chlorite, epidote, calcite and pyrite are specific for the propylitic alteration zone. Concerning the sulphides, arsenopyrite and pyrite are most common, while chalcopyrite, tetrahedrite, marcasite and bornite are subordinate in abundance. Goethite and covellite are supergene minerals. The Au bearing minerals are represented by native gold and electrum (Au 0.79 and Ag 0.12) and sylvanite, while silver is represented by chlorargyrite(Kamel et al.,1992).

3. MATERIALS AND METHODS

The rocks and gold-bearing quartz veins of the Umm Rus gold mine were represented by different samples. The main quartz vein-Q1 was sampled along the main and western shafts and from different excavated levels and adit 1. While, the quartz vein- Q2 was sampled along adit 2.Some twenty six samples of the main quartz vein Q1 and the quartz vein Q2 were collected from adits 1 and 2 and quantitavely analyzed using the atomic absorption spectrophotometer (Tables 1 and 2). Also other forty two samples of the main quartz vein were spectrographically analyzed for As, Cu, Ag, Au, Zn and Pb. The analytical resuls represnt vertical and lateral distributions of As, Cu, Au, Ag, Zn and Pb along the main gold quartz vein Q1 as sampled from the third and fourth levels of the mine (Figs.3 and 4).

4. DISTRIBUTION OF GOLD AND ASSOCIATED ELEMENTS

Arsenic is the most common trace element in the gold-bearing quartz veins and the associated wallrock alterations. The element contents vary considerably in the quartz veins from below detection limit (at the surface) to 8000 ppm (at the fourth level). The element abudance ranges between 200 and 2000 ppm in the alteration zones.

The Au contents are rather erratic within and among the studied quartz veins. The Au contents vary from below detection limit up to 14.1 ppm in the quartz vein-Q1 , and up to 36 ppm in the quartz vein-Q2 , according to the type of mineral quartz and its relation to different dykes. The smoky quartz displays rather high Au concentratoins. The average Au contents were estimated as 5.3 and 21.7 ppm for the Q1 and Q2 respectively (Abu Zeid et al., 1987).

Table I : Atomic absorption data of samples from adit I (quartz vein-Q1) after Kamel et al.(1998). (Level 140 m)

Serial no	Sample no	Rock type	Element content in (ppm)							
			Cu	Pb	Zn	Ni	Co	As	Ag	Au
1	2	Quartz Vein	3	11	13	3	n.d.	600	0.3	6.3
2	11		1.6	7	6	n.d.	n.d.	1000	1.8	14.12
3	22		16	36	58	118	17	500	1.5	5.07
Mean			**6.87**	**18.0**	**25.7**	**40.3**	**5.67**	**700**	**1.2**	**8.49**
4	3	Alteration	18	17	21	109	16	600	1.8	8.57
5	5	Zone	15	16	57	130	26	400	1.64	4.8
6	7		5	15	63	78	36	200	0.9	1.95
7	14		14	19	16	18	10	300	0.3	3.7
8	19		80	25	87	81	23	200	1.0	2.9
9	20		103	26	43	137	18	2000	2.9	29.8
Mean			**39.17**	**19.67**	**47.83**	**92.17**	**21.5**	**615**	**1.42**	**8.62**
10	4	Granodiorite	5	2.5	1	10	n.d.	100	-	n.d.
11	11	Wall Rock	11	8	3	20	n.d.	400	-	2.26
12	18		10	12	2	22	1	300	-	1.2
13	22		6	n.d.	n.d.	34	3	n.d.	-	n.d.
Mean			**8.0**	**5.63**	**1.5**	**21.5**	**1.0**	**200**	**-**	**0.87**

(n.d.) = Below detection limit.

(-) = Not determined.

Table 2 : Atomic absorption data of samples from adit 2 (quartz vein-Q2),after Kamel et al.(1998). (Level 153 m)

Serial no	Sample no	Rock type	Element content in (ppm)							
			Cu	Pb	Zn	Ni	Co	As	Ag	Au
14	54	Quartz Vein	26	70	114	133	30	400	3.16	13.45
15	55		2	18	4	n.d.	n.d.	600	1.64	24.7
16	57		30	25	51	128	28	2000	4.5	36.0
Mean			**19.33**	**37.67**	**56.33**	**87.0**	**19.33**	**1000**	**3.1**	**24.71**
17	53 f	Alteration	21	33	47	112	16	800	1.6	26.6
18	55 h	Zone	6	10	62	43	8	200	1.2	2.2
19	56 h		16	16	31	128	24	600	0.7	13.45
20	57 f		17	25	66	127	28	200	n.d.	1.03
21	59 h		4	14	18	12	6	200	n.d.	3.4
Mean			**12.8**	**19.6**	**44.8**	**84**	**16.4**	**400**	**0.7**	**9.336**
22	51	Granodiorite	8	10	n.d.	10	n.d.	300	-	3.88
23	52	Wall Rock	10	30	3	11	4	100	-	trace
24	53		15	11	8	31	8	n.d.	-	trace
25	54		8	17	10	5	7	300	-	3.1
26	57		18	9	1	8	1	100	-	trace
Mean			**12.0**	**15.4**	**2.4**	**13.0**	**4.0**	**160**	-	**1.5**

(n.d.) = Below detection limit.
(-) = Not determined.

The concentrations of Au in altered granodiorite is up to 2.26 ppm and 3.88 in adits 1 and 2 respectively. The element enrichment reaches 8.62 and 9.33 ppm in the alteration zones

The Ag contents are rather low in the studied gold-bearing quartz veins and their wallrock alteration zones. The element concentration may reach a value of 1.8 and 4.5 ppm in Q1 and Q2 respectively. The wallrock alterations have similar contents (up to 2.9 and 1.6 ppm). The silver concentrations are rather pathetic with these of gold. The calculated correlation coefficients of silver with Au,Cu and As indicate that the element is sympathically correlated with Au(0.69), copper(0.128), but antipathatically correlated with As(-0.487)

Low values of Cu are determined for the studied quartz veins.The Cu concentrations reach 16 and 30 ppm for the veins-Q1 and-Q2 respectively. Samples that have noticeable Au concentrations have higher values of Cu. Meanwhile, the values of Cu in the country granodiorite and quartz diorite were given by El Mahallawi(1984) as 6 and 12 ppm respectively.

The average Zn content in the granodiorite wallrock of the main vein Q1 is 4.1 ppm, while the hydrothermal alteration zones have an average of 46.6 ppm. The estimated average of Pb in the altered granodiorite near the quartz veins is 15 ppm, and in the alteration zones is 19.6 ppm. The element concentration is 27.5 ppm in the quartz veins.

The average Co concentration of the studied granodiorite is 7 ppm, rather close to the recorded average for acidic igneous rocks. The quartz veins have a mean of 25 ppm, while the alteration zones concentration is 21 ppm. The average abundance of Ni in the country granodiorite is 9 ppm, and in quartz diorite is 11 ppm (El Mahallawi, 1984). The altered granodiorite of the mine area has values of 10-34 ppm in adit 1, and between 8 and 31 ppm in adit 2. The quartz veins have variable Ni contents that may reach 118 ppm for-Q1, and 133 for Q2. Also, the alteration zones show rather high contents of the element as 130 and 128 ppm for adits 1 and 2 respectively. Such high Ni concentration is rather due to the occurrence of niccolite inclusions in both pyrite and arsenopyrite. Concerning Cr, it has been mentioned that the smoky and milky quartz veins and different alteration zones have higher Cr contents (139, 93 and 15 to 98 ppm respectively) than the granodiorite host rock; 11.4 ppm(Helmy, 1991).

The lateral distribution of Au, As, Cu and Ag are particularly significant as illustrated in figures 3 and 4. From the lateral distributions of Au and associated elemnts, it can be mentioned that along the third level (Fig. 3), the maximum values of Au and Ag are present in the extreme SW part of the vein near the intersectoin of a basic camptonite dyke with the quartz vein. The conentration of As, Cu, Pb and Zn, however, are low. The values of these elements increase to the NW, while the Au values decrease in the same direction. However, a slight increase of Au is again observed near another intersection with an intermediate quartz mugearite dyke.

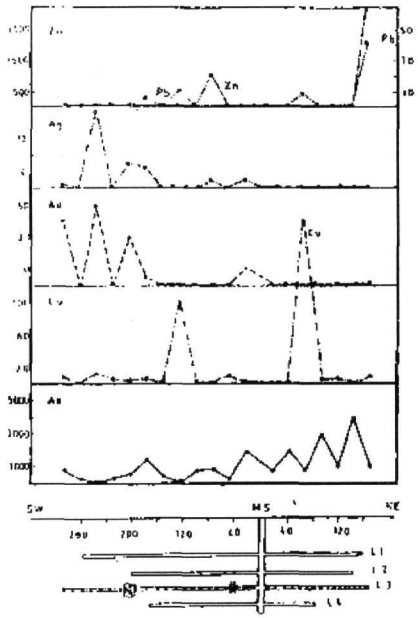


Fig 3. Distribution diagrams of As, Cu, Au, Zn and Pb along strike pf the main gold quartz vein-Q third level, Umm Rus gold mine.

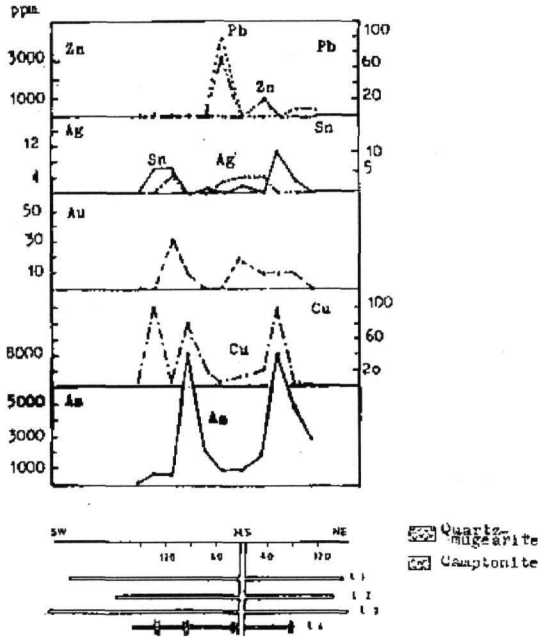


Fig 4. Distribution diagrams of As, Cu, Au, Zn and Pb along strike pf the main gold quartz vein-Q forth level, Umm Rus gold mine.

The maximum concentration of As, Cu, Pb and Zn are met with in the NE part. In the fourth level (Fig.4), moderate concentrations of Cu, Au and Ag are observed in the SW part, near the intersections of the vein with quartz mugearite and camptonite dykes. The element concentraions increase again along the extension of the vein near the main shaft with maximum As, Pb, Zn, Au and Ag concentrations. Another part of the vein with moderate values of the analyzed elements is met with again in the NE part, near another intesection with the basic dyke.

The distribution diagrams along adits 1 and 2 of the three elements As,Cu and Ag are positively correlated with gold. The element is strongly correlated with sulver (0.764), and arsenic (0.913), but moderately correlted with copper(0.42).

Due to leaching by ground waters, the main vein has least values of As, Cu, Au, and Ag to a depth of 80m. This is followed downwards by a secondary enrichment zone with the elemental concentrations; As: 1000-2000 ppm, Au: 10-20 ppm and Ag:15 ppm. The extension of this zone is about 90m for the main vein.

5. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In the Umm Rus gold mine, the Au-bearing quartz veins are hosted by the Precambrian granodiorite rock, and located near the contacts of the rock with surrounding gabbros, where the meta-ferrogabbro occurs. The essential part of gold and the described elements occur associated with smoky quartz. Meanwhile, noticable amounts of such elements are also detected in the basic and intermediate dykes.

The conditions suitable to form a gold deposit were given by Hutchinsbn (1987), who noted that an efficient removed of gold depends on the nature of consistent minerals during the extraction processes. Also, Groves and Foster (1991), noted that most stable isotopic data of the Au-bearing quartz veins are consistent with either magmatic or metamorphic source of transporting fluids.

It should be mentioned that based on the geochemical data of Umm Rus granodiorite, and in veiw of absence of porphyry intrusoins both are not indicative for crustal melting but rather fractionation of an acidic magma. These facts most probably preclude the model of crustal contamination, and the porphyry magmatic models of Groves and Foster (1991). Still we have two possible sources of ore components, which are metamorphic and mantle-derived.Most probably, the contact meta-ferrogabbro could be a possible source of gold. Usually, gold is either incorporated in the pyroxenes and amphiboles or the immiscible sulphides (Lee and Tredoux,1986).The metaferrogabbro is commonly distributed near the gold mine, and commonly envolved few

sulphide grains (as arsenopyrite, pyrite, chalcopyrite, tetrahedrite) and gold.

Therfore, a close relationship can be indicated for the gold bearing quartz veins and the meta-ferrogabbro rock. This is supported by the occurrence of relatively high Ni, Co, and Cr contents (95-113 ppm) in the mineralized quartz veins and other alteration zones. Also, this is in agreement with the conclusions of both Mikiucki and Ridley (1993), and Kolb, Meyer and Kisters (2000) concerning the role of hydrothermal fluids for gold deposits at different metamorphic grades. Kamel et al. (1983) also reported on similar K/Ar ages for hornblende separated from the Umm Rus granodiorute (570-610 Ma) and the metagabbro (580-606 Ma). Again, the same situation was also described by El-Bousiely et al., (1987) from El Sid gold mine.

So, the noticable gold contents in some quartz veins near the intersections with lamprophyre and mugearite dykes may suggest a genetic relationship. Therefore, it is widely accepted that such alkaline basic dykes are formed by mantle melting (Gottfreid and Greenland, 1972; Moiseenko and Fatyanov, 1972). So, it seems most probabale that the mineralizing solutions were partly introduced contemporaneous with lamprophyre dykes as concluded by Groves and Foster (1991). The latter authors also mentioned that such rocks may display primary enrichment of Au and other associated elements, i.e. high K, Rb, and Ba similar to their wallrock alterations.

Concerning the nature of the hydrothermal mineralizing fluids, the study of fluid inclusions from the gold-bearing quartz veins of Umm Rus mine indicate that they were caused by moderately hot fluids (270-300°C), with low salinity (0.8 to 3.5 equiv. wt. % NaCl) and pressure (700 to 1100 bars) as reported by Shazly et al. (1998).

6. REFERENCES

ABU ZEID, K.M, ARNOSE, M., AND SDEEK:, M.S. 1987: Report on geology and gold prospection in the Umm Rus Area, Eastern Desert (Internal report). Geol. Surv., Egypt.

EL BOUSEILY, A.M., GHANEM, M.F., ARSLAN, A.I., AND HARRAZ, H.Z.,1987 Primary dispersion and relative mobility of elements in the mineralized zone of the El Sid gold mine. Eastern Desert, Egypt.Econ. Geol., 82; 767-772.

GOTTFRIED, D. AND GREENLAND, L. P. ,1972: Variations of iridium and gold in oceanic and continental basalts. Int. Geolog. Congr., 24th Session, Section 10 (Geochemistry), pp. 135-144.

GROVES, D.I., AND FOSTER, R. P., 1991: Archaean lode gold deposits. In: Gold Metallogeny and Exploration (R.P. Foster, ed.). Balachie Pub., Glasgow and London, 63-103.

HARRAZ, H.Z. AND EL DAHHAR, M.A.,1994: Fluid-wallrock interaction and its implication on gold mineralization at Umm Rus gold mine area.Eastern Desert, Egypt. *Egypt. J. Geol.*. 38.2,713-747.

HAWARY, M.,1938: Project for treatment of Umm Rus gold mine ore at Sukari gold mine milling plant (Internal report) . Mining and Quarries Dept., Egypt.

HELMY, H.M., (1991): Mineralogical study of the area around Umm Rus gold mine, Eastern Desert, Egypt. M.Sc. Thesis. El Minia Univ., 181 (Unpublished).

HILMY, M.E., KABESH, M.L., SALEEB-ROUFAIEL, G.S., AND BISHADY, A.H.1968: Investigations on some mineral deposits in Umm Rus area. Eastern Desert. J. *Geol. U.A.R.*. 12,2,127-134.

HUTCHINSON, R.W., 1987: Metallogeny of Precambrian gold deposits: space and time relationships. *Econ. Geol.,* 82, 1993-2007.

KAMEL, 0.A., EL BAKRY, A., EL MAHALLAWI, M., BALOGH, K., AND ERVA SOS, S. 1983: K/Ar dating of gabbro and granodiorite, Umm Rus area.Eastern Desert, Egypt. Intern. Basement Tectonics Assoc., Publ.5, 61-67.

KAMEL, 0.A., EL MAHALLAWI, M.M., AND HELMY, H.M.1992:Mineralogy of the Umm Rus gold-bearing quartz veins and the surrounding alteration zones. *Egyptian Mineralogist,* 4, 55-86.

KAMEL, O.A., EL MAHALAWI, M.M., NIAZY,E.A., AND HELMY, H.M., 1998: Geochemistry of Umm Rus gold-quartz veins, central Eastern Desert, Egypt. *Egyptian Mineralogist*,10.31-50.

KOLB, J., MEYER, E.M., AND KISTERS, A-E.M., 2000 - Amphibolite facies gold mineralization at Renco, Zimbabwe : Conditions of ore formation. Proceeding of 6th International Congress on Applied Mineralogy, ICAM 2000, Gottingen, Germany, July 2000.

LEE,C.A., AND TREDOUX, M. (1986): Platinum-group element geochemistry of the Lower and Middle Group Chroinitites of the Eastern Bushveld Complex. *Econ. Geol.,* 81, 1127-1139.

MIKUCKI, E.J., AND RIDLEY. J.R.,1993: The hydrothermal fluid of Archaean lode-gold deposits at different metamorphic grades: compositional constraints from ore and wallrock assemblage. *Mineralium Deposita*, V. 28: 469-481.

MOISSENKO, N.G. AND FATYANOF, I.I.,1972: Geochemistry of gold. Int. Geol. Congr. 24th Seccion, Seccion 10(Geochemistry), pp.159-165.

SHAZLY, A.G., SALEM, I.A., ABDEL MONEM, A.A., AND EL SHIBINY, N.H., 1998- Ore mineralogy, geochemistry and fluid inclusions of some gold-bearing quartz veins in the central Eastern Desert of Egypt. *Egypt Mineralogist*, 10,51-74

BIOMHXANIKA OPYKTA
INDUSTRIAL MINERALS

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1145-1154, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1145-1154, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΝΗΣΟΥ ΘΑΣΟΥ (ΕΛΛΑΣ)*

Ν. ΚΑΝΤΗΡΑΝΗΣ[1], Α. ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ[2], Α. ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ[3], Α. ΚΑΣΩΛΗ-ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ[4] ΚΑΙ Β. ΧΡΗΣΤΑΡΑΣ[5]

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ανθρακικά πετρώματα της Θάσου είναι ολοκρυσταλλικά και παρουσιάζουν σπαριτικό ιστό. Οι δολομίτες έχουν μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων (0,7-1,6 mm) από τα ασβεστιτικά μάρμαρα (0,8-2,2 mm). Στους δολομίτες εκτός του ομώνυμου ορυκτού, βρίσκονται ασβεστίτης (1-10%) και ίχνη χαλαζία, αστρίων και μαρμαρυγιών. Στα ασβεστιτικά μάρμαρα εκτός του ασβεστίτη βρίσκονται δολομίτης (2-28%), χαλαζίας (1-28%), μαρμαρυγίες (1-6%) και κατά περίπτωση, άστριοι, αργιλικά ορυκτά και γκαιτίτης. Οι δολομίτες παρουσιάζονται καθαρότεροι όλων των μαρμάρων του νησιού με κυριώτερη ξένη πρόσμιξη το SiO_2 (<0,88%). Εκτός των διακοσμητικών εφαρμογών τα ασβεστιτικά μάρμαρα της Θάσου είναι κατάλληλα κυρίως για την παραγωγή αδρανών υλικών οποιουδήποτε μεγέθους κόκκων, τσιμέντου και πιθανώς φιαλών, για περιβαλλοντικές χρήσεις και ως βελτιωτικά εδαφών. Τα δολομιτικά μάρμαρα είναι κατάλληλα για την παραγωγή λιπασμάτων και πιθανώς φιαλών, καθώς και ως πληρωτικά ή λευκαντικά υλικά στις βιομηχανίες χάρτου, χρωμάτων και ελαστικών.

ABSTRACT

The carbonate rocks of Thassos Island are holocrystalline and present sparitic texture. The dolomites have smaller crystall size (0.7-1.6 mm) than the calcitic marbles (0.8-2.2 mm). In the dolomites except the synonymous mineral, calcite (1-10%) and traces of quartz, feldspars and micas are present. In the calcitic marbles except of the calcite, dolomite (2-28%), micas (1-6%) and occasionally feldspars, clay minerals and goethite occur. The results of chemical analysis agree with the mineralogical ones, as well as with the percentage of the isnoluble residue. The dolomites appear purer than all other marbles of the island. They most often contain SiO_2 (up to 0.88%). Beyond the decorative applications the calcitic marbles of Thassos are mainly suitable for the production of aggregates with any size requirement, cement and probably container glasses, for environmental uses and as soil conditioners. Respectively, the dolomitic marbles are suitable for the production of fertilizers and probably of container glasses and as fillers or whitenings in paper, paint and rubber industries.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ανθρακικά πετρώματα, βιομηχανικές χρήσεις, Θάσος.
KEY WORDS: carbonate rocks, industrial applications, Thassos.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ανθρακικά πετρώματα βρίσκουν σήμερα πολλές εφαρμογές και συγκαταλέγονται μεταξύ των 30 σπουδαιότερων πρώτων υλών. Στην παγκόσμια σειρά κατάταξης ανάλογα με την αξία τους οι ασβεστόλιθοι για όλες τις βιομηχανικές εφαρμογές κατέχουν την 11η θέση, εκτός της βιομηχανίας τσιμέντου όπου κατέχουν την 5η θέση (Lutting 1980).

Οι ασβεστόλιθοι θρυμματίζονται για παραγωγή αδρανών υλικών όλων των κοκκομετρικών διαβαθμίσεων και χρησιμοποιούνται σε ποικίλες εφαρμογές (ως συστατικά τσιμέντων, ως οδικά ή σιδηροδρομικά υποστρώματα, ως φίλτρα καθαρισμού νερών κ.ά.). Ως διακοσμητικοί λίθοι οι ασβεστόλιθοι και οι δολομίτες, μαζί με τα μάρμαρα, εμφανίζουν ιδανικά χρώματα και αισθητική, υψηλή θλιπτική αντοχή, καθώς και υψηλή αντοχή στην κάμψη και στην αποσάθρωση (Τσιραμπίδης 1996). Ως ευτηκτικά υλικά κατά την εκκαμίνευση σιδηρούχων ενώσεων, για την απομάκρυνση του SiO_2 κατά τον εξευγενισμό του αργιλίου και ως σταθεροποιητικά και

* INDUSTRIAL USES OF CARBONATE ROCKS FROM THASSOS ISLAND (GREECE)

1. Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη, kantira@geo.auth.gr
2. Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη, ananias@geo.auth.gr
3. Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη, anestis@geo.auth.gr
4. Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη, kassoli@geo.auth.gr
5. Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ., 540 06 Θεσσαλονίκη, christar@geo.auth.gr

ενισχυτικά υλικά στις ασβεστονατριούχους υάλους. Χρησιμοποιούνται επίσης στην κατεργασία του χαρτοπολτού για την αφαίρεση του SO_2 σχηματίζοντας $Ca(HSO_3)_2$ και ως ευτηκτικά ή πληρωτικά συστατικά σε υλικά στίλβωσης ή σμάλτου (κεραμικές βιομηχανίες). Οι δολομίτες χρησιμοποιούνται επίσης, για παραγωγή MgO που είναι σημαντικό δύστηκτο υλικό. Το CaO μαζί με πυριτία, αλουμίνα, θειικές ενώσεις και ενώσεις σιδήρου σε ποικίλες αναλογίες παράγουν τσιμέντο κατασκευών. Επίσης, χρησιμοποιούνται στην αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων και στον καθαρισμό ποικίλων αποβλήτων, υδάτινων συστημάτων και εδαφών (π.χ. περιβαλλοντικές εφαρμογές, γεωργία κ.ά.). Το Ca και το Mg είναι απαραίτητα στοιχεία στην παρασκευή λιπασμάτων. Το Ca είναι συστατικό πολλών ζωοτροφών. Θέρμανση των ανθρακικών πετρωμάτων σε 1000-1100°C παράγει άσβεστο (Carr & Rooney 1975, Boynton 1980, Power 1985, Harben 1992, Carr et al. 1994, Oates 1998).

Τα μάρμαρα της Θάσου είναι γνωστά από την αρχαιότητα και χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους. Εξορυκτικά κέντρα υπήρχαν διάσπαρτα σε όλη σχεδόν την έκταση του νησιού με ιδιαίτερα γνωστά αυτά της Αλυκής και της περιοχής Σαλιάρη-Βαθύ. Σήμερα, είναι περιζήτητο το λευκό δολομιτικό μάρμαρο που εξορύσσεται κυρίως στο Β-ΒΑ τμήμα του νησιού. Παράλληλα υπάρχουν και σημαντικές εμφανίσεις ασβεστιτικών μαρμάρων που βρίσκονται σε εκμετάλλευση στο κεντρικό κυρίως τμήμα της Θάσου. Το μεγαλύτερο ποσοστό του εξορυσσόμενου μαρμάρου χρησιμοποιείται κυρίως για τις εσωτερικές και εξωτερικές επενδύσεις κτιρίων. Παίρνοντας υπόψη ότι ο συντελεστής αποληψιμότητας στη Θάσο κατά μέσο όρο είναι 20% (5% στην περιοχή Σαλιάρη)(Βουγιούκας 1998) μπορεί να αντιληφθεί κανείς ότι η εκμετάλλευση των κοιτασμάτων μαρμάρου (ασβεστιτικού και δολομιτικού) του νησιού αφήνει ένα τεράστιο όγκο στείρων υλικών. Αυτά όμως δεν παύουν να είναι ανθρακικά τεμάχια υψηλής πολλές φορές ποιότητας για διάφορες άλλες χρήσεις.

Στην εργασία αυτή εξετάζονται τα ιστολογικά χαρακτηριστικά, η ορυκτολογική σύσταση, το αδιάλυτο υπόλειμμα και η χημική σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου και προτείνονται νέοι τομείς για βιομηχανική τους εκμετάλλευση.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Από τα ανθρακικά πετρώματα της Θάσου πάρθηκαν αντιπροσωπευτικά δείγματα (Σχ. 1) και κατασκευάστηκαν λεπτές τομές για εξέταση στο πολωτικό μικροσκόπιο των ιστολογικών χαρακτηριστικών και των ορυκτολογικών συστατικών τους.

Αντιπροσωπευτικό υλικό των ασβεστιτικών (A1-A11) και δολομιτικών (D1-D8) μαρμάρων κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί για τον ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Philips με ακτινοβολία CuK_α, φίλτρο Ni, ταχύτητα γωνιομέτρου 1,2°/min, ταχύτητα καταγραφικού 1 cm/min και περιοχή σάρωσης 3-53° 2θ. Η μορφή των παρασκευασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τυχαία προσανατολισμένα (κόνεως). Ο ημιποσοτικός προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων έγινε με βάση τις απαριθμήσεις συγκεκριμένων ανακλάσεών τους και λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα και το συντελεστή απορρόφησης μάζας των ορυκτολογικών φάσεων.

Μέρος των κονιοποιημένων ανθρακικών πετρωμάτων διαλυτοποιήθηκε (Καντηράνης 1998) σε θερμό διάλυμα 1N HCl με μαγνητικό αναδευτήρα για 15 λεπτά, ξεπλύθηκε δύο φορές με απιονισμένο νερό και φυγοκέντριση στις 1000 στροφές/min, ξηράνθηκε σε θερμοκρασία 80°C και ζυγίστηκε. Η διαφορά βάρους σε ποσοστό επί τοις % αποτελεί το αδιάλυτο υπόλειμμα των ανθρακικών πετρωμάτων. Μετά από αυτή την κατεργασία το αδιάλυτο υπόλειμμα κάθε δείγματος υποβλήθηκε σε περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ για να γίνει έλεγχος της πλήρους διάλυσης των ανθρακικών ορυκτών.

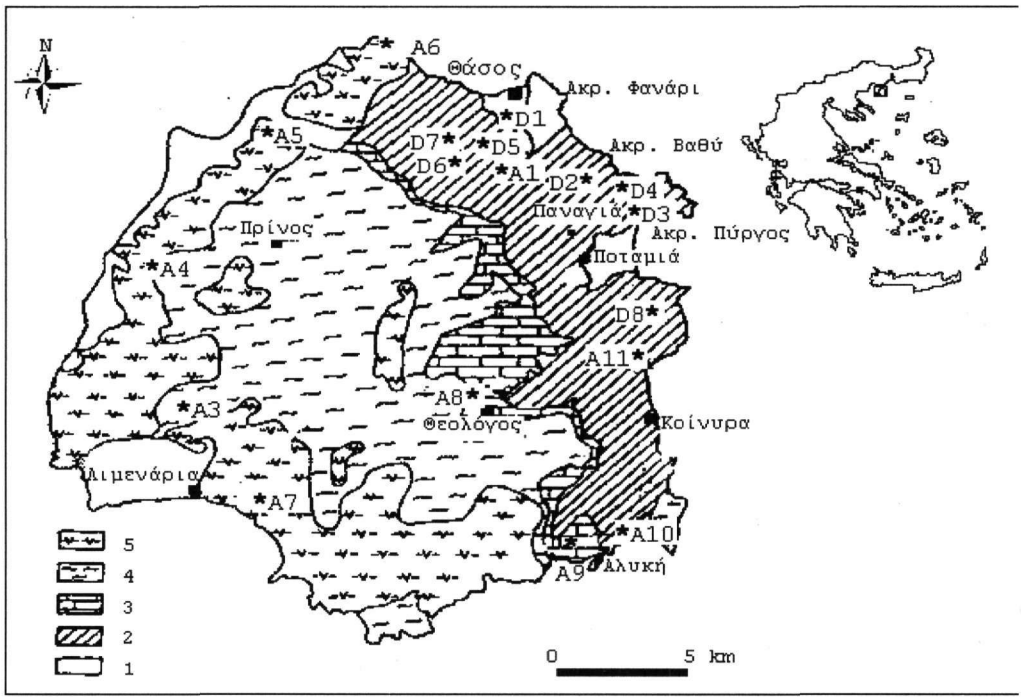
Τέλος, για τη χημική ανάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης σε σκόνη δείγματος μετά από διαλυτοποίηση. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στον Τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ιστολογική μελέτη

Από τη μικροσκοπική εξέταση των λεπτών τομών διαπιστώνεται ότι τα ανθρακικά πετρώματα της Θάσου είναι ολοκρυσταλλικά. Ο ιστός τους είναι σπαριτικός. Το κρυσταλλικό μέγεθος και οι στατιστικές παράμετροί του δίνονται στον Πίνακα 1.

Τα δείγματα των ασβεστιτικών μαρμάρων παρουσιάζουν γενικά μεγαλύτερους κρυστάλλους από τα δολομιτικά μάρμαρα. Στο δείγμα A1 το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος είναι 2,2 mm, ενώ στα δείγματα A3, A6, A7, A8 και A9 κυμαίνεται από 1,4 έως 1,8 mm. Μικρότερα μέσα μεγέθη κρυστάλλων παρουσιάζουν τα δείγματα A2, A4, A5, A10 και A11 με τιμές περίπου στο 1 mm. Επίσης, είναι χαρακτηριστικό ότι το μέγιστο μέγεθος κρυστάλλων για τα ασβεστιτικά μάρμαρα της Θάσου μπορεί να φτάσει τα 6,3 mm (δείγμα A6), ενώ το ελάχιστο τα



Σχήμα 1. Γεωλογικό σκαρίφημα της Θάσου (Atzori et al. 1990). 1 = Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα, 2 = δολομίτες, 3 = αδροκρυσταλλικά μάρμαρα με σχιστολιθικές ενστρώσεις, 4 = βιοτιτικοί-αμφιβολιτικοί γνεύσιοι, 5 = αδροκρυσταλλικά στρωματώδη μάρμαρα. * Θέσεις δειγματοληψίας.

Figure 1. Geological sketch map of Thassos (Atzori et al. 1990). 1 = Neogene and Quaternary sediments, 2 = dolomites, 3 = coarse-grained marbles with schist intercalations, 4 = biotite-amphibole gneisses, 5 = coarse-grained bedded marbles. * Sampling locations.

0,1 mm (δείγματα A5, A6 και A8).

Αντίθετα, στα δείγματα των δολομιτικών μαρμάρων της Θάσου το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος κυμαίνεται από 0,7 (D8) έως 1,6 mm (D7) και γενικά οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων δεν είναι τόσο έντονες. Το μέγιστο μέγεθος κρυστάλλων είναι σημαντικά μικρότερο από τα ασβεστιτικά μάρμαρα και φτάνει στο δείγμα D4 τα 4 mm, ενώ στα υπόλοιπα η ελάχιστη τιμή είναι σαφώς μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των ασβεστιτικών μαρμάρων και ανέρχεται σε 0,3 mm.

Μικροσκοπικά στα ασβεστιτικά δείγματα A1-A11 αναγνωρίστηκαν ασβεστίτης που είναι το κυρίαρχο ορυκτό, δολομίτης, χαλαζίας και λευκός μαρμαρυγίας, ενώ στα δολομιτικά δείγματα D1-D8 το βασικό ορυκτό που αναγνωρίστηκε ήταν δολομίτης, καθώς και ασβεστίτης. Ιδιαίτερα στο δείγμα A3 είναι έντονη η παρουσία εμποτισμών με σιδηροξείδια. Για να είναι δυνατή η μικροσκοπική διάκριση μεταξύ ασβεστίτη και δολομίτη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα ερυθρής αλιζαρίνης S η οποία αφήνει ανεπηρέαστο τον ασβεστίτη και χρωματίζει ιώδη το δολομίτη.

Ορυκτολογική σύσταση και αδιάλυτο υπόλειμμα

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου με χρήση της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ. Ο ασβεστίτης είναι το κύριο συστατικό των δειγμάτων A1-A11. Επίσης αναγνωρίστηκαν κατά περίπτωση δολομίτης, χαλαζίας, μαρμαρυγίας, αργιλικά ορυκτά και πλαγιόκλαστο. Ιδιαίτερα στο δείγμα A3 αναγνωρίστηκε και γκαιτίτης FeO(OH). Ο δολομίτης είναι το βασικό ορυκτολογικό συστατικό των δειγμάτων D1-D8, ενώ ο ασβεστίτης είναι το δεύτερο σε αναλογία ορυκτό που αναγνωρίστηκε. Σε ίχνη βρέθηκαν πλαγιόκλαστο, ενώ χαλαζίας και μαρμαρυγίες κατά περίπτωση.

Το αδιάλυτο υπόλειμμα των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου παρουσιάζεται επίσης στον Πίνακα 2. Τα δείγματα A5, A6, A7 και A9 είναι εξαιρετικά καθαρά υλικά και με αδιάλυτο υπόλειμμα περίπου 0%. Πολύ καθαρά είναι τα δείγματα A1, A2, A4 και A8, ενώ τα δείγματα A3, A10 και A11 έχουν εξαιρετικά υψηλό

Πίνακας 1. Μέγεθος κρυστάλλων (mm) και στατιστικές του παράμετροι για τα ανθρακικά πετρώματα της Θάσου.

Table 1. Crystal size (mm) and its statistical parameters for the carbonate rocks of Thassos.

	Δείγμα	Αριθμός μετρήσεων	Μέσο μέγεθος	Σταθερή απόκλιση	Μέγιστο	Ελάχιστο
Ασβεστιτικά μάρμαρα	A1	93	2,2	0,9	4,8	0,5
	A2	92	0,8	0,6	3,8	0,2
	A3	57	1,7	0,8	4,8	0,8
	A4	60	1,0	1,1	6,0	0,2
	A5	64	0,9	1,0	4,5	0,1
	A6	64	1,4	1,3	6,3	0,1
	A7	65	1,8	0,8	4,0	0,5
	A8	67	1,4	0,9	4,0	0,1
	A9	71	1,6	0,9	4,8	0,5
	A10	71	1,0	0,5	2,5	0,3
	A11	63	1,0	0,5	2,5	0,4
Δολομιτικά μάρμαρα	D1	66	0,9	0,4	3,0	0,3
	D2	73	1,0	0,5	2,8	0,3
	D3	65	1,1	0,5	2,8	0,3
	D4	72	1,3	0,8	4,0	0,3
	D5	72	1,3	0,6	3,0	0,4
	D6	69	0,9	0,3	2,0	0,3
	D7	75	1,6	0,8	3,5	0,3
	D8	72	0,7	0,2	1,3	0,3

ποσοστό αδιάλυτου υπολείμματος. Ιδιαίτερα για το δείγμα A11 το αδιάλυτο υπόλειμμα είναι σχεδόν το 1/3 το αρχικού υλικού.

Αντίθετα, τα δείγματα των δολομιτικών μαρμάρων είναι εξαιρετικά καθαρά και εκτός του D1 (0,1%) τα υπόλοιπα δείγματα δεν αφήνουν αδιάλυτο υπόλειμμα.

Χημική σύσταση

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των κύριων στοιχείων των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Αυτά συμφωνούν τόσο με τα ορυκτολογικά αποτελέσματα όσο και με το ποσοστό του αδιάλυτου υπολείμματος.

Τα δείγματα των ασβεστιτικών μαρμάρων A3, A10 και A11 παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά SiO_2 με τιμές 7,71, 6,90 και 33,37% αντίστοιχα. Όλα τα υπόλοιπα κύρια στοιχεία κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά ποσοστά, εκτός του Fe_2O_3t και του MgO στο δείγμα A3 που αποδίδονται στην ύπαρξη του γκαιτίτη και του δολομίτη αντίστοιχα και του MgO στα υπόλοιπα δείγματα που αποδίδεται στη μικρή παρουσία δολομίτη.

Τα δείγματα των δολομιτικών μαρμάρων παρουσιάζουν εξαιρετική καθαρότητα και αποτελούνται σχεδόν εξολοκλήρου από MgO και CaO. Η κύρια πρόσμιξη των πετρωμάτων αυτών είναι το SiO_2 σε ποσοστά όμως κάτω από 0,88%.

Για την επιλογή ενός ανθρακικού πετρώματος σε διάφορες χρήσεις πρέπει να εκπληρώνονται ορισμένες

Πίνακας 2. Ημιποσοτική ορυκτολογική σύσταση (κ.β.%) και αδιάλυτο υπόλειμμα (κ.β.%)των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου.

Table 2. Semi-quantitative mineralogical composition (wt.%) and insoluble residue (wt.%) of carbonate rocks from Thassos.

Δείγμα		C	D	Q	Pl	M	T.cl	G	A.Y.
Ασβεστιτικά μάρμαρα	A1	96	3	1	-	ίχνη*	ίχνη	-	1,4
	A2	97	2	1	-	-	-	-	1,0
	A3	55	28	8	-	2	-	7	12,5
	A4	89	10	1	ίχνη	-	-	-	0,7
	A5	92	7	1	-	-	-	-	0,0
	A6	93	5	1	-	1	-	-	0,0
	A7	94	3	1	-	2	-	-	0,0
	A8	97	2	1	-	-	-	-	0,4
	A9	95	-	1	-	4	-	-	0,0
	A10	92	-	4	-	4	-	-	13,0
	A11	64	-	28	-	6	2	-	30,6
Δολομιτικά μάρμαρα	D1	1	99	ίχνη	ίχνη	ίχνη	-	-	0,1
	D2	7	93	-	ίχνη	-	-	-	0,0
	D3	8	92	ίχνη	ίχνη	-	-	-	0,0
	D4	2	98	-	ß÷íç	-	-	-	0,0
	D5	7	93	-	ίχνη	-	-	-	0,0
	D6	1	99	ίχνη	ίχνη	ίχνη	-	-	0,0
	D7	8	92	ίχνη	ίχνη	-	-	-	0,0
	D8	10	90	-	ίχνη	-	-	-	0,0

C = ασβεστίτης, D = δολομίτης, Q = χαλαζίας, Pl = πλαγιόκλαστο, M = μαρμαρυγίας, T.cl = σύνολο αργιλικών ορυκτών, G = γκαιτίτης.
A.Y. = αδιάλυτο υπόλειμμα, * ίχνη < 1%.
C = calcite, D = dolomite, Q = quartz, Pl = plagioclase, M = mica, T.cl = total clays, G = goethite.
A.Y. = insoluble residue, * traces < 1%.

βασικές προδιαγραφές. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι κύριες προδιαγραφές χρήσεων των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση τη χημική τους σύσταση (κ.β.%) και τις τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους. Σε ορισμένες χρήσεις όπως στη χαρτοβιομηχανία, εκτός των χημικών και ορυκτολογικών απαιτήσεων είναι απαραίτητο να εκπληρώνονται και οι προδιαγραφές ειδικών φυσικομηχανικών ιδιοτήτων όπως είναι η λευκότητα, η αποξεστικότητα και η απορροφητικότητα ελαίου (Λασκαρίδης 1989).

Ο Χρηστάρας (1988) εξετάζοντας τη συμπεριφορά των δολομιτικών μαρμάρων της Παναγιάς Θάσου σε μηχανικές καταπονήσεις και χημικές επιδράσεις διαπίστωσε ότι τα αποτελέσματα των μετρήσεων εμπίπτουν στα αποδεκτά όρια που προβλέπονται από την Ελληνική προδιαγραφή ΕΛΟΤ 583 που αφορά τις κατασκευές εξωτερικών επενδύσεων με μάρμαρα.

Ο Λασκαρίδης (1989) εξετάζοντας τους λευκούς ασβεστόλιθους και δολομίτες της Ελλάδος για χρήση στη βιομηχανία προσδιόρισε σε δείγματα δολομιτικών μαρμάρων της Θάσου (Βαθύ, Καστανιά-Πατσάδικα) τιμές αποξεστικότητας που κυμαίνονται μεταξύ 80 και 90 mg. Τα πετρώματα αυτά δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη χαρτοβιομηχανια.

Οι Kaliampakos & Panagopoulos (1994) εξετάζοντας τη δυνατότητα αξιοποίησης των στείρων του δολομιτικού μαρμάρου της Θάσου διαπίστωσαν ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υψηλής ποιότητας πληρωτικά για τη βιομηχανία χρωμάτων.

Ο Λασκαρίδης (1996) αξιολογώντας ποιοτικά τα λευκά ανθρακικά πετρώματα της Μακεδονίας διαπίστωσε ότι τα δολομιτικά μάρμαρα από τις περιοχές Σαλιάρη και Λιμένα της Θάσου, εξαιτίας της χημικής καθαρότητας και λευκότητάς τους και μετά από λειοτρίβιση για την επίτευξη των επιθυμητών κοκκομετριών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά υλικά στα χρώματα και στα πλαστικά. Μπορούν επίσης να διοχετευθούν για χρήση στις αμμοβολές, στη γεωργία, ως συστατικά λιπασμάτων, στην υαλουργία, καθώς επίσης και για την παραγωγή MgO.

Οι Καλιαμπάκος και Πετσάλας (1995) συμπέραναν ότι τα στείρα του δολομίτη της Θάσου μπορεί να αξιοποιηθούν ως πληρωτικά υλικά σε εφαρμογές μαλακού PVC.

Ο Τσιραμπίδης (1998) μελετώντας τις δυνατότητες αξιοποίησης των στείρων του δολομίτη της Θάσου διαπί-

Πίνακας 3. Χημική σύσταση (κ.β.%) των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου.
Table 3. Chemical composition (wt.%) of the carbonate rocks from Thassos.

	Δείγμα	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3t	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	LOI*	Σύνολο
Ασβεστιτικά μάρμαρα	A1	1,48	bdl**	0,13	0,040	0,005	0,74	54,23	0,25	0,12	bdl	42,99	99,985
	A2	0,83	bdl	bdl	bdl	0,003	0,65	53,66	0,22	0,13	bdl	44,01	99,503
	A3	7,71	bdl	0,46	5,090	0,230	8,18	38,04	0,27	0,22	bdl	39,61	99,810
	A4	0,80	bdl	bdl	0,160	0,021	2,90	51,50	0,35	0,09	bdl	43,88	99,701
	A5	0,95	bdl	bdl	0,015	0,003	2,12	53,00	0,20	0,09	bdl	43,28	99,638
	A6	0,92	bdl	bdl	bdl	0,002	1,23	54,30	0,22	0,08	bdl	43,07	99,822
	A7	0,75	bdl	bdl	0,050	0,005	0,83	54,89	0,18	0,04	bdl	43,20	99,945
	A8	1,65	bdl	bdl	0,009	0,010	0,49	54,90	0,24	0,12	bdl	42,55	99,969
	A9	0,85	bdl	0,12	0,060	0,009	0,50	53,74	0,18	0,15	bdl	43,92	99,529
	A10	6,90	bdl	0,23	0,140	0,029	0,54	49,70	0,13	0,13	bdl	41,75	99,549
	A11	33,37	bdl	0,70	0,300	0,015	0,90	33,64	0,25	0,29	bdl	30,93	99,695
Δολομιτικά μάρμαρα	D1	0,38	bdl	0,11	0,050	0,006	22,86	29,71	0,25	0,12	bdl	46,10	99,586
	D2	0,72	bdl	bdl	0,040	0,003	20,53	32,01	0,24	0,07	bdl	46,00	99,613
	D3	0,66	bdl	bdl	0,010	0,005	20,17	32,83	0,21	0,11	bdl	45,94	99,935
	D4	0,75	bdl	bdl	0,037	0,007	22,37	30,56	0,20	0,06	bdl	45,70	99,684
	D5	0,26	bdl	bdl	0,018	0,002	21,35	31,32	0,23	0,07	bdl	46,31	99,560
	D6	0,88	bdl	bdl	0,098	0,011	22,93	29,19	0,24	0,09	bdl	46,26	99,699
	D7	0,83	bdl	bdl	0,032	0,003	21,02	31,31	0,19	0,08	bdl	46,46	99,925
	D8	0,67	bdl	bdl	0,025	0,006	20,37	32,26	0,28	0,07	bdl	46,28	99,961

** απώλεια πύρωσης, ** κάτω του ορίου ανιχνευσιμότητας.*
** lost on ignition, ** below detection limit.*

Πίνακας 4. Κύριες ποιοτικές απαιτήσεις για χρήση των ανθρακικών πετρωμάτων με βάση τη χημική σύστασή τους (κ.β. %) και τις τιμές των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων τους (Carr & Rooney 1975, Boynton 1980, Power 1985, Harben 1992, Carr et al. 1994, Oates 1998).
Table 4. Main quality requirements for use of the carbonate rocks on the basis of their chemical composition (wt. %) and values of their physicomechanical properties (Carr & Rooney 1975, Boynton 1980, Power 1985, Harben 1992, Carr et al. 1994, Oates 1998).

Παραγωγή αδρανών	Μέγεθος τεμαχιδίων=1-200 mm
Παραγωγή ασβέστου	$CaCO_3$>95, SiO_2<1
Βελτιωτικά εδαφών	Μέγεθος τεμαχιδίων<5 mm, MgO<5
Περιβαλλοντικές χρήσεις	Μέγεθος τεμαχιδίων<2 mm, $CaCO_3$=85-95, (MgO+A.Y.)<5
Τσιμεντοβιομηχανία	$CaCO_3$>65, MgO<5, A.Y.<1,5, F<0,1
Βιομηχανία λιπασμάτων	Μέγεθος τεμαχιδίων=0,2-2 mm, $CaCO_3$>60, MgO=5-20
Μεταλλουργία	Μέγεθος τεμαχιδίων<30 mm, $CaCO_3$>97, (SiO_2+Al_2O_3+FeO+MnO)<3, P<0,02, S<0,1
Κατεργασία σακχαρότευτλων	$CaCO_3$>98,5, SiO_2<0,5
Αποθείωση καπνοδόχων	Μέγεθος τεμαχιδίων<0,1 mm, $CaCO_3$>95, SiO_2<2, Al_2O_3<1, Fe_2O_3<1, MgO<1, MnO<0,02, Cl<0,1
Συμπληρώματα ζωοτροφών	$CaCO_3$>98, SiO_2»0, Al_2O_3»0, (As+F+Hg+Pb+H.M.)»0
Παραγωγή υαλοπινάκων	Μέγεθος τεμαχιδίων=1-5 mm, CaO>55, Al_2O_3<0,35, Fe_2O_3<0,08, MgO<0,8, SO_3<0,05, A.Y.<0,6, C<0,1, υγρασία<0,05
Παραγωγή φιαλών	Μέγεθος τεμαχιδίων=1-5 mm, Fe_2O_3<0,1, Cr_2O_3<0,001, υγρασία<0,1
Χαρτοβιομηχανία	Μέγεθος κόκκων<10 μm, $CaCO_3$=95-97, λευκότητα>90%, αποξεστικότητα<35 mg, απορροφητικότητα ελαίου<30 ml/100g
Βιομηχανία ελαστικών	Μέγεθος κόκκων<10 μm, $CaCO_3$>98, (Na_2O+K_2O)<0,03, MnO<0,02, CuO<0,005, L.O.I.<0,2
Παραγωγή ασβεστοκαρβιδίου	$CaCO_3$>97, SiO_2<1,2, (Al_2O_3+Fe_2O_3)<0,5, MgO<0,5, P<0,004, S=ίχνη
Φαρμακευτική	$CaCO_3$>98,8, (Mg+αλκάλεα)<1, Fe<0,05, H.M.<0,002, F<0,0005, As<3 (ppm), Pb<3 (ppm), Hg<0,5 (ppm), A.Y.<0,2

A.Y. = αδιάλυτο υπόλειμμα, H.M. = βαρέα μέταλλα, L.O.I. = απώλεια πύρωσης.

στωσε ότι τα υλικά αυτά είναι κατάλληλα ως αδρανή υλικά διάφορων χρήσεων, ως πληρωτικά, λευκαντικά, επικαλυπτικά και απλωτικά υλικά σε ποικίλες βιομηχανίες, ως πρώτη ύλη για την παρασκευή λιπασμάτων, υαλοπινάκων, πυρίμαχων υλικών και φαρμακευτικών προϊόντων και για την ανάκτηση μετάλλων στη μεταλλουργία.

Οι Φιλιππίδης κ.ά. (1998) εξετάζοντας τις πιθανές χρήσεις των ανθρακκών πετρωμάτων της Θάσου, διαπίστωσαν ότι τα στείρα υλικά των μαρμάρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολυάριθμες βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Ο Tsirambides (2001) εξετάζοντας το δολομίτη της Ποταμιάς Θάσου διαπίστωσε ότι εκτός των διακοσμητικών εφαρμογών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό, λευκαντικό και απλωστικό υλικό σε βιομηχανίες χάρτου, χρωμάτων, ελαστικών, καθώς και στην παραγωγή λιπασμάτων.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα δολομιτικά μάρμαρα της Θάσου είναι σαφώς πιο ομοιόμορφα όσον αφορά το κρυσταλλικό μέγεθος και έχουν μικρότερους κρυστάλλους συγκριτικά με τα ασβεστιτικά μάρμαρα του νησιού. Τα δολομιτικά μάρμαρα παρουσιάζονται εξαιρετικά καθαρά με ελάχιστο ποσοστό ξένων προσμίξεων.

Από την ιστολογική και ορυκτολογική μελέτη, το αδιάλυτο υπόλειμμα και τη χημική σύσταση των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου, θεωρούμε ως πιθανές βιομηχανικές χρήσεις, με βάση τις ποιοτικές απαιτήσεις του Πίνακα 4, τις ακόλουθες:

Ασβεστιτικά μάρμαρα

- Παραγωγή αδρανών διάφορων κοκκομετριών.
- Τα δείγματα Α2 και Α9 είναι κατάλληλα για την παραγωγή ασβέστου. Οριακά κατάλληλα είναι και τα δείγματα Α4, Α5, Α6 και Α7.
- Ως βελτιωτικά εδαφών όλα τα δείγματα εκτός του Α3.
- Για περιβαλλοντικές χρήσεις είναι κατάλληλα τα δείγματα Α1, Α2, Α4, Α5, Α6, Α7, Α8 και Α9.
- Στην τσιμεντοβιομηχανία μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα Α1, Α2, Α4, Α5, Α6, Α7, Α8 και Α9.
- Στη μεταλλουργία τα δείγματα Α2 και Α8 και οριακά τα Α1, Α7 και Α9.
- Για την αποθείωση καπνοδόχων βιομηχανικών μονάδων είναι κατάλληλα τα δείγματα Α1, Α2, Α8 και Α9. Οριακά κατάλληλο είναι και το δείγμα Α7.
- Για την παραγωγή υαλοπινάκων είναι κατάλληλα τα δείγματα Α7, Α8 και Α9.
- Για την παραγωγή φιαλών μπορούν πιθανώς να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα Α1, Α5, Α6, Α7, Α8 και Α9. Απαραίτητη είναι η γνώση του περιεχόμενου Cr_2O_3 για την επιλογή της συγκεκριμένης χρήσης.

Δολομιτικά μάρμαρα

- Στη βιομηχανία λιπασμάτων είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα D2, D3 και D8. Με μερική επιφύλαξη, εξαιτίας της υψηλότερης περιεκτικότητας σε MgO, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα υπόλοιπα δείγματα.
- Για την παραγωγή φιαλών μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα δείγματα. Βέβαια, κι εδώ είναι απαραίτητος ο υπολογισμός του περιεχόμενου Cr_2O_3.
- Ως πληρωτικά ή λευκαντικά υλικά στις βιομηχανίες χάρτου, χρωμάτων και ελαστικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα τα δείγματα.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ο διδάκτορας του Τμήματος Γεωλογίας του Α.Π.Θ. κ. Νικόλαος Καντηράνης ευχαριστεί θερμά το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για την υποστήριξη των σπουδών του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ATZORI, P., LO GIOUDICE, A., KOKKINAKIS, A., KYRIAKOPOULOS, K., MAGGANAS, A., PEZZINO, A. AND SIDERIS, K. 1990. Petrological and geochemical study of crystalline rocks from Thassos Island, Northern Greece. *Geol. Rhodopica* 2, 157-167

BOYNTON, R. S. 1980. *Chemistry and Technology of Limestone, (2nd ed.)*. Wiley & Sons, N. York, 577pp.

ΒΟΥΓΙΟΥΚΑΣ, Δ. 1998. Εκμετάλλευση μαρμάρων-Αξιοποίηση του λευκού δολομιτικού μαρμάρου της Ν. Θάσου. Πρακτ. 1ου Συνεδρίου Αναπτ. Προοπτ. Θάσου, Πρίνος, 173-180.

CARR, D. D. & ROONEY, L. F. 1975. Limestone and Dolomite. In: S. J. Lefond (ed.), Industrial Minerals and Rocks. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, N. York, pp. 757-789.

CARR, D. D., ROONEY, L. F. & FREAS, R. C. 1994. Limestone and Dolomite. In: D. D. Carr (senior ed.), Industrial Minerals and Rocks (6th ed.). Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Colorado, pp. 605-629.

HARBEN, P. W. 1992. *The Industrial Minerals Handybook*. Ind. Miner. Div., Metal Bull. PLC, London, 148pp.

KALIAMPAKOS, D. & PANAGOPOULOS, C. 1994. Applicability of the dolomitic marble waste of Thassos Island as filler for limiting the relative harmful environmental impacts. *Mineral Wealth* 92, 29-38.

ΚΑΛΙΑΜΠΑΚΟΣ, Δ. & ΠΕΤΣΑΛΑΣ, Η. 1995. Επίδραση της χρήσης ανθρακικών πληρωτικών σε εφαρμογές μαλακού πολυβινυλοχλωριδίου (PVC). *Ορυκτός Πλούτος* 94, 13-20.

ΚΑΝΤΗΡΑΝΗΣ, Ν. 1998. *Πετρολογική, γεωχημική και τεχνολογική μελέτη των Ιουρασικών ανθρακικών πετρωμάτων Αγίου Παντελεήμονα Φλώρινας*. Διατριβή Ειδίκευσης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, σελ. 69.

ΛΑΣΚΑΡΙΔΗΣ, Κ. 1989. Εξέταση λευκών Ελληνικών ασβεστόλιθων και δολομιτών για τη χρήση τους στη βιομηχανία (π.χ. στη χαρτοβιομηχανία). *Δελτ. Ελλ. Γεωλ. Εταιρ.* 23/2, 295-304.

ΛΑΣΚΑΡΙΔΗΣ, Κ. 1996. Ποιοτική αξιολόγηση λευκών ανθρακικών της Μακεδονίας για βιομηχανικές χρήσεις. *Ορυκτός Πλούτος* 100, 45-54.

LUTTING, G. 1980. Industrial minerals and rocks in the area of the Federal Republic of Germany. In: General geology of the Federal Republic of Germany. Schweizerbart, Stuttgart, pp. 37-59.

OATES, J.A.H. 1998. *Lime and limestone. Chemistry and technology, production and uses*. Wiley-VCH, Weinheim, 455pp.

POWER, T. 1985. Limestone specifications. Limiting constraints on the market. *Ind. Minerals* 10, 65-91.

ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, Α. 1996. *Τα ελληνικά μάρμαρα και άλλα διακοσμητικά πετρώματα*. University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ. 310.

ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, Α. 1998. Δυνατότητες αξιοποίησης των στείρων (ρεταλιών) του δολομίτη της Νήσου Θάσου. Πρακτ. 1ου Συνεδρίου Αναπτ. Προοπτ. Θάσου, Πρίνος, 197-207.

TSIRAMBIDES, A. 2001. Industrial applications of the dolomite from Potamia, Thassos Island, N. Aegean Sea, Greece. *Materials and Structures* 34, 110-113.

ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ, Α., ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ, Σ. & ΚΑΝΤΗΡΑΝΗΣ, Ν. 1998. Γεωφυσικές, ορυκτολογικές και γεωχημικές μελέτες πριν την εξόρυξη των ανθρακικών πετρωμάτων της Θάσου. Πρακτ. 1ου Συνεδρίου Αναπτ. Προοπτ. Θάσου, Πρίνος, 189-196.

ΧΡΗΣΤΑΡΑΣ, Β. (1988). Συμπεριφορά των μαρμάρων Νικήσιανης Καβάλας και Παναγιάς Θάσου σε μηχανικές καταπονήσεις και χημικές επιδράσεις. *Ορυκτός Πλούτος* 55, 57-62.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1155-1162, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1155-1162, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΕΞΑΛΛΟΙΩΜΕΝΩΝ ΠΥΡΟΚΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΡΟΔΟΠΗΣ ΣΑΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ*

Ι. ΜΑΡΑΝΤΟΣ[1], Γ. ΚΟΣΙΑΡΗΣ[1], Β. ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ[1], Σ. ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ[1],
Β. ΚΑΛΟΕΙΔΑΣ[2], Χ. ΜΑΛΑΜΗ[2]

ΣΥΝΟΨΗ

Στην Τριτογενή λεκάνη της Κομοτηνής, τόφφοι, τοφφίτες και πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα εναλλάσσονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μια ηφαιστειοϊζηματογενή σειρά. Τα πυροκλαστικά μέλη της σειράς είναι εξαλλοιωμένα σε ζεολίθους, αργιλικά ορυκτά και ορυκτά του SiO_2. Ο ανάλκιμος και τα αργιλικά ορυκτά είναι τα συνηθέστερα ορυκτά εξαλλοίωσης των τόφφων. Στην περιοχή του Σκαλώματος οι τόφφοι είναι εξαλλοιωμένοι σε ευλανδίτη-2 και μορδενίτη. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης οι αναλκιμικοί τόφφοι έχουν ποζολανικές ιδιότητες και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν συστικά ποζολανικών τσιμέντων. Αξίζει να σημειωθεί ότι: α) διερευνάται για πρώτη φορά στην Ελλάδα η ποζολανικότητα τόφφων εξαλλοιωμένων σε ανάλκιμο, β) οι τόφφοι απαντούν σε εκτεταμμένα αποθέματα στο νομό Ροδόπης και γ) αντίθετα με τους άλλους ζεολιθικούς τόφφους, οι αναλκιμικοί παρουσιάζουν περιορισμένο ενδιαφέρον σε άλλες, και μάλιστα υψηλής αξίας εφαρμογές.

ABSTRACT

In the Komotini Tertiary basin, tuffs of various types are alternated with tuffites, siltostones, sandstones and marls forming a thick volcanosedimentary sequence. The tuffs are characterised as ash-, fine ash- and in some cases as welded ash tuffs. Crystal-,lappili- and breccia tuffs also occur. The tuffs are built up of glass shards, pumice shards and crystal fragments which are cemented by glassy material. Crystal fragments are represented by quartz crystals. Plagioclase, albite, sanidine and biotite exist as well. Essentially, the vitric parts of the tuffs are altered to zeolites (heulandite 2 and/or mordenite, analcime, laumontite / scolecite), clay minerals (smectite, kaolinite ±/or mixed layer I/S of regular type), SiO_2 minerals (quartz, cristobalite) and K-feldspar.

For the purposes of this study, firstly, standard portland cement concrete specimens and concrete specimens with pyroclastic material from three different places, replacing portland cement by 20%, were prepared.

The mineralogical composition of the samples under study and the area where they come from, is as follows:

a. Iampolis: analcime + quartz + K-feldspar + albite + Illite/Smectite
b. Darmeni : analcime + quartz + K-feldspar + albite + calcite
c. Skaloma : smectite + cristobalite + heulandite-2 + mordenite + K-feldspar + quartz

The compressive strength of the prepared specimens after periods of 7 and 28 days was measured and the pozzolanic activity of the samples was calculated according to ASTM Standard C618.

Following the first test, the pozzolanic activity of a second sample from Iampolis area was more extensively studied. The compressive strength of concrete specimens made of 100% Portland cement of I45 type, and concrete specimens that were prepared by replacing Portland cement in proportions of 10, 20, 30 and 40% was determined.

From the results of this study it is concluded that the analcimic tuffs could be a potential source for pozzolanic cement. More extensive study is needed for the estimation of the percentage of the altered pyroclastics that gives the optimum results concerning the cement pozzolanic activity. The optimization of the pozzolanic properties of the altered pyroclastics by calcination may be investigated as well.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Εξαλλοιωμένα πυροκλαστικά, ανάλκιμος, ποζολανικότητα
KEY WORDS: Altered pyroclastics, analcime, pozzolanic activity

* EVALUATION OF ALTERED PYROCLASTICS FROM RHODOPE PREFECTURE, THRACE, GREECE AS CONSTITUENTS OF POZZOLANIC CEMENTS

1. Ινστιτούτο Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών, Μεσογείων 70, 115 27 Αθήνα
2. Ελληνικό Κέντρο Ερευνών Τσιμέντου, Κ. Πατέλη 15, 141 23 Λυκόβρυση Αττικής

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ποζολάνες είναι φυσικά (συνήθως άμορφα) ή τεχνητά υλικά πυριτικής κυρίως ή και αργιλοπυριτικής σύστασης, τα οποία στη φυσική τους κατάσταση δεν παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες, παρουσία όμως νερού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αντιδρούν χημικά με το υδροξείδιο του ασβεστίου και σχηματίζουν ενώσεις υδραυλικού χαρακτήρα. Οι ποζολάνες συναλέθονται με κλίνκερ σε αναλογίες από 10 μέχρι 40%, για την παραγωγή ποζολανικών τσιμέντων. Η ποζολανικότητα των υλικών βελτιώνεται με θερμική κατεργασία.

Τα ποζολανικά υλικά βελτιώνουν τις φυσικομηχανικές ιδιότητες του σκυροδέματος, αλλά ο μηχανισμός με τον οποίο οι ιδιότητες αυτές ενεργοποιούνται δεν είναι ακόμη πλήρως γνωστός.

Ζεολιθικοί τόφφοι έχουν χρησιμοποιηθεί σε αντικατάσταση της παραδοσιακά χρησιμοποιούμενης ποζολάνης σε μίγματα τσιμέντου τύπου πόρτλαντ, με σαφή βελτίωση των φυσικο-μηχανικών ιδιοτήτων τους (Burriesci et al., 1985, Sersale, 1995). Σε ανάλογα συμπεράσματα καταλήγουν και οι έρευνες που έγιναν τα τελευταία χρόνια σε ζεολιθικούς τόφφους από την Ελλάδα, (Kitsopoulos and Dunham, 1994, Kitsopoulos and Dunham, 1996, Stamatakis et al, 2000.

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης, διερευνήθηκε καταρχήν η δυνατότητα αξιοποίησης εξαλλοιωμένων πυροκλαστικών από τη λεκάνη της Κομοτηνής, στην παρασκευή ποζολανικών τσιμέντων.

ΓΕΩΛΟΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα δείγματα που μελετήθηκαν συλλέχθηκαν από τα πυροκλαστικά πετρώματα της Τριτογενούς ηφαιστειο - ιζηματογενούς λεκάνης Κομοτηνής-Οργάνης-Σαππών. Υπόβαθρο αυτής της λεκάνης αποτελούν τα μεταμορφωμένα πετρώματα της μάζας της Ροδόπης και της Περιροδοπικής ενότητας, ενώ στο νότιο τμήμα της περιοχής το Τριτογενές καλύπτεται από τις αποθέσεις του Τεταρτογενούς (Σχ 1).

Η ηφαιστειοϊζηματογενής ακολουθία αποτελείται από παχυπλακώδεις έως λεπτοστρωματώδεις τόφφους διαφόρων τύπων (τεφρώδεις, κονιώδεις, λιθαριτικοί), οι οποίοι εναλλάσσονται μεταξύ τους, με τοφφίτες και με πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα. Τα χαρακτηριστικά στοιχεία κάθε ομάδας, (Μάραντος κ.α., 2000), είναι τα παρακάτω:

Τόφφοι

Ακολουθώντας την κοκκομετρική ταξινόμηση κατά Schmid (1981), οι τόφφοι χαρακτηρίζονται σαν τεφρώδεις (ash tuffs) και λεπτομερείς τεφρώδεις (fine ash tuffs). Υπάρχουν επίσης πυρομβρίτες (ignimbrites), κρυσταλλοτόφφοι (crystal tuffs), λαπιλικοί τόφφοι (lapilli tuffs) και λατυποπαγείς τόφφοι (tuff breccia).

Με βάση την ορυκτολογία τους και το χημισμό τους χαρακτηρίζονται από ρυοδακιτική έως ανδεσιτική σύσταση.

Οι ρυοδακιτικοί-δακιτικοί τόφφοι αποτελούνται κύρια από θραύσματα γυαλιού (glass shards), τα οποία ορισμένες φορές έχουν περλιτική υφή, κισηρώδη κομμάτια γυαλιού (pumice glass shards) και θραύσματα κρυστάλλων που συγκολλούνται από υαλώδες συνδετικό υλικό. Τα θραύσματα των κρυστάλλων αντιπροσωπεύονται κύρια από κρυστάλλους χαλαζία, ενώ συχνά απαντούν πλαγιόκλαστα, αλβίτης, σανίδινο και βιοτίτης. Σαν επουσιώδη ορυκτά μπορεί να απαντούν απατίτης, λευκόξενος και ζιρκόνιο.

Οι ανδεσιτικοί τόφφοι απαντούν με μορφή λατυποπαγών τόφφων, λαπιλλικών, και κρυσταλλικών τόφφων.

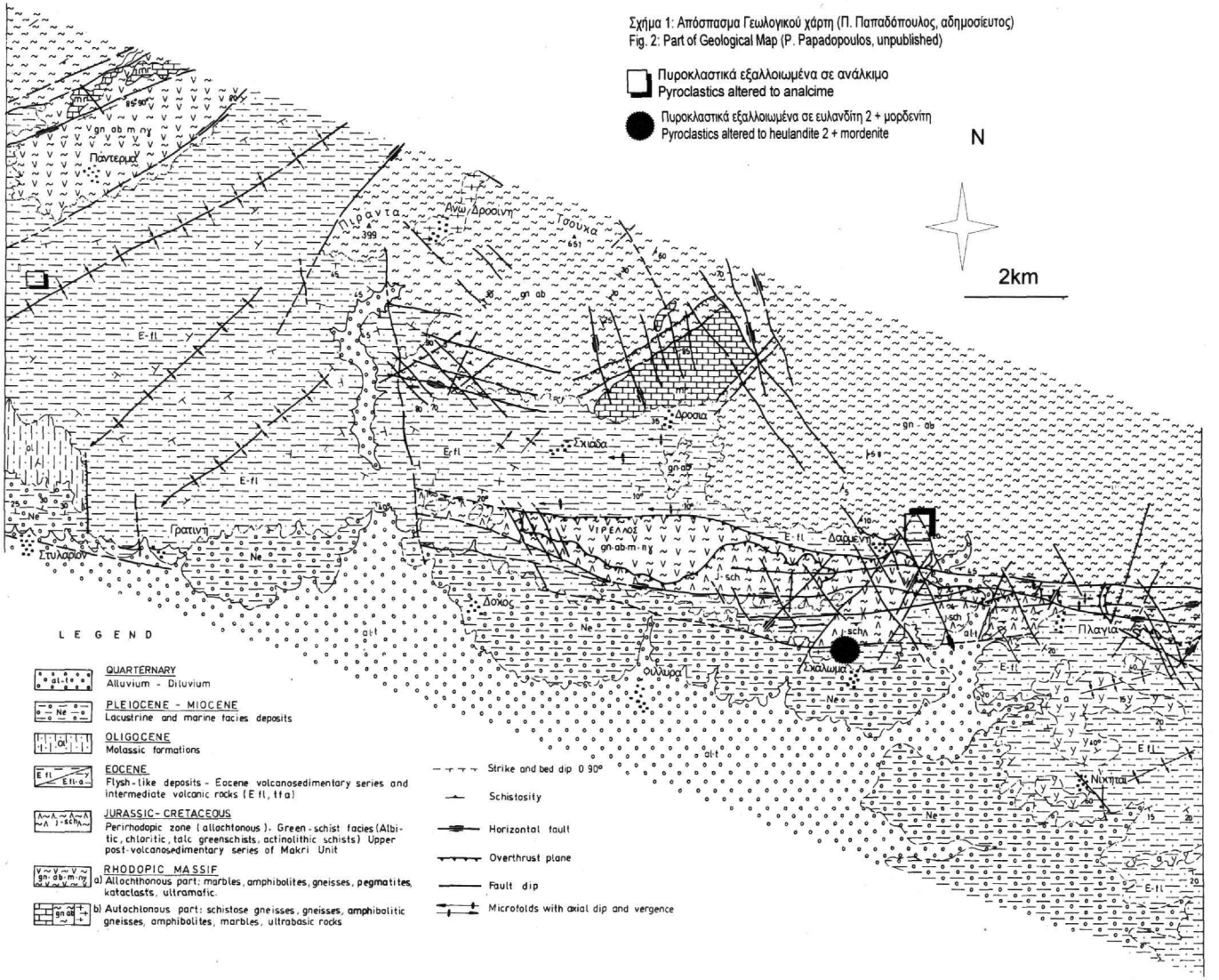
Ηφαιστίτες

Οι ηφαιστίτες εμφανίζονται κύρια με τη μορφή λαβών τραχειανδεσιτικής, ανδεσιτικής και δακιτικής σύστασης και ο ιστός τους είναι συχνά πορφυριτικός. Η θεμελιώδης μάζα των ηφαιστιτών μπορεί να είναι μικροκρυσταλλική, άμορφη ή υαλοπηλιτική.

Τοφφίτες

Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει πετρώματα μικτού χαρακτήρα, ηφαιστειακής και ιζηματογενούς προέλευσης. Οι πυροκλάστες είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος τους θραύσματα λάβας τραχειανδεσιτικής-ανδεσιτικής σύστασης, υγιή, χλωριτιωμένα ή ασβεστιτιωμένα, καθώς και κρυσταλλικά θραύσματα πλαγιοκλάστων. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται επίσης θραύσματα χαλαζία, πυρόξενου, αμφίβολου και βιοτίτη. Το ιζηματογενές υλικό αντιπροσωπεύεται από λιθοκλάστες μικριτικού ασβεστολίθου, μαρμαρυγιακού σχιστολίθου, χαλαζίτη και θραύσματα ασβεστιτικών απολιθωμάτων. Η συγκολλητική ύλη είναι ασβεστίτης η μίγμα ασβεστίτη και λεπτόκοκκου ηφαιστειακού υλικού. Απαντά επίσης σιδηροπυρίτης σφαιροειδούς μορφής. Σε ορισμένα δείγματα παρατηρείται υψηλό ποσοστό χλωρίτη που οφείλεται σε διεργασίες εξαλλοίωσης. Σαν συμπληρωμα-

Σχήμα 1: Απόσπασμα Γεωλογικού χάρτη (Π. Παπαδόπουλος, αδημοσίευτος)
Fig. 2: Part of Geological Map (P. Papadopoulos, unpublished)



τικά ορυκτά απαντούν τιτανίτης και λευκός μαρμαρυγίας (μοσχοβίτης-σερικίτης).

Πηλιτο-ψαμμιτο-μαργαϊκά ιζήματα

Αντιπροσωπεύουν το ιζηματογενές υλικό της λεκάνης απόθεσης των ηφαιστειακών πετρωμάτων. Το σύνολο των ορυκτολογικών στοιχείων που απαντώνται και στις τρεις λιθολογικές μονάδες είναι: ασβεστίτης, αργιλικά, χαλαζίας, άστριοι, βιοτίτης, σερικίτης, οξείδια-υδροξείδια σιδήρου, ο τουρμαλίνης και το ρουτίλιο σε διάφορους ποιοτικούς και ποσοτικούς συνδυασμούς.

Εξαλλοίωσεις πυροκλαστικών

Κοινό γνώρισμα των τόφφων της λεκάνης της Κομοτηνής είναι η μερική ή ολική εξαλλοίωση των υαλωδών τμημάτων τους σε ζεολίθους και αργιλικά ορυκτά. Οι κρύσταλλοι των αστρίων σε άλλες περιπτώσεις είναι υγιείς, ενώ σε άλλες παρουσιάζονται εξαλλοιωμένοι.

Ο αρχικός ιστός των πυροκλαστικών στην περιοχή του Σκαλώματος διατηρείται πολύ καλά και οι πυροκλάστες των αστρίων είναι κατά κανόνα υγιείς. Αντίθετα στην ευρύτερη λεκάνη της Κομοτηνής τόσο οι πυροκλάστες του γυαλιού όσο και αυτοί των αστρίων παρουσιάζουν έντονη εξαλλοίωση. Το αστριούχο υλικό παρουσιάζει μια καθολική εξαλλοίωση μέχρι ψευδομόρφωση κύρια σε αργιλικά ορυκτά και/ ή ασβεστίτη. Επίσης απαντούν οξείδια/υδροξείδια σιδήρου που προέρχονται από εξαλλοίωση σιδηροπυρίτη.

Τα ορυκτά εξαλλοίωσης που εντοπίστηκαν είναι ζεόλιθοι, αργιλικά ορυκτά, ορυκτά του SiO_2, καλιούχος άστριος και ασβεστίτης (Marantos et al, 1997, Μάραντος κ.α., 2000). Η ορυκτολογική σύσταση των πυροκλαστικών της λεκάνης της Κομοτηνής μπορεί να περιγραφεί από τα παρακάτω ορυκτολογικά αθροίσματα:

- Ευλανδίτης 2 + μορδενίτης + χριστοβαλίτης + σμηκτίτης + χαλαζίας + πλαγιόκλαστο ± ιλλίτης ± καλιούχος άστριος ± ασβεστίτης
- Μορδενίτης + χαλαζίας + χριστοβαλίτης + αλβίτης ± Ι/Σ
- Ι/Σ +/ή καολινίτης + αλβίτης + χαλαζίας
- Καολινίτης+χαλαζίας+αλβίτης
- Ανάλκιμος+χαλαζίας+αλβίτης+ασβεστίτης
- Λωμοντίτης + σκολεσίτης ± χλωρίτης + πλαγιόκλαστο + χαλαζίας

Με βάση τα χαρακτηριστικά ορυκτά και την κατανομή τους στο χώρο, (Μάραντος κ.α. 2000), οι εξαλλοιώσεις των πυροκλαστικών μπορούν να ομαδοποιηθούν όπως παρακάτω :

1. τόφφοι εξαλλοιωμένοι σε ευλανδίτη/μορδενίτη
2. τόφφοι εξαλλοιωμένοι σε μορδενίτη
3. τόφφοι εξαλλοιωμένοι σε ανάλκιμο
4. τόφφοι εξαλλοιωμένοι σε λωμοντίτη/σκολεσίτη
5. τόφφοι με αργιλική εξαλλοίωση (καολινίτη και/ή αργίλους μικτών δομικών μονάδων κανονικής διαστρωμάτωσης)
6. τόφφοι εξαλλοιωμένοι σε σμεκτίτη

Οι τόφφοι στην λεκάνη της Κομοτηνής είναι συνήθως εξαλλοιωμένοι σε ανάλκιμο και/ή αργιλικά ορυκτά, πλην της περιοχής του Σκαλώματος όπου η κυριαρχεί ο ευλανδίτης τύπου 2 και ο μορδενίτης.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης, εξετάστηκαν σε πρώτη φάση τρία μεγάλα δείγματα απο τις περιοχές της Ιάμπολης, της Δαρμένης και του Σκαλώματος (Σχ. 1). Τα δείγματα είναι αντιπροσωπευτικά της μέσης σύστασης των πυροκλαστικών και πάρθηκαν ως εξής: τα δύο πρώτα από τομή κάθετη στην παράταξη των στρωμάτων το μήκος της οποίας ήταν της τάξης των 100 m και το τρίτο είναι ένα μέσο δείγμα από πυρήνα γεώτρησης.

Η ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων προσδιορίσθηκε με την μέθοδο της περιθλασιμετρίας των ακτίνων Χ. Οι χημικές αναλύσεις έγιναν με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, στο χημείο της Περιφερειακής Μονάδας Ανατολικής Μακεδονίας Θράκης του ΙΓΜΕ.

Σε πρώτη φάση παρασκευάστηκαν δοκίμια από καθαρό τσιμέντο τύπου πορτλαντ Ι45 και από μίγματα πυροκλαστικού υλικού / τσιμέντου σε αναλογία 20/80%. Η αντοχή των δοκιμίων σε θλίψη, μετά από διάστημα 7 και 28 ημερών, μετρήθηκε στα εργαστήρια του ΕΚΕΤ. Υπολογίστηκε επίσης ο λόγος των αντοχών του μίγματος προς τις αντοχές του καθαρού τσιμέντου, που αναφέρεται ως «δείκτης ποζολανικότητας». Ολη η διαδικασία έγινε σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο ASTM C311, οπως ορίζεται από την προδιαγραφή ASTM C618. Τα δείγματα αλέσθηκαν σε γειτονικές κοκομετρικές κατανομές (%R45μm 9,4–13,7), επειδή ο ρυθμός της ετερογενούς ποζολανικής αντίδρασης που επηρεάζει τον δείκτη ποζολανικότητας, εξαρτάται από τη διαθέσιμη επι-

φάνεια των κόκκων του στερεού.

Σε δεύτερη φάση, εξετάστηκε ένα ακόμη μικτό δείγμα εξαλλοιωμένων πυροκλαστικών από διαφορετική τομή της περιοχής της Ιάμπολης. Παρασκευάστηκαν δοκίμια από μίγματα πυροκλαστικού υλικού με καθαρό τσιμέντο τύπου πορτλαντ Ι/45, σε αναλογίες 0/100, 10/90, 20/80, 30/70 και 40/60 και μετρήθηκε η θλιπτική αντοχή τους, μετά από διάστημα 7 και 28 ημερών.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η ορυκτολογική σύσταση των τριών μικτών δειγμάτων που μελετήθηκαν είναι η παρακάτω:

Ιάμπολη: Ανάλκιμος + Χαλαζίας + Καλιούχος άστριος + Αλβίτης + mx (Ι-Σ) (Αργιλοι μικτών δομικών μονάδων κανονικής ενδοστρωμάτωσης Ιλλίτη/Σμηκτίτη)

Δαρμένη: Ανάλκιμος + Χαλαζίας + Καλιούχος άστριος + ασβεστίτης

Σκάλωμα(3Μ): Σμεκτίτης + χριστοβαλίτης + ευλανδίτης 2 + μορδενίτης + καλιούχος άστριος + χαλαζίας

Η χημική σύσταση των δειγμάτων που εξετάζονται δίνεται στον Πίνακα Ι. Από τις αναλύσεις φαίνεται ότι το δείγμα από το Σκάλωμα είναι πολύ πλούσιο σε CaO και έχει πολύ υψηλή τιμή απώλειας πύρωσης. Οι δύο αναλκιμικοί τόφφοι έχουν σχετικά χαμηλότερη περιεκτικότητα σε CaO και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αλκάλια.

Πίνακας Ι: Χημική σύσταση % κ.β. των δειγμάτων που αναλύθηκαν
Table I: Chemical composition (wt%) of studied samples

	ΣΚΑΛΩΜΑ	ΔΑΡΜΕΝΗ	ΙΑΜΠΟΛΗ
SiO_2	64,20	73,00	76,00
Al_2O_3	11,15	11,53	11,72
Fe_2O_3	1,43	1,14	0,86
CaO	5,60	1,68	0,56
MgO	0,76	0,41	0,43
Na_2O	0,98	2,54	1,88
K_2O	3,24	3,84	4,20
LOI	12,25	5,06	3,72
TOTAL	99,61	99,2	99,37

Στον πίνακα ΙΙ δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντοχής στη θλίψη των μιγμάτων τόφφων/τσιμέντου και του καθαρού τσιμέντου, καθώς και ο δείκτης ποζολανικότητας μετά από πάροδο 7 και 28 ημερών.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις, η προσθήκη 20% αναλκιμικών και ευλανδιτικών τόφφων στο τσιμέντο μειώνει σημαντικά την αντοχή στη θλίψη, κύρια στα δοκίμια των 7 ημέρων. Η αντοχή των μιγμάτων αναλκιμικών τόφφων/τσιμέντου μειώνεται στο 73-74% της αντοχής του τσιμέντου τύπου πόρτλαντ, ενώ στο μίγμα με ευλανδιτικό τόφφο μόλις στο 64,3%.

Μετά πάροδο 28 ημερών, έχουμε σημαντική αύξηση της αντοχής των κονιαμάτων, η οποία φθάνει το 86 % της αντοχής του τσιμέντου τύπου πορτλαντ.

Πίνακας ΙΙ: Δοκιμή ποζολανικότητας κατά ASTM C 618
Table II: Pozzolanicity tests according to ASTM C618 standard

Αποτέλεσματα	**ΔΑΡΜΕΝΗ**	**ΙΑΜΠΟΛΗ**	**ΣΚΑ-3**	**100% τσιμεντο**	**ASTM C618**
Φυσικά χαρακτηριστικά					
%R45, μετά από άλεση	9,36	13,71	13,42		
Ειδικό βάρος (gr/cm3)	2,54	2,54	2,36		
Αντοχές κονιαμάτων(N/mm2)	**Μίγμα: 20% δείγμα - 80% τσιμέντο**				
7 ημερών	27,6	28	24,3	37,8	
28 ημερών	40,1	39,9	39,9	46,4	
Δείκτης ποζολανικότητας					
7ημερών	73%	74,1%	64,3%		>75%
28ημερών	86,4%	86%	86%		>75%

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων και λαμβάνοντας υπόψη τις προδιαγραφές του προτύπου της ASTM C618, σύμφωνα με το οποίο σαν ποζολανικό χαρακτηρίζεται ένα υλικό με δείκτη ποζολανικότητας μεγαλύτερο από 75% συμπεραίνουμε ότι:

- Ο δείκτης ποζολανικότητας των 7 ημερών, για τα μίγματα με αναλογία αναλκιμικών τόφφων / τσιμέντου 20/80, δεν καλύπτει οριακά τις απαιτήσεις του αμερικάνικου προτύπου (θα πρέπει να είναι >75%).
- Αντίθετα, ο δείκτης ποζολανικότητας των 28 ημερών υπερκαλύπτει τις απαιτήσεις του αμερικάνικου προτύπου και για τα τρία δείγματα.
- Οι αντοχές των δοκιμίων των μιγμάτων που παρασκευάστηκαν στη δεύτερη φάση της έρευνας, δίνονται στον Πίνακα ΙΙΙ. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των "δοκιμών ποζολανικότητας" προκύπτουν τα εξής:
- Οι δείκτες ποζολανικότητας, τόσο των 7 όσο και των 28 ημερών, των δοκιμίων του μίγματος αναλκιμικών τόφφων/τσιμέντου 10/90 και 20/80 καλύπτουν τις απαιτήσεις του αμερικάνικου προτύπου.
- Οι αντοχές στην θλίψη των μιγμάτων αναλκιμικών τόφφων-τσιμέντου, 30-70 και 40-60 δεν πληρούν τις απαιτήσεις του προτύπου.

Πίνακας ΙΙΙ: Δοκιμή ποζολανικότητας δείγματος Ιάμπολης κατά ASTM C618
Table III: Pozzolanicity tests of Iampolis sample, according to ASTM C618 standard

	Μίγματα δείγματος/τσιμέντου %					
Αποτέλεσματα	10/90	20/80	30/70	40/60	100% τσιμέντο I45	Προδιαγραφές ASTM C618
Φυσικά χαρακτηριστικά						
%R45, μετά από άλεση				11,4		
Αντοχές κονιαμάτων (N/mm2)						
7 ημερών	34,6	30,7	25,5	18,8	35,5	
28 ημερών	45,5	39,8	32,8	25,5	50	
Δείκτης ποζολανικότητας						
7 ημερών	97%	87%	72%	53%		>75%
28 ημερών	91%	80%	66%	51%		>75%

ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πυροκλαστικά πετρώματα, που μελετήθηκαν σαν πρώτες ύλες στην παραγωγή ποζολανικών τσιμέντων, είναι εξαλλοιωμένα σε ανάλκιμο και/ή αργιλικά ορυκτά ή σε ευλανδίτη τύπου 2 + μορδενίτη + αργιλικά ορυκτά.

Αξίζει να σημειωθεί ότι διερευνάται για πρώτη φορά στην Ελλάδα η ποζολανικότητα τόφφων εξαλλοιωμένων σε ανάλκιμο.

Από τις εργαστηριακές δοκιμές στα τρία πρώτα δείγματα, φαίνεται ότι ο δείκτης ποζολανικότητας των 7 ημερών, για τα μίγματα με αναλογία αναλκιμικών τόφφων / τσιμέντου 20/80, δεν καλύπτει οριακά τις απαιτήσεις του αμερικάνικου προτύπου. Αντίθετα, ο δείκτης ποζολανικότητας των 28 ημερών τις υπερκαλύπτει και για τα τρία δείγματα.

Οι αντοχές των μιγμάτων αναλκιμικών τόφφων/τσιμέντου 10/90 και 20/80, που παρασκευάστηκαν από το δεύτερο δείγμα από την περιοχή της Ιάμπολης, καλύπτουν τις απαιτήσεις του αμερικάνικου προτύπου, τόσο των 7 όσο και των 28 ημερών. Αντίθετα, οι αντοχές στην θλίψη των μιγμάτων αναλκιμικών τόφφων/τσιμέντου με αναλογίες 30/70 και 40/60 δεν πληρούν τις απαιτήσεις του προτύπου.

Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης, θεωρούμε ότι οι αναλκιμικοί τόφφοι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ποζολανικών τσιμέντων.

Χρειάζεται συμπληρωματική λεπτομερής έρευνα για τον προσδιορισμό του ποσοστού των εξαλλοιωμένων πυροκλαστικών που βελτιστοποιεί τις ποζολανικές ιδιότητες του τσιμέντου. Επιπλέον απαιτείται η διερεύνηση της δυνατοτήτας βελτίωσης των ποζολανικών ιδιοτήτων του υλικού μετά από θέρμανση σε επιλεγμένες θερμοκρασίες.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι αναλκιμικοί τόφφοι απαντούν σε εκτεταμμένα αποθέματα στο νομό Ροδόπης και αντίθετα με τους άλλους ζεολιθικούς τόφφους παρουσιάζουν περιορισμένο ενδιαφέρον σε άλλες εφαρμογές, πρέπει να γίνει περαιτέρω λεπτομερής διερεύνηση των ποζολανικών ιδιοτήτων τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ASTM C311 "Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete"

ASTM C618 "Coal Fly Ash and Raw or calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete"

BURRIESCI N., ARCORACI C., GIORDANO N. AND ANTONUCCI, P.L., (1985): Zeolites from pumice and tuff as evaluation of pozzolanic cement constituents. *Zeolites* 5, 96-100.

KITSOPOULOS K., DUNHAM A., (1994): Application of zeolitic volcanic tuffs from Greece (Lefkimi-Dadia, Metaxades, and Santorini island, Greece) as pozzolanic materials. *Bull. Geol. Soc. Greece*, XXX/3, 323-323

KITSOPOULOS P. K., DUNHAM A. C., (1996): Heulandite and mordenite-rich tuffs from Greece: a potential source for pozzolanic materials. *Mineralium Deposita* 31, 576-583.

MARANTOS I., KOSHARIS G., PERDIKATSIS V., KARANTASSI S., MICHAEL C., PAPADOPOULOS P., (1997): A preliminary study on the zeolitic tuffs in the Komotini-Sappes tertiary basin, W. Thrace, N.E., Greece. In Kirov G.L., Filizova & O. Petrov 9eds), Sofia, Bulgaria, *Natural zeolites 95*, p.276-281.

ΜΑΡΑΝΤΟΣ Ι., ΚΟΣΙΑΡΗΣ Γ., ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ Β., ΚΑΡΑΝΤΑΣΗ Σ., (2000): Κοιτασματολογική μελέτη ζεολιθικών τόφφων περιοχής Σκαλώματος Ν. Ροδόπης. Τελική έκθεση έργου Β' ΚΠΣ 9831531, «Μελέτη αξιοποίησης ζεολίθων Ν. Ροδόπης».

SCHMID R, (1981): Descriptive nomenclature and classification of pyroclastic deposits and fragments: Recommendation of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. *Geology 9*, 41-43.

SERSALE R., (1995): Zeolite tuff as a pozzolanic addition in the manufacture of blended cements. In *Natural zeolites '93*, Ming, D. W., and Mumpton, F.A. Eds, Boise, Idaho, pp. 603-612

STAMATAKIS G. M., FRAGOULIS D., CHANIOTAKIS E., BEDELIAN I, CSIRIC G., (2000): Clinoptilolite – rich tuffs from Greece, Romania and Hungary and their industrial potential as cement additive. *Proceedings of 3d Congress on Mineral Wealth,* pp. 451-457.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1163-1168, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1163-1168, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

DETERMINATION OF KAOLINITE AND HALLOYSITE CRYSTALLITE SIZE WITH X-RAY DIFFRACTION: IMPLICATIONS FOR INDUSTRIAL APPLICATIONS.

G. CHRISTIDIS[1] AND P. MAKRI[1]

ABSTRACT

Mean thickness and thickness distribution of kaolinite and halloysite clay fractions was obtained by X-ray diffraction, using the Bertaut-Warren-Averbach (BWA) technique, which determines the coherent scattering domain (CSD). Mean thickness of kaolinite and halloysite was 11.8 nm and 10.6 nm respectively and both minerals are characterized by lognormal thickness distribution. Laser scattering, which is often used by the industry, yielded considerably greater mean grain size and bimodal size distribution for both materials due to particle agglomeration. Agglomeration affects optical properties of mineral powders such as brightness adversely, because of light diffusion. A greater discrepancy in particle size determined by the two techniques might explain lower brightness observed in white powders.

ΣΥΝΟΨΗ

Το μέσο πάχος και η κατανομή παχών αργιλικών κλασμάτων καολινίτη και αλλουσίτη προσδιορίστηκαν με περιθλασιμετρία ακτίνων-Χ, με χρήση της τεχνικής Bertaut- Warren-Averbach (BWA), η οποία προσδιορίζει τους τομείς συναφούς σκέδασης (CSD). Το μέσο πάχος του καολινίτη και αλλοϋσίτη ήταν αντίστοιχα 11.8 nm and 10.6 nm, ενώ οι κρύστάλλοι των δύο ορυκτών εμφανίζουν λογαριθμοκανονικές κατανομές πάχους. Το μέσο μεγέθος κόκκου που προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της σκέδασης δέσμης laser ήταν πολύ μεγαλύτερο ενώ η κοκκομετρική κατανομή χαρακτηρίζεται από δύο πληθυσμούς (bimodal) λόγω συσσωμάτωσης. Η συσσωμάτωση επηρεάζει αρνητικά οπτικές ιδιότητες ορυκτών κόνεων, όπως η φωτεινότητα λόγω διάχυσης του φωτός. Μεγαλύτερη απόκλιση στο μεγέθος κόκκου που προσδιορίζεται με τις δύο τεχνικές μπορεί να εξηγεί τη μικρή φωτεινότητας που παρατηρειται σε ορισμένα λευκά υλικά.

KEY WORDS: X-ray diffraction, coherent scattering domain, BWA technique, particle thickness, thickness distribution, kaolinite, halloysite, laser scattering, agglomeration.

1. INTRODUCTION

Particle size of minerals affects significantly their physical and chemical properties such as rheology, specific surface area, cation exchange capacity etc. and its determination might yield geological information about the paleo-environment of formation. In general, crystals, with size approaching nanometer scale are observed with electron microscope and/or atomic force microscope. However both techniques are expensive and time consuming and a researcher can measure only a limited number of grains per sample (Eberl *et al.* 1996). Measurement of a population of crystals with a reasonable size requires several days of work and might yield a precise average crystallite size but not a precise size distribution. Laser beam diffraction is an alternative method for measuring average grain size. However, the values obtained do not refer to a specific crystallographic direction, the grains measured might belong to different minerals and finally they might result from agglomeration of isolated crystals.

X-ray diffraction (XRD) is a popular technique used in mineralogy, which can assist in this direction. With XRD the sample is scanned with x-rays and the diffracted beam results from millions of separate crystals, with some nanometers size. The method is based on the observation that reflections broaden with decrease of crystallite size. This allows measurement of mean crystallite size of periodical crystals with size 2-100 nm. The size determined with XRD is that of isolated crystals and does not result from crystal agglomeration. Most important, with suitable sample preparation the crystallite size along a certain direction can be obtained. A possible disadvantage of the method is that the crystallite size measured is that of the coherent scattering domain (CSD), which might be smaller than the true crystallite size. Therefore it is necessary to compare measurements from

1. Technical University of Crete, Department of Mineral Resources Engineering, 73100 Chania.

XRD with other techniques like transmission electron microscopy (TEM).

Kaolinite and halloysite are important industrial minerals utilized in various applications such as fillers and coatings in paper, fillers in plastics, paints and rubber, in ceramics etc (Murray 1999). In these applications grain size of the mineral product is of vital importance and has to meet strict specifications. The purpose of this contribution is a) to measure the crystallite size of well-known kaolins utilized by the industry by XRD and to compare it with laser scattering, which is very popular in mineral industries and b) to draw conclusions about possible influence in industrial applications.

2. THEORETICAL CONSIDERATIONS

The method used is based on a well-established technique proposed by Bertaut Warren and Averbach (Eberl et al. 1996), which is known as the BWA technique. This technique analyzes the profiles of XRD peaks and allows calculation of the average thickness of the coherent scattering domains (CSDs), of the particle size distribution and determination of variation of the CDSs due to microstrains. A useful approach to apply the BWA technique in clay minerals is the computer program MUDMASTER (Drits et al. 1998), which has been used recently to study illite, mixed-layer illite-smectite (Drits et al. 1997, 1998, Kotarba & Srodon, 2000), kaolinite (Elzea et al. 1999) and smectites (Mystkowski et al. 2000, Christidis et al. 2001). The thoretical presentation shown bellow follows Klug and Alexander, 1974, Eberl et al. 1996, and Drits et al. 1998.

MUDMASTER uses the fact that distribution of intensity I(2θ) for a peak of a phyllosilicate, which consists of a number of CSDs with strict periodicity along c*-axis is described by the following equation:

$$I(2\theta) = Lp(2\theta)*G2(2\theta)*\varphi(2\theta) \quad (1)$$

where Lp(2θ) is the Lorentz-polarization factor, G2(2θ) is the structure factor and φ(2θ) is the interference function. The values of Lp(2θ) and G2(2θ) can be calculated a priori if the experimental conditions regarding diffraction and the chemical and physical data for the mineral in question are know (which in fact this is the case). Therefore interference function is given by the equation:

$$\varphi(2\theta) = I(2\theta)/Lp(2\theta)*G2(2\theta) \quad (2)$$

In fact the interference function describes the influence of phase differences during x-ray scattering by each pair of layers separated by n spacings of d(001) in the CDSs, where n is integer, and can be expressed mathematically as a Fourier series. Fourier coefficients H(n) are obtained by the inverse Fourier transform:

$$H(n) = \sum_{s^*=-1/2}^{1/2} \varphi(s^*)\cos 2\pi\, ns^* \quad (3)$$

where s* is a variable. Mean thickness and thickness distribution of the crystals are calculated from the first and second derivative respectively of the Fourier coefficients H(n), with respect to n:

$$\frac{\partial H(n)}{\partial n}\Big|_{n\to 0} = \frac{1}{\overline{M}} \quad (4) \text{ and } \quad \frac{\partial^2 H(n)}{\partial n^2}\Big|_{n\to 0} = \frac{f(M)}{\overline{M}} \quad (5)$$

where $\overline{M}$ is the mean thickness and $f(M)$ is thickness distribution.

3. MATERIALS AND METHODS

The materials used in this study are a well-crystallized kaolinite from St. Austell, Cornwall, U.K. and a halloysite from Maungapaperua, New Zealand. Kaolinite has formed by a combination of hydrothermal alteration and weathering of the two-mica granite of St. Austell with low-Fe (Bristow, 1993). The amount of kaolinite does not exceed 10-20% of the altered granite. Halloysite formed from hydrothermal alteration of rhyolitic lava domes and constitutes about 50% of the altered rock, the remaining 50% consisting of quartz, amorphous SiO_2, opal-CT and plagioclase (Harvey & Murray, 1993). Except for ceramics, both materials are used as fillers in paper, paints rubber and plastics and the kaolin also as coating in paper (Bristow, 1993, Murray & Keller 1993).

The raw materials were gently broken with pestle and mortar, soaked in water in the presence of Na-polymetaphosphate deflocculant and were subsequently dispersed with an ultrasonic probe for 20 seconds. The less than 2μm (clay) fraction was separated with sedimentation, spread on glass slides and allowed to dry in atmospheric conditions. The orientated specimens were X-rayed with a Siemens D500 XRD operating at 35kV

and 40Ma, using CuKα radiation and a graphite monochromator. The scanning step used was 0.02 and the counting time per step was 3 seconds. The use of appropriately thick samples (3 mg/cm^2) counterbalances a possible background increase due to the use of glass slides. The raw data were transformed to Microsoft Excel format and loaded to MUDMASTER. Determination of mean thickness and thickness distribution was carried out using the 001 peak for both minerals.

For terms of comparison the particle size distribution (PSD) of the clay fraction of both minerals previously dispersed in distilled water was also measured by laser scattering (Malvern Laser Analyzer). The instrument had a He-Ne laser source (λ= 0.63μm). The particle size measured is equivalent to the diameter of a sphere with volume equal to that of the particle.

4. RESULTS

The X-ray traces of the orientated samples are shown in Figure 1. Kaolinite clay fraction is free of admixtures, while the halloysite clay fraction contains small amounts of opal-CT. Halloysite crystals belong to the 7 ? variety, since the d(001) spacing is 7.4 ?. In both materials the 001 peak is not affected by other admixtures or mixed-layering with other clay minerals. Therefore the BWA analysis of the 001 peak refers exclusively to the mineral in question.

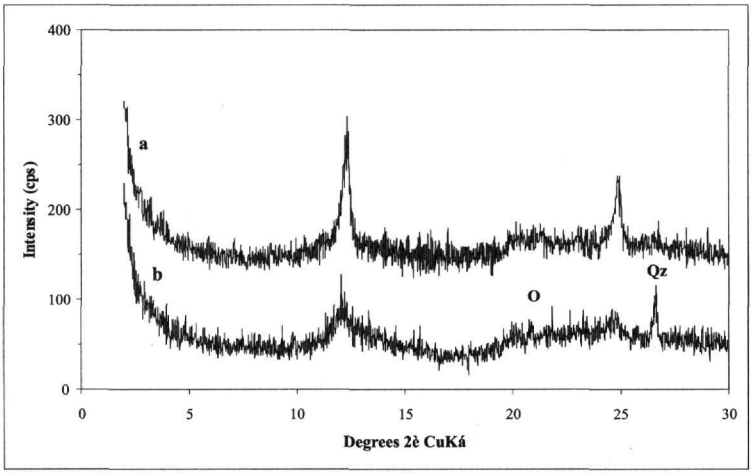


Figure 1. X-ray traces of orientated clay fractions of a) kaolinite and b) halloysite. O= opal-CT, Qz= quartz.

The results from BWA analysis for kaolinite are shown in Table 1 and Figure 2a. The mean thickness of kaolinite CSD is 11.8 nm (118 ?). This value is about half that reported by Elzea *et al.* (1999) for a Georgia kaolinite (USA), using the same technique. Since a single kaolinite layer is 0.72 nm thick (7.2 ?), it follows that the mean CSD of the kaolinite studied consists of 16.4 layers i.e. the CSD is a composite unit. Moreover, in Figure 2a it is obvious that the kaolinite thickness distribution is lognormal, because the experimental points fit very well to the simulation curve constructed by MUDMASTER. The lognormal curve was drawn using parameters α (mean of the logarithms of the thicknesses) and β^2 (variance of the logarithms of the thicknesses), which were calculated by MUDMASTER during data processing. Parameters α and β^2 have been used to draw conclusions about the mechanism of formation of various types of minerals including mixed-layer illite smectite, garnet, calcite, dolomite (Eberl *et al.* 1998) and smectite (Christidis 2001). Such an attempt was not made in this study, due to the small number of samples used.

Table 1

Kaolinite and halloysite particle size determined with BWA technique and laser scattering. The values of α and β^2 (mean and variance of the logarithms of the observations respectively) are also quoted.

Sample	Mean thickness (nm) BWA technique	α	β^2	Particle size (ìm) Laser scattering
kaolinite	11.8	2.39	0.16	8.45
halloysite	7.7	1.84	0.36	1.27

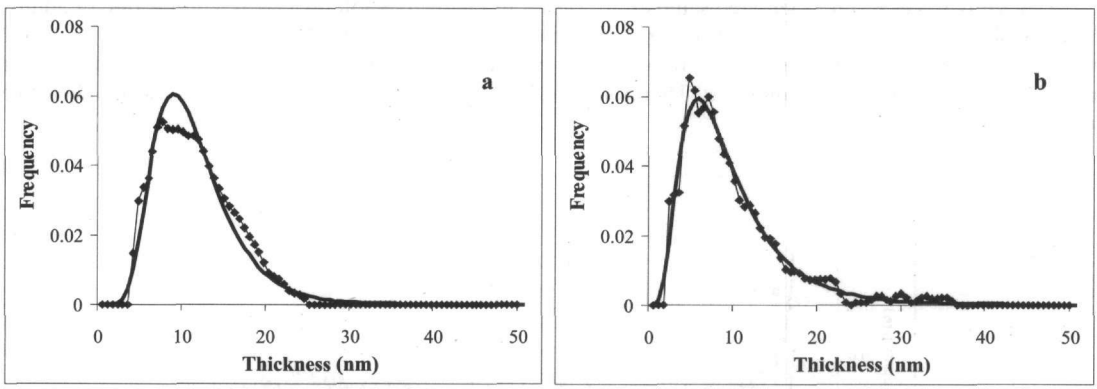


Figure 2. Particle thickness distribution of a) kaolinite and b) halloysite, determined by the BWA technique, using MUDMASTER.

The results from BWA analysis for halloysite are given in Table 1 and Figure 2b. It is observed that the mean thickness of halloysite CSD is 7.7 nm (106 ?), i.e it is smaller than kaolinite. Since a single halloysite layer is 0.74 nm thick (7.4 ?), it follows that the mean CSD of kaolinite studied consists of 10.4 layers. The smaller thickness of halloysite particles is compatible with the observed peak broadening (Figure 1b). Also, the small crystallite size of both minerals suggests that the influence of instrumental broadening is not significant (Eberl et al. 1996, Christidis unpublished data). Similar to kaolinite, halloysite thickness distribution is lognormal, because the experimental data fit very well to the lognormal curve obtained from MUDMASTER, using parameters α and β^2. Comparing the two lognormal thickness distributions it follows that although parameter α is greater in kaolinite as expected, parameter β^2 is significantly smaller (Table 1). This indicates that kaolinite displays a narrower overall thickness distribution compared to halloysite.

The particle size distribution curves and the related frequency histograms obtained by laser scattering are shown in Figure 3. Compared to the results obtained by the BWA technique there are two main differences: a) for both minerals mean particle size with laser scattering is several orders of magnitude greater and b) the particle size distribution displays a bimodal distribution for both minerals. It is interesting that although for both kaolinite and halloysite only clay fractions were analyzed, in the case of kaolinite mean particle size is significantly greater than 2 μm. Although the magnitude measured by the two methods is not directly comparable, the size separation with free settling in a water column should have yield particle sizes smaller than 2 μm. The reason for this difference is addressed in the following section.

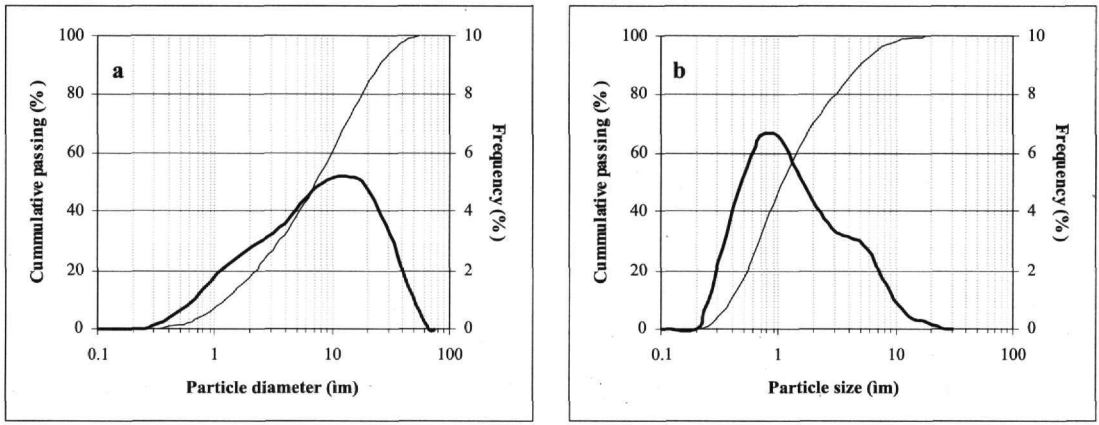


Figure 3. Cummulative grain size distributions and histogram outlines (thick line) of a) kaolinite and b) halloysite clay suspensions determined by laser scattering.

5. DISCUSSION

Application of two independent techniques, XRD and laser scattering, for determination of particle size of a kaolinite and a halloysite sample, broadly used by the industry, yielded different results. This difference is partly explained by the fact that the two techniques measure different parameters: BWA determines CSD thickness parallel to *c*-axis* while laser scattering is supposed to measure equivalent volume of spherical particles having various orientations relative to the laser beam. However, in this case even if single clay particles were orientated vertical to the laser beam, the particle size should have been considerably lower, because the size fraction analyzed was smaller than 2 μm. This is especially true for the kaolinite sample. Moreover the laser scattering data is characterized by a bimodal particle size distribution, which is not observed in the BWA analysis.

These observations suggest that laser scattering results are affected by particle agglomeration, which occurs in the aqueous suspensions. Agglomeration is caused by flocculation of the clay particles. Edge-to-face flocculation (card house effect) is a common phenomenon in kaolinite-water systems (Van Olphen, 1977). In this context the second population having greater size in the bimodal distributions (Fig. 3) reflect agglomeration of kaolinite and halloysite particles. Considering that the CSD is considerably lower and that kaolinite crystallites contain about 14 kaolinite layers on average, it is suggested that kaolinite flocculation involves agglomeration of CSDs, not single layers. This is because a CSD behaves as a fundamental crystallite unit, which however should *not* be confused with the fundamental particle according to the terminology of Nadaeu *et al.* (1984). This fundamental crystallite unit is not expected to break up to its elementary layers when dispersed in an aqueous suspension because the clay suspensions prepared for orientated XRD samples are concentrated (2-3 mg of clay/cm^2). In other words these agglomerated particles are also expected to settle on the glass slides used for XRD measurements, but the BWA technique is capable of distinguishing the individual crystallite units.

Determination of PSD of a mineral powder used as filler and particularly coating is of particular importance for industry (Pickering & Murray, 1994) and laser scattering is a very valuable technique used for that purpose. The results presented in this study indicate that kaolin grains (both kaolinite and halloysite) consist of agglomerated fundamental crystallite units. Particle agglomeration is expected to affect colour properties like brightness adversely, because light diffusion among agglomerated particles is enhanced. Brightness is of primary importance for mineral fillers and coatings. A greater discrepancy between the results obtained by the two techniques is expected to be associated with lower brightness, because light diffusion on the clay surface will be greater. This is because the larger grains measured by laser scattering will consist of a greater number of CSDs which is the basic unit for each mineral and therefore will enhance light diffusion. Therefore it is suggested that application of both techniques will help to interprete optical properties of mineral powders. However the results should be complemented by other techniques like transmission electron microscope (cf. Elzea *et al.* 1999).

6. CONCLUSIONS

The BWA technique is a useful analytical method, which can be applied to determine the thickness of funda-

mental crystallite units (coherent scattering domains) of various industrial clay minerals. It has been utilized in applied clay mineralogy recently and can be used in association with other techniques, such as laser scattering or/and transmission electron microscopy. The data obtained might be useful to explain variations of important optical properties of industrial fillers and coatings. However, since particle size distribution and thickness are affected by factors like sample preparation, particle agglomeration and type of exchangeable cation present, care should be taken to have consistent methods of sample preparation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The constructive comments of Prof. E. Mposkos and an anonymous referre improved the text.

REFERENCES

BRISTOW, C.C. (1993) The genesis of the China clays of south-west England-A multistage story. In: (H.H. Murray, W. Bundy & C. Harvey eds) *Kaolin genesis and utilization.* Pp 171-203.

CHRISTIDIS, G. (2001) Mechanism of formation and growth of smectites in bentonites: a case study from Kimolos Island, Aegean, Greece. *Clays Clay Miner.* (in press)

CHRISTIDIS G., MAKRI, P. & EBERL, D.D. (2001) Thickness of montmorillonite particles saturated with Ca, Na and K cations. (Submitted to 12th Inter. Clay Confer. Argentina).

DRITS, V.A., SRODON J. & EBERL, D.D. (1997) XRD measurement of mean crystalite thickness of illite and illite/smectite:reappraisal of the Kübler index and the Sherrer equation. *Clays Clay Miner.* 45, 461-475.

DRITS, V.A., EBERL, D.D. & SRODON J. (1998) XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites. *Clays Clay Miner.* 46, 38-40.

EBERL, D.D., DRITS, V.A., SRODON, J. & NüSCH, R. (1996) Mudmaster: A program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. USGS, Boulder, Co. 56 p.

ELZEA, J., EBERL. D.D. & RICE (1999) A comparison of kaolinite crystal thickness measurements by XRD, laser diffraction and TEM. Euroclay '99, Krakow, Program with Abstracts, 81.

HARVEY, C. & MURRAY H.H. (1993) The geology, mineralogy and exploitation halloysite clays of Northland, New Zealand. In: (H.H. Murray, W. Bundy & C. Harvey eds) *Kaolin genesis and utilization.* Pp 233-248

KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. (1974) X-ray diffraction procedures; 2nd ed. Wiley- Interscience, New York. 966 p.

KOTARBA, M. & SRODON J. (2000) Diagenetic evolution of crystallite thickness distribution of illitic material in Carpathian shales, studied by the Bertaut-Warren-Averbach XRD method (Mudmaster computer program). *Clay Miner.* 35, 383-391.

MURRAY, H.H. (1999) Applied clay mineralogy today and tomorrow *Clay Miner.* 34, 39-49.

MURRAY, H.H. & KELLER W.D. (1993) Kaolins, kaolins and kaolins In: (H.H. Murray, W. Bundy & C. Harvey eds) *Kaolin genesis and utilization.* Pp 1-24.

MYSTKOWSKI, K. SRODON, J. & ELSASS, F (2000) Mean thickness and distribution of smectite crystallites. *Clay Miner.* 35, 545-447.

NADEAU, P.H., WILSON, M.J., MCHARDY, W.J. & TAIT, J.M. (1984) Interstratified clays as fundamental particles. *Science,* 225, 923-925.

VAN OLPHEN H. (1977) *An introduction to clay colloid chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 318 p.

PICKERING S.M. & MURRAY H.H. (1994) Kaolin. In: (D.D. Carr ed) *Industrial Minerals and Rocks* 6th ed. AIME. Pp 277-293.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1169-1175, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1169-1175, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

EVALUATION OF AN UPPER CRETACEOUS LIMESTONE FROM THE AREA OF ARTA FOR LIME PRODUCTION

G. CHRISTIDIS[1] G. TRIANTAFYLLOU[1] AND T. MARKOPOULOS[1]

ABSTRACT

Calcination of an Upper Cretaceous limestone from the Ionian Unit at 700-1100°C for 1-4 hours yielded very reactive lime end products. Lime formation was monitored by means of kinetic curves and TTT diagrams. Particle size seems to control the onset of lime crystallization at low temperatures, but is of minor importance at higher temperatures. With the experimental setting used, lime formation was completed at 900°C. The specific surface area of the end products increases with firing temperature up to 800°C, decreasing thereafter. Decrepitation of lime increases gradually with firing temperature. Hydration temperature during slaking increases rapidly up to 900°C being relatively constant thereafter. Sintering and production of fines during firing control the physical properties of lime.

ΣΥΝΟΨΗ

Η θέρμανση ενός Ανωκρητιδικού ασβεστολίθου της Ιόνιας Ενότητας σε θερμοκρασία 700-1100°C για 1-4 ώρες δημιούργησε πολύ ενεργά προϊόντα ασβέστου. Μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης με διαγράμματα απόδοσης της αντίδρασης και διαγράμματα TTT. Το μέγεθος κόκκου καθορίζει την έναρξη κρυστάλλωσης της ασβέστου αλλά η σημασία του ελαττώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η δημιουργία ασβέστου ολοκληρώθηκε στους 900°C. Η ειδική επιφάνεια της παραγόμενης ασβέστου αυξάνεται με τη θερμοκρασία πύρωσης ως τους 800°C και στη συνέχεια ελαττώνεται, ενώ το ποσοστό θρυμματισμού της αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία ενυδάτωσης αυξάνεται απότομα για θερμοκρασίες πύρωσης ως και 900°C, αλλά παραμένει σχεδόν σταθερή σε άσβεστο υψηλότερων θερμοκρασιών. Οι φυσικές ιδότητες της ασβέστου ελέγχονται από την πυροσυσσωμάτωση και το ποσοστό θρυμματισμού του υλικού.

KEY WORDS: limestone, lime, TTT-diagrams, reaction kinetics, specific surface area, decepitation, slaking, sintering.

1. INTRODUCTION

Limestones are among the most widespread and the widely utilized mineral commodities in world scale. In general, carbonate rocks occupy about 15% of the sedimentary crust (Carr et al. 1994). They are used as aggregates, fluxes, glass raw materials, Portland cement raw materials, fillers, reactive agents in sulphur-oxide removal, abrasives, soil conditioners, ingredients in a host of chemical processes, in lime production etc. Although its use goes back before recorded history new uses and products are continually being found.

Lime is the calcined or burned form of limestone, commonly known as quicklime, calcium oxide, or when water is added, calcium hydroxide or slaked lime. The mineral with formula $Ca(OH)_2$ is known as portlandite. For the production of good quality of lime high calcium or high magnesium limestone is preferred. Lime is a very important industrial commodity and it is used in the construction industry, as metallurgical flux, in chemical industry, in the production of sugar, glass, paper, in various agricultural applications etc (Boynton, 1980).

Greece is a country particularly endowed in limestone reserves, since the vast majority of the External Hellenides is composed of carbonates, both limestones and dolomite. Various types of carbonates including marbles from several areas of the country are suitable for production of fillers (Kaliambakos & Panagopoulos 1994, Lazaridis, 1994, Hatzilazaridou et al. 1998, Repouskou et al. 1999) and aggregates (Repouskou et al., 1999). With limited exceptions (eg. Kantiranis et al. 2000) lime production from limestones has been studied less extensively. The purpose of this contribution is to evaluate the suitability of a Cretaceous limestone from Ionian geotectonic unit for lime production, to examine some important properties of the end product and to propose a method for evaluation of the optimum time and temperature for lime formation.

1. Technical University of Crete, Department of Mineral Resources Engineering, 73100 Chania.

2. GEOLOGY

The limestone samples were collected from the Kampi Area N-NW of Arta town (Fig. 1), from a licensed limestone quarry operated by Kampi Quarries S.A. The limestone is used exclusively as concrete aggregate and roadstone. The material is an Upper Senonian, almost horizontal in general pelagic limestone, striking NNE-SSW, which belongs to the Ionian Geotectonic Unit. In places, especially in the upper sections of the deposit, the limestone is intensively folded. In the lower stratigraphic horizons the deposit is thick-bedded (bed thickness up to 6 m), and has brecciated texture. The thick limestone beds are separated by *ca.* 30 cm thick intercalations of sub-lithographic material with *Globotruncanidae* fossils (Monopolis 1969). The proportion of thin-bedded material increases upwards, and in the uppermost sections of the deposit the limestone is exclusively thin bedded. Throughout the quarry face limestone beds of gray to pale red colour are present. Moreover, 2-5 cm (rarely up to 30 cm) thick flint lenses are ubiquitous throughout the quarry face. The flint lenses constitute about 1% of the total volume of the deposit and its presence adversely affects extraction and processing of the material. For this reason, the flinty material from the thicker horizons is separated and removed after blasting.

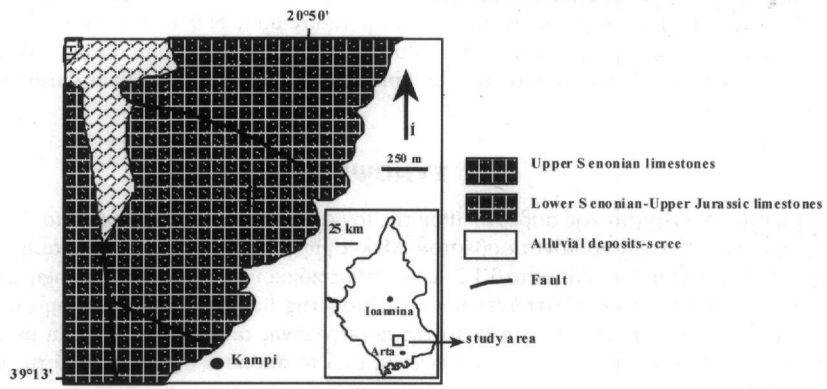


Figure 1. Location and geological map of the study area (modified from IGME, map, Arta sheet, 1969). L= quarry.

3. MATERIALS AND METHODS

Representative samples were collected from the quarry face, in order to study the different types of the carbonate rocks in detail. The mineralogy of the materials was determined with optical microscopy and x-ray diffraction (XRD), using a Siemens D500 x-ray diffractometer, (CuKα radiation, graphite monochromator), operating at 35 kV and 40 mA. The calcite content was determined using a Dietrich-Fruhling calcimeter, by calculating the amount of carbon dioxide given off, and converting it to $CaCO_3$. Measurements were controlled by means of a well characterized limestone standard containing 99.01% calcite and having 43.56% CO_2 content. The combination of XRD and the calcimeter assisted the detection of possible traces of dolomite and the assignment of the CO_2 content accordingly.

Evaluation of the limestone for production of lime was made using a 30 kg homogenized sample, which is sold as aggregates, collected from a stockpile. This is considered a representative industrial sample, which contains all possible varieties of the carbonate material present in the deposit, and which are most likely to be used as kiln feed in lime manufacture. Macroscopic evaluation of the collected material showed that flint pebbles were not present. In order to study the kinetics of the reaction, two types of materials were prepared: a coarser-grained material 10-2 mm, and a fine-grained material less than 150 μm. Although both sizes are considerably finer compared to the grain size traditionally employed by the Greek industry, there certain types of kilns, like the fluidized bed kiln, which accept sizes finer than the coarser material used in this study. Both materials were fired at temperatures 700-1100°C for 1-4 hours.

The progress of the reaction was monitored by means of the loss of ignition, using the ratio C/Co, whereby C is the weight loss during firing at any temperature and Co the weight loss at 1100°C and 4 hours treating time. The heated samples were examined with XRD and the results were used for the construction of Time-Temperature-Transformation (TTT) diagrams. TTT diagrams represent the overall rate of transformation of a mineral phase and describe the transformation of a phase in a time-temperature diagram (Putnis & McConnel 1980). An

important outcome of TTT diagrams is the determination of the minimum temperature and time necessary for the synthesis of a mineral, with simultaneous energy conservation during firing (Manning, 1995).

The quality of lime produced from the coarser-grained materials at firing cycles of 1 and 4 hours at temperatures 800-1100°C was evaluated by means of BET surface area, degree of decrepitation (formation of fine-grained material from desintegration during firing), hydration temperature during slaking according to ASTM C110, and examination with SEM (JEOL JSM 5400). These tests were carried out on samples, which were totally converted to lime. BET surface area was measured with a NOVA 2200 (Quantachrome) BET analyzer, using N_2 as adsorbent gas. Before surface area determination, the samples were degassed overnight at 140°C. Before each test lime was kept in sealed desiccators due to its tendency to adsorb moisture.

4. RESULTS

Raw materials and firing results

The raw material is a very compact micritic limestone rich in microfossils (foraminifera) with occasional sparitic cement. One sample (A2) is a pink limestone containing small amounts of Fe-oxides, while the remaining samples are off-white materials containing trace amounts of quartz. Dolomite was not detected. The calcite content of the various representative samples and the stockpile and the results from determination of loss of ignition (LOI) are listed in Table 1. It is obvious that all samples except A2 are ultra high purity limestones (calcite content > 99%), while A2 is a high purity limestone. In accordance with these results, LOI values approach that of pure calcite (44%). Again A2 has slightly lower LOI than the remaining samples.

Table 1

Calcite contents determined from the calcimeter and LOI of all representative limestones collected from the quarry face (A1, A2, A4, A5) and the stockpile (A3). UHPL= ultra high-purity limestone, VHPL= very high-purity limestone.

Sample	% CO_2 in limestone	Calcite content (%)	LOI of limestone (%)
A1	43.67	99.3 (UHPL)	43.62
A2	43.28	98.4 (VHPL)	43.40
A3	43.63	99.2 (UHPL)	43.71
A4	43.85	99.7 (UHPL)	43.88
A5	43.71	99.4 (UHPL)	43.78

The curves describing the kinetics of the conversion of limestone to lime for the fine and the coarse-grained samples are shown in Figure 2. As expected, the fine-grained sample displays a higher conversion rate. This is observed clearly at 800°C whereby the slope of the curve for the fine-grained material is greater compared to the coarse-grained. At higher temperatures the role of grain-size does not seem to be very important. Also it is obvious that the fine-grained material is more reactive even at 700°C, at long heating cycles.

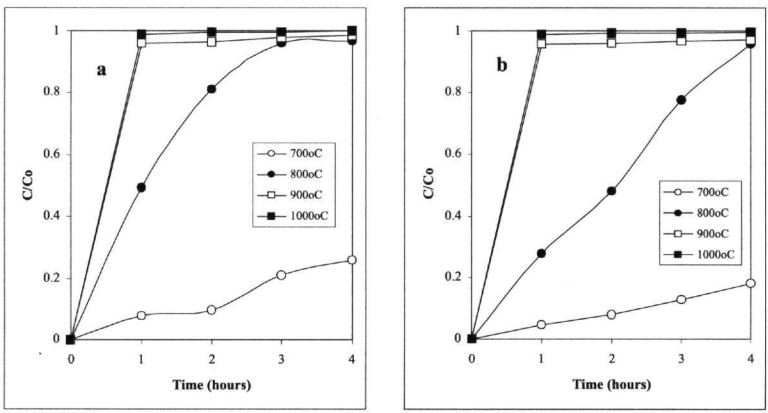


Figure 2. Kinetic curves for lime production. a) Fine-grained material b) coarse-grained material

The TTT diagrams for the fine- and the coarser-grained samples, which display the whole range of transformations from calcite to lime during firing, are shown in Figure 3. The diagrams confirm that the starting temperature for conversion of calcite (Tc) is lower for the fine-grained- compared to the coarse-grained material (700°C and 800°C respectively). In contrast the temperature for complete transformation to lime (Tc') is common for both materials. Therefore, the data in Figures 2 and 3 suggest that grain size affects only the starting temperature of transformation to lime, not the temperature of complete transformation.

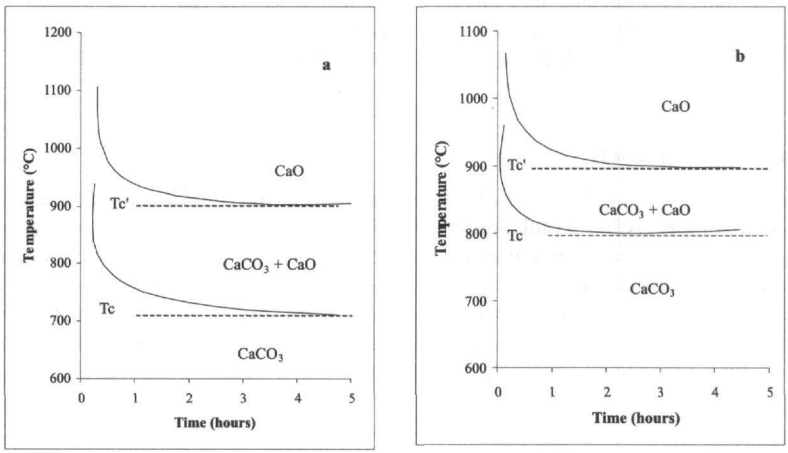


Figure 3. Time-temperature-transformation (TTT) diagrams of lime formation, a) Fine-grained material b) coarse-grained material

Evaluation of lime products

In general, the end products produced from the various firing cycles exhibited rapid hydration even when lime was kept in desiccators. Even a short exposure to atmospheric conditions resulted to the formation of portlandite. Also the firing colour of the lime products was white, although the colour of the raw materials varied according to the chemical and mineralogical composition.

The results from BET specific surface area measurements for the short (1 hour) and long (4 hours) firing cycles are shown in Figure 4. In both cases specific surface area increases to a maximum decreasing gradually thereafter. Also for both firing cycles maximum specific surface area is observed at 800°C. At higher temperatures specific surface area decreases rapidly and the values obtained for the two firing cycles converge gradually. Therefore with increasing temperature reactivity of lime decreases as expected (Scott *et al.* 1983).

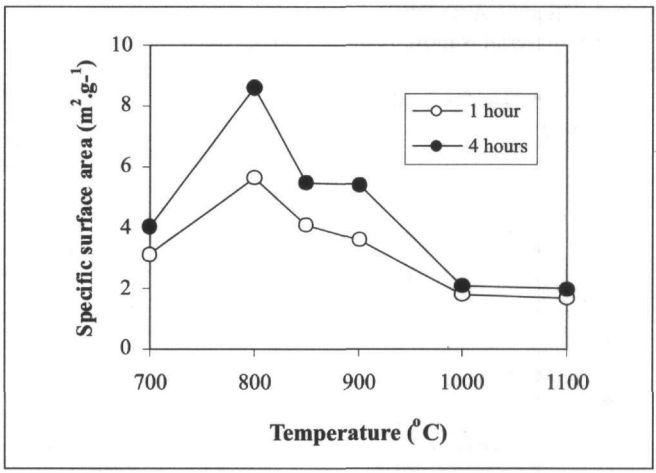


Figure 4. Evolution of the specific surface area of the various lime products produced at different temperatures.

The results from decrepitation experiments are shown in Figure 5. In both the short and the long firing cycles the amount of fine-grained material produced during firing increased with increasing time of calcinations. The long firing cycles produced greater amount of fines. The slaking experiments (ASTM C 110) showed that hydration proceeds very rapidly (Fig. 6). The material is characterized as a very reactive limestone since hydration is completed within a few minutes. Maximum hydration temperature increases slightly for materials fired above 900°C. Also the hydration temperatures for the different firing cycles tend to converge to a single value with increasing temperature.

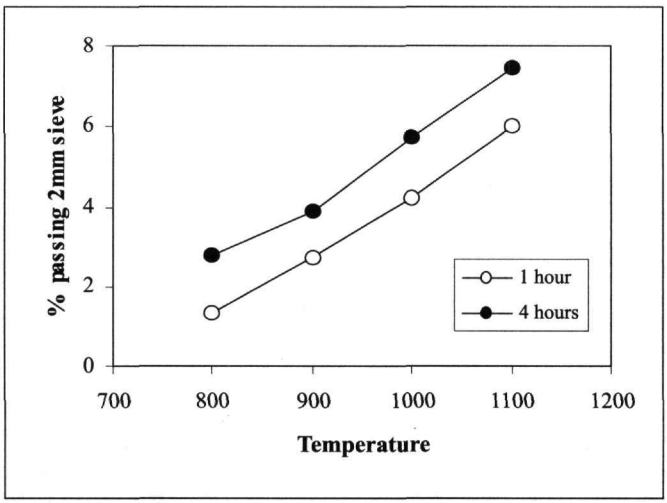


Figure 5. Decrepitation of the lime produced from firing of the Kampi limestone at different temperatures

Representative SEM micrographs of various firing products are shown in Figure 7. Sintering of lime grains is obvious and the appearance of menisci connecting rounded grains is evident. The isometric shape of the individual lime grains is explained, since CaO crystals are cubic. Hydrated lime grains occur in the form of hair-like crystallites at the end of lime crystals and amorphous material occurs in the form of large spherical clusters, frequently displaying cracks, resembling deccication structures. A gradual increase of the lime grain-size with increase firing temperature is present. The greater crystal size is attributed both to sintering and to crystal growth and is fully compatible with the observed decrease of specific surface area.

5. DISCUSSION

Calcination of an ultra-high purity Upper Cretaceous micritic limestone from the Ionian geotectonic unit produced a very reactive lime. The role of the particle size of the feeding material on the reaction rate of lime crystallization seems to be important at the onset of the reaction. In contrast it is of minor importance at higher temperatures, since the kinetic curves of the fine- and the coarse-grained material are almost identical. The main difference between the different grain-sizes was observed at 800°C (Fig. 2). At this temperature the coarse-grained material begins to react, while its fine-grained counterpart is more reactive (Fig. 3). Also, at 700°C the coarse grained material displays CO_2 loss, although crystallization of lime was not observed. The CO_2 loss is attributed to the formation of an intermediate, probably amorphous phase, which acts as precursor for lime crystals. At the same temperature the kinetic curve of the fine-grained material displays a step at 3h and 4h treatments (at ca. 20% CO2 loss), reflecting the first formation of lime crystals (Fig. 3). This step suggests the existence of an energy barrier, which has to be overcome for the first lime crystals to form. The rather high reactivity of the starting material as indicated by the low temperature of lime formation, is attributed to the micritic nature of the limestone.

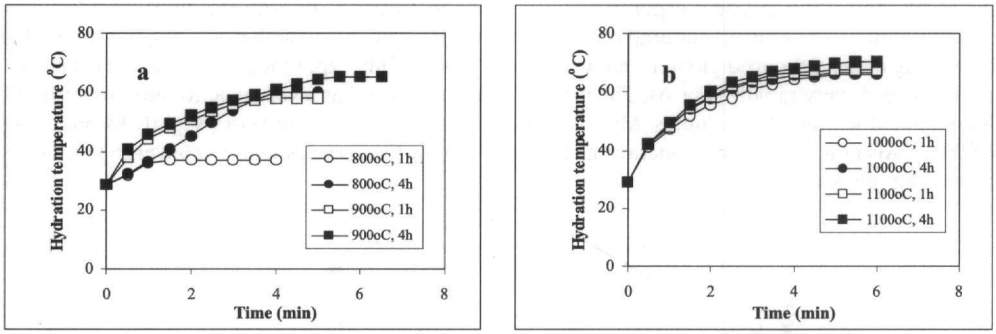


Figure 6. Hydration temperatures developed during slaking of the lime, a) 800 and 900°C, b) 1000 and 1100°C.

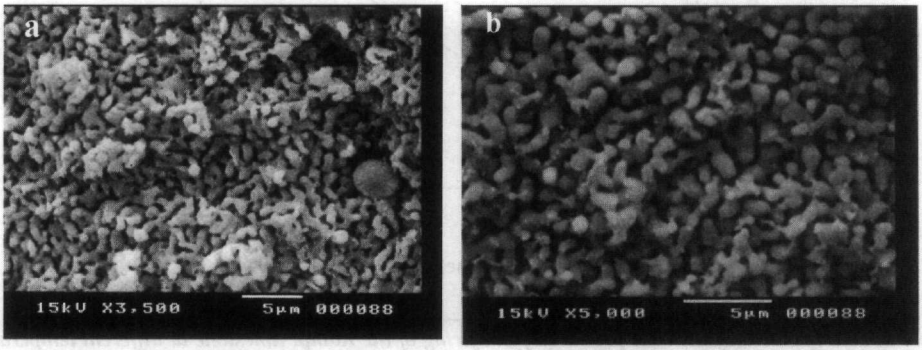


Figure 7. SEM micrographs of lime produced at a) 900°C, 1 h and b) 1000°C, 4h. The spherical particle in the right part of photograph a) belongs to amorphous material.

The specific surface area (SSA) of the end products increases gradually up to a maximum value, decreasing thereafter (Fig. 4). This is a well-known trend observed during lime formation (*eg* Scott *et al.* 1983). The decrease of SSA at temperatures higher than 800 CO_2 is due to the sintering of lime crystals observed in the SEM (Fig. 7). Also the lower maximum value observed for the short firing cycle is attributed to the incomplete transformation of calcite crystals (cf. Fig. 2, 3). Finally, the SSA values determined for materials fired at 700°C, which are too high for limestones, are compatible with the existence of a highly reactive phase. However such a phase was not detected by XRD. Therefore, the suggestion for the existence of a precursor amorphous phase for lime crystals is fully justified.

The slaking tests indicate that the lime produced is very reactive. Also, the hydration temperature measured is high. However, although the SSA decreases with increasing temperature, at temperatures higher than 800°C hydration temperature does not decrease. This is attributed to the production of greater amounts of fine material with increasing temperature, due to decrepitation (Fig. 5). The existence of greater amounts of fine material probably attenuates the effect of sintering, which decreases the SSA of lime (Fig. 4) and hence reactivity.

The results obtained showed that the TTT diagrams combined with the kinetic curves are useful tools to determine the optimum conditions for lime production. For the particle size used (2-10 mm), optimum firing conditions for complete conversion of the Kampi limestone to lime are temperature 900°C and 3-4 hours treating time. For greater particle sizes, which are preferred by the Greek industry, it is expected that higher temperatures might be necessary. We are currently working in this direction. In any case firing tests should be followed by specific tests, such as determination of slaking temperature and the behaviour during decrepitation, for evaluation of the produced lime.

REFERENCES

BOYNTON, R.S. (1980) *Chemistry and technology of lime and limestone*. Wiley Interscience N.Y. 534 pp.

CARR, D.D., ROONEY L.F. & FREAS, R.C. (1994) Limestone and dolomite. In: *Industrial Minerals and Rocks* (D.D. Carr ed). AIME Soc. Pp 605-629.

HATZILAZARIDOU, K., CHALKIOPOULOU F. & GROSSOU-VALTA, M. (1998) Greek Industrial Minerals.

Current status and trends. *Ind. Miner.* 369, 45-63.

KANTIRANIS, N. FILLIPIDIS, A, TSIRAMBIDIS, A., CHRISTARAS, V., & KASOLI-FOURNARAKI, A. (2000) Çégh-Ca quick lime and hydrated lime of the limestone from Agios Panteleimonas Florina for use in water processing. Proc. 1st Conference of the Commission of Economic Geology Mineralogy and Geochemistry Kozani, 177-183 (in Greek).

KALIAMBAKOS, D. & PANAGOPOULOS K. (1995) Applicability of the dolomitic marble waste of Thassos Island as filler for limiting the relative harmful environmental impacts. *Ind. Miner.* 333, 29-37.

LASKARIDIS K. (1994) Greek white calcitic marbles examination and appraisal for industry. *Ind. Miner.* 319, 53-57.

MANNING, D.A.C. (1995) *Introduction to industrial minerals*. Chapman & Hall, London, 276 pp.

MONOPOLIS, D. (1969) Geological Map of Greece. Arta Sheet.

PUTNIS, A. & MCCONNELL, J.D.C. (1980) *Principles of Mineral Behaviour.* Elsevier N. York. 257 pp.

REPOUSKOU, E. CHRISTIDIS, G., MARKOPOULOS TH. & SKARPELIS, N. (1999) Geology, physical and chemical properties of carbonate rocks from Crete, Greece. In: C.J. Stanley et al eds): *Mineral deposits: Processes to Processing*. A.A. Balkema, Rotterdam, 1141-1144.

SCOTT, P.W., THANOON, TH. & ARODIOGBU, C.O.F. (1983) Evaluation of limestone and dolomite deposits. In: Atkinson K. & Brassington, R. eds) *Prospecting and evaluation of non metallic rocks and minerals.* Institution of Geologists, London. 107-126.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1177-1182, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1177-1182, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

UPGRADING OF K-FELDSPARS OF SAMOTHRAKI ISLAND (NE AEGEAN SEA) IGNEOUS ROCKS FOR USE IN THE CERAMIC AND GLASS INDUSTRY

M. VLAHOU[1], G. CHRISTOFIDES[1], K. SIKALIDIS[2],
A. KASSOLI-FOURNARAKI[1], G. ELEFTHERIADIS[1]

ABSTRACT

K-feldspar phenocrysts from Samothraki island igneous rocks were upgraded by magnetic separation techniques and removal of mica, titanite and harmful oxides present as inclusions in the phenocrysts was achieved. Chemical analyses and technological tests were performed in order to compare free of inclusions and inclusion – bearing K-feldspar samples. Magnetic separation was proved adequate to upgrade the studied samples having particle size –0.5 to + 0.2 mm, resulting to high quality K-feldspars (Total alkalis> 15 wt%, Fe_2O_3 0.08 wt%, TiO_2 0.04 wt%) suitable even for specific ceramic and glass products.

KEY WORDS: Northeast Aegean, Samothraki, K-feldspar, upgrade, uses, ceramics, glasses.

1. INTRODUCTION

The quality of feldspars as industrial raw materials is highly dependant on their chemical composition, and mainly on their alkalis content. Feldspars are used in the ceramic industry as important fluxing agents. The role of the flux in the ceramic body is to soften in an early stage during firing and to form a glassy matrix that will bond together the other constituents on solidification (Watson 1981). The long fusion range makes high alkali feldspars suitable for the production of porcelain bodies. Higher alkalis content results to greater fluxing action, and consequently lower softening temperature and melting point. According to Deer et al. (1992) the potassium end-member ($KAlSi_3O_8$), under anhydrous conditions and pressure of 1atm, has a melting point of 1155°C. The sodium end member ($NaAlSi_3O_8$) under the same conditions melts at 1118°C. The K_2O/Na_2O ratio of the feldspar used as flux, affects the firing temperature of the ceramic body and the degree of sintering of the product. The increase in the amount of K-feldspar against Na-feldspar in a ceramic body increases the refractoriness of the material produced (Bolger 1995a). During thermal treatment, the contained Al_2O_3 assists the formation of mullite, which acts as matrix reinforcement improving the product's compression strength (Harada et al. 1996). Sintering, whiteness, translucency, chipping, peeling, and crazing are some of the technological characteristics of ceramics that are influenced by feldspars (Sikalidis et al. 1997).

In the glass industry feldspars are used as a source of aluminium and silica (Harben 1992) but their fluxing ability is also useful. Feldspars have a long and low vitrification curve that allows a high degree of control on the product. Aluminium in glass acts as a stabilizer improving the thermal, chemical, scratching resistance, as well as the crushing and compressing strength (Bolger 1995a). It also inhibits vitrification and increases viscosity during glass forming process (Watson 1981, Harben & Bates 1990, Potter 1997).

Generally, feldspars quality is connected to the ceramic or glass product specifications. They can be classified into different qualities mainly according to their K_2O/Na_2O ratio, and to their iron and titanium as well as other colouring oxides content, which should not exceed certain percentages. Feldspars with high K_2O content, and chemistry that does not deviate significantly from the theoretical end member, are considered of premium quality. Special care should be taken for the refractory minerals that are present as inclusions in natural occurring feldspars due to anomalies in the vitrification curve and specs they could attribute to the product. In addition, since they are mainly used as fluxing agents, the grain size distribution is also very important (Bolger 1995b).

This study is an effort to upgrade the K-feldspars of Samothraki igneous rocks by magnetic separation as a simple and economic method in dry state, towards their uses in ceramic and glass industry. The results were verified by chemical analyses and technological tests on treated samples and compared with similar results of

1. Aristotle University of Thessaloniki, Dept. Mineralogy-Petrology-Economic Geology, 540 06 Thessaloniki, Macedonia, Greece.
2. Aristotle University of Thessaloniki, Dept. of Chemical Engineering, 540 06 Thessaloniki, Macedonia, Greece.

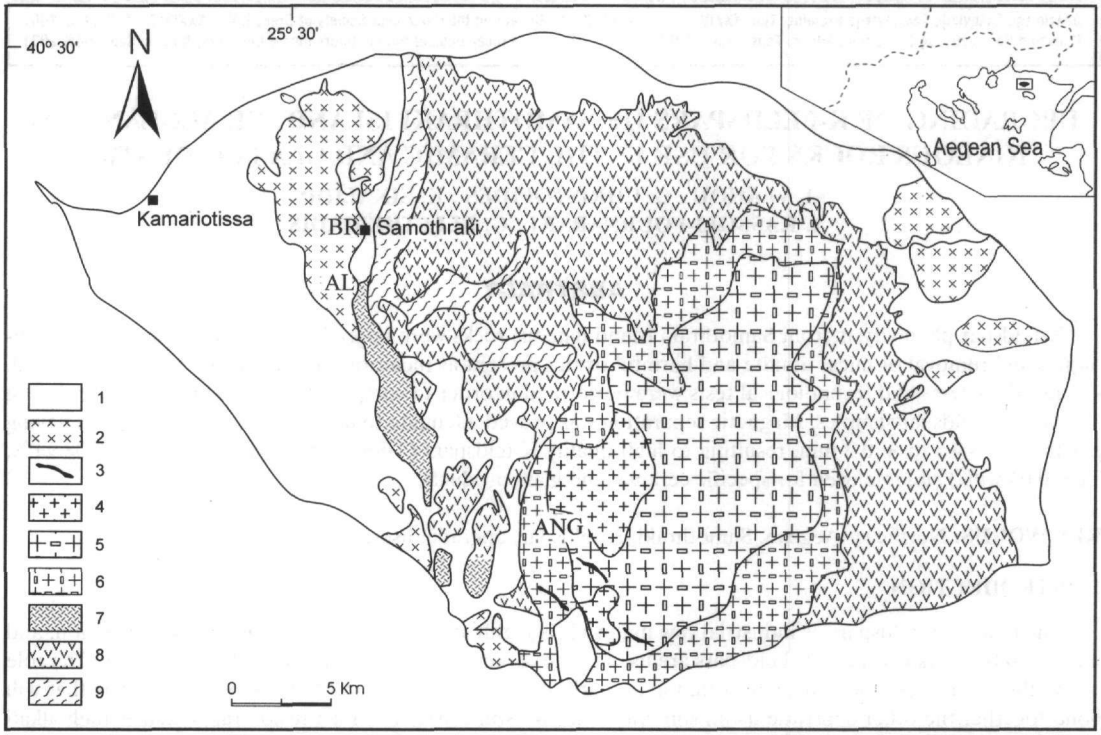


Fig. 1. Schematic geological map of the Samothraki island according to Christofides et al. (2000). 1:Tertiary-Quaternary sedimentary rocks, 2:Tertiary volcanics, 3:Micro-granite, 4: Biotite-granite, 5:Porphyritic quartz-monzonite to granite, 6:Porphyritic micro-quartz-monzonite to micro-granite, 7:Gabbrodiorite, 8:Ophiolites, 9:Basement rocks. BR = Brehos, AL = Alonia, ANG = Anginaros.

non-treated (inclusion – bearing) samples (Vlahou et al. 2000).

2. GEOLOGICAL AND PETROGRAPHICAL DATA

The Samothraki island is situated in the northeastern Aegean (Fig. 1) and geotectonically belongs to the Circum-Rhodope Belt (Kaufmann et al. 1976). The Mesozoic basement consists of low grade metamorphic rocks comprising argillaceous and quartzose slates, schistose greywackes and marbles (Davis 1963, Heimann 1967). In normal contact with the basement is the Upper Jurassic ophiolitic unit (Tsikouras et al. 1990) that comprises gabbro, diorite, diabase and basalt. The ophiolitic unit is overlain discordantly by Eocene sedimentary rocks.

The central and norhteastern part of the island is occupied by the Miocene Samothraki granite. The granite is chemically quite homogeneous but on the basis of mineralogical and textural criteria it can be divided into four main types; porphyritic micro-quartz-monzonite to micro-granite, porphyritic quartz-monzonite to granite, biotite-granite and micro-granite (Christofides et al. 2000). Generally, the pluton is characterized by a strongly porphyritic texture with K-feldspar megacrysts in the periphery of the body opposed to the center where it is mostly equigranural. The K-feldspar phenocrysts that can measure more than 8cm in length, are present in more than 10% in the porphyritic micro-quartz-monzonite and in smaller but still significant amounts in the porphyritic quartz-monzonite. Other minerals present are plagioclase, quartz, biotite, and hornblende.

The above K-feldspar megacrysts are white to pale greyish in colour and very often have inclusions of plagioclase, quartz, biotite, hornblende, and traces of titanite. The feldspar reserves calculated for the minimum percent (10%) only for the porphyritic micro-quartz-monzonite and only for the apparent deposits are over 15,000t.

Volcanic domes of Miocene age (Eleftheriadis et al., 1994) are situated mainly NW of the pluton intruding older formations. Chemically, these rocks are intermediate to acid, showing strongly porphyritic texture with characteristic phenocrysts of K-feldspars reaching 10 cm in length. Mineral constituents include sanidine,

plagioclase, quartz, and biotite. Hornblende is also present in significant amounts only in certain areas, while augite is also present in smaller amounts (Eleftheriadis et al. 1989, 1993). Sanidine phenocrysts are euhedral, white to pink with inclusions of plagioclase, biotite, hornblende, opaque minerals, and traces of pyroxene and titanite. Apparent feldspar reserves calculated only for the two domes of Brehos and Tourli are more than 5,000t and 2,000t respectively, while the reserves of other locations exceed greatly the previous numbers. Zeolite and some calcite are also present as alteration products.

3. MATERIALS AND METHODS

Two samples KF1 and KF2 of feldspar megacrysts from Samothraki volcanic rocks of Brehos dome (BR, Fig.1) and another one, KF3, from the porphyritic micro-quartz-monzonite of Anginaros area (ANG, Fig.1) were selected. KF1 represents unaltered crystals, whereas KF2 represents partly zeolitized crystals of K-feldspars hosted in the dacitic dome. An altered whole rock sample MAL104, from the locality Alonia (AL, Fig.1) is also studied and compared to the previous. It is an altered dacite that consists of plagioclase, quartz, sanidine, hornblende, and biotite partly opacitized while titanite and opaque minerals are present as accessories.

The above samples were crushed and sieved. The fraction of –0.5 to +0.2 mm was treated by a Frantz isodynamic magnetic separator to eliminate basically the femic inclusions found in the megacrysts. The current intensity used was 0.9 amps with an inclination of 10°, in accordance to Hutchison (1974). The free from inclusions material was then pulverized in a tungsten carbide barrel gyro-mill. Chemical characteristics of this material were determined by a Perkin Elmer 5000 Atomic Absorption Spectrophotometer.

For the study of technological characteristics, specimens were prepared by powder pressing at 500 kgf/cm^2 in a cylindrical mold. The specimens were subjected to thermal treatments for three hours at the peak temperatures 1000, 1050, 1100, 1150 and 1200°C. Technological tests and measurements, according to the American Standard Testing Methods (ASTM) and the English China Clays Co. (1977) were followed, and the degree of sintering, firing shrinkage, water absorption and whiteness of the specimens was determined.

Table 1. Chemical analyses (wt%) of K-feldspar samples of Samothraki igneous rocks non-treated and treated by magnetic separator.

	KF1		KF2		KF3		MAL104	
	Non-treated	Treated	Non-treated	Treated	Non-treated	Treated	Non-treated	Treated
SiO_2	64,72	65,00	63,85	64,74	66,89	65,60	66,78	67,44
TiO_2	0,28	0,09	0,34	0,06	0,19	0,07	1,02	0,08
Al_2O_3	17,85	18,39	17,56	18,24	17,15	18,13	14,20	18,35
Cr_2O_3	*	-	*	-	*	-	*	-
Fe_2O_3	0,42	0,17	0,69	0,16	0,39	0,15	3,10	0,29
MnO	0,014	*	0,015	*	0,007	*	0,167	*
MgO	0,08	0,10	0,10	0,11	0,09	0,10	1,12	0,13
CaO	1,34	1,65	1,60	1,89	0,96	1,55	3,30	4,05
Na_2O	3,65	3,47	3,82	3,49	3,43	3,29	4,25	4,16
K_2O	10,85	10,62	10,67	10,37	10,79	10,87	3,86	3,87
P_2O_5	0,055	0,05	0,055	0,05	0,083	0,09	0,220	0,10
LOI	0,59	0,85	1,06	0,69	0,24	0,10	1,94	1,90
Total	99,85	100,39	99,76	99,80	100,22	99,95	99,96	100,37
K_2O+Na_2O	14,5	14,1	14,5	13,9	14,2	14,2	8,1	8,0
K_2O/Na_2O	3,0	3,1	2,8	3,0	3,1	3,3	0,9	0,9

4. RESULTS AND DISCUSSION

Chemical analyses of the studied samples are given in Table 1. Free silica calculated, being in very low percentage is not affected by magnetic treatment (Hutchinson, 1974) and is known that is needed anyway in a ceramic batch. The alkalis content shows a small change that could be attributed to the removal of mica, amphiboles, titanite and opaque minerals and the subsequent normalization of the analysis. This change however is in the range of analytical error. The K_2O+Na_2O sum decreases slightly, while their ratio somewhat increases in all samples. Potassium affects the range of softening temperature and increases the viscosity of the produced glassy matrix affecting the mechanical strength and the distortion of the ceramic product. The total alkalis content determined is acceptable for most applications in the ceramic and glass industry.

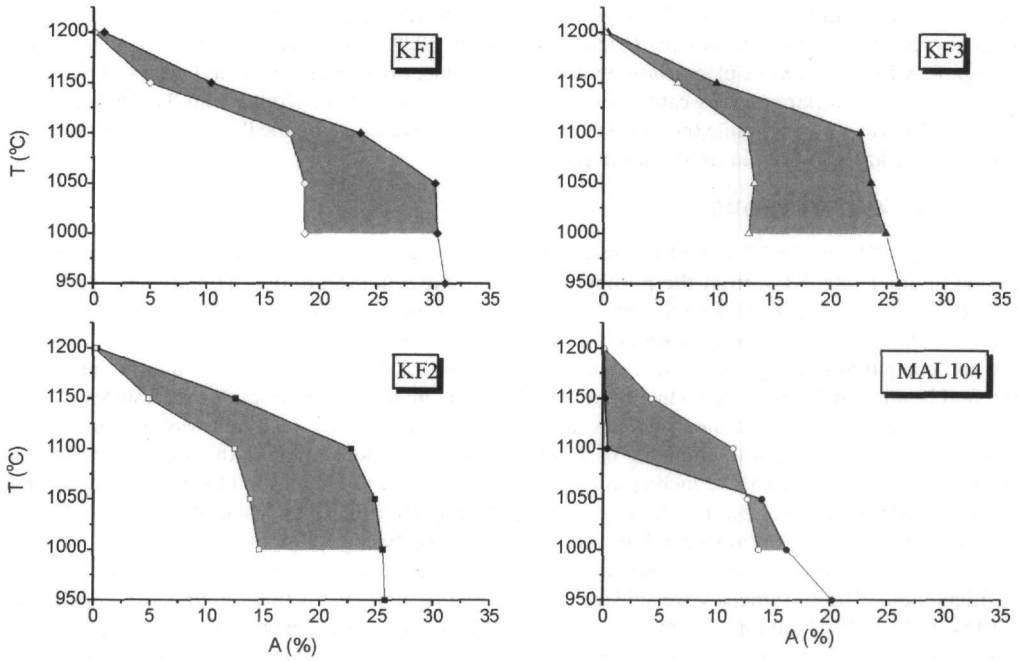


Fig. 2. Effect of temperature (T°C) on water absorption (A%) of the four specimens studied from Samothraki igneous rocks. Open symbols = treated material, closed symbols = non-treated material.

Magnetic separation was found to be effective in eliminating MnO, while MgO content showed no change in the mineral samples, where in the whole rock sample a striking decrease was observed. Fe_2O_3 content dropped after magnetic treatment close to the limit of 0.1 wt% needed for non-coloured glass products (Bolger, 1995b) and for ceramic whitewares and porcelain as well; while TiO_2 content dropped from about 0.3 wt% below 0.1 wt% in all samples. In specific white ceramic products a requirement of TiO_2 content 0.03 wt% is generally acceptable (Sikalidis, 1998). In general, the decrease observed in Fe_2O_3, TiO_2, and MnO suggests that the colouring oxides are mainly attributed to the femic inclusions present in the megacrysts (Vlahou et al. 2000). Al_2O_3 content is high in all samples and ranges from 18.13 to 18.39 wt%.

The particle size distribution of the milled powder used for the technological tests was found to be under 75μm in 90% for all samples.

Technological characteristics values of the Samothraki feldspar specimens are given in Table 2 and the effect of temperature on water absorption is presented in figure 2. In the same figure differences between treated and non-treated specimens are shown.

Table 2. Water absorption and whiteness values of the samples investigated.

	KF1	KF2	KF3	MAL104
Water absorption (wt %)				
Thermal treatment at 1000°C	17,1	14,7	12,8	13,7
1050°C	18,7	13,9	13,3	12,7
1100°C	17,4	12,5	12,7	11,5
1150°C	5,0	4,9	6,6	4,3
1200°C	0,0	0,2	0,1	0,1
Whiteness (% of MgO)				
Before thermal treatment	84,5	83,6	83,1	81,2
Thermal treatment at 1200°C	51,2	83,6	83,0	79,5

Sindering takes place after thermal treatment at around 1050°C. Consequently, above this temperature the water absorption of both treated and non-treated specimen drops abruptly until it reaches zero values (Fig. 2). The decreasing rate of water absorption in percentage for the non-treated specimens is higher, indicating that the presence of inclusions fasten sintering process. Above 1150°C, water absorption values of both treated and non-treated specimens converge until they reach zero values at 1200°C.

Whiteness values, as percentage from the "absolute white" of a MgO standard, of treated powders of K-feldspar samples are given in Table 2. Significant improvement compared to data from non-treated powders (Vlahou et al. 2000), was obtained in all samples. As it was expected the comparative difference in values of the whole rock sample MAL104 was more significant. The whiteness values of specimens prepared with magnetically separated materials after thermal treatment (Table 2) are accepted for most applications. The lower value of KF1 specimen is attributed mainly to the higher content of colouring materials.

5. CONCLUSIONS

Megacrysts of K-feldspars from Samothraki igneous rocks were found to have elevated values of colouring oxides, like Fe_2O_3 and TiO_2 (Vlahou et al. 2000). These oxides were mainly attributed to the femic inclusions present in the megacrysts. Upgrading of K-feldspars by magnetic separation gave rise to a material of good whiteness, low water absorption, and sindering that renders them useful for ceramics fired at temperatures of P.C.E 08 to 01 British Cones and in some cases 1 to 5 British Cones. In conclusion, magnetic separation of the felsic inclusions was found to be adequate to produce a material of improved quality having chemical and technological characteristics accepted for all conventional applications in ceramic and glass industry.

Upgrading of the whole rock sample by magnetic separation produced a material of very good technological characteristics and similar quality to that of the other three specimens.

ACKNOWLEDGEMENTS

We owe thanks to Dr. T. Hatzinikolaou of Microfine Hellas A.M.E. for helping in the whiteness measurements of our samples.

REFERENCES

American Standard Testing Methods D-422/72, C-775-79, C-689-80, C-369, C-326-76, C-373-77& 77a, C-24-79

BOLGER R. (1995a) Raw materials for pigments fillers and extenders. An IM Consumer survey. Ed. R.L. Bolger and M.J. O'Driscoll, Industrial Minerals Publ.

BOLGER R. (1995b) Feldspar and nepheline syenite, Turkish delight in export sales. Ind. Miner., 332, 25-45.

CHRISTOFIDES G., ELETHERIADIS G., ESSON J. (1990) Preliminary results on the magmatic evolution of the island of Samothraki granite (N. Greece). Geolog. Rodop., 2, 213-226.

CHRISTOFIDES G., ELEFTHERIADIS G., ESSON J. SOLDATOS T., KORONEOS A., BROECKER M. (2000) The evolution of the Samothraki granitic pluton (N. Aegean sea, Greece): geochronology, chemical and isotopic constraints for AFC modeling. Proc. 3rd Int. Conf. Geol. Eastern Mediter., eds. Panayides I., Xenophontos C. and Malpas J., Nicosia, Cyprus.

DAVIS E. (1963) Geological structure of the island of Samothraki. Annal. Geol. Pays Hell., 14, 133-188 (in greek).

DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J. (1992) An introduction to the rock forming minerals. Longman Group Ltd.

ELEFTHERIADIS G., ESSON J., CHRISTOFIDES G. (1989) Petrology and geochemistry of Tertiary volcanics from Samothraki (N. Greece). Bull. Geol. Soc. Greece, 23[2], 429-442.

ELEFTHERIADIS G., ESSON J., SOLDATOS T., CHRISTOFIDES G.(1993) Magmatic evolution of the Tertiary volcanic rocks of Samothraki island (Thrace, N. Greece). Honorary Publication A. Panagos Vol. A Ed. Athens Polytechnical School.

ELEFTHERIADIS G., PE-PIPER G., CHRISTOFIDES G., SOLDATOS T., ESSON J. (1994) K-Ar dating of the Samothraki volcanic rocks, Thrace, North-Eastern Aegean (Greece). Bull. Geol. Soc. Greece, 30[1], 205-212.

ENGLISH CHINA CLAYS INTERNATIONAL PUBLICATIONS (1977) Routine Testing of Ceramic Materials, Roadway Smith Ltd, Bournemouth.

HARADA R., SUGIYAMA N., ISHIDA H.(1996) Al_2O_3-strengthened feldspathic porcelain bodies: Effects of the amount and particle size of alumina. Ceram. Eng. Sci. Proc., 17, 88-98.

HARBEN P. (1992) The industrial minerals handybook. A guide to markets, specifications, and prices. Ind. Miner.

Divis. Metal Bull. PLC, London.
HARBEN P.W., BATES R.L. (1990) Industrial Minerals. Geology and World Deposits. Ind. Miner. Divis. Metal Bull. PLC, London.
HUTCHISON C.S. (1974) Laboratory handbook of petrograpic techniques. John Wiley & sons, Inc., New York.
HEIMANN K. (1967) Ueber das Alter praetertiaerer Gesteine des Nordwestteils der Insel Samothraki (Griechenland). Proc. Acad. Athens, 42, 153-160.
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, 18, 225-230.
POTTER M.J. (1997) Feldspar. Amer. Ceram. Soc. Bull., 76[6], 96-97.
SIKALIDIS C. (1998) Inorganic industrial raw materials. A.U.Th., Thessaloniki, 76.
SIKALIDIS C.A., KASSOLI-FOURNARAKI A., FILIPPIDIS A. (1997) Feldspars from the Paranesti Pegmatite veins (N.E. Greece) for the ceramic and glass industry. Interceram, 46, 227-231.
TSIKOURAS B., PE-PIPER G., HATZIPANAGIOTOU K. (1990) A new date for the ophiolite on the northeastern margin of the Vardar zone, Samothraki, Greece. N. Jb. Miner. Mh., 11, 521-527.
VLAHOU M., CHRISTOFIDES G., SIKALIDIS C., KASSOLI-FOURNARAKI A., ELEFTHERIADIS G. (2000) Investigation of some characteristics of K-feldspars from Samothraki igneous rocks for use in the ceramic industry. Interceram, 49, 290-297.
WATSON I. (1981) Feldspathic fluxes - the rivalry reviewed. Ind. Miner., 163, 21- 45.

ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ
ENERGY RESOURCES

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1185-1194, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1185-1194, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΑΝΘΡΑΚΟΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΙΚΟΥ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΣ ΑΧΛΑΔΑΣ Ν. ΦΛΩΡΙΝΗΣ*

ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ Π.Α.[1], ΒΛΑΧΟΥ Α.[2], ΑΜΠΑΤΖΗ Σ.Μ.[1], KHANAGA P.[3], RIEGEL W.[3]

ΣΥΝΟΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε σε μία πρώτη φάση το λιγνιτικό κοίτασμα Αχλάδας Ν. Φλωρίνης από ανθρακοπετρογραφικής σκοπιάς, με στόχο την ταξινόμηση του λιγνίτη σε λιθότυπους και την εξαγωγή πρώτων συμπερασμάτων για το παλαιοπεριβάλλον σχηματισμού. Κατά την υπόψη μελέτη, που είχε στόχο μία πρόδρομη ανθρακοπετρογραφική διερεύνηση του κοιτάσματος, ελήφθησαν 12 δείγματα λιγνίτη από δύο αντιπροσωπευτικές γεωτρήσεις. Με βάση τα αποτελέσματα της ανθρακοπετρογραφικής μελέτης και την ποσοτική αξιολόγηση αυτών διαμορφώθηκαν οι δείκτες συνθηκών υγρασίας (GI), βλάστησης (VI), στάθμης υδροφόρου ορίζοντα (GWI) και διατήρησης ιστών (TPI). Με το συσχετισμό δε των δεικτών αυτών και τη χρήση διαγραμμάτων, εξάγονται συμπεράσματα για το παλαιοπεριβάλλον και τις συνθήκες σχηματισμού.

ABSTRACT

The present paper is a first stage study of the Achlada lignite deposit (Florina Domain) from the coal petrography aspect, aiming at the lignite classification in lithotypes and the extraction of initial conclusions concerning the paleoenvironment of the lignite formation.

The Achlada deposit spreads at the NE end of the east borderlands of the Florina basin of a SW-NE axis, occupies an area of approximately 7,2 Km^2 and is a part of the broader tectonic trench of Monastirion-Florina-Ptolemais-Kozani-Servia, which is NW-SE directed and of Miocene age. Due to erosion processes, the lignite deposit with its host rocks is separated into two areas, the Northeastern, where greater thicknesses occur, and the Southwestern (KOTIS TH. et al., 1995).

The lignite deposit consists of alternations of mostly thin lignite layers (of approximate thickness up to 23 m) with sediments. The sediments of the lignitiferous suite are mainly sands; mostly fine grained and every now and then clayey, rarely medium grained and including psephit. Besides the lignite layers, layers of humic clays often occur with fragments of xylite and flora residues every now and then.

During the present study, which aimed at a forerunning coal petrographic examination of the deposit, 12 lignite samples have been taken from two representative boreholes.

This initial stage of the research shows that the primal macerals of the Achlada deposit basically belong to the huminite group and secondarily to the liptinite group, while the third corresponding category of the inertinite group almost vanishes.

From the first category greater percentages are occupied by the maceral densinite (≈31%) followed by attrinite (≈25%), textoulminite (≈22%) and eu-ulminite (≈3%), while the second corresponding category gives cutinite (≈8%), liptodetrinite (≈3%), sporinite (≈2,5%) and relatively low percentages of resinite and alginite.

The participation of inorganic components is mainly characterized by the relatively low presence of pyrite and clay.

According to the results of the coal petrographic study and their quantative evaluation the following indexes have been calculated; gelification index (GI), vegetation index (VI), groundwater influence index (GWI) and tissue preservation index (TPI). With the correlation between these indexes and the use of diagrams, conclusions are derived concerning the paleoenvironment and the conditions of the lignite formation.

From the VI/GWI relationship conclusions are derived concerning the hydrologic status and the nutritient components supply and from the TPI/GI relationship the paleoenvironment in relation to the groundwater level. The evaluation of the data shows that the host environment of the maternal flora was telmatic with mainly mesotrophic and partly rheotrophic conditions (swamp), while for a time period -at least- just before the end of

* PRELIMINARY COAL PETROGRAPHIC STUDY OF THE ACHLADA LIGNITE DEPOSIT IN THE FLORINA DOMAIN

1. Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80 Ζωγράφου - Αθήνα
2. Δ.Λ.Ε., Δ.Ε.Η., Κηφισού και Δυρραχίου (Ροσινιόλ), 104 43, Αθήνα
3. Institute and Museum for Geology and Paleontology, Goldschmidtstr. 3, 37075 Goettingen, Germany

the mire, the environment has changed into a wet area with more intensely telmatic conditions.

The conditions of the peat formation were, of course, repeating -frequent alternations with sediments periodically- but always within the scope of a similar environment.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Νεογενές, Γαιάνθρακας, Λιγνίτης, Ανθρακοπετρογραφία, Παλαιοπεριβάλλον, Λιθότυποι, Μακροανάλυση, Μικροανάλυση

KEY WORDS: Neogene, Coal, Brown Coal, Lignite, Coal Petrography, Paleoenvironment, Lithotypes, Macroanalysis, Microanalysis

ΓΕΩΤΡΗΣΗ / ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	ΒΑΘΗ (m)
77 / 7	38,50 - 38,80
77 / 11	64,70 - 66,10
77 / 15	89,70 - 90,30
77 / 21	101,00 - 101,30
77 / 24	116,30 - 117,60
77 / 27	137,70 - 138,20
86 / 1	18,90 - 19,50
86 / 12	38,60 - 38,90
86 / 17	65,00 - 65,30
86 / 23	82,00 - 82,70
86 / 28	94,00 - 94,60
86 / 31	115,90 - 117,30

Πίνακας 1: Γεωτρήσεις από τις οποίες ελήφθησαν τα δείγματα για ανθρακοπετρογραφική ανάλυση και αντίστοιχα βάθη.

Table 1: Boreholes from which the samples for coal petrographic analysis have been taken and corresponding depths.

1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Η υποπεριοχή Αχλάδας-Μελίτης καλύπτει το Βορειοανατολικό τμήμα των Ανατολικών περιθωρίων της λεκάνης Φλωρίνης. Γεωλογικά δεν αποτελεί ανεξάρτητη ενότητα, αλλά τμήμα της ευρύτερης γεωλογικής δομής της λεκάνης Φλώρινας και ειδικότερα των Ανατολικών περιθωρίων αυτής, όπως έχει στη σχετική εργασία των ΚΩΤΗ Θ., ΜΕΤΑΞΑ Α., ΠΛΟΥΜΙΔΗ Μ. και ΒΑΡΒΑΡΟΥΣΗ Γ. (1995) αναφερθεί. Οι συγγραφείς αυτοί μελέτησαν ιδιαίτερα το συγκεκριμένο γεωλογικό χώρο και διέκριναν τους σχηματισμούς που αναφέρονται κατωτέρω εξαιρετικά συνοπτικά (βλ. και σχήματα 1 & 2).

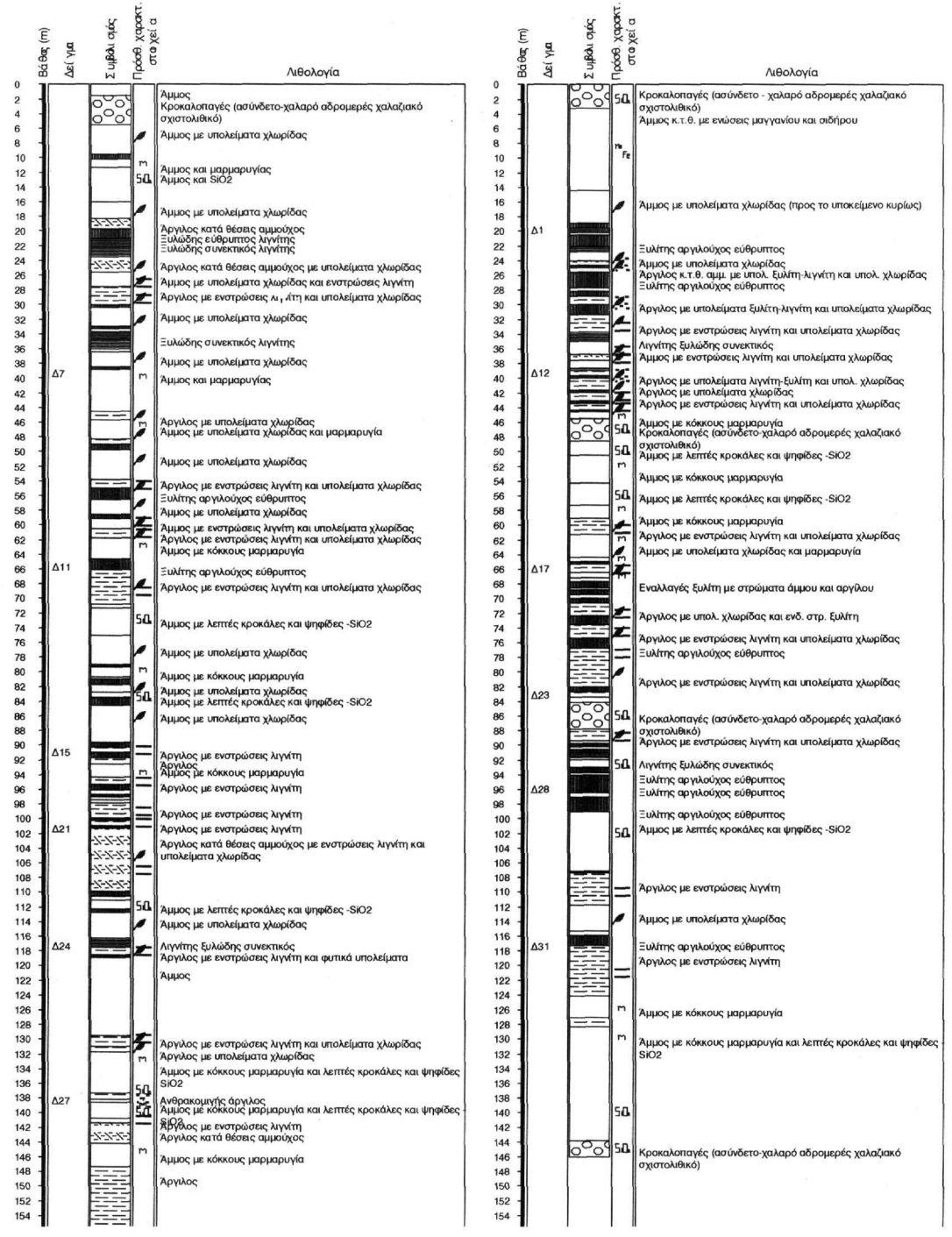
Το υπόβαθρο και τα περιθώρια της λεκάνης συνίστανται από τους Προτριτογενείς σχηματισμούς. Οι τεταρτογενείς αποθέσεις καλύπτουν ολόκληρη την έκταση της υποπεριοχής Αχλάδας-Μελίτης και συνίστανται από τις σύγχρονες προσχώσεις και αποθέσεις και τον ελουβιακό μανδύα. Τα νεογενή ιζήματα των Ανατολικών περιθωρίων της λεκάνης Φλωρίνης διαχωρίστηκαν σε δύο διακριτούς ορίζοντες:

- ⇨ την ανώτερη Νεογενή σειρά και
- ⇨ την κατώτερη Νεογενή σειρά.

Στο χώρο της υποπεριοχής Αχλάδας-Μελίτης το Νεογενές αρχίζει από τα ιζήματα της κατώτερης σειράς, στα οποία φιλοξενείται η λιγνιτοφορία, κύρια ξυλιτικού τύπου. Η σειρά αυτή διαχωρίστηκε σε τρεις ενότητες στρωμάτων:

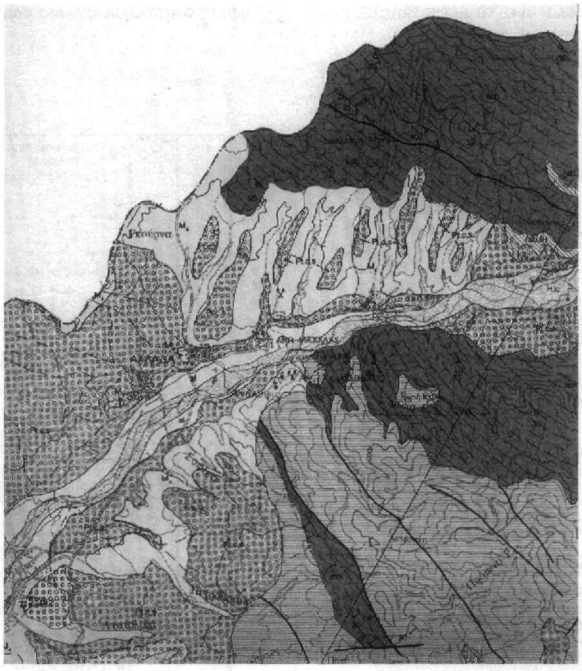
i. Υπερκείμενα στρώματα,
ii. Λιγνιτοφόρος στιβάδα και
iii. Υποκείμενα στρώματα.

Η λιγνιτοφόρος στιβάδα απαρτίζεται από το σύνολο των λιγνιτικών στρωμάτων και τις ενδιάμεσες ενστρώσεις. Τα στείρα ιζήματα της στιβάδος συνίστανται κυρίως από λεπτόκοκκες, αργιλούχες άμμους, κατά θέσεις μεσόκοκκες και ψηφιδομιγείς, με φυτικά λείψανα και ξυλιτικά τεμάχια. Οι λιγνιτικές ενστρώσεις, ποικίλου πάχους και αριθμού, απαρτίζονται από λιγνίτες κύρια ξυλιτικού τύπου. Κατά θέσεις συναντώνται ενστρώσεις σκληρών ψαμμιτών και στο κάτω μέρος της στιβάδας, ενστρώσεις χαλαζιακών και γνευσιακών κροκαλοπαγών και ψηφιδοπαγών.



Σχήμα 1: Τομές των κοιτασματολογικών γεωτρήσεων ΚΑΧ-77 και ΚΑΧ-86 του λιγνιτικού κοιτάσματος Αχλάδας Φλωρίνης (τα στοιχεία ελήφθησαν από το αρχείο της Δ.Ε.Η.).

Figure 1: Lithologic columns of boreholes KAX-77 and KAX-86 of the Achlada Florina lignite deposit (data have been taken from the P.P.C. files).



Σχήμα 2: Γεωλογικός χάρτης της περιοχής κλίμακας 1:100.000 (ΜΑΤΑΡΑΓΚΑΣ Δ., Ι.Γ.Μ.Ε. 1981, Φύλλο Βεύη) [al: αλλουβιακές αποθέσεις, P_fc,s: κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, άμμοι και κοκκινοχώματα, M4: ασβεστόλιθοι-μάργες, T_m-J_tk,d: ημικρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, δολομίτες, sch: σχιστόλιθοι].

Figure 2: Geologic map of the area (MATARANGAS D., I.G.M.E. 1981, Vevi Sheet) [al: alluvial deposits, P_fc,s: conglomerates, sandstones, sand and red clays, M4: limestones-marls, T_m-J_tk,d: semicrystalline limestones, dolomitic limestones, dolomites, sch: schists] Scale: 1:100.000

2. ΜΑΚΡΟΑΝΘΡΑΚΟΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Η μακροσκοπική παρατήρηση ενός λιγνιτικού στρώματος κάνει άμεσα αντιληπτή την ύπαρξη ταινιών που εκφράζουν διαφορετικούς λιθότυπους με διαφορετική δομή, υφή, χρώμα, φυσικές και τεχνολογικές ιδιότητες. Οι διαφορές που παρατηρούνται στα χαρακτηριστικά των λιθοτύπων αντιστοιχούν είτε σε διαφορετικό τύπο γαιάνθρακα, είτε σε διαφορετικό βαθμό ενανθράκωσης.

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε μακροανθρακοπετρογραφική περιγραφή δειγμάτων από τις γεωτρήσεις #77 και #86 του λιγνιτικού κοιτάσματος της Αχλάδας. Οι περιγραφές των δειγμάτων παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 2 που ακολουθεί.

3. ΜΙΚΡΟΑΝΘΡΑΚΟΠΕΤΡΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ

Στον πίνακα 3 δίνεται η κατ' όγκον ποσοστιαία κατανομή των οργανικών δομικών συστατικών στο οργανικό υλικό. Διαπιστώθηκε ότι γενικά είναι ιδιαίτερα πλούσιο σε Χουμινίτη (>69%), περιέχει Λειπτινίτη σε ποσοστά έως 30%, ενώ ο Ινερτινίτης είναι εξαιρετικά περιορισμένος (<1%).

Χουμινίτες

Η υποομάδα των Χουμοτελινιτών απαντάται πολύ συχνά με ποσοστά που κυμαίνονται από 7 έως 40%. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η συμμετοχή του Τεξτινίτη είναι σχετικά περιορισμένη, αφού εμφανίζεται με ποσοστά που δεν υπερβαίνουν το 4%.

Η υποομάδα των Χουμοντετρινιτών εμφανίζεται συχνότερα απ' όλες με σημαντικά ποσοστά που κυμαίνονται από 35 έως 75% με τον Ντενζινίτη να είναι, στο πλείστον των δειγμάτων επικρατέστερος του Αττρινίτη.

Η επικράτηση του Ουλμινίτη ως προς τον Τεξτινίτη και δευτερευόντως του Ντενζινίτη ως προς τον Αττρινίτη αποτελεί μία πρώτη ένδειξη αυξημένης ζελατινοποίησης. Επίσης η παρουσία ιδιαίτερα αυξημένων ποσοστών θραυσματογενών οργανικών δομικών συστατικών στα δείγματα που αναλύθηκαν υποδηλώνει την ποώδη προέλευση των φυτικών υπολειμμάτων, καθώς και εντονότερες διαδικασίες αποδόμησής τους (ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗΣ, κ.ά., 2000).

*Πίνακας 2: Μακροανθρακοπετρογραφική περιγραφή δειγμάτων από τις γεωτρήσεις #77 και #86. (Σημ. *: βλ. Παρατηρήσεις).*

Table 2: Macropetrographic description of samples taken from boreholes #77 and #86.

ΓΕΩΤΡΗΣΗ				77	77	77	77	77	77	86	86	86	86	86	86
ΔΕΙΓΜΑΤΑ				7	11	15	21	24	27	1	12	17	23	28	31
ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (ΟΡΥΚΤΑ)	ΑΡΓΙΛΟΣ	Διάσπαρτα		X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X
		Ενστρώσεις													
		Πλέγματα													
		Πληρώσεις													
		Διάφορα													
	ΧΑΛΑΖΙΤΙΚΗ ΥΛΗ	Διάσπαρτα		X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
		Σε στρώση							X						
		Σε επιφάν. θραύσης													
	ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗΣ	Διάσπαρτα				Π5*									
		Εντός φυτ. ιστού				Π5									
		Πληρώσεις				Π5									
		Αβορον. συγκρ.				Π5									
		Διάφορα			X	Π5			X						
	ΓΥΨΟΣ														
	ΜΑΡΜΑΡΥΓΥΑΣ							X	X				X		X
	ΑΣΒΕΣΤΗΣ								Π7						
ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ	ΥΑΛΟΣ	Πλέγμα						X	Π4	X					
		Πληρώσεις							Π4		X	X			X
	ΑΝΘΡΑΚΟΜΙΓΗΣ	Υπολείματα φύλλων			X								Π3		
	ΦΥΤΙΚΟΣ ΙΣΤΟΣ	Κλάδοι											Π3	X	
		Ρίζες						X					Π3		
		Διάφορα		X			X		X				Π3	X	
	ΡΗΓΜΕΣ	Εντός φυτ. Ιστού													
		Διάσπαρτα													
		Μεροναφάνα		X		X									
	ΦΟΥΣΙΤΗΣ	Ενστρώσεις		X		X	X			X	X				
		Ορίζοντας													
	ΥΑΛΙΤΗΣ	Θραύσματα	Μερον.				X				X				
			Συχνά					X		X		X			
		Κορμοί - Κλάδοι	Μερον.					X							
			Συχνά	X	X										
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΣΥΝΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ	Συμπαγές		X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
		Μόθρυπτο								X					
	ΘΡΥΜΜΑΤΙΣΜΟΣ	Λεπτορεής								X					
		Αδρορεής		X	X	X			X	X			X	X	X
		Υνώδης				X	X	X			X	X			
	ΠΙΤΣΩΔΗΣ ΘΡΑΥΣΗ	Δεία		Π6		Π6	Π6								
		Κογχώδης													
		Τραχεία				X	X			X		X	X	X	X
		Σχιστώδης		X	X	X	X	X	X		X				
	ΧΡΩΜΑ	Ανοικτό													
		Ενδιάμεσο													
		Σκούρο		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
ΕΙΔΟΣ "ΑΣΠΡΙΤΗ"	Γαιάνθρ. Θερελ. Μάζας			Π1		Π1	Π1		Π1	Π2			Π1		Π1
	"Ιστάνθρακας"			Π1	X	Π1	Π1	X	Π1	Π2	X		Π1	X	Π1
	Αργιλ. Γαιάνθρακας														
	Στρωμ. Γαιάνθρακας														
Ανθρακομιγής	Αργιλος								X						
Ανθρακομιγής	Μάργα														

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

Π1: Αργιλώδης γαιάνθρακας.
Π2: Ανθρακομιγής άργιλος.
Π3: Λεπτά φυτικά όργανα.
Π4: Διάσπαρτο, όχι σε διακριτές περιοχές και λόγω του σκούρου χρώματος του δείγματος η διαπίστωση καθίσταται δυσχερής.
Π5: Συχνή διαπίστωση κρυστάλλων.
Π6: Σε πολύ λεπτή κλίμακα και σε συνδυασμό με τις ενστρώσεις φουσίτη.
Π7: Απολιθωματοφόροι ορίζοντες.

Σημ: Ο όρος «ιστάνθρακας» πρωτοχρησιμοποιήθηκε στις Σημειώσεις του μαθήματος «Ενεργειακές Ορυκτές Πρώτες Ύλες» στο Ε.Μ.Π. ως αντίστοιχος του γερμανικού όρου "Gewebekohle" και προτείνεται διά της παρούσης εργασίας.

Από τα οργανικά δομικά συστατικά της υποομάδας των Χουμοκολλινιτών, επικρατέστερα είναι ο Φλομπαφινίτης, Κορποχουμινίτης και Ψευδοφλομπαφινίτης σε ποσοστά της τάξεως του 1,5%, ενώ ο Γεληνίτης σχεδόν εκλείπει.

Ινερτινίτες

Όπως προελέχθη, η ομάδα των Ινερτινιτών συμμετέχει σε ποσοστά μικρότερα του 1%.

Τα εξαιρετικά χαμηλά έως μηδενικά ποσοστά συμμετοχής των Ινερτινιτών υποδηλώνουν ότι το κρίσιμο σημείο της πτώσης της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα κατά το οποίο έχουμε οξειδωτικές συνθήκες δεν ξεπεράσθηκε.

Λειπτινίτες

Από την ομάδα των λειπτινιτών ο Κουτινίτης, ο Σπορινίτης και ο Λειπτοντετρινίτης είναι τα πιο συχνά εμφανιζόμενα οργανικά δομικά συστατικά, με τον Κουτινίτη να συμμετέχει σε ποσοστό έως και 21%, τον Σπορινίτη έως και 11% περίπου και τον Λειπτοντετρινίτη με μέγιστο ποσοστό συμμετοχής ≅8% ενώ τα υπόλοιπα οργανικά δομικά συστατικά (Ο.Δ.Σ.) της ομάδας εμφανίζονται με μικρότερη συχνότητα.

Η συμμετοχή σε ανόργανα συστατικά χαρακτηρίζεται κύρια από την σχετικά χαμηλή παρουσία σιδηρο-

πυρίτη και αργίλου. Οι μετρήσεις των ορυκτών δεν ελήφθησαν ποσοστιαία υπόψη καθόσον αυτές δεν αντιστοιχούν στην πραγματική συμμετοχή των ανοργάνων υλικών στα δείγματα.

4. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η προβολή των αποτελεσμάτων των παραπάνω μικροανθρακοπετρογραφικών αναλύσεων στο τριγωνικό διάγραμμα του MUKHOPADHYAY (1986, 1989) (σχήμα 3) οδηγεί σε μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα του παλαιοπεριβάλλοντος σχηματισμού του λιγνίτη της Αχλάδας και επιβεβαιώνει τις παραπάνω παρατηρήσεις. Στο σχήμα 3 φαίνεται ότι όλα τα δείγματα περιορίζονται στο κάτω τμήμα του τριγωνικού διαγράμματος, γεγονός που υποδηλώνει συνθήκες υγρού περιβάλλοντος, στο οποίο δεν επικρατούσαν οξειδωτικές συνθήκες ικανές να οξειδώσουν την συσσωρευόμενη οργανική ύλη. Επιπλέον, τα δείγματα 86/1, 86/12, 86/23, 86/28, 77/11, 77/21 και 77/24 τα οποία κείνται πλησιέστερα προς την κορυφή F, υποδηλώνουν καλύτερες συνθήκες διατήρησης των ιστών. Αντίθετα, τα δείγματα 86/17 και 86/31 συγκλίνουν προς την κορυφή L, γεγονός που υποδηλώνει εντονότερη βακτηριδιακή αποδόμηση της οργανικής ύλης και επικράτηση έντονα ανοξικών συνθηκών. Τέλος, τα υπόλοιπα δείγματα (77/7, 77/15 και 77/27) παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά.

Ο δείκτης διατήρησης φυτικών ιστών (tissue preservation index, TPI) αποτελεί μέτρο του βαθμού χουμοποίησης του τυρφογενετικού υλικού και καθορίζεται ως ο λόγος των οργανικών δομικών συστατικών, τα οποία εμφανίζουν ιστό προς τα μη δομημένα οργανικά δομικά συστατικά. Υψηλές τιμές TPI δηλώνουν την παρουσία καλά διατηρημένου φυτικού υλικού και την επικράτηση δενδρώδους βλάστησης (DIESSEL, 1992). Οι ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗΣ κ.ά. (2000) προτείνουν μία ελαφρά τροποποίηση του τύπου MARKIC and SACHSENHOFER (1997) που δίνει τον TPI, η οποία λαμβάνει επιπλέον υπόψη στον παρονομαστή την συγκέντρωση του Ινερτοντετρινίτη, ενός οργανικού δομικού συστατικού που δεν διαθέτει δομή. Ο δείκτης διατήρησης φυτικών ιστών δίνεται από την σχέση:

$$TPI = \frac{\text{ΧΟΥΜΟΤΕΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΚΟΡΠΟΧΟΥΜΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΦΟΥΣΙΝΙΤΗΣ}}{\text{ΑΤΤΡΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΝΤΕΝΖΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΓΕΛΗΝΙΤΗΣ} + \text{ΙΝΕΡΤΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ}}$$

Ο δείκτης ζελατινοποίησης (gelification index, GI) αποτελεί μέτρο των συνθηκών υγρασίας στον παλαιοτυρφώνα και προσδιορίζεται από τον λόγο των έντονα ζελατινοποιημένων οργανικών δομικών συστατικών προς τα μη ζελατινοποιημένα. Αυξημένη τιμή GI υποδηλώνει αυξημένη υγρασία, που αποτελεί ένδειξη αυξημένου ρυθμού βύθισης της λεκάνης ιζηματογένεσης. Αντίθετα, μείωση της τιμής του GI υποδηλώνει ξηρές συνθήκες στην επιφάνεια του τυρφώνα ή ακόμα και οξείδωση. Ο δείκτης ζελατινοποίησης δίνεται από την σχέση:

$$GI = \frac{\text{ΟΥΛΜΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΧΟΥΜΟΚΟΛΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΝΤΕΝΖΙΝΙΤΗΣ}}{\text{ΤΕΣΤΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΑΤΤΡΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΙΝΕΡΤΙΝΙΤΗΣ}}$$

F = Χουμοτελινίτης + Κορποχουμινίτης + Σπορινίτης + Κουτινίτης + Ρεζινίτης + Σουμπερινίτης
L = Χουμοντετρινίτης + Γεληνίτης + Λειπτοδετρινίτης + Αλγινίτης
Q = Ινερτινίτης

Από τους δύο αυτούς δείκτες μπορεί επίσης να εκτιμηθεί και ο ρυθμός τυρφογένεσης. Όταν το οργανικό φυτικό υλικό αποτίθεται με ταχείς ρυθμούς, η οξείδωση περιορίζεται, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα υψηλή τιμή του δείκτη GI και, στις περισσότερες περιπτώσεις, υψηλή τιμή του TPI (LAMBERSON et al., 1991).

Για καλύτερη κατανόηση και επαλήθευση των συμπερασμάτων που προκύπτουν από το τριγωνικό διάγραμμα του Mukhopadhyay (σχήμα 3), χρησιμοποιήθηκε το διάγραμμα TPI/GI του DIESSEL (1992), το οποίο τροποποιήθηκε από τους KALKREUTH et al. (1991) και MARKIC and SACHSENHOFER (1997) για τους λιγνίτες. Το διάγραμμα TPI/GI καθορίζει τα παλαιοπεριβάλλοντα τυρφογένεσης ανάλογα με την επίδραση του υδροφόρου ορίζοντα. Από το διάγραμμα αυτό (σχήμα 4) συνάγεται το συμπέρασμα ότι κατά την διάρκεια της τυρφογένεσης επικρατούσε τελματικό περιβάλλον.

Ο δείκτης υδροφορίας, όπως προτάθηκε για τους λιθάνθρακες Λιθανθρακοφόρου ηλικίας της λεκάνης Cumberland του Καναδά (CALDER et al., 1991), αποτελεί μέτρο των συνθηκών υγρασίας και δίνεται από τη σχέση:

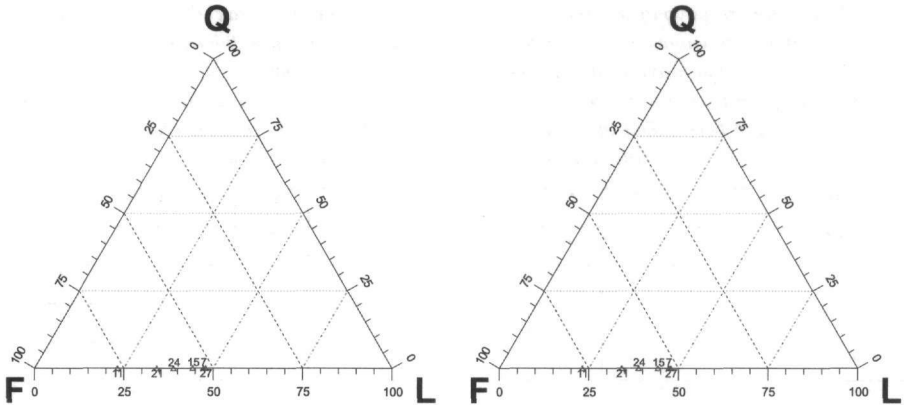
$$GWI = \frac{\text{ΓΕΛΟΚΟΛΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΚΟΡΠΟΚΟΛΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΟΡΥΚΤΑ}}{\text{ΤΕΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΤΕΛΟΚΟ ΛΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΝΤΕΣΜΟΚΟΛΛΙΝΙΤΗΣ}}$$

Πίνακας 3: Η ανθρακοπετρογραφική σύσταση του οργανικού υλικού (% κατ' όγκον) και οι τιμές VI, TPI, GI και GWI. Οι μετρήσεις των ορυκτών δεν ελήφθησαν ποσοστιαία υπόψη καθόσον αυτές δεν αντιστοιχούν στην πραγματική συμμετοχή των ανοργάνων υλικών στα δείγματα.

Table 3: Coal petrographic composition of the organic material (in vol.%) and the VI, TPI, GI and GWI values. Mineral counts have not been taken into account due to the fact that they don't correspond to the actual participation of inorganic substances in the samples.

ΓΕΩΤΡΗΣΗ	**77**	**77**	**77**	**77**	**77**	**77**	**86**	**86**	**86**	**86**	**86**	**86**
ΔΕΙΓΜΑ	***7***	***11***	***15***	***21***	***24***	***27***	***1***	***12***	***17***	***23***	***28***	***31***
Τεξτινίτης	0,79	1,6	2,46	0	0	0,87	2,11	0,83	1,6	1,59	0	3,79
Τεξτοουλμινίτης	28,34	16	24,59	30,77	18,52	35,65	20,42	11,67	32	12,7	5,98	30,3
Ευ-Ουλμινίτης	9,45	0	5,74	0	11,11	4,35	0,7	0,83	1,6	0,79	0,85	2,27
Αττρινίτης	22,83	40	22,13	26,49	22,22	20,87	24,65	33,33	8	29,37	27,35	29,55
Ντενζινίτης	29,92	34,4	28,69	35,9	37,04	24,35	29,58	40,83	27,2	42,06	34,19	10,61
Πορινγελινίτης	0	0	0	0,85	0	0	0	0	0	0	0	0
Λεβιγελινίτης	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Κορποχουμινίτης	0,79	0,8	0,82	0	1,85	0	1,41	1,67	2,4	1,59	0,85	1,52
Χουμινίτης	**92,12**	**92,8**	**84,43**	**94,01**	**90,74**	**86,09**	**78,87**	**89,16**	**72,8**	**88,1**	**69,22**	**78,04**
Σπορινίτης	0,79	2,4	0,82	0	0,93	0	2,82	0	7,2	1,59	2,56	11,36
Κουτινίτης	7,09	1,6	9,02	3,42	6,48	5,22	8,45	5,83	15,2	5,55	21,37	9,09
Ρεζινίτης	0	0,8	0	0	0	1,74	1,41	3,33	1,6	0	0	0
Σουμπερινίτης	0	0	0,82	0	0	0	0,7	0	0	0	0	0,76
Αλγινίτης	0	2,4	1,64	1,71	0	0	0	0	0,8	0	0	0
Βιτουμινίτης	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Λειπτοντετρινίτης	0	0	3,28	0,85	1,85	6,96	7,75	1,67	2,4	4,76	5,98	0
Λειπτινίτης	**7,88**	**7,2**	**15,58**	**5,98**	**9,26**	**13,92**	**21,13**	**10,83**	**27,2**	**11,9**	**29,91**	**21,21**
Φουσινίτης	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ημιφουσινίτης	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Μακρινίτης	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Σκληροτινίτης	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,85	0
Ένερτοδετρινίτης	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,76
Ινερτινίτης	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0,85**	**0,76**
VI	0,64	0,23	0,51	0,45	0,43	0,74	0,35	0,2	0,61	0,18	0,07	0,6
TPI	0,75	0,25	0,66	0,49	0,53	0,9	0,45	0,2	1,07	0,23	0,12	0,93
GI	2,9	1,23	2,43	2,55	3,08	2,96	1,94	1,61	6,58	1,85	1,53	1,31
GWI	0,66	0,76	0,57	0,67	0,85	0,66	0,89	0,99	0,73	1,1	1,17	0,44

Ο Ντεσμοκολλινίτης σχηματίζεται από τη ζελατινοποίηση των οργανικών δομικών συστατικών της ομάδας του Χουμοντετρινίτη και εμφανίζεται σε γαιάνθρακες υψηλού βαθμού ενανθράκωσης. Για το στάδιο, όμως, του μαλακού λιγνίτη η ομαδοποίηση των Αττρινίτη και Ντενζινίτη ως δεικτών συνθηκών μειωμένης υγρασίας κρίνεται προβληματική. Και αυτό γιατί ο Αττρινίτης σχηματίζεται σε συνθήκες περισσότερο ξηρές από τον Ντενζινίτη (VON DER BRELIE and WOLF, 1981). Ο τροποποιημένος δείκτης υδροφορίας (groundwater influence index, GWI) για την περίπτωση των λιγνιτών κατά ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗ κ.ά., 2000 δίδεται από την σχέση:



Σχήμα 3: Οι συνθήκες τυρφογένεσης του λιγνιτικού κοιτάσματος Αχλάδας Φλωρίνης σύμφωνα με το διάγραμμα Mukhopadhyay (1986). Γεώτρηση ΚΑΧ-77 αριστερά και γεώτρηση ΚΑΧ-86 δεξιά.
Figure 3: Ternary diagrams illustrating peat-forming conditions of the Achlada Florina lignite deposit, after Mukhopadhyay (1986). Borehole KAX-77 (left) and borehole KAX-86 (right).

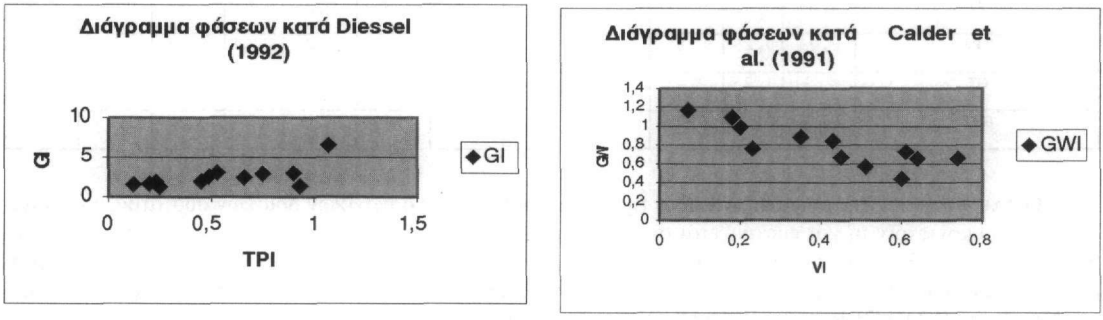
$$GWI = \frac{\text{ΧΟΥΜΟΚΟΛΛΙΝΙΤΗΣ + ΝΤΕΝΖΙΝΙΤΗΣ + ΟΡΥΚΤΑ}}{\text{ΧΟΥΜΟΤΕΛΙΝΙΤΗΣ + ΑΤΤΡΙΝΙΤΗΣ}}$$

Ο προβληματισμός αυτός σχετικά με την τροποποίηση του δείκτη υδροφορίας, προκειμένου αυτός να καταστεί εφαρμόσιμος στους λιγνίτες, απασχόλησε και τους συγγραφείς της παρούσης και οι οποίοι κατέληξαν στα ίδια συμπεράσματα.

Για τον καθορισμό των συνθηκών τυρφογένεσης χρησιμοποιήθηκε και το διάγραμμα VI/GWI (CALDER et al., 1991), βλ. σχήμα 4, με βάση το οποίο ταξινομούνται τα παλαιοπεριβάλλοντα τυρφογένεσης ανάλογα με το υδρολογικό καθεστώς που επικρατούσε στον παλαιοτυρφώνα και ειδικότερα με την τροφοδοσία σε θρεπτικά συστατικά (ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗΣ, κ.ά., 2000). Με την βοήθεια του διαγράμματος αυτού, οδηγηθήκαμε στο συμπέρασμα ότι οι συνθήκες τυρφογένεσης του λιγνιτικού κοιτάσματος της Αχλάδας ήταν κυρίως μεσοτροφικές και εν μέρει ρεοτροφικές.

Ο δείκτης βλάστησης (vegetation index, VI) εξαρτάται από το είδος των τυρφογενετικών φυτών στον παλαιοτυρφώνα. Ανάλογα με το είδος της βλάστησης (πόες, δένδρα), προκύπτουν κατά την πορεία της ενανθράκωσης οργανικά δομικά συστατικά που υποδηλώνουν ποώδη ή δενδρώδη προέλευση. Ο λόγος των συγκεντρώσεων των οργανικών δομικών συστατικών που υποδηλώνουν δενδρώδη προέλευση (χουμοτελινίτης, φουσινίτης, ημιφουσινίτης, σουμπερινίτης και ρεζινίτης) προς εκείνα που υποδηλώνουν ποώδη προέλευση (χουμοντετρινίτης, ινερτοντετρινίτης και λοιποί λειπτινίτες) δίνει τον δείκτη βλάστησης.

Στον πίνακα 3 φαίνεται πως τα αντιπροσωπευτικά δείγματα που αναλύθηκαν παρουσιάζουν εξαιρετικά



Σχήμα 4: Διαγράμματα φάσεων κατά Diessel (1992) και Calder et al. (1991).
Figure 4: Coal-facies diagrams after Diessel (1992) and Calder et al. (1991).

χαμηλές τιμές του δείκτη βλάστησης (VI<<3). Αυτό θα μπορούσε να ερμηνευτεί ως ένδειξη ύπαρξης, οριακά και κατά θέσεις, θαμνώδους - ποώδους βλάστησης στο παλαιοπεριβάλλον σχηματισμού του λιγνίτη του κοιτάσματος της Αχλάδας. Τέτοιου είδους βλάστηση δίνει οργανικά δομικά συστατικά τα οποία είναι ευάλωτα σε συνθήκες αποδόμησής τους (αλλοίωσης), πράγμα που σημαίνει ότι σε περιόδους μειωμένης στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα η μηχανική εξαλλοίωση, η οποία πραγματοποιείται καταστρέφει τους φυτικούς ιστούς σχετικά εύκολα. Η τελευταία αυτή παρατήρηση, αιτιολογεί και τις παρατηρούμενες μειωμένες τιμές του δείκτη διατήρησης φυτικών ιστών (TPI) (βλ. πίνακα 3).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι ανθρακοπετρογραφικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο στάδιο αυτό της μελέτης του λιγνιτικού κοιτάσματος Αχλάδας Φλωρίνης έδειξαν ότι κατά την διάρκεια της τυρφογένεσης επικρατούσε, κατά το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα τουλάχιστον, τελματικό περιβάλλον υπό μεσοτροφικές (κυρίως) έως ρεοτροφικές συνθήκες.

Κατά το μεγαλύτερο διάστημα της τυρφογένεσης κυριαρχούν οι αμιγώς μεσοτροφικές συνθήκες, με τιμές GWI μικρότερες της μονάδος, ενώ μία τάση προς ρεοτροφικές συνθήκες παρατηρήθηκε σε τοπική κλίμακα (περιοχή γεώτρησης ΚΑΧ-86), όπου βάσει ιζηματολογικών στοιχείων φαίνεται πως η τυρφογένεση εξελίχθηκε σε δύο φάσεις, μεταξύ των οποίων μεσολάβησε ένα μεταβατικό στάδιο ρεοτροφικών συνθηκών. Υπέρ αυτής της άποψης συνηγορούν και οι σχετικά υψηλοί δείκτες GWI (>1) των δειγμάτων 23 και 28 της γεώτρησης ΚΑΧ-86, τα οποία αντιστοιχούν σε ορίζοντες της μεταβατικής αυτής περιόδου (βλ. πίνακα 3 και προφίλ σχήματος 1).

Η έρευνα συνεχίζεται με αναλύσεις δειγμάτων από 4 πρόσθετες γεωτρήσεις λόγω του ενδιαφέροντος που παρουσιάζει ο λιγνίτης της υπόψη περιοχής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

American Society for Testing and Materials (ASTM) (1990): Method D 2797 - Standard Method of Preparing Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light. Annual Book of ASTM Standards. Part 26. Gaseous Fuels, Coals and Coke, 270 - 273, Philadelphia.

ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ, Π. (1996): Κοιτασματολογία Ορυκτών Καυσίμων, Τομ. Ι, Στερεές Καύσιμες Ύλες, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

ANTONIADIS, P.A., RIEBER, E. (1995): Zu Fossilinhalt, Sedimentologie und Stratigraphie der Kohle der Lagerstätte Apophyse – Ag. Anargyri in NW – Griechenland, 3 Abb., 2 Tab. , 2 Taf., S.23. *Mitt. Bayer. Staatsslg.*, Palaeont. Hist. Geol., 35, Muenchen.

BOTIS, A., BOUZINOS, A. and CHRISTANIS, K. (1993): The geology and paleontology of the Kalodiki peatland, western Greece. *Int. Peat Journal*, 5: 25 - 34.

ΒΛΑΧΟΥ, Α. (1999): Γεωλογική-Κοιτασματολογική μελέτη με έμφαση στην ανθρακοπετρογραφία λιγνιτικού κοιτάσματος Αχλάδας λεκάνης Φλώρινας, Διπλ. Εργ., Τμήμα Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλ. Επιστ., Ε.Μ.Π., Αθήνα.

CALDER, J.H., GIBLING, M.R. and MUKHOPADHYAY, P.K. (1991): Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral - based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. *Bull. Soc. Geol. France*, 162/2: 283 - 298.

CAMERON, A.R., KALKREUTH, W.D. and KOUKOUZAS, C. (1984): The petrology of Greek brown coals. *Int. J. Coal Geol.*, 4:173-207, Amsterdam.

DIESSEL, C.F.K. (1992): Coal bearing depositional systems. Springer - Verlag, 721 pp, Berlin.

International Committee for Coal Petrology (ICCP), (1971): International Handbook of Coal Petrography. 1st supplement to 2nd edition (Centre National de la Recherche Scientifique), Paris.

International Committee for Coal Petrology (ICCP), (1993): International Handbook of Coal Petrography, Supplement, Commission I, 19 pp.

ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗΣ, ΣΤ., ΜΠΟΥΖΙΝΟΣ, Α., ΧΡΗΣΤΑΝΗΣ, Κ. (2000): Το Παλαιοπεριβάλλον Λιγνιτογένεσης πριν και μετά την Απόθεση της «Χαρακτηριστικής Άμμου» στο Λιγνιτικό Κοίτασμα Πτολεμαίδας, *Ορυκτός Πλούτος*, Τεύχος 115, Αθήνα.

KALKREUTH, W., KOTIS, T., PAPANICOLAOU, C. and KOKKINAKIS, P. (1991): The geology and coal petrology of a Miocene lignite profile at Meliadi Mine, Katerini, Greece. *Int. J. Coal Geol.*, 17: 51 -67.

KELLER, J. (1981): Quaternary tephrochronology in the Mediterranean region. In S.Self and R.S.J. Sparks (eds.), Tephra Studies. D.Reidel Publishing Company, 95 - 102.

ΚΩΤΗΣ, Θ., ΜΕΤΑΞΑΣ, Α., ΠΛΟΥΜΙΔΗΣ, Μ., ΒΑΡΒΑΡΟΥΣΗΣ, Γ. (1995): Κοιτασματολογική έρευνα λιγνιτικών κοιτασμάτων Ανατολικών περιθωρίων λεκάνης Φλώρινας (υποπεριοχής Αχλάδας - Μελίτης), Ι.Γ.Μ.Ε.,3 Τόμοι, 63 σελ.

+ Παραρτ. (17 σχ. εκ. κ. + 33 τομές γεωτρ. + πιν.), Αθήνα.
ΚΩΤΗΣ, Θ., ΜΕΤΑΞΑΣ, Α., ΠΛΟΥΜΙΔΗΣ, Μ., ΒΑΡΒΑΡΟΥΣΗΣ, Γ. (1996): Κοιτασματολογική έρευνα Ανατολικών περιθωρίων λεκάνης Φλώρινας (υποπεριοχής Μελίτης - Λόφων), Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
ΚΩΤΗΣ, Θ., ΜΕΤΑΞΑΣ, Α., ΠΛΟΥΜΙΔΗΣ, Μ., ΒΑΡΒΑΡΟΥΣΗΣ, Γ. (1992): Κοιτασματολογική έρευνα Ανατολικών περιθωρίων λεκάνης Φλώρινας (υποπεριοχής Βεύης), Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
LAMBERSON, M.N., BUSTIN, R.M. and KALKREUTH, W. (1991): Lithotype (maceral) composition and variation as correlated with paleo-wetland environments, Gates Formation, northeastern British Columbia, Canada. *Int. J. Coal Geol.*, 18: 87 - 124.
MARKIC, M. and SACHSENHOFER, R. (1997): Petrographic composition and depositional environments of Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). *Int. J. Coal Geol.*, 33: 229 - 254.
ΜΑΤΑΡΑΓΚΑΣ, Δ., ΒΑΡΤΗ-ΜΑΤΑΡΑΓΚΑ, Μ. (1981): Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδος, Φύλλο Βεύη, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα.
MUKHOPADHYAY, P. (1986): Petrography of selected Wilcox and Jackson group lignites from the Tertiary of Texas. In R. Finkelman and D. Casagrande (eds), Geology of Gulf Coast Lignites. Ann. Meet. Geol. Soc. Am., Coal Geology Div., Field Trip, 126 - 145.
MUKHOPADHYAY, P. (1989): Organic petrography and organic geochemistry of Tertiary coals from Texas in relation to depositional environment and hydrocarbon generation. Report of Investigations, Bureau of Economic Geol., 118 pp, Texas.
PAPANICOLAOU, C. and FOSCOLOS, A. (1999): A study of lignites from Vevi mine Florina Basin, Greece. Assessment of their potential for various uses, *Mineral Wealth*, 112:7-16, Athens.
ΠΑΥΛΙΔΗΣ, Σ. (1985): Νεοτεκτονική εξέλιξη της λεκάνης Φλώρινας - Βεγορίτιδας - Πτολεμαίδας (Δ. Μακεδονία). Διδ. Διατρ. Τμ. Γεωλ. Α.Π.Θ., Επιστ. Επετηρ. Σχολής Θ.Ε., Τομ. 23: 256 σελ., Θεσ/νίκη.
STACH, E., MACKOWSKY, M., TEICHMUELLER, M., TAYLOR, G., CHANDRA, D. and TEICHMUELLER, R. (1982): Stach's Textbook of coal petrology. Gebrüder Boerntroger, 535 pp, Berlin.
Von der BRELIE, G. and WOLF, M. (1981): Zur Petrographie und Palynologie heller und dunkler Schicten im rheinischen Hauptbraunkohlenfloz. *Fortschr. Geol. Rheinl. Westfalen*, 29: 95 – 163, Krefeld.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1195-1204, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1195-1204, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΓΕΝΕΣΗΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΤΟΥ ΓΚΡΑΙΚΑ, ΒΟΡΕΙΑ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΣ*

Σ. ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗΣ[1], Σ. ΠΑΠΑΖΗΣΙΜΟΥ[1] & Κ. ΧΡΗΣΤΑΝΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η Ανωπλειοκαινική/Κατωπλειστοκαινική λιγνιτική εμφάνιση του Γκραίκα στην ορεινή Αιγιάλεια (Β. Πελοπόννησος). Ο λιγνίτης παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα και ολικό θείο. Τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής και της στοιχειακής ανάλυσης και της μέτρησης της ανακλαστικότητας του Ευ-ουλμινίτη Β κατατάσσουν τον συγκεκριμένο γαιάνθρακα στο στάδιο του μαλακού λιγνίτη. Από τα maceral επικρατούν ο Αττρινίτης και ο Ντενζινίτης, ενώ τα maceral των ομάδων Λειπτινίτη και Ινερτινίτη συμμετέχουν σε χαμηλά έως μέτρια ποσοστά. Από διαγράμματα φάσεων προκύπτει, ότι ο λιγνίτης προήλθε από τύρφη που σχηματίστηκε κύρια από πόες με μικρή συμμετοχή δένδρων, σε λιμναίο έως λιμνοτελματικό περιβάλλον υπό την επίδραση υφάλμυρων συνθηκών.

ABSTRACT

In Northern Peloponnese (southern Greece) several lignite seams occur, many of which were exploited in the past decades. In the small Graikas basin, in the upland Aigialia, a 2.5-m-thick lignite seam outcrops within the Pliocene/ Pleistocene sediments. The pre-Neogene margins and the basement of the basin consist of radiolarites, pelagic limestones, and flysch of the Pindos isopic zone. The sediments filling the basin include marly, sandy and clay layers, which deposited under marine, brackish and lacustrine conditions, during the rifting of the Corinth graben (Late Pliocene-Early Pleistocene).

The seam consists of lignite and clay-rich lignite layers, of matrix lithotype, with total thickness of 1.4 m, intercalating with thin marly, silty, clay and humic clay layers. Fourteen lignite samples were obtained for proximate and ultimate analyses and coal-petrography studies. The ash contents of the Graikas lignite range up to 46.2% on dry base revealing intense inorganic input. The total sulphur contents are also high up to 4%. The fixed carbon and volatile matter contents (33.2-46% and 53.9-66.8% on daf, respectively), as well as the H/C and O/C atomic ratios and the reflectance of Eu-ulminite B (Rm 0.26-0.30%), indicate a low rank (soft brown coal, Weichbraunkohle).

Micropetrographic studies revealed a Huminite content >73%, Liptinite <23%, and Inertinite <12%. Attrinite and Densinite are the most prevailing macerals, while Texto-ulminite A and Eu-ulminite A show moderate values. Inertodetrinite and Semi-fusinite dominate within the Inertinite maceral group. Cutinite and Liptodetrinite are the most abundant macerals of the Liptinite group. Mainly clay and carbonate minerals constitute the inorganic matter (7-30%). However, pyrite content is also significantly high, up to 10%, revealing anoxic marine influence. Factor analysis suggests that peat accumulation started under anoxic conditions and intense bacterial activity. The peat-forming vegetation was mostly herbaceous with minor contribution of arboreal vegetation. Moreover, negative correlation is revealed between the gelification degree and the inorganic input. Coal-facies diagrammes suggest low preservation of the organic tissues and highly scattered gelification-indeces. The peat in the Graikas basin started accumulating in a lagoonal environment under brackish conditions behind a barrier. Progressively, sea regraded and the conditions became limnic to limnotelmatic.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: λιγνίτης, ανθρακοπετρογραφία, ανθρακογένεση, παλαιοπεριβάλλον, Πελοπόννησος.
KEY WORDS: lignite, coal-petrography, coal-formation, palaeoenvironment, Peloponnese.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Μια από τις επικρατέστερες μεθόδους ανάλυσης των φάσεων παλαιοπεριβαλλόντων γένεσης των

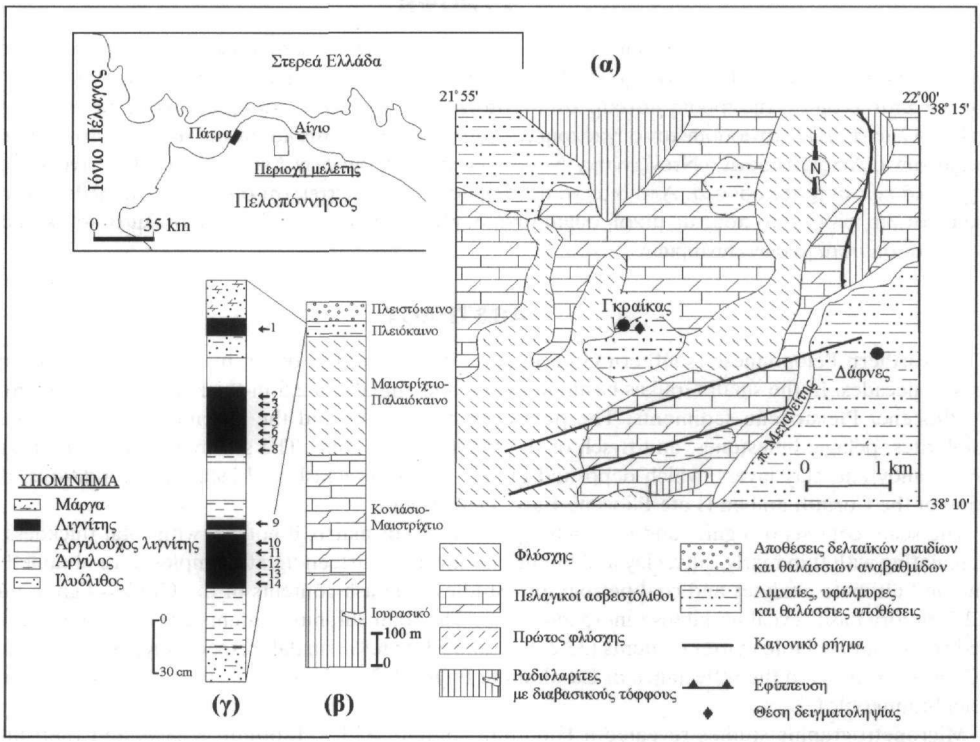
* FORMING CONDITIONS OF THE GRAIKAS LIGNITE, N. PELOPONNESE

1. Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, 265.00 Ρίο-Πάτρα

γαιανθράκων αποτελεί η ανθρακοπετρογραφική εξέταση. Τα τελευταία χρόνια αρκετά κοιτάσματα στον Ελληνικό χώρο έχουν μελετηθεί με αυτήν τη μέθοδο (π.χ. Cameron et al., 1984; Kaouras et al., 1991; Antoniadis et al., 1992; Καλαϊτζίδης κ.ά., 1998; 2000; Georgakopoulos and Valceva, 2000; Kalaitzidis and Christanis, 2000; Papanicolaou et al., 2000).

Στα Νεογενή και τα Τεταρτογενή ιζήματα της βόρειας Πελοποννήσου εμφανίζονται λιγνιτικά στρώματα, αρκετά από τα οποία στο παρελθόν υπέστησαν εκμετάλλευση. Μια από αυτές τις εμφανίσεις αναπτύσσεται ανατολικά της κοινότητας του Γκραίκα στην ορεινή Αιγιάλεια (Μαρίνος, 1951).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να προσδιοριστεί το παλαιοπεριβάλλον σχηματισμού και ο βαθμός ενανθράκωσης της συγκεκριμένης λιγνιτικής εμφάνισης.



Σχήμα 1. (α): Γεωλογικός χάρτης της περιοχής μελέτης, (β): στρωματογραφική στήλη της ευρύτερης περιοχής (από Τσόφλια, 1984) και (γ): λιθολογική στήλη της λιγνιτικής εμφάνισης του Γραίκα.

Figure 1. (α): Geological map of the study area, (β): stratigraphical column of the broader area (after Tsoflias, 1984) and (γ): lithological column of Graikas lignite seam.

2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Το προ-Νεογενές υπόβαθρο της περιοχής μελέτης δομείται από σχηματισμούς της γεωτεκτονικής ζώνης Ωλονού-Πίνδου (Σχ. 1α και β) (Τσόφλιας, 1984). Φλύσχης και πελαγικοί ασβεστόλιθοι δομούν τα περιθώρια της λεκάνης του Γκραίκα. Οι σχηματισμοί του υποβάθρου υπέστησαν κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο-Κατώτερο Πλειστόκαινο ρηξιγενή τεκτονική, η οποία οδήγησε στον σχηματισμό της Κορινθιακής τάφρου (Doutsos et al., 1988). Τα Νεογενή και Τεταρτογενή ιζήματα που αποτέθηκαν στην ευρύτερη περιοχή διαχωρίζονται σε τρεις ενότητες (Poulimenos et al., 1993): Η κατώτερη αποτελείται από αργίλους, μάργες και άμμους, λιμναίας έως λιμνοθαλάσσιας προέλευσης, που αποτέθηκαν κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο-Κατώτερο Πλειστόκαινο (Frydas, 1989). Σε αυτήν την ενότητα εμφανίζονται σε αρκετές θέσεις λιγνιτικοί ορίζοντες μικρού πάχους και περιορισμένης εξάπλωσης. Στην ενδιάμεση ενότητα, κύρια στο ΒΑ τμήμα του Νομού Αχαΐας, αποτέθηκαν δελταϊκά και χερσαία κροκαλοπαγή. Την ανώτερη ενότητα αποτελούν αποθέσεις λιθώνων και θαλάσσιων αναβαθμίδων. Στα Πλειοκαινικά και Τεταρτογενή ιζήματα αναγνωρίστηκαν δύο κύρια συστήματα κανονικών ρηγμάτων, ΔΒΔ/κης και ΑΒΑ/κής διεύθυνσης (Doutsos et al., 1988; Poulimenos et al., 1993).

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο κατ' αύλακα (channel sampling) σε θέση, στην οποία τα λιγνιτικά στρώματα αποκαλύπτονταν επιφανειακά. Περιγράφηκαν μακροσκοπικά τα ιζήματα και ταξινομήθηκαν τα λιγνιτικά στρώματα σε λιθότυπους σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά ICCP (1993). Ακολούθησε δειγματοληψία του λιγνίτη ανά 5 cm (Σχ. 1γ).

Τα δείγματα ξηράνθηκαν στους 105°C και κονιοποιήθηκαν σε Ø<1 mm. Στη συνέχεια παρασκευάσθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D2797 (1990) στιλπνές τομές, που εξετάστηκαν σε ανθρακοπετρογραφικό μικροσκόπιο Orthoplan Leitz 307 σύμφωνα με τη διεθνή πρακτική (Stach et al., 1982).

Επίσης πραγματοποιήθηκαν προσεγγιστική (proximate) και στοιχειακή (ultimate) ανάλυση, δηλ. προσδιορισμός τέφρας, πτητικών συστατικών (VM), μόνιμου άνθρακα (C_{fix}), στοιχειακού άνθρακα (C), υδρογόνου (H), αζώτου (N) και θείου (S). Τέλος μετρήθηκαν η θερμογόνος δύναμη (CV) και η ανακλαστικότητα του Ευ-ουλμινίτη Β (R_r). Οι παραπάνω αναλύσεις και μετρήσεις έγιναν από τον Καθηγητή κ. Α. Φώσκολο, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, και τη Δρ. Κ. Παπανικολάου, ΔΕΠΥ/ΙΓΜΕ.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Μακροσκοπική περιγραφή

Η τομή που εξετάστηκε, συνολικού πάχους 2,5 m, αποτελείται από εναλλαγές στρωμάτων λιγνίτη, που ανήκει στον λιθότυπο matrix (ICCP, 1993), με λεπτομερή ανόργανα ιζήματα (Σχ. 1γ). Στη βάση εμφανίζεται ιλυόλιθος με διακριτούς μακροσκοπικά κρυστάλλους χαλαζία και μοσχοβίτη, καθώς και φυτικά υπολείμματα. Ο ιλυόλιθος προς τα πάνω εξελίσσεται σε χουμώδη άργιλο, η οποία αποτελεί και το γεωλογικό δάπεδο του λιγνίτη. Τα λιγνιτικά στρώματα έχουν μικρό σχετικά πάχος και διακόπτονται από αργιλικές ενστρώσεις. Ο λιγνίτης εμφανίζεται κατά θέσεις αργιλούχος, γεγονός που υποδηλώνει έντονη προσφορά ανόργανων κλαστικών υλικών ταυτόχρονα με την τυρφογένεση. Στο ανώτερο τμήμα της τομής παρεμβάλλεται ιλυόλιθος, ενώ την οροφή της λιγνιτικής στιβάδας αποτελεί μάργα, που περιέχει φυτικά υπολείμματα. Τα στρώματα διευθύνονται ΒΒΑ και κλίνουν προς ΝΝΔ με 20-35°. Το συνολικό πάχος των λιγνιτικών στρωμάτων ανέρχεται σε 1,38 m.

Παρά την απουσία λεπτομερούς βιοστρωματογραφικής ανάλυσης της λεκάνης του Γκραίκα, από μελέτες στα ιζήματα γειτονικών περιοχών (Τσόφλιας, 1984; Frydas, 1989; Tsoflias & Ioakim, 1992; Poulimenos et al., 1993) και συσχέτιση με τα ιζήματα της τομής, συμπεραίνεται ότι ο λιγνίτης αποτέθηκε κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο-Κατώτερο Πλειστόκαινο. Από παλυνολογικές μελέτες στην ευρύτερη περιοχή προκύπτει, ότι το κλίμα κατά την περίοδο της τυρφογένεσης ήταν θερμό και υγρό (Muntzos, 1992).

4.2. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση

Οι περιεκτικότητες σε πτητικά συστατικά και μόνιμο άνθρακα, καθώς επίσης η θερμαντική ικανότητα και η ανακλαστικότητα του Χουμινίτη/Βιτρινίτη αποτελούν κύριες παραμέτρους προσδιορισμού του βαθμού ενανθράκωσης των γαιανθράκων (Diessel, 1992). Η περιεκτικότητα σε τέφρα αντανακλά την επίδραση του υδροφόρου και την ανόργανη ιζηματογένεση στον παλαιοτυρφώνα, και συνεπώς επηρεάζεται από τοπικούς παράγοντες.

Η τέφρα επί ξηρού κυμαίνεται μεταξύ 12,7-46,2%, ο μόνιμος άνθρακας επί ξηρού και ελευθέρου τέφρας δείγματος μεταξύ 33,2-46% και τα πτητικά συστατικά μεταξύ 53,9-66,8% (Πίν. 1). Η Ανώτερη Θερμαντική Ικανότητα κυμαίνεται μεταξύ 3361-5362 kcal/kg (db) και 5414-6140 kcal/kg (daf). Με βάση τα προηγούμενα αποτελέσματα ο λιγνίτης του Γκραίκα κατατάσσεται στους μαλακούς λιγνίτες ως προς τον βαθμό ενανθράκωσης. Οι παραπάνω τιμές παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις στη λιγνιτική στιβάδα, γεγονός που υποδηλώνει αστάθεια των συνθηκών συσσώρευσης τύρφης και χουμοποίησης κατά τη διάρκεια απόθεσης.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (επί ξηρού και ελεύθερου τέφρας δείγματος) παρουσιάζουν και αυτά διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα δείγματα (Πίν. 1).

Πίνακας 1. Αποτελέσματα προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης, καθώς και ατομικοί λόγοι O/C και H/C των λιγνιτικών δειγμάτων του Γκραίκα (ΠΣ: πτητικά συστατικά, ΑΘΙ: ανώτ. θερμαντική ικανότητα, db: ελεύθερο υγρασίας, daf: ελεύθερο υγρασίας και τέφρας).

Table 1. Results of proximate and ultimate analyses, and the O/C and H/C atomic ratios, of the Graika lignite samples (VM: volatile matter, CV: gross calorific value, db: dry base, daf: dry and ash-free base).

Δείγμα #	Τέφρα Ash %, db	ΠΣ, VM	C_{fix}	O	C	H	N	S %, db	ΑΘΙ - CV kcal/kg daf	O/C	H/C
		%, daf									
1	40,8	66,8	33,2	29,3	58,9	7,3	1,6	1,8	5682	0,37	1,48
2	20,2	57,9	42,1	30,7	58,4	5,9	1,7	2,7	5714	0,39	1,21
3	19,8	56,2	43,8	30,1	58,0	6,2	1,4	3,4	5925	0,39	1,29
4	36,7	58,2	41,8	32,1	56,9	5,9	1,9	2,1	5414	0,42	1,25
5	23,2	57,4	42,6	30,8	58,3	5,9	1,6	2,6	5700	0,40	1,20
6	12,7	54,4	45,6	28,4	61,0	6,1	1,3	2,8	6140	0,35	1,19
7	25,1	55,6	44,2	27,9	60,2	6,2	1,7	3,0	6130	0,35	1,24
8	26,8	53,9	46,0	29,7	58,6	6,0	1,5	3,1	5850	0,38	1,24
9	39,8	56,0	44,0	28,4	59,1	6,7	1,5	2,6	5841	0,36	1,35
10	31,9	55,6	44,4	28,5	58,2	6,0	1,5	4,0	5774	0,37	1,24
11	40,1	56,6	43,4	15,6	70,5	6,0	1,5	3,8	5616	0,17	1,03
12	46,2	58,6	41,4	29,6	55,7	6,2	1,5	3,8	5320	0,40	1,34
13	32,3	54,6	45,4	28,2	59,7	6,2	1,6	3,0	5896	0,35	1,24
14	36,4	55,8	44,2	27,0	59,3	6,3	1,7	3,7	5884	0,34	1,27
Μέση τιμή	30,9	57,0	43,0	28,3	59,5	6,2	1,6	3,0	5778		

Ο στοιχειακός άνθρακας κυμαίνεται μεταξύ 55,7-70,5%, το υδρογόνο μεταξύ 6-7%, το άζωτο 1-2% και το οξυγόνο μεταξύ 16-32%. Η προβολή των ατομικών λόγων O/C και H/C στο διάγραμμα van Krevelen αποτελεί έμμεσο τρόπο προσδιορισμού του βαθμού ενανθράκωσης (Stach et al., 1982; Diessel, 1992). Από το Σχήμα 2 προκύπτει, ότι ο λιγνίτης του Γκραίκα προβάλλεται στο πεδίο του ανώριμου (μαλακού) λιγνίτη. Οι τιμές του θείου κυμαίνονται μεταξύ 1,8-4% (επί ξηρού) με μέση τιμή 3%. Οι τιμές αυτές είναι σχετικά αυξημένες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες στα περισσότερα Ελληνικά κοιτάσματα, ενώ είναι παρόμοιες με αυτές στα κοιτάσματα Ορεστιάδας, Μεγαλόπολης και Καλαβρύτων (Cameron et al., 1984; Foskolos et al., 1989; Σκουνάκης κ.ά., 1991-92).

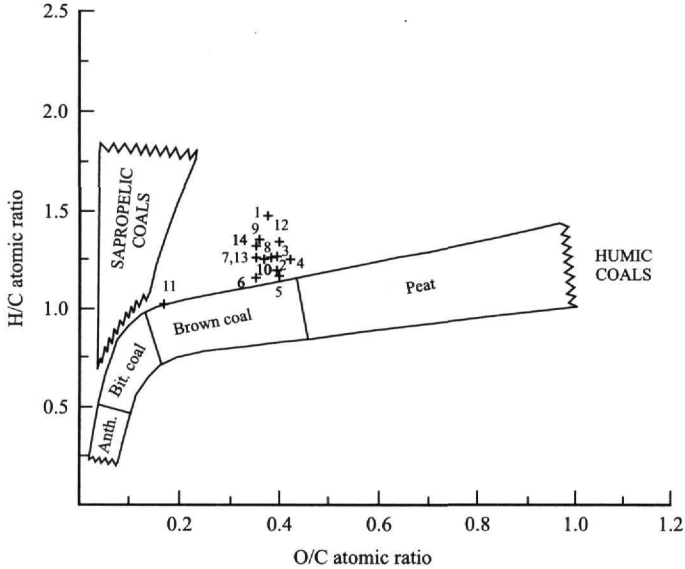
4.3 Ανακλαστικότητα του Ουλμινίτη

Μετρήσεις μέσης ανακλαστικότητας (Rm) σε Ευ-ουλμινίτη Β στα δείγματα #5 και 11 έδωσαν τιμές 0,30 και 0,26% αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στο στάδιο του μαλακού λιγνίτη (Stach et al., 1982; Diessel, 1992) και είναι παρόμοιες με αυτές από τους λιγνίτες Φλώρινας, Καλαβρύτων (Papanicolaou et al., 2000), Μεγαλόπολης (Cameron et al., 1984), Πτολεμαΐδας και Σερβίων (Georgakopoulos and Valceva, 2000).

4.4. Μικροσκοπική εξέταση

Στον πίνακα 2 δίνονται τα αποτελέσματα της ανθρακοπετρογραφικής εξέτασης των δειγμάτων. Διαπιστώνεται ότι είναι ιδιαίτερα πλούσια σε Χουμινίτη (>73%) και περιέχουν αρκετό Λειπτινίτη (μέχρι 23%), ενώ ο Ινερτινίτης είναι γενικά περιορισμένος (<12%).

Η ομάδα του Χουμοντετρινίτη είναι η πιο συχνά απαντώμενη στα δείγματα του λιγνίτη του Γκραίκα, με τιμές που κυμαίνονται από 36-84%. Ο Αττρινίτης κυριαρχεί στα δείγματα #1, 4, 6-10, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα κυριαρχεί ο Ντενζινίτης. Στο δείγμα #10 ο Αττρινίτης και ο Ντενζινίτης παρουσιάζουν ίδια ποσοστά. Η ομάδα του Χουμοτελινίτη εμφανίζεται σε ποσοστά από 8-39%, με κυρίαρχους τύπους maceral τον Τεξτο-ουλμινίτη Α και Ευ-ουλμινίτη Α. Ο Τεξτο-ουλμινίτης και Ευ-ουλμινίτης εμφανίζονται σε ποσοστά από 5-19% και <20% αντίστοιχα. Η συμμετοχή του Τεξτινίτη είναι περιορισμένη και φθάνει μέχρι 3%. Τα υψηλά ποσοστά των θραυσματογενών maceral υποδηλώνουν έντονη μηχανική αποδόμηση των φυτικών υπολειμμάτων, είτε λόγω αυξημένης δράσης των μικροοργανισμών είτε λόγω της συσσώρευσης εύθρυπτης φυτικής ύλης (πόες). Από τα maceral της ομάδας του Χουμοκολλινίτη, εμφανίζεται μόνο Γελινίτης σε ποσοστό μέχρι 10%, κύρια με τη μορφή Λεβιγελινίτη.



Σχήμα 2. Προβολή των δειγμάτων του λιγνίτη του Γκραίκα στο διάγραμμα van Krevelen.
Figure 2. Van Krevelen diagramme of the Graikas lignite samples.

Η ομάδα του Ινερτινίτη συμμετέχει σε ποσοστό έως και 12%. Κύρια συμμετέχει ο Ινερτοντετρινίτης (μέχρι και 6%), ενώ υψηλές σχετικά τιμές εμφανίζει και ο Ημι-φουσινίτης (έως 6%). Η χαμηλή περιεκτικότητα σε Ινερτινίτες υποδηλώνει τη διατήρηση υψηλής στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα στον παλαιοτυρφώνα.

Η ομάδα του Λειπτινίτη εμφανίζεται σε ποσοστά που κυμαίνονται από 8-23%. Ο Κουτινίτης και ο Λειπτοντετρινίτης εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές, <7% και <9%, αντίστοιχα. Σχετικά υψηλά ποσοστά παρουσιάζουν ο Σπορινίτης (7%), ο Ρητινίτης (7%) και ο Αλγινίτης (4%). Σουμπερινίτης συμμετέχει μόνο στα δείγματα #8 και 11.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων που εξετάστηκαν σε ανόργανα συστατικά κυμαίνεται μεταξύ 7-30% κ.ό. Το μεγαλύτερο ποσοστό κατέχουν τα αργιλικά ορυκτά, τα οποία αποτελούν δείκτες κλαστικής ιζηματογένεσης. Τα ποσοστά των ανθρακικών ορυκτών ως δείκτες αυθιγενούς ιζηματογένεσης είναι και αυτά υψηλά. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η συμμετοχή του σιδηροπυρίτη (μέχρι 10%), κύρια με τη μορφή βοτρυοειδών συσσωματωμάτων (framboid). Οι υψηλές περιεκτικότητες σε θείο και σιδηροπυρίτη υποδηλώνουν την επικράτηση υφάλμυρων ανοξικών συνθηκών στον παλαιοτυρφώνα (Cohen et al., 1983).

5. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1. Παραγοντική ανάλυση

Από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων με χρήση της παραγοντικής ανάλυσης (factor analysis) τύπων R και Q (Πίν. 3, Σχ. 3α) προκύπτει, ότι η βάση της λιγνιτικής στιβάδας (δείγματα #10, 11, 13 και 14) διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα δείγματα, λόγω σχηματισμού της κάτω από έντονα αναγωγικές συνθήκες σε ένα περιβάλλον πλούσιο σε θείο, καθώς και λόγω της μικροβιακής οξείδωσης που υπέστησαν οι Χουμινίτες (εμπλουτισμός σε άνθρακα). Παράλληλα υποδηλώνεται η συμμετοχή ιστών δενδρώδους προέλευσης στα δείγματα #6, 7 και 13. Εκφράζεται θετική συσχέτιση μεταξύ της θερμαντικής ικανότητας και της συμμετοχής ξυλιτικών ιστών. Ο βαθμός ζελατινοποίησης παρουσιάζει αρνητική σχέση με την εισροή ανόργανων συστατικών. Η συνθήκη αυτή εκφράζεται στα δείγματα #1, 9, 13 και 14. Τα δείγματα #9 και 13 φαίνεται ότι έχουν υποστεί περιορισμένης έκτασης μεταφορά προς τα βαθύτερα τμήματα του έλους, λόγω της συσχέτισης του Αττρινίτη και της τέφρας. Υποδηλώνεται συνεπώς ότι οι διεργασίες μεταφοράς και απόθεσης των φυτικών υπολειμμάτων σε περιβάλλον έντονης ανόργανης ιζηματογένεσης προκαλεί μείωση του βαθμού ζελατινοποίησης. Η ίδια συνθήκη ισχύει και στις περιπτώσεις, κατά τις οποίες επιτόπου σωρευμένα φυτικά υπολείμματα βυθίζονται γρήγορα (δείγματα 1 και 4). Αντίθετα τα δείγματα #2, 3, 4, 5, 6 και 8 χαρακτηρίζονται από καλύτερη ζελατινοποίηση.

Πίνακας 2. Ανθρακοπετρογραφική σύσταση των λιγνιτικών δειγμάτων του Γκραίκα (τα maceral δίνονται σε ποσοστά επί τοις % κ.ό. του οργανικού υλικού, οι φθορίζοντες Χουμινίτες σε ποσοστό επί τοις % κ.ό. του Χουμινίτη και τα ορυκτά σε % κ.ό. ολικού δείγματος).

Table 2. Composition of maceral (vol. % on dry, mineral-matter free basis), mineral matter (vol. % on dry basis), fluorescent huminites (vol. % on dry and mineral-matter free basis) of the Graikas lignite samples.

Maceral / Δείγμα	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**13**	**14**
Textinite A	1			1	1		1		3			1	
Texto-ulminite A	9	12	16	8	6	17	17	11	5	7	9	3	9
Texto-ulminite B			2		3	1	2				1	7	
Eu-ulminite A	11	12	13	4	12	19	12	7		4	7	4	9
Eu-ulminite B	1		4	2	3	2	3				1	1	
HUMOTELINITE	22	24	35	14	25	39	35	18	8	11	18	16	18
Attrinite	42	17	22	45	13	21	19	24	62	30	34	35	33
Densinite	10	24	22	14	50	15	22	26	22	30	17	18	13
HUMODETRINITE	52	41	44	59	63	36	41	50	84	60	51	53	46
Levigelinite	7	7	7	6	2	9	4	8		8	8	4	9
Porigelinite		1	1	1	1	1		2		1	2		
Corpohuminite													
HUMOCOLLINITE	7	9	8	7	3	10	4	10		9	10	4	9
HUMINITE (total)	81	73	87	81	91	85	80	78	92	80	79	73	73
Fusinite		1					1	2		2	1		1
Semi-fusinite		1		1		1	1	2		4	6	2	3
Inertodetrinite	1	2		3		1	2		1	6	5	3	4
INERTINITE (total)	1	4		4	0	2	4	4	1	12	12	5	8
Sporinite	1	7	4	4	1	4	2	1		1		1	2
Cutinite	5	3	2	1	2	4	4	6	1	2	4	7	8
Resinite	2	3	2	1	3	4	2	3	1	1	3	7	3
Suberinite								1					
Alginite	2	4			2		3	1	3	1		2	1
Liptodetrinite	8	6	5	9	1	1	5	6	2	3	2	5	5
LIPTINITE	18	23	13	15	9	13	16	18	7	8	9	22	19
Fluor. Huminite	17	31	21	18	30	53	53	31	55	31	25	42	38
Mineral matter	**24**	**13**	**7**	**13**	**13**	**10**	**16**	**11**	**30**	**14**	**15**	**12**	**17**
Clay minerals	5	6	1	7	8	1	12	3	23	2	4	1	3
Carbonate minerals	16	2	2	4	3	4	1	3	3	4	3	1	6
Pyrite	3	5	4	2	2	5	3	5	4	8	8	10	8
INDECES													
TPI	0,4	0,5	0,7	0,2	0,4	0,8	0,7	0,4	0,1	0,2	0,4	0,3	0,4
GI	0,9	2,7	3,1	0,7	5,2	2,7	2,7	1,9	0,4	1,2	1,0	0,9	1,0
VI	0,5	0,7	0,9	0,3	0,5	1,3	0,8	0,6	0,1	0,3	0,5	0,5	0,6
GWI	0,7	1,1	0,7	0,6	1,5	0,6	0,8	1,1	0,7	1,3	0,8	0,8	0,8

5.2. Διαγράμματα φάσεων - Παλαιοπεριβάλλον σχηματισμού

Με τη χρήση διαγραμμάτων φάσεων είναι δυνατόν να καθοριστεί το παλαιοπεριβάλλον και οι συνθήκες ανθρακογένεσης. Από την προβολή των αποτελεσμάτων στο τριγωνικό διάγραμμα του Mukhopadhyay (1989) (Σχ. 3β) παρατηρείται, ότι τα περισσότερα δείγματα περιορίζονται στο πεδίο που υποδηλώνει συνθήκες υγρού και αναγωγικού περιβάλλοντος με έντονη βακτηριδιακή δράση και επικράτηση ποώδους βλάστησης. Στα δείγματα #3, 6 και 7, τα οποία κείνται πλησιέστερα προς την κορυφή Α, είναι πιθανή η αυξημένη - συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα - παρουσία ιστών δενδρώδους προέλευσης.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε το διάγραμμα TPI/GI του Diessel (1992). Ο δείκτης χ (tissue preservation index, TPI) αποτελεί μέτρο του βαθμού χουμοποίησης του αρχικού υλικού και καθορίζεται ως ο λόγος των maceral, τα οποία εμφανίζουν ιστό προς τα μη δομημένα maceral. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται ο τύπος που προτείνεται από τους Καλαϊτζίδης κ.ά. (2000):

$$TPI = \frac{\text{ΧΟΥΜΟΤΕΛΙΝΤΗΣ}+\text{ΚΟΡΠΟΧΟΥΜΝΙΤΗΣ}+\text{ΦΟΥΣΙΝΙΤΗΣ}}{\text{ΑΤΤΡΙΝΙΤΗΣ}+\text{ΝΤΕΝΖΙΝΙΤΗΣ}+\text{ΓΕΛΙΝΙΤΗΣ}+\text{ΙΝΕΡΤΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ}}$$

Ο δείκτης ζελατινοποίησης (gelification index, GI) αποτελεί μέτρο των συνθηκών υγρασίας στον παλαιοτυρφώνα και προσδιορίζεται από τον λόγο των έντονα ζελατινοποιημένων maceral προς τα μη ζελατινοποιημένα.

$$GI = \frac{\text{ΟΥΑΜΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΧΟΥΜΟΚΟΛΛΑΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΝΤΕΝΖΙΝΙΤΗΣ}}{\text{ΤΕΞΤΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΑΤΤΡΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΙΝΕΡΤΙΝΙΤΗΣ}}$$

Ακόμα για τον καθορισμό των συνθηκών τυρφογένεσης χρησιμοποιήθηκε και το διάγραμμα VI/GWI (Calder et al., 1991), με βάση το οποίο ταξινομούνται τα περιβάλλοντα τυρφογένεσης ανάλογα με το υδρολογικό καθεστώς στον παλαιοτυρφώνα και ειδικότερα με την τροφοδοσία σε θρεπτικά συστατικά.

Ο δείκτης υδροφορίας (groundwater influence index, GWI), όπως προτάθηκε για λιθάνθρακες του Λιθανθρακοφόρου (Calder et al., 1991), αποτελεί μέτρο των συνθηκών υγρασίας. Στη συγκεκριμένη εργασία ο δείκτης υδροφορίας δίνεται από τη σχέση (Καλαϊτζίδης κ.ά., 2000):

$$GWI = \frac{\text{ΧΟΥΜΟΚΟΛΛΑΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΝΤΕΝΖΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΟΡΥΚΤΑ}}{\text{ΧΟΥΜΟΤΕΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΑΤΤΡΙΝΙΤΗΣ}}$$

Ο δείκτης βλάστησης (vegetation index, VI) εξαρτάται από το είδος των τυρφογενετικών φυτών στον παλαιοτυρφώνα. Δίνεται από τον λόγο των συγκεντρώσεων των maceral που υποδηλώνουν δενδρώδη προέλευση προς αυτά που υποδηλώνουν ποώδη.

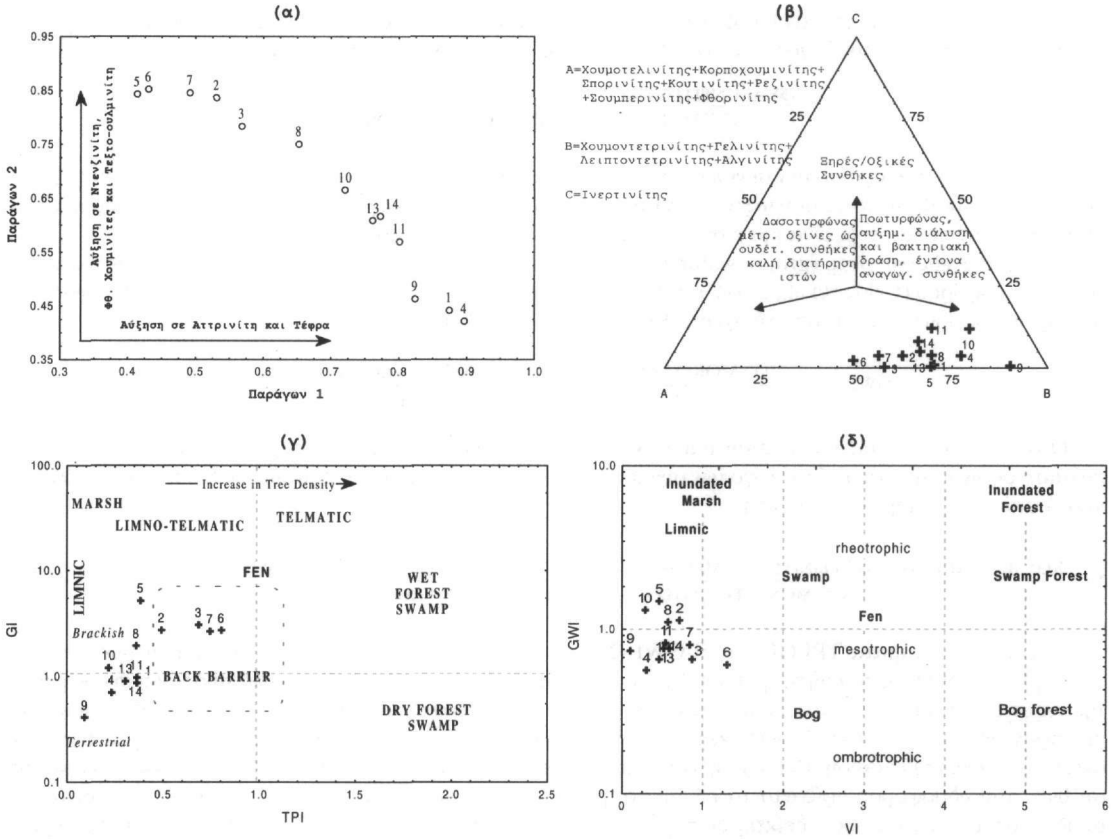
$$VI = \frac{\text{ΧΟΥΜΟΤΕΛΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΦΟΥΣΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΗΜΙΦΟΥΣΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΚΟΥΤΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΣΠΟΡΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΣΟΥΜΠΕΡΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΡΕΖΙΝΙΤΗΣ}}{\text{ΧΟΥΜΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΙΝΕΡΤΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ} + \text{ΛΟΙΠΟΙ ΛΕΙΠΤΙΝΙΤΕΣ}}$$

Από τα διαγράμματα TPI/GI και VI/GWI (Σχ. 3γ και 3δ) υποδηλώνεται κακή διατήρηση των φυτικών υπολειμμάτων, διαφοροποίηση του βαθμού ζελατινοποίησης, ανάπτυξη κύρια ποώδους βλάστησης και συσσώρευση της τύρφης σε περιβάλλον, το οποίο εναλλασσόταν μεταξύ λιμναίου, λιμνοτελματικού και λιμνοθαλάσσιου με μεσοτροφικές έως ρεοτροφικές συνθήκες. Η επικράτηση λιμνοτελματικών συνθηκών στην περιοχή ευνόησε την ανάπτυξη ποώδους βλάστησης (VI < 1), η οποία αποτέλεσε και το μητρικό οργανικό υλικό. Σε περιόδους μειωμένης στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα τα εύθρυπτα φυτικά υπολείμματα από πόες υπέστησαν έντονη μηχανική αποδόμηση, με επακόλουθο ο δείκτης διατήρησης φυτικών ιστών (TPI) να εμφανίζεται μειωμένος. Η πτώση της στάθμης του υδροφόρου δεν ξεπέρασε το κρίσιμο σημείο, μετά από το οποίο προκαλείται φουσινιτίωση/οξείδωση και προκύπτουν maceral της ομάδας του Ινερτινίτη. Παρόλα αυτά από τη μικροσκοπική εξέταση και τη στατιστική επεξεργασία υποδεικνύεται η παρουσία ιστών δενδρώδους προέλευσης.

Πίνακας 3. Συνοπτικά αποτελέσματα παραγοντικής ανάλυσης τύπου R.
Table 3. Results of R-type factor analysis.

Παράγων	Συσχέτιση	Συνθήκες που εκφράζονται	Δείγμα
F1	Semi-fusinite + S + Inertinite + C	έντονη βακτηριδιακή δράση και αναγωγικές συνθήκες, τα χουμινιτικά συστατικά υφίστανται μικροβιακή φουσινιτίωση	#8, 10, 11, 13, 14
F2	**(+)** Textinite A + Attrinite + Ash	μικρού βαθμού ζελατινοποίηση, έντονη αναμόχλευση και μηχανική αποδόμηση	#9, 13
	(-) Humotelinite A + Gelinite + Sporinite	καλή διατήρηση, αυξημένη ζελατινοποίηση	#2, 3, 6, 8
F3	**(+)** Fluor. Huminite + Cutinite + Resinite + calorific value	παρουσία δενδρώδους τυρφογενετικής βλάστησης	#6, 7, 13
	(-) N + VM + Liptodetrinite + Attrinite	χαμηλή χουμοποίηση, κύρια ποώδης βλάστηση	#1, 4
F4	**(+)** H + Liptodetrinite + VM	χαμηλή χουμοποίηση και ζελατινοποίηση της οργανικής ύλης	#1, 14
	(-) Densinite	ζελατινοποίηση θρυμματισμένης οργανικής ύλης	#5

Το παλαιοπεριβάλλον σχηματισμού του λιγνίτη του Γκραίκα παρουσιάζει συνεπώς σημαντικές διαφορές σε σύγκριση με τα λιμνοτελματικά έως αμιγώς τελματικά κοιτάσματα της Πτολεμαΐδας (Καλαϊτζίδης κ.ά., 1998; 2000), της Δράμας (Kaouras et al., 1991) και του τυρφώνα των Φιλίππων (Kalaitzidis and Christanis, 2000). Αντίθετα παρουσιάζει ομοιότητες με τη σύγχρονη τυρφογένεση στο Κερί της Ζακύνθου, όπου τύρφη σωρεύεται υπό την επίδραση υφάλμυρων συνθηκών πίσω από έναν αμμώδη φραγμό, ενώ τα ενδιάμεσα αργιλικά στρώματα είναι χερσαίας προέλευσης (Papazisimou et al., 2000).



Σχήμα 3. (α): Προβολή των παραγοντικών φορτίσεων της ανάλυσης τύπου Q, σε διάγραμμα παράγων 1/ παράγων 2, (β): συνθήκες τυρφογένεσης στη λεκάνη του Γκραίκα σύμφωνα με το διάγραμμα Mukhopadhyay (1989), (γ): διάγραμμα φάσεων κατά Diessel (1992) τροποποιημένο, (δ): διάγραμμα φάσεων κατά Calder et al. (1991), τροποποιημένο.

Figure 3. (α): Factor loadings plot of the Q-type factor analysis, (β): Ternary diagramme illustrating peat-forming conditions in Graikas basin, after Mukhopadyay (1986), (γ): Coal-facies diagramme after Diessel (1992), modified, (δ): Coal-facies diagramme after Calder et al. (1991), modified.

Συμπερασματικά το μοντέλο που προτείνεται για την Πλειο-Πλειστοκαινική τυρφογένεση στην περιοχή του Γκραίκα συνοψίζεται ως εξής: Η ευρύτερη περιοχή συμπεριλαμβάνεται από το Ανώτερο Πλειόκαινο σε καθεστώς διαστολής, το οποίο οδήγησε στη διάνοιξη της Κορινθιακής τάφρου (Poulimenos et al., 1993). Κατά την πρώιμη περίοδο της διαστολής ποταμοχειμάρρειες, λιμναίες και λιμνοθαλάσσιες αποθέσεις κάλυπταν την περιοχή. Στην εξεταζόμενη θέση επικρατούσαν λιμνοτελματικές συνθήκες και λόγω των ευνοϊκών (υγρών-θερμών) κλιματικών συνθηκών (Muntzos, 1992), αναπτυσσόταν στα αβαθή σημεία υδρόβια και τελματική βλάστηση. Λόγω της υψηλής στάθμης του υδροφόρου αρχικά αποτίθονταν ανόργανα ιζήματα. Η προσφορά υδάτων από τη χέρσο πιθανόν να μειώθηκε σταδιακά, με αποτέλεσμα την είσοδο της θάλασσας και την επικράτηση περιοδικά υφάλμυρων συνθηκών, κάτω από τις οποίες αναπτύχθηκε κύρια ποώδης βλάστηση και διάσπαρτα δένδρα. Η τυρφογένεση άρχισε κάτω από αλκαλικές και έντονα αναγωγικές συνθήκες, γεγονός που οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας σε πυρίτη (δείγματα #14-9). Η εισροή ανόργανων υλικών από τη χέρσο εξακολούθησε να είναι έντονη. Η τυρφογένεση συνεχίστηκε κάτω από συνεχή πλημμυρικά επεισόδια, κατά τα οποία αποτέθηκαν αργιλικές ενστρώσεις. Το περιβάλλον ήταν σχετικά βαθύ, λιμνοθαλάσσιο (δείγματα #14-10) έως λιμναίο (δείγμα #9) και σε ορισμένες περιπτώσεις λάμβανε χώρα περιορισμένης έκτασης μεταφορά και απόθεση των φυτικών υπολειμμάτων (υπο-αυτόχθονη απόθεση). Καθόλη αυτήν την περίοδο η λειτουργία του ποταμοχειμάρρειου συστήματος κι η προσκομιδή κλαστικού υλικού προς τη θάλασσα είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αμμώδους φραγμού. Πίσω από τον φραγμό και προς τη χέρσο η τύρφη (δείγματα #8-2) συσσωρευόταν κάτω από λιγότερο υφάλμυρες συνθήκες, που προοδευτικά εξελίσσονταν σε συνθήκες «γλυκού»

νερού (δείγμα #1). Διαρκείς εναλλαγές στη στάθμη του υδροφόρου είχαν ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της τύρφης σε αργιλικά και ανθρακικά ορυκτά ή και τη διακοπή της τυρφογένεσης από μικρής κλίμακας πλημμυρικά επεισόδια που απέθεταν πιο χονδρόκοκκο υλικό (ιλυόλιθο). Τελικά η τυρφογένεση διακόπηκε πιθανόν λόγω βύθισης της περιοχής και επικράτησης καθαρά λιμναίων συνθηκών (μάργες). Παρατηρείται συνεπώς μια εναλλαγή στα περιβάλλοντα απόθεσης από χερσαίο προς λιμνοθαλάσσιο και τελικά λιμναίο, στα οποία επικράτησαν για μικρή χρονική διάρκεια ευνοϊκές συνθήκες τυρφογένεσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς ευχαριστούν θερμά τον Καθηγητή κ. Αντώνη Φώσκολο και την κ. Δέσποινα Πεντάρη του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, για την προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των λιγνιτικών δειγμάτων, καθώς επίσης και τη Δρ. Κασσιανή Παπανικολάου της ΔΕΠΥ/ΙΓΜΕ, για τις μετρήσεις ανακλαστικότητας του Ευ-ουλμινίτη Β.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) 1990. Method D 2797-Standard Method of Preparing Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light. In *Annual Book of ASTM Standards. Part 26. Gaseous Fuels, Coals and Coke*, 270-273 (Philadelphia).

ANTONIADIS, P., KAOURAS, G., KHANAQA, P.A. & RIEGEL, W. 1992. Petrographische Untersuchungen an der Neogenen Braunkohle im Becken von Chomatero-Koroni, SW-Peloponnes, Griechenland. *Acta Palaeobot.* 32/1, 27-37.

CALDER, J.H., GIBLING, M.R. & MUKHOPADHYAY, P.K. 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. *Bull. Soc. Géol. France* 162/2, 283-298.

CAMERON A.R., KALKREUTH, W.D. & KOUKOUZAS, C. 1984. The petrology of Greek brown coals. *Int. J. Coal Geol.* 4, 73-207.

COHEN, A.D., SPACKMAN, W. & DOLSEN, P. 1983. Occurrence and distribution of sulfur in peat-forming environments of southern Florida. In: R.Jr. RAYMOND & M.J. ANDREJKO (eds), *Mineral Matter In Peat* (Los Alamos, Oktober 1983): 87-112.

DIESSEL, C. 1992. *Coal-bearing depositional systems*, 721pp. (Springer Berlin).

DOUTSOS, T., KONTOPOULOS, N. & POULIMENOS, G. 1988. The Corinth-Patras rift as the initial stage of continental fragmentation behind the active island arc (Greece). *Basin Res.* 1, 177-190.

FOSCOLOS, A.E., GOODARZI, F., KOUKOUZAS, C.N. & HATZIYANNIS, G. 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. *Chem. Geol.* 76, 107-130.

FRYDAS, D. 1989. Biostratigraphische Untersuchungen aus dem Neogenen der NW- und W-Peloponnes, Griechenland. *N. Jb. Geol. Palaont.* 6, 321-344.

GEORGAKOPOULOS, A. & VALCEVA, S. 2000. Petrographic characteristics of Neogene lignites from the Ptolemais and Servia basins, Northern Greece. *Energy Sources* 22, 587-602.

INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL PETROLOGY (ICCP) 1993. *International Handbook of Coal Petrography, Supplement*, Commission I, 19 pp.

ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗΣ, Σ., ΜΠΟΥΖΙΝΟΣ, Α. & ΧΡΗΣΤΑΝΗΣ, Κ. 1998. Το παλαιοπεριβάλλον σχηματισμού του Άνω Ξυλιτικού Ορίζοντα στο λιγνιτικό κοίτασμα Πτολεμαϊδας. Πρακτικά 8ου Διεθνούς Συνεδρίου ΕΓΕ, *Δελ. Ελλ. Γεωλ. Ετ.* XXXII/2, 289-297.

ΚΑΛΑΪΤΖΙΔΗΣ, Σ., ΜΠΟΥΖΙΝΟΣ, Α. & ΧΡΗΣΤΑΝΗΣ, Κ. 2000. Το παλαιοπεριβάλλον λιγνιτογένεσης πριν και μετά την απόθεση της "Χαρακτηριστικής Αμμου" στο Λιγνιτικό Κοίτασμα Πτολεμαϊδας. *Ορυκτός Πλούτος* 115, 29-42.

KALAITZIDIS, S. & CHRISTANIS, K. 2000. Petrography, mineralogy and geochemistry of the Holocene peat of the Philippi peatland, Hellas: Preliminary results. In: L. ROCHEFORT & J.Y. DAIGLE (eds), *Sustaining our Peatlands*, Proc. 11th International Peat Congress (Québec, 6-12 August 2000), vol. 2, 593-603.

KAOURAS, G., ANTONIADIS, P., BLICKWEDE, H. & RIEGEL, W. 1991. Petrographische und palynologische Untersuchungen an Braunkohlen im Becken von Drama, Ostmakedonien (Griechenland). *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 3, 145-162.

ΜΑΡΙΝΟΣ, Γ. 1951. Λιγνιτοφόροι λεκάναι βορείου Κορινθίας και Αιγιαλείας. Γεωλ. Αναγνωρίσεις, Υπ. Ερευνών Εδάφους, Έκθεσις, Αρ. 7, 1-20.

MUKHOPADHYAY, P. 1989. *Organic petrography and organic geochemistry of Tertiary coals from Texas in*

relation to depositional environment and hydrocarbon generation. Report of Investigations, 118pp. (Bureau of Econ. Geol. Texas).

MUNTZOS, Th. 1992. Palyno- und Palaoklima-Stratigraphie der pliozanen und altpleistozanen Sedimente der nordlichen und nordwestlichen Peloponnes (Hellas). *Newsl. Statigr.* 27(1/2), 71-91.

PAPANICOLAOU, C., DEHMER, J. & FOWLER, M. 2000. Petrological and organic geochemical characteristics of coal samples from Florina, Lava, Moschopotamos and Kalavryta coal fields, Greece. *Int. J. Coal Geol.* 44, 267-292.

PAPAZISIMOU, S., BOUZINOS, A., CHRISTANIS, K. & TZEDAKIS, P.C. 2000. The coastal asphalt fen of Keri, Zakynthos (Hellas). In: L. ROCHEFORT & J.Y. DAIGLE (eds), *Sustaining our Peatlands*, Proc. 11th International Peat Congress (Québec, 6-12 August 2000), vol. 1, 58-69.

POULIMENOS, G., ZELILIDIS, A., KONTOPOULOS, N. & DOUTSOS, T. 1993. Geometry of trapezoidal fan deltas and their relationship to extensional faulting along the southwestern active margins of the Corinth rift, Greece. *Basin Res.* 5, 179-192.

ΣΚΟΥΝΑΚΗΣ, Σ., Κούκουζας, Ν. & Βάγιας, Δ. 1991-92. Τα ορυκτά του θείου στο κοίτασμα λιγνιτών της περιοχής Παλαιοχωρίου Καλαβρύτων. *Ann. Giol. Pays Hdl.* 35, 175-184.

STACH, E., MACKOWSKY, M., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G., CHANDRA, D. & TEICHMÜLLER, R. 1982. *Stach's Textbook of coal petrology*, 535pp. (Gebrüder Bornträger Berlin).

ΤΣΟΦΛΙΑΣ, Π. 1984. *Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας, 1:50.000, φύλλο Χαλανδρίτσα.* (ΙΓΜΕ Αθήνα).

TSOFLIAS, P. & IOAKIM, Ch. 1992. Le Plio-Pluistocθne de la bordure nord dr Puloponθse (Grθce Meridionale): Stratigraphie, Microflore et Tectonique. *Τιμητική έκδοση για τον ομότ. καθηγ. ΕΜΠ και ακαδημαϊκό Λ. Μούσουλο,* 273-283 (Ε.Μ.Π. Αθήνα).

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1205-1212, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1205-1212, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΛΙΓΝΙΤΗ ΤΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗ*

Β. ΚΑΠΙΝΑ[1], Α. ΓΕΩΡΓΑΚΟΠΟΥΛΟΣ[1], Α. ΚΑΣΩΛΗ-ΦΟΥΡΝΑΡΑΚΗ[1], Α. ΦΙΛΙΠΠΙΔΗΣ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαίδας-Αμυνταίου κατά τη διαδικασία πυρόλυσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς και ο προσδιορισμός των αερίων προϊόντων αυτής. Κατά τις τρεις πυρολύσεις του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου παρήχθησαν ένα στερεό, μαύρο υπόλειμμα, υγρά και υψηλής θερμογόνου δυνάμεως αέρια. Η συνολική Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη των συλλεχθέντων αερίων των τριών πυρολύσεων ανήλθε σε 42021 kJ m^{-3} ή 10036.5 kcal m^{-3}. Από το στερεό υπόλειμμα μπορεί, με κατάλληλη ανάμειξη με συνδετικό υλικό, να σχηματιστεί μπρικέτα, η οποία αποτελεί άκαπνο και άοσμο καύσιμο υλικό πολύ καλής ποιότητας. Τα υψηλής θερμογόνου δυνάμεως αέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ενεργειακή πρώτη ύλη κατά την πυρόλυση, καθιστώντας τη διαδικασία ενεργειακά αυτάρκη.

ABSTRACT

In the present study the behavior of a lignite sample from Southern field, Ptolemais-Amynteon Lignite Center, is investigated during pyrolysis. Pyrolysis is a thermal depolymerization (cracking) of macromolecules in the absence of oxygen. The pyrolysis experiment was conducted three times and the pyrolysis temperatures were fixed at 600°C, 700°C and 800°C. A solid, black residue (carbonizate), no condensable gases and a liquid phase were produced. Course and product yields during pyrolysis are mainly influenced by such parameters as rank of the coal, final temperature, residence time, rate of heating, gas atmosphere and pressure. The weight of the solid phase is reduced during the process, depending on the quality and moisture content of the raw coal. At 800°C a weight loss of 52.95% is noted. The carbonizate contains more carbon and minerals than the starting material, but less volatile matter and moisture. The calorific value of the carbonizate is increased by the removal of low-energy components. Volatile compounds, such as CO_2, CO, CH_4, H_2, C_nH_m (tar), H_2O, H_2S, NH_3, are given off. A HP 6890 Gas Chromatograph was employed in this study. A thermal conductivity detector and a flame ionization detector were used to analyse the gases. Degasification began between 220 and 270°C. At the maximum temperature of 800°C, the volatile content is 4.39%. The total Gross Calorific Value of the pyrolysis gases is 42021 kJ m^{-3} (10036.5 kcal m^{-3}). The continuous degasification of this high-volatility lignite by pyrolysis can reduce the volatile content prior to burning, in other words, to produce a smokeless fuel (briquette). The carbonizate is briquetted with a binder in a press using a pressure of 11 bars. The briquette produced is a smokeless and odorless fuel. The energy required for the pyrolysis is obtained from combustion of the volatiles leading to a thermally autarkic process.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αέριος χρωματογραφία, μπρικέτα, λιγνίτης, πυρόλυση, θερμογόνος δύναμη
KEY WORDS: gas chromatography, briquette, lignite, pyrolysis, calorific value

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαδικασία της πυρόλυσης είναι θερμικός αποπολυμερισμός μακρομορίων όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, που επιτυγχάνεται με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας ενός δείγματος άνθρακα, απουσία οξυγόνου. Από τη διαδικασία αυτή παράγονται ένα στερεό μαύρο υπόλειμμα, αέρια και μια υγρή φάση (Loison et al., 1989; Van Krevelen, 1993; Dikec et al., 1994). Με τη διαδικασία της πυρόλυσης επιτυγχάνεται ο

* STUDY OF THE BEHAVIOUR OF SOUTHERN FIELD LIGNITE, PTOLEMAIS LIGNITE BASIN, DURING PYROLYSIS.

1. Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 540 06 Θεσσαλονίκη. E-mail: ageorgak@geo.auth.gr

εμπλουτισμός σε άνθρακα ενός δείγματος, φαινόμενο γνωστό ως εξανθράκωση. Οι μηχανισμοί της πυρόλυσης διαφέρουν ανάλογα με το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και τη τελική θερμοκρασία. Κατά τη διαδικασία του αποπολυμερισμού το βάρος της στερεής φάσης μειώνεται αισθητά, παράγονται πτητικές ενώσεις όπως CO_2, CO, CH_4, H_2, CnHm (πίσσα), H_2O, H_2S και NH_3, το στερεό προϊόν της πυρόλυσης, συγκρινόμενο με το αρχικό, περιέχει περισσότερο άνθρακα αλλά λιγότερα πτητικά και υγρασία και τέλος η θερμογόνος δύναμη του εξανθρακωμένου προϊόντος είναι μεγαλύτερη αφού διαφεύγουν τα χαμηλής ενέργειας συστατικά (Kelter et al., 1999). Κατά την πυρόλυση, ορισμένες κατηγορίες ανθράκων μαλακώνουν, διογκώνονται και επανασυμπαγοποιούνται μετά από συνεχή διαφυγή αερίων. Το προϊόν που απομένει μετά τους 600°C καλείται κωκ. Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης έχουν μεγάλη ενεργειακή αξία. Αποτελούνται από κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες, ιδιαίτερα μεθάνιο. Επειδή η θερμογόνος δύναμη αυτών των αερίων είναι συνήθως πολύ μεγάλη, η καύση των βοηθά στην αύξηση και τη διατήρηση της θερμοκρασίας στις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής κωκ. Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης είναι οξυγονούχοι υδρογονάνθρακες με υψηλό ποσοστό νερού (προέρχεται από την αρχική υγρασία του υλικού) και άλλα προϊόντα αντιδράσεων (Ferrero et al., 1990). Το παραγόμενο από την πυρόλυση του λιγνίτη στερεό υπόλειμμα, μπορεί να σχηματίσει μπρικέτα μετά από ανάμειξη του με κατάλληλο συνδετικό υλικό υπό πίεση 11 bars. Η θερμογόνος δύναμη της μπρικέτας είναι μεγάλη αφού το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα στο στερεό υπόλειμμα έχει αυξηθεί. Επίσης, λόγω της ελάττωσης των πτητικών ουσιών του στερεού υπολείμματος δεν θα υπάρχει διαφυγή βλαβερών ουσιών κατά την καύση της μπρικέτας, καθιστώντας την άκαπνη και άοσμη (Elliott, 1981; Sciazco et al. 1993; Weigandt et al., 1999). Η παραγόμενη μπρικέτα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερμαντικό μέσο σε μικρές βιομηχανικές μονάδες. Τα αέρια που παράγονται κατά την πυρόλυση μπορούν, μετά την καύση τους, να χρησιμοποιηθούν για αύξηση της θερμοκρασίας του καυστήρα πυρολύσεως.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

ΑΜΕΣΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Από το Νότιο πεδίο της λιγνιτοφόρου λεκάνης Πτολεμαίδας-Αμυνταίου ελήφθη ένα δείγμα λιγνίτη 2.5 κιλών, σε υψόμετρο 475m από την επιφάνεια της θάλασσας, το οποίο ονομάστηκε SL2. Το δείγμα ξηράνθηκε σε περιβάλλον δωματίου για 10 ημέρες περίπου και στη συνέχεια κονιοποιήθηκε σε μέγεθος κόκκων <1mm, σε ειδικό κονιοποιητή, στον οποίο τοποθετήθηκε για 30 δευτερόλεπτα. Η άμεση ανάλυση (proximate analysis) τόσο του λιγνιτικού δείγματος όσο και του παραγόμενου σε τρείς διαφορετικές θερμοκρασίες στερεού υπολείμματος (carbonizate), περιελάμβανε τον προσδιορισμό της υγρασίας, της τέφρας, των πτητικών και του μόνιμου άνθρακα. Ο υπολογισμός της υγρασίας έγινε σύμφωνα με την DIN 51 718 (1995). Χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι προσδιορισμού της ολικής υγρασίας, με απόκλιση η μία από την άλλη κατά 0.1%. Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο ζυγίστηκε ποσότητα δείγματος 5 γραμμαρίων, η οποία θερμάνθηκε για 2 ώρες στους 106°C και ξηράνθηκε μέχρι σταθερού βάρους. Σύμφωνα με τη δεύτερη μέθοδο έγινε απόσταξη με τολουόλιο (οργανικός διαλύτης - C_7H_8). Το δείγμα (25 περίπου γραμμαρίων) θερμάνθηκε υπό ροή 100 ml τολουολίου και η μάζα του νερού συλλέχθηκε και προσδιορίσθηκε σαν υγρό συμπύκνωμα. Ο υπολογισμός της τέφρας έγινε σύμφωνα με την DIN 51 719 (1978) ως εξής: 1 γραμμάριο δείγματος τοποθετήθηκε σε φούρνο με ελεγχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας (30 λεπτά στους 250°C, 30 λεπτά στους 500°C και 60 λεπτά στους 815°C). Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές, για μεγαλύτερη αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Ο υπολογισμός των πτητικών έγινε σύμφωνα με την DIN 51 720 (1978), με θέρμανση στους 900°C για 7 λεπτά. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τέσσερις φορές. Το ποσοστό του μόνιμου άνθρακα υπολογίσθηκε έμμεσα από την διαφορά 100(%) - πτητικά (%) = μόνιμος άνθρακας (%). Ο υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης έγινε σύμφωνα με την DIN 51 900 (1989), όπου 1 γραμμάριο δείγματος τοποθετήθηκε σε κυλινδρικό δοχείο, μέσα στο οποίο εισήχθη βαμβακερή κλωστή δεμένη σε μεταλλικό νήμα (κράμα Cr/Ni). Το δοχείο τοποθετήθηκε σε οβίδα οξυγόνου υπό πίεση 30 bars. Στη συνέχεια η οβίδα τοποθετήθηκε μέσα σε δοχείο με 1.9 λίτρα νερού. Όλο το σύστημα εισήχθη τέλος μέσα σε θερμιδόμετρο τύπου IKA C400, το οποίο λειτουργεί με ακουστικά μηνύματα. Η ανάφλεξη του νήματος δημιουργεί καύση του λιγνίτη. Ολοκληρώνοντας την καύση, σε 5 ως 8 λεπτά, μετρήθηκαν οι διαφορές στην ενθαλπία (ΔΗ), οι οποίες έδωσαν την Ανώτερη Θερμογόνο Δύναμη του λιγνιτικού δείγματος.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ C, H, N ΚΑΙ S

Η εκατοστιαία περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή LECO CHN-2000. Σε ειδικές υποδοχές τοποθετήθηκαν 0.2 γραμμάρια δείγματος λιγνίτη ή υπολείμματος της πυρόλυσης, που καίγονται αυτόματα στους 1350-1400oC. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο υπολογίσθηκε από την αύξηση του βάρους των προσροφητών που χρησιμοποιήθηκαν για να απορροφήσουν το

CO_2, το H_2O και το θειϊκό αμμώνιο. Η δοκιμή αυτή έγινε για κάθε δείγμα τρεις φορές. Ο υπολογισμός του θείου έγινε με τον αναλυτή θείου της LECO τύπου SC-144 DR με τη μέθοδο της υψηλής θερμοκρασίας, κατά την οποία ο λιγνίτης καίγεται στους 1350oC σε ρεύμα οξυγόνου και όλο το θείο μετατρέπεται σε SO_2. Το διοξείδιο του θείου μετατρέπεται κατόπιν σε θειϊκό οξύ, το οποίο προσδιορίζεται με τιτλοδότηση. Για τη διαδικασία αυτή το δείγμα του λιγνίτη ή του υπολείμματος, βάρους 0.2 περίπου γραμμαρίων, τοποθετήθηκε σε ειδική πυρίμαχη θήκη. Μετά από καύση του δείγματος για δύο (2) περίπου λεπτά προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε θείο (S). Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές και ελήφθη ο μέσος όρος. Τέλος ο υπολογισμός της περιεκτικότητας σε οξυγόνο έγινε με βάση τον τύπο: O(%)= 100 - [C(%) + H(%) + N(%) + Τέφρα(%) + Υγρασία(%)].

Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ

Η πυρόλυση εκτελείται σε μια διάταξη εντός της οποίας είναι δυνατή η εισαγωγή 600gr λιγνίτη περίπου. Στην παρούσα μελέτη εισάγονταν κάθε φορά 300gr λιγνίτη. Ο λιγνίτης θραύστηκε σε κοκκομετρία <5mm. Από την κοκκομετρία του λιγνίτη εξαρτάται η αποβολή των πτητικών. Όσο αυξάνεται η κοκκομετρία τόσο αυξάνεται και ο χρόνος παραμονής των πτητικών στο λιγνίτη. Η διάταξη της πυρόλυσης περιελάμβανε μία ηλεκτρική εστία (κυλινδρικός φούρνος), εντός της οποίας εισάγεται η οβίδα (bomb), κατασκευασμένη από ειδικό χάλυβα για να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες, με το υλικό που πρόκειται να εξετασθεί, καθώς και μια συσκευή ελέγχου της λειτουργίας της ηλεκτρικής εστίας. Οι μέγιστες θερμοκρασίες του πειράματος ήταν 800°C μέσα στην οβίδα και 900°C ανάμεσα στην οβίδα και το μανδύα θέρμανσης. Τα αέρια της πυρόλυσης οδηγήθηκαν σε αποστακτήρα, ο οποίος περιβαλλόταν από παγωμένο νερό. Εκεί διαχωρίσθηκαν τα αέρια από το υγρό συμπύκνωμα (νερό, έλαια, πίσσα). Ο αποστακτήρας συνδέεται με ένα προσροφητικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από δύο φιαλίδια που περιέχουν το ένα βαμβάκι και το άλλο πυρίτιο, ώστε να συγκρατούν την πίσσα ή την υγρασία πριν εισέλθουν στο μετρητή αερίου. Ο όγκος των σταθερών αερίων που εξέρχονται κατά τη διάρκεια του πειράματος υπολογίζεται από το μετρητή αερίου σε λίτρα. Ο όγκος των αερίων που μετράται στη μονάδα του χρόνου παρέχει πληροφορίες για την πορεία της εξαέρωσης των δειγμάτων. Όλα τα τμήματα από τα οποία διέρχονται τα αέρια, από το καπάκι του θερμαινόμενου κλιβάνου μέχρι και τους σωλήνες που διοχετεύουν το αέριο έξω, ζυγίσθηκαν. Οι ποσότητες που ζυγίσθηκαν από κάθε τμήμα της συσκευής προστέθηκαν στο υγρό συμπύκνωμα (έλαια, πίσσα). Το χρονικό σημείο στο οποίο η θερμοκρασία της πυρόλυσης, μέσα σε 30 λεπτά, είχε μεταβληθεί το πολύ κατά ±5°C, χαρακτήρισε το τέλος του πειράματος. Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αερίων προϊόντων της πυρόλυσης έγινε με αέρια χρωματογραφία. Κατά την πορεία των τριών πυρολύσεων (600°C, 700°C, 800°C) ελήφθησαν τρία δείγματα αερίων σε ειδικές σακούλες, τα οποία αναλύθηκαν με αέριο χρωματογράφο τύπου HP 6890, η χρωματογραφική στήλη του οποίου περιελάμβανε τριχοειδείς σωλήνες από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου με εσωτερική διάμετρο 0.5mm και μήκος 15-60m. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ανιχνευτών, ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) και ο ανιχνευτής φλογοϊονισμού (Flame Ionization Detector, FID), ο οποίος επιτρέπει ανίχνευση ποσότητας οργανικών ουσιών μέχρι 10-12 g. Κατά τη χρήση του ανιχνευτή TCD ο θάλαμος της στήλης θερμοστατήθηκε με ακρίβεια, διότι η θερμοκρασία του επηρεάζει σημαντικά το χρωματογραφικό διαχωρισμό. Η αρχική θερμοκρασία ήταν 40°C και η τελική 100°C, ενώ ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας ήταν 25°C/min. Η ανάλυση διήρκεσε 19 λεπτά, ενώ ο ρυθμός εισαγωγής του αερίου ήταν 66.9 ml/min. Με τον ανιχνευτή TCD αναλύθηκαν τα αέρια H_2, O_2, N_2, CO, CH_4 και CO_2. Στον ανιχνευτή φλογοϊονισμού το φέρον αέριο, δηλαδή το ήλιο, αναμείχθηκε με υδρογόνο και κάηκε παρουσία αέρος και συλλέχθηκαν τα ηλεκτρόνια και τα θετικά ιόντα, που προέκυψαν από το φλογοϊονισμό. Η αρχική θερμοκρασία ήταν 60oC και η τελική 200°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 25oC/min και ρυθμό εισαγωγής του αερίου 77.1 ml/min. Η ανάλυση διήρκεσε 12 λεπτά. Με τον ανιχνευτή FID ανιχνεύτηκαν τα αέρια αιθένιο, αιθάνιο, προπάνιο, προπένιο, i-βουτάνιο, n-βουτάνιο, C_5, C_6 και C_7.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Με τη διαδικασία της πυρόλυσης, η οποία επαναλήφθηκε τρεις φορές σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, ελήφθησαν τρία δείγματα στερεού υπολείμματος (SL_2 600°C, SL_2 700°C, SL_2 800°C), τα οποία υποβλήθηκαν σε άμεση ανάλυση και σε μέτρηση της θερμογόνου δυνάμεως. Τα αποτελέσματα της άμεσης ανάλυσης του λιγνιτικού δείγματος, του στερεού υπολείμματος καθώς και ο προσδιορισμός της Ανωτέρας Θερμογόνου Δυνάμεως (ΑΘΔ) απεικονίζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Άμεση ανάλυση του λιγνιτικού δείγματος και των στερεών υπολειμμάτων.
Table 1: Proximate analysis results of the lignite sample as well as of the pyrolysis products (carbonizates).

	Υγρασία (%)	Τέφρα (%)	Τέφρα επί ξηρού (%)	Πτητικά (%)	Πτητικά (Ξατ) (%)	ΑΘΔ J gr^{-1}	ΑΘΔ cal gr^{-1}
SL_2	17.94	19.1	23.3	52.62	39.61	14437	3448
SL_2 600°C	<0.5	33.7	33.7	12.31	18.56	21925	5237
SL_2 700°C	<0.5	36.7	36.7	6.95	10.97	22008	5256
SL_2 800°C	<0.5	38	38	4.39	7.0	22120	5283

Ξατ = ξηρό απαλλαγμένο τέφρας, ΑΘΔ = Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη

Από τα αποτελέσματα αυτά συνάγεται ότι η περιεκτικότητα σε πτητικά των προϊόντων της πυρόλυσης ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η περιεκτικότητα σε τέφρα του τελικού προϊόντος της πυρόλυσης αυξάνεται. Φαίνεται ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε τέφρα συνδυάζεται με χαμηλή περιεκτικότητα σε πτητικά, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιφέρει αλλαγές στην Ανωτέρα Θερμογόνο Δύναμη των εξανθρακωμάτων. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης του λιγνιτικού δείγματος και των εξανθρακωμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Στοιχειακή ανάλυση επί ξηρού.
Table 2: Ultimate analysis results (on a dry basis).

Δείγμα	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	S(%)
SL_2	49.9	3.57	1.34	20.94	0.95
$SL_2$600°C	57.4	1.41	1.46	5.12	0.91
$SL_2$700°C	58.2	0.70	1.17	2.06	1.17
$SL_2$800°C	58.8	0.47	0.85	0.60	1.28

Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται το ποσοστό του άνθρακα και ελαττώνεται το ποσοστό του οξυγόνου. Το ποσοστό του άνθρακα αυξάνεται περίπου κατά 10%. Έτσι, στους 800°C ο άνθρακας φτάνει στο 58.8% έναντι 49.9% που είχε το αρχικό δείγμα λιγνίτη. Αντίθετα το οξυγόνο από 20.94% ελαττώνεται σε 0.60% όταν το δείγμα πυρολύεται στους 800°C. Το ποσοστό του θείου αυξάνεται από 0.95% σε 1.28%, ενώ τα ποσοστά του αζώτου και του υδρογόνου ελαττώνονται. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του αζώτου στο δείγμα SL_2 800°C φτάνει το 0.85%, ενώ το ποσοστό του υδρογόνου στο ίδιο δείγμα φτάνει το 0.47%. Η συνολική περιεκτικότητα σε θείο στο λιγνιτικό δείγμα SL_2 αλλά και στα δείγματα SL_2 600°C, SL_2 700°C, SL_2 800°C κυμαίνεται μεταξύ 0.95% και 1.28%. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης η περιεκτικότητα σε θείο αυξάνεται ελαφρά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το οργανικό θείο διαφεύγει σαν αέριο κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και το ανόργανο θείο παραμένει στο στερεό υπόλειμμα (Gryglewicz and Jasienko, 1992). Η περιεκτικότητα των προϊόντων της πυρόλυσης σε ενώσεις θείου εξαρτάται από τις ιδιότητες των ανθράκων όπως βαθμός, πετρογραφική σύσταση, πτητικά συστατικά, περιεκτικότητα σε θείο και μορφές αυτού και τις παραμέτρους της διαδικασίας της πυρόλυσης όπως θερμοκρασία, πίεση, χρόνος παραμονής και κατανομή του μεγέθους των κόκκων του άνθρακα που πυρολύεται (Czaplicki and Smolka, 1998). Κατά την πυρόλυση παράγονται στερεό υπόλειμμα, πίσσα και μία σειρά από χαμηλού μοριακού βάρους αέρια η ποσότητα των οποίων εξαρτάται από τις συνθήκες της πυρόλυσης (τελική θερμοκρασία, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τύπος λιγνίτη, κοκκομετρία και πειραματική συσκευή) (Wei-Chun Xu and Tomita, 1986; Butuzova et al., 1995; Cai et al., 1995; Engelhard et al., 1995; Rybak and Matuszkiewicz, 1995; Guldogan et al., 1999). Η απώλεια βάρους του αρχικού λιγνίτη (SL_2), η ποσότητα των αερίων που παρήχθη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης καθώς και η ποσότητα της πίσσας δίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα των πυρολύσεων.
Table 3: The pyrolysis results.

Δείγμα	Απώλεια βάρους του λιγνίτη (%)	Υγρά (πίσσα & έλαια) (gr)	Αέρια (lit)
SL_2 600°C	49.15	86.76	48.75
SL_2 700°C	51.75	87.98	63.90
SL_2 800°C	52.95	88.74	78.1

Από τον παραπάνω Πίνακα διαπιστώνεται ότι η πυρόλυση του λιγνίτη στους 800°C έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ποσότητας αυτού σε ποσοστό άνω του 50%. Το ποσοστό του εξανθρακωμένου προϊόντος που παραμένει εξαρτάται από την ποιότητα του αρχικού υλικού και την περιεκτικότητα σε υγρασία. Όσον αφορά στην υγρή φάση παράγονται πίσσα και έλαια. Παρατηρείται μεγάλη παραγωγή υγρών μέχρι τη θερμοκρασία των 600°C, ενώ από εκεί και πέρα παρουσιάζεται ελάχιστη διαφοροποίηση ως προς την ποσότητά τους. Μεγαλύτερη κοκκομετρία του αρχικού λιγνίτη, μπορεί να δώσει μεγαλύτερα ποσοστά πίσσας και μικρότερα ποσοστά αέριων και στερεών προϊόντων (Roy et al., 1985; Mansuy et al., 1995). Η εξαέρωση ξεκινά μεταξύ των 220°C και 270°C. Στους χαμηλού βαθμού άνθρακες υπάρχει γενικά η τάση να αρχίζει η εξαέρωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα παραγόμενα αέρια αποτελούνται από ενώσεις οξυγόνου, οι οποίες αποτελούνται κυρίως από CO_2, ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες. Επίσης παράγονται σημαντικές ποσότητες μεθανίου (CH_4), αιθανίου (C_2H_6), αιθαινίου (C_2H_4), προπενίου (C_3H_6), προπανίου (C_3H_8) κ.τ.λ.

Η παραγωγή αερίων μεγιστοποιείται στους 800oC. Τα αποτελέσματα της αέριας χρωματογραφίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα αέριας χρωματογραφίας (%).
Table 4: Gas Chromatography results (%).

Αέριο	SL_2 600°C	SL_2 700°C	SL_2 800°C
H_2	25.6	30.6	41
O_2	0	0	0
N_2	0.2	0	3.1
CO	9.7	18.8	35.8
CH_4	22.8	20.1	10.8
CO_2	29.4	19.5	4
Αιθένιο	0.3	0.1	0
Αιθάνιο	1.7	0.7	0.1
Προπένιο	0.3	0.1	0
Προπάνιο	0.3	0.1	0
i-Βουτ.	0.2	0.1	0
n-Βουτ.	0.2	0.1	0
C_5	0.2	0.2	0.1
C_6	0	0.1	0.1
Σύνολο	90.9 %	90.5 %	95 %

Από τον Πίνακα 4 παρατηρείται ότι το άθροισμα του ποσοστού των αερίων σε κάθε περίπτωση είναι μικρότερο του 100%, κυμαινόμενο από 90.5% ως 95%. Το υπόλοιπο μπορεί να είναι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι λόγω των ρυθμίσεων του αέριου χρωματογράφου δεν κατέστη δυνατόν να αναγνωριστούν και νερό. Το ποσοστό του CO_2 είναι υψηλό στις χαμηλές θερμοκρασίες (600°C) και ελαττώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Παράγονται επίσης σημαντικές ποσότητες CO αλλά, σε αντίθεση με το CO_2, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η παραγωγή αυτού. Υψηλά ποσοστά υδρογόνου παράγονται μετά τους 700°C. Παρατηρούμε ότι στο δείγμα SL_2 800°C το ποσοστό του υδρογόνου φτάνει μέχρι το 41%. Επίσης παρατηρείται υψηλή παραγωγή μεθανίου στους 600°C, η οποία ελαττώνεται κατά το ήμισυ περίπου στους 800°C. Τέλος η αύξηση του παραγόμενου μεθανίου και αιθανίου οδηγεί σε αύξηση της θερμογόνου δυνάμεως των αερίων (Cloke et al., 1999). Αυτό είναι πλεονέκτημα της διαδικασίας των πυρολύσεων γιατί η καύση των αερίων μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα πυρολύσεως. Ο υπολογισμός της Ανωτέρας

Θερμογόνου Δύναμης των αερίων έγινε σύμφωνα με τη DIN 51 857 (1997). Για τον υπολογισμό της Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης των αερίων απαιτείται να είναι γνωστή η επί τοις εκατό σύσταση του μείγματος, η οποία προκύπτει από την αέρια χρωματογραφία (Πίνακας 4). Η θερμογόνος δύναμη ενός μείγματος αερίων είναι το άθροισμα της θερμογόνου δύναμης των επί μέρους αερίων. Ο υπολογισμός της γίνεται σε τρία στάδια:

1. Υπολογισμός της θερμογόνου δύναμης κάθε αερίου σε kJ m-3, στις ιδανικές συνθήκες. Η θερμογόνος δύναμη του κάθε αερίου, $H(T_b)$ σε kJ m-3, υπολογίζεται με βάση την εξίσωση: $H(T_b) = Hm(T_b)*P / R*T*Z$, όπου Hm(Tb) είναι η θερμογόνος δύναμη των αερίων σε kJ mol-1 με βάση την DIN 51 857 (1997). Για τις ιδανικές συνθήκες ισχύει P=101.325 kPa, T_b=273.15 Kelvin, R=8.31451 kJ/(kmol*Kelvin), ενώ Z είναι ο συντελεστής των ιδανικών αερίων.

Πίνακας 5: Υπολογισμός θερμογόνου δύναμης κάθε αερίου σε kJ m-3
Table 5: The determination of the calorific value of the gases (in kJ m-3)

Στοιχείο	$H(T_b)$ kJ m^{-3}	$Hm(T_b)$ kJ mol^{-1}	Z	P kPa	T_b Kelvin	R kJ/(kmol*K)
H	10781.8	241.81	1.0006	101.325	273.15	8.31451
N	0	0	0.9995	101.325	273.15	8.31451
CO	12633.9	282.98	0.9993	101.325	273.15	8.31451
CO2	0	0	0.9933	101.325	273.15	8.31451
Μεθάνιο	35894	802.6	0.9976	101.325	273.15	8.31451
Αιθένιο	59478.1	1323.15	0.9925	101.325	273.15	8.31451
Αιθάνιο	64382.3	1428.64	0.99	101.325	273.15	8.31451
Προπένιο	87591	1925.97	0.981	101.325	273.15	8.31451
Προπάνιο	93117.7	2043.11	0.9789	101.325	273.15	8.31451
i-Βουταν.	123324.9	2648.12	0.958	101.325	273.15	8.31451
n-Βουταν.	123856.8	2657.32	0.9572	101.325	273.15	8,31451
C5	158921.9	3270	0.918	101.325	273.15	8.31451
C6	194064.3	3880	0.892	101.325	273.15	8.31451

2. Υπολογισμός της Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης των αερίων των τριών πυρολύσεων του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου (σε kJ m-3), με βάση την εκατοστιαία σύσταση των αερίων (Πίνακας 6). Για τον υπολογισμό αυτό χρησιμοποιείται ο τύπος $H=H(T_b)*M/100$.

Πίνακας 6: Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη των αερίων σε kJ m-3.
Table 6: Gross Calorific Value of the pyrolysis gases (in kJ m-3).

Στοιχείο	Ç (kJ m^{-3}) 600°C	H (kJ m^{-3}) 700°C	H (kJ m^{-3}) 800°C
H	2760.1	3299.2	4420.5
N	0	0	0
CO	1225.5	2375.2	4522.9
CO2	0	0	0
Μεθάνιο	8219.7	7214.7	3876.6
Αιθένιο	178.4	59.5	0
Αιθάνιο	1094.5	450.7	64.4
Προπένιο	262.8	87.6	0
Προπάνιο	279.4	93.1	0
i-Βουτάνιο	246.6	123.3	0
n-Βουτάνιο	247.7	123.9	0
C5	317.8	317.8	158.9
C6	0	194.1	194.1
Σύνολο σε kJ m^{-3}	14833	14145	13043

Η τιμές $H(T_b)$ προκύπτουν από την πρώτη στήλη του Πίνακα 5, ενώ M είναι η εκατοστιαία σύσταση των αερίων, όπως αυτή προέκυψε από την αέρια χρωματογραφία.
Το άθροισμα της θερμογόνου δύναμης των αερίων της ίδιας θερμοκρασίας παρουσιάζεται στην τελευταία σειρά του Πίνακα 6. Από τους παραπάνω υπολογισμούς διαπιστώνεται ότι η συνολική θερμογόνος δύναμη στη θερμοκρασία των 600°C είναι η μεγαλύτερη και ανέρχεται σε 14833 kJ m-3.

3. Υπολογισμός της συνολικής Ανωτέρας Θερμογόνου Δύναμης των συλλεχθέντων αερίων. Η Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη των αερίων των τριών πυρολύσεων στους 600, 700 και 800°C προκύπτει από την άθροιση των τριών επιμέρους θερμογόνων δυνάμεων των αερίων και ανέρχεται σε 42021 kJ m-3, δηλαδή σε 10036.5 kcal m-3.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά του λιγνίτη του Νοτίου Πεδίου Πτολεμαίδας κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης. Στους 800°C η ποσότητα του λιγνίτη ελαττώνεται περίπου κατά 50%. Καθώς η θερμοκρασία πυρόλυσης του λιγνίτη αυξάνεται τα πτητικά ελαττώνονται και η τέφρα αυξάνεται. Τα πτητικά ελαττώνονται σε 4.39%, η τέφρα ανέρχεται στο 38%, ενώ η Ανωτέρα Θερμογόνος Δύναμη του στερεού υπολείμματος ανέρχεται σε 5283 cal gr-1 στους 800°C.

Τόσο η περιεκτικότητα σε άνθρακα όσο και η περιεκτικότητα σε τέφρα του τελικού προϊόντος της πυρόλυσης αυξάνονται. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 800°C αυξάνεται το ποσοστό σε μόνιμο άνθρακα και θείο ενώ ελαττώνεται το ποσοστό σε οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο.

Η υγρή φάση αποτελείται από πίσσα και έλαια. Η παραγωγή των αερίων αρχίζει μεταξύ των 220 και 270°C και μεγιστοποιείται στους 800°C. Κατά τον υπολογισμό της συνολικής Ανωτέρας Θερμογόνου Δυνάμεως των αερίων των τριών πυρολύσεων παρατηρείται ότι αυτή ανέρχεται σε 42021 kJ m-3, δηλαδή σε 10036.5 kcal m-3 συνολικά.

Τα αέρια, όπως αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία, κυριαρχούνται από ενώσεις οξυγόνου και συγκεκριμένα CO_2, ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες (600°C). Επίσης παράγονται μεγάλες ποσότητες CO αλλά, σε αντίθεση με το CO_2, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται και η παραγωγή αυτού. Υψηλά ποσοστά υδρογόνου παράγονται μετά τους 700°C. Υψηλή παραγωγή μεθανίου παρατηρείται στους 600°C, ενώ μετά την αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται κατά 50% περίπου. Ο λιγνίτης του Νοτίου Πεδίου της λεκάνης της Πτολεμαίδας, μετά τη διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί, με κατάλληλη επεξεργασία και ανάμειξη με συνδετικό υλικό να σχηματίσει μπρικέτα υψηλής ποιότητας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερμαντικό μέσο σε μικρές βιομηχανίες. Η μπρικέτα αυτή κατά την καύση είναι άκαπνη και άοσμη. Η θερμογόνος δύναμή της είναι μεγάλη και λόγω της μεγάλης μείωσης των πτητικών δεν παρατηρείται αποβολή επικίνδυνων για τον άνθρωπο ουσιών. Επίσης τα αέρια που παράγονται κατά την πυρόλυση μπορούν, με καύση τους, να χρησιμοποιηθούν για αύξηση της θερμοκρασίας του καυστήρα πυρολύσεως.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι αναλύσεις έγιναν στο Ινστιτούτο Lehrstuhl und Institut fur Aufbereitung, Kokerei und Brikettierung του Rheinische, Westfalishe Technische Hochschule-RWTH-Aachen. Οι συγγραφείς εκφράζουν τις θερμότερες ευχαριστίες για την πολύτιμη βοήθειά τους στους Prof. Dipl. Ing. J-K. Heil, Dipl. Ing. Joerg Niederdraenk, Dipl. Ing. Christian Wirtgen και Dipl. Ing. Georg Grunheidt.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

BUTUZOVA, L.F., KRZTON, A. & ZHERYAKOVA, G.I. 1995. Nature of changes in oxygen-containing groups during pyrolysis of brown coal. Coal Science and Technol-ogy 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 853-856.

CAI, H.Y., GUELL, A.J., CHATZAKIS, I.N., LIM, J.Y., DUGWELL, D.R. & KANDIYOTI, R. 1995. Changes in coal char reactivity and structure with pyrolysis condi-tions: effect of temperature, heating rate and pressure. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 515-518.

CLOKE, M., LESTER, E. & LENEY, M. 1999. Effect of volatile retention on the products from low temperature pyrolysis in fixed bed batch reactor. Fuel 78, 1719-1728.

CZAPLICKI, A. & SMOLKA, W. 1998. Sulfur distribution within coal pyrolysis prod-ucts. Fuel Processing Technology 55, 1-11.

DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG e.V. DIN 51 718 (1995): Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit.

DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG e.V. DIN 51 719 (1978): Bestimmung des Aschege-haltes.

DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG e.V. DIN 51 720 (1978): Bestimmung des Gehaltes an Fluchtigen Bestandteilen.

DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG e.V. DIN 51 900 (1989): Prüfung fester und flössiger Brennstoffe.

DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG e.V. DIN 51 857 (1997): Berechnung von Brennwert, Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex von Gasen und Gasgemischen.

DIKEC, F., ATESOK, G. & ARSLAN, C. 1994. Coking of coal. In: COAL Resources, Properties, Utilization, Pollution. Orhan Kural (Ed.), Istambul, Turkey, 309-333.

ELLIOTT, M. A. 1981. Chemistry of coal utilization (Wiley-Interscience publica-tion, John Wiley & Sons, New York).

ENGELHARD, J., ERKEN, M. & LENZ, U. 1995. Investigations about the reaction ki-netics of Brown Coal Coke. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 523-526.

FERRERO, G.L., MANIATIS, K., BUEKENS, A. & BRIDGWATER, A.V. 1990. Pyrolysis and Gasification (Elsevier Applied Science, London).

GRYGLEWICZ, G. & JASIENKO, S. 1992. The behaviour of sulphur forms during pyro-lysis of low-rank coal. Fuel 71, 1225-1229.

GULDOGAN, Y., DURUSOY, T. & BOZDEMIR, T.O. 1999. Pyrolysis Kinetics of blends of Tuncbilek lignite with Denizli peat. Thermochimica Acta 332(1), 75-81.

KELTER, D., WIRTGEN, C. & HEIL, J. 1999. Enviromentally friendly production of smokeless fuel from high volatile coals. Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) Document, Hanover, Germany.

LOISON, R., FOCH, P. & BOYER, A. 1989. COKE: Quality and Production, 555pp. (But-terworths, England).

MANSUY, L., LANDAIS, P. & MICHELS, R. 1995. Interactions between water, tars and coke during coal py-rolysis. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Sci-ence. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 861-864.

ROY, C., DE CAUMIA, C. & KALKREUTH, W. 1985. Vacuum pyrolysis of Prince Mine coal, Nova Scotia, Canada. Fuel 64, 1662-1666.

RYBAK, W. & MATUSZKIEWICZ, R. 1995. The effects of properties and pyrolysis con-ditions on coal and char ignition and oxidation reactivity. Coal Science and Technology 24. Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science. Edited by J.A. Pajares and J.M.D. Tascon, Oviedo, Spain. Vol. 1, 599-602.

SCIAZKO, M., KUBICA, K. & RZEPA, S. 1993. The smokeless fuel-properties and testing methodology. Fuel Processing Technology 36, 123-128.

VAN KREVELEN, D. W. 1993. Coal: typology, physics, chemistry, constitution, 436pp. (Elsevier, 4th edition, Amsterdam).

WEIGANDT, J., HEIL, J. & WIRTGEN, C. 1999. Examinations on the Environmentally Friendly Production of High-quality, Smokeless Fuel Gained from Brown Coal in a Shaft Carbonization Reactor in Malaysia. Federal Institute for Geo-sciences and Natural Resources (BGR) Document, Hanover, Germany.

WEI-CHUN XU & TOMITA, A. 1986. Effect of coal type on the flash pyrolysis of various coals. Fuel 66, 627-631.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1213-1219, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1213-1219, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΩΤΕΡΩΝ ΕΝΔΕΙΞΕΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΘΡΑΚΩΝ ΤΗΣ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ*

Κ.Α. ΝΙΚΟΛΑΟΥ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Παρουσιάζεται ο μηχανισμός μετανάστευσης των κυριοτέρων ενδείξεων υδρογονανθράκων της Δυτικής Ελλάδας. Η **πρώτη ομάδα** των ενδείξεων εντοπίζεται στην Κεντρική Ιόνια ζώνη της Ηπείρου (Μποτσάρα), προέρχονται από μητρικά πετρώματα του Δογγερείου και μεταναστεύουν προς την επιφάνεια μέσω αντίστροφων ρηγμάτων ή εφιππεύσεων και επωθήσεων. Η **δεύτερη ομάδα** (Τρύφος-Κυλλήνη-Δυτ. Κατάκολο)προέρχεται από μητρικά πετρώματα του κατώτερου Κρητιδικού και μεταναστεύει μέσω διαπειρικών ρηγμάτων των τριαδικών εβαποριτών. Η **τρίτη** έχει γενετική και μεταναστευτική σχέση με τους τριαδικούς εβαπορίτες και εντοπίζεται στο Δελβινάκι Ηπείρου και στη γεώτρηση του Νότιου Κατακόλου, η **τέταρτη** έχει πιθανή προέλευση μεταλπικά ιζήματα του Μειοκαίνου στην περιοχή Ζακύνθου και Φιλιατρών και μεταναστεύει μέσω ασυμφωνιών και ρηγμάτων. Τέλος η **πέμπτη ομάδα** εμφανίζεται στην Προαπούλια ζώνη στους Παξούς, έχει προέλευση τα ιζήματα κυρίως του Αν. Ιουρασικού και ενδεχομένως και τα αμέσως αρχαιότερα, ενώ η μετανάστευση γίνεται μέσω κανονικών διαρρήξεων.

ABSTRACT

In this presentation a description of the main hydrocarbon indications of Western Greece is given, in relation to their origin and migration mechanism.

Five groups of oil have been defined (Palacas et al.1986, N. Rigakis 1999) and their appearance on surface or in wells is explained.

Doger shales are the source rocks of the **first group** of oil seeps in the central Ionian zone in Epirus (Botsara). Migration takes place through inverse or thrust faults. The **second group** is located at Trifos of Etoloakarnania, and Kyllini and West Katakolon well of NW Peloponissos. It is originated from Lower Cretaceous source rocks and migration happens through active diapiric movements of the Triassic evaporites. Triassic evaporites play important role in the maturation and migration and possible entrapment of this group of oil. The **third group** has genetic and migration relation with Triassic evaporites and their movements and is found at Delvinaki of Epirus and in the Well South Katakolon, offshore West Peloponissos. The **fourth group** that appears at Keri and Alikes of Zakynthos Island, it is possible to be originated from Middle- Upper Miocene post-tectonic sediments. The unconformity between Alpine and Post-Alpine sediments and some normal faults, is the possible pathway of migration mechanism. In the same team another oil show at Marathopolis, near Filiatra, is included with some doubts about its real origin. The **fifth group** is found at Paxos Island in the Preapulian zone. The oil is generated mainly from Middle-Upper Jurassic sediments, while older sediments of Lower Jurassic and Triassic are not excluded as possible source of the oil seeps.

It is important to note that the contribution of the ground water movements is important in migration mechanism in some of the described cases.

Finally, we strongly believe that the geological sections that are included in the text explain better our results and thoughts.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ένδειξη Πετρελαίου, Μητρικό Πέτρωμα, Μετανάστευση, Ομάδα Πετρελαίου, Ρήγμα, Ασυμφωνία, Επώθηση - Εφίππευση, γεώτρηση πετρελαίου

KEY WORDS: oil show or seep, source rock, migration, group of oil, Fault unconformity, Thrust fault, oil well

* ORIGIN AND MIGRATION MECHANISM OF THE MAIN HYDROCARBON SEEPS IN WESTERN GREECE

1. Hellenic Petroleum, 17th km National Road Athens – Korinthos, 193 00, Aspropyrgos, Attiki.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το 480 π.Χ. ο ιστορικός Ηρόδοτος αναφέρει στις «Ιστορίες» του την ανάβλυση πετρελαίου στο έλος Κερί στη Ζάκυνθο. Υπάρχουν αρκετές βιβλιογραφικές αναφορές για ενδείξεις υδρογονανθράκων στην Δυτ. Ελλάδα όπως Κτενάς(1920),Γεωργαλάς(1922,1937), Wade (1932),Τρικαλινός(1951), Renz (1955), IFP-IGRS (1966), BP (1971),Νικολάου(1986), Palacas et al.(1986),Καμπέρης(1987),Καρακίτσιος-Ρηγάκης(1996),Ρηγάκης(1999) κλπ. Από τις εργασίες αυτές σπουδαιότερες για το θέμα μας είναι αυτές των Palacas et al.(1986) και η πρόσφατη του Ν. Ρηγάκη(1999), οι οποίοι ασχολούνται διεξοδικά με την διερεύνηση, ανάλυση και ομαδοποίηση των ενδείξεων υδρογονανθράκων και των μητρικών πετρωμάτων της Δυτικής Ελλάδας. Τα βασικά συμπεράσματα των μελετών αυτών αποτυπώνονται στον πιο κάτω πίνακα, που αποτελεί την αφετηρία και βάση των παρατηρήσεων μας.

ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΔΥΤ. ΕΛΛΑΔΑΣ. OIL SHOWS OF WESTERN GREECE

ΟΜΑΔΑ GROUP	ΓΕΩΤΕΚΤ. ΖΩΝΗ GEOTECT. ZONE	ΠΕΡΙΟΧΗ AREA	ΜΗΤΡΙΚΟ ΠΕΤΡΩΜΑ SOURCE ROCK	ΠΑΡΑΘΥΡΟ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ OIL WINDOW	ΗΛΙΚΙΑ AGE
A (A1-A2)	ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΙΟΝΙΑ CENT. IONIAN	EPIRUS BOTSARA	ΚΑΤ. ΣΧΙΣΤΟΛΙΘΟΙ ΠΟΣΕΙΔΩΝΙΕΣ POSIDONIAN SHALES	3750-5800 M	ΜΕΣΟ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ MIDDLE JURASSIC
B	ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΙΟΝΙΑ CENT.IONIAN	TRIFOS KILLINI W KATAKOLO	«ΒΙΓΛΑ» «VIGLA» SHALES	3750-5800 M *	ΚΑΤ. ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ LOWER CRETACEUS
Γ	ΚΕΝΤΡΙΚΗ ΙΟΝΙΑ CENT.IONIAN	DELVINAKI S.KATAKOLO ETOLIKO 1	ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΛΑΤΥΠΟΠΑΓΗ TRIASSIC BRECCIAS	1000-3600 Ì	ΤΡΙΑΔΙΚΟ TRIASSIC
Δ1 Δ2	«PREAPULIAN» «GAVROVO»	ZAKYNTHOS FILIATRA	CLASTIC SED. EVAPORITES?	5800-7850 M	M-U MIOCENE; M. JURASSIC
E	ΠΡΟΑΠΟΥΛΙΑ PREAPULIAN	PAXOS	SHALES	5600-7250 M	M-U JURASSIC TRIASSIC

ΠΙΝΑΚΑΣ- 1 TABLE-1

****Εσωτερική Ιόνια ζώνη(internal ionian zone): 3450-5600 M***
(Από Ν.Ρηγάκη 1999)(N. Rigakis 1999)

Η γενική γεωλογία, στρωματογραφία, τεκτονική και παλαιογεωγραφία των γεωτεκτονικών ζωνών Γαβρόβου, Ιόνιας, Προαπούλιας, στις οποίες αναφέρεται η ανακοίνωση, μελετούνται διεξοδικά στα συγγράμματα και τις ανακοινώσεις των IFP-IGRS(1966),BP(1971), Monopolis-Bruneton(1982), Νικολάου(1986), Καμπέρης(1987), Καρακίτσιος(1988,1990,1995),Nikolaou-Chamberlain-Roeder (1994)).

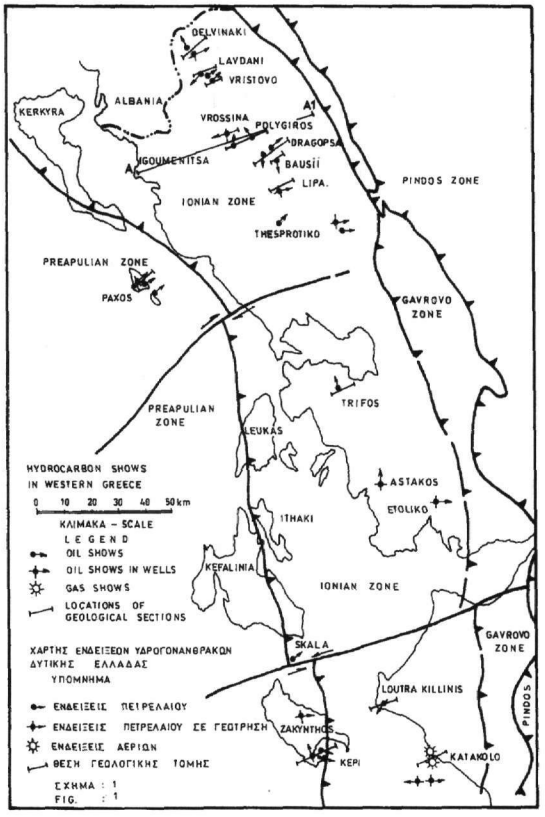
Τα κύρια και βασικά συμπεράσματα της ανακοίνωσης κατά την άποψη μας εξηγούνται στα περιεχόμενα σχήματα,χάρτες και γεωλογικές τομές που είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιων παρατηρήσεων υπαίθρου, επεξεργασμένων σεισμικών καταγραφών και γεωτρήσεων πετρελαίου και τα οποία καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της εργασίας.

Από τον παραπάνω πινακα-1,διαμορφώνονται πέντε κύριες ομάδες πετρελαίου στη Δυτ. Ελλάδα, ανάλογα με τα μητρικά τους πετρώματα. Στη συνέχεια θα περιγραφούν οι σπουδαιότερες ενδείξεις και θα εξηγηθεί ο μηχανισμός μετανάστευσης μέχρι το σημείο που εντοπίζονται στην επιφάνεια ή σε γεωτρήσεις. Στο σχήμα-1 φαίνεται η γεωγραφική θέση των ενδείξεων και των περιεχόμενων γεωλογικών τομών.

2. ΟΜΑΔΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ Α(Α1-Α2).ΗΠΕΙΡΟΣ-ΜΠΟΤΣΑΡΑ.

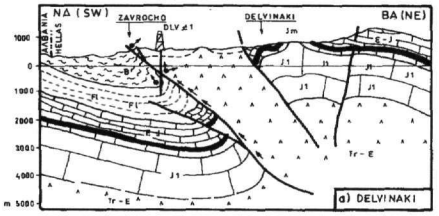
Στην Ήπειρο καταγράφονται οι περισσότερες επιφανειακές ενδείξεις πετρελαίου της χώρας. Η πλειοψηφία ταξινομήθηκε στην ομάδα Α με δύο υποομάδες(Α1-Α2). Προέρχονται από μητρικά πετρώματα του Δογγερείου (κατώτεροι σχιστόλιθοι με ποσειδώνιες) και διακρίνονται μεταξύ τους από την λιγότερη (Α1)ή περισσότερη(Α2) περιεκτικότητα σε ασβέστιο στην σύσταση του μητρικού πετρώματος, γεγονός το οποίο εκφράζεται σε υψηλή περιεκτικότητα σε C19,C20 τρικυκλικά τερπάνια (Α1) ή σε χαμηλή (Α2),(Palacas et al.(1986)-N Rigakis (1999)).

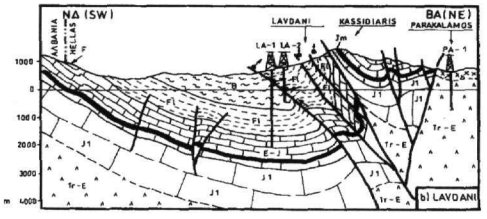
Οι πλέον εντυπωσιακές από τις ενδείξεις της ομάδας Α είναι αυτές της **Λάβδανης** (θέση στο σχήμα-1, γεωλογική τομή σχήμα-2b), του **Βρίστοβου** (σχήμα-2c),της **Δραγοψάς, Πολυγύρου, Ραδοβυζίου, Βροσύνας** (σχήμα-3d), **Μπαουσίων,**



ΣΧΗΜΑ 2
FIG. 2

ΜΠΟΤΣΑΡΑ Α΄
BOTSARA A΄

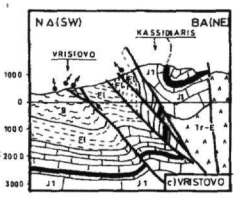




ΓΕΩΛΟΓΙΚΕΣ ΤΟΜΕΣ ΔΕΛΒΙΝΑΚΙ - ΛΑΒΔΑΝΗ - ΒΡΙΣΤΟΒΟ
GEOLOGICAL SECTIONS DELVINAKI - LAVDANI - VRISTOVO

ΥΠΟΜΝΗΜΑ - LEGEND

B	ΒΟΥΡΔΙΓΑΛΑΙΟ	BURDIGALIAN
FL	ΦΛΥΣΧΗΣ	FLYSCH
E-J	ΗΩΚΑΙΝΟ Μ. ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ	EOCENE M. JURASSIC
Jm	ΔΟΓΓΕΡΕΙΟ ΟΞΦΟΡΔΙΟΝ	ΜΗΤΡΙΚΟ ΠΕΤΡΩΜΑ SOURCE ROCK
J1	ΛΙΑΣΙΟ	LIAS
Tr-E	ΤΡΙΑΔΙΚΟ ΕΒΑΠΟΡΙΤΕΣ	TRIASSIC EVAPORITES
	ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ	MIGRATION
LA-1	ΕΝΔΕΙΞΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	OIL SHOWS
	ΓΕΩΤΡΗΣΗ	WILDCAT



(ΘΕΣΕΙΣ ΤΟΜΩΝ ΣΤΟ ΣΧΗΜΑ - 1)
(LOCATION OF SECTIONS ON FIG.-1)

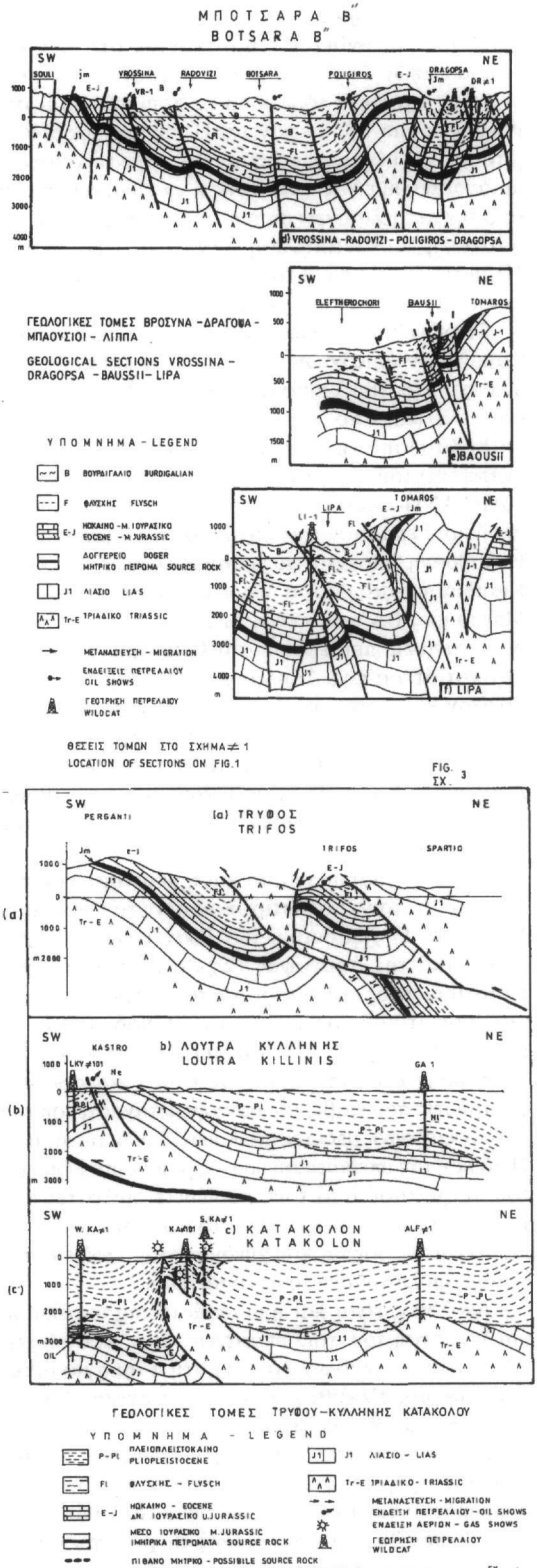
Ελευθεροχωρίου (σχήμα-3e), και **Λίπας** (σχήμα-3f). Όλες οι ενδείξεις βρίσκονται στο μέτωπο εφιππευτικών έως επωθητικών ρηγμάτων τα οποία ενώνουν την πηγή τροφοδοσίας που βρίσκεται στο υπέδαφος με την επιφάνεια. Η πηγή τροφοδοσίας μπορεί να είναι κάποια συγκέντρωση οπότε η μετανάστευση είναι τριτογενής ή να είναι απευθείας από την πετρελαιογένεση των μητρικών πετρωμάτων οπότε η μετανάστευση είναι δευτερογενής. (Πρωτογενής θεωρείται η πρώτη εξαγωγή του πετρελαίου από το μητρικό πέτρωμα)

Η ένδειξη της **Λάβδανης** (σχ.-2b)βρίσκεται εντός ψαμμιτικών οριζόντων του τεκτονικά εφιππεύοντος φλύσχη και του υποκείμενου Βουρδιγαλίου και αποτελείται από στερεά κυρίως άσφαλτο. Η επιβεβαίωση της μετανάστευσης μέσω του εφιππευτικού ρήγματος έγινε με την γεώτρηση ΛΑΒΔΑΝΗ-1 που συνάντησε στο βάθος το ρήγμα με πλούσιους εμποτισμούς πετρελαίου της ίδιας ομάδας. Η Λάβδανη βρίσκεται στις δυτικές πλαγιές του όρους Κασιδιάρης, στο βόρειο μέρος του συγκλινορίου του Μποτσάρα, ΒΔ των Ιωαννίνων. Εντυπωσιακές είναι οι εμφανίσεις πετρελαίου στο **Βρίστοβο**,(σχ.2c) 4-5 χλμ νοτιότερα της Λάβδανης, όπου εφιππευμένο «τεκτονικό κέρας» ηωκαινικών ασβεστόλιθων επί φλυσχικών ιζημάτων παρουσιάζεται πλούσια εμποτισμένο με ασφαλτικό πετρέλαιο της ομάδας Α. Ανάλογη ένδειξη, σε ηωκαινικούς ασβεστόλιθους, είναι αυτή των **Μπαουσίων** (σχ.3e) 20 χλμ περίπου ΝΔ των Ιωαννίνων.

Μέσω ρηγμάτων γίνεται και η μετανάστευση του ρευστού πετρελαίου στην κοιλάδα του ποταμού **Σμολίτσα,** 17 χλμ δυτικά των Ιωαννίνων και 4 χλμ ανατολικά της **Δραγοψάς** (Σχ-3d). Το πετρέλαιο εμποτίζει τους κατώτερους παχυστρωματώδεις καλκαρενιτικούς ορίζοντες του Βουρδιγαλίου σε μεγάλες ποσότητες. Παλαιότερα έγιναν προσπάθειες μάστευσης του πετρελαίου με στοές και αβαθείς γεωτρήσεις που επιβεβαίωσαν την μετανάστευση του από το υπέδαφος μέσω εφιππευτικών κυρίως ρηγμάτων. Η κίνηση του υπεδαφικού ύδατος βοηθά στο ξέπλυμα του πετρελαίου από τους πορώδεις ορίζοντες του Βουρδιγαλίου και στην ανάβλυση του σε παρακείμενες πηγές ,που χύνονται στη συνέχεια στο ποτάμι «μολύνοντας» το με πετρέλαιο.

Ανάλογος είναι και η μετανάστευση πετρελαίου και η εύρεση του στην επιφάνεια στην **Λίπα** 40χλμ ΝΝΔ των Ιωαννίνων (σχ-3f),στη **Γιουργάνιστα, Πολύδροσο, Ελευθεροχώρι, Δεσποτικό, Μικρό Σουλιόπουλο, Ραδοβύζι** κλπ.

Η πετρελαιογένεση όλων των ενδείξεων γίνεται μετά την ορογένεση και η ωριμότητα των μητρικών πετρωμάτων επιτυγχάνεται με την καταβύθιση τους σε βάθη μεταξύ 3750-5800 μ, (παράθυρο πετρελαίου) γεγονός που συνηγορεί στην ύπαρξη τεκτονικών



τεμαχών κάτω από τα επωθημένα καλύμματα που εμφανίζονται στην περιοχή. (Βλέπε σχήμα-6)

3. ΟΜΑΔΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ Β.ΤΡΥΦΟΣ-ΚΥΛΛΗΝΗ-ΔΥΤ.ΚΑΤΑΚΟΛΟ

Τα πετρέλαια αυτά σύμφωνα με τον Ν.Ρηγάκη(1999) έχουν μητρικά πετρώματα σχιστολιθικούς ορίζοντες της «Βίγλας» στο Κατ. Κρητιδικό. Μεταναστεύουν μέσω «διαπειρικών» ρηγμάτων που οφείλονται στις κινήσεις των εβαποριτών του Τριαδικού, που γειτνιάζουν άμεσα σε όλες τις περιπτώσεις (τομές στα σχήματα 4a,b,c). Η μετανάστευση γίνεται μετά την απόθεση του πλειοτεταρτογενούς καλύμματος στο **Δυτικό Κατάκολο** διότι το κοίτασμα προφυλάσσεται από αυτό. Ο νεοδιαπειρισμός ευνόησε την μετανάστευση και συσσώρευση του(Κ.Νικολάου(1986)). Στην **Κυλλήνη** το πετρέλαιο παρατηρείται μέσα στη δεξαμενή της θειούχας πηγής των ομώνυμων Λουτρών και εξέρχεται στην επιφάνεια μόνον αν αντληθεί το νερό της δεξαμενής, υπερνικώντας έτσι την πίεση της υπερκείμενης στήλης νερού. Αυτό δείχνει σχέσεις μεταξύ των κινήσεων του υπεδαφικού νερού της πηγής το οποίο προφανώς εμπλουτίζεται με άλατα θειικού ασβεστίου από την επαφή με τους παρακείμενους τριαδικούς εβαπορίτες, αλλά και ξεπλύματος πετρελαίου το οποίο μεταναστεύει μέσω των ενεργών νεοδιαπειρικών ρηγμάτων προς κάποια συγκέντρωση με την οποία έρχεται σε επαφή το νερό των πηγών. Στον **Τρύφο** το πετρέλαιο εντοπίζεται στην ομώνυμη καρστική πηγή υπερχείλισης. Αναφέρεται στο σύγγραμμα της BP(1971). Ανάβλυση πετρελαίου παρατηρήθηκε μόνο το 1985 από τον υπογράφοντα. Είχαν προηγηθεί έντονες βροχοπτώσεις και το νερό της πηγής αυξήθηκε συμπαρασύροντας πετρέλαιο με ροή 3-4 βαρελιών την ημέρα. Πιθανή εξήγηση είναι η μεταβολή της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα που επιτρέπει την έξοδο του πετρελαίου από υπεδαφική συγκέντρωση. Το 1984 και μέχρι τον Νοέμβριο του 1985 ήταν περίοδος χαμηλών βροχοπτώσεων, και η στάθμη του καρστικού υδροφορέα χαμήλωσε σημαντικά αφήνοντας το υποκείμενο πετρέλαιο ελεύθερο να ανέβει στην επιφάνεια του υπεδαφικού νερού, λόγω μικρότερης πίεσης της υπερκείμενης στήλης.

Οι βροχές του Νοεμβρίου του 1985 παρέσυραν το πετρέλαιο στην επιφάνεια μαζί με την άνοδο της στάθμης των υπεδαφικών νερών.

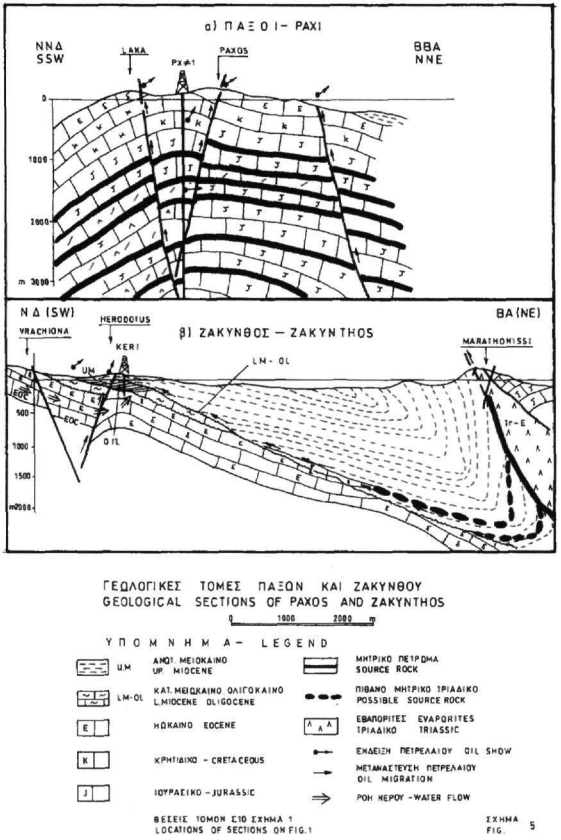
Όσον αφορά την ωριμότητα των μητρικών πετρωμάτων του Κατ. Κρητιδικού θα πρέπει να την αναζητήσουμε σε παρακείμενες βυθισμένες τεκτονικές μονάδες, κάτω από επωθημένες τεκτονικές ενότητες(ανάλογα με το σχήμα-6)

4. ΟΜΑΔΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ Γ. ΔΕΛΒΙΝΑΚΙ- ΝΟΤΙΟ ΚΑΤΑΚΟΛΟ-ΑΙΤΩΛΙΚΟ-1

Η ομάδα Γ έχει γενετική σχέση με αργιλικές ενδιαστρώσεις των τριαδικών εβαποριτών (Karakitsios-Rigakis 1996). Στην περιοχή του Δελβινακίου, 50 χλμ ΒΔ των Ιωαννίνων, στο δρόμο Ζάβροχο- Αργυροχώρι και στο μέτωπο εφίππευσης των Τριαδικών εβαποριτών επί των ιζημάτων του Βουρδιγαλίου, παρατηρούνται έντονοι εμποτισμοί πισσασφάλτου και στους δύο σχηματισμούς. Η μετανάστευση γίνεται μέσω του εφιππευτικού ρήγματος, γεγονός το οποίο πιστοποιήθηκε στην γεώτρηση ΔΕΛΒΙΝΑΚΙ-1(σχήμα-2α).Ανάλογοι εμποτισμοί βρέθηκαν στη γεώτρηση ΝΟΤΙΟ ΚΑΤΑΚΟΛΟ-1, που είναι τοποθετημένη στο ανατολικό σκέλος του νεοδιαπείρου του Κατακόλου (σχήμα4c).Ίδιες ενδείξεις βρέθηκαν και στη γεώτρηση ΑΙΤΟΛΙΚΟ-1 στην Κλεισούρα Μεσολογγίου. Η ωριμότητα της ομάδας αυτής επιτυγχάνεται σε βάθη 1000-3600 μ και η μετανάστευση γίνεται μέσω ρηγμάτων.

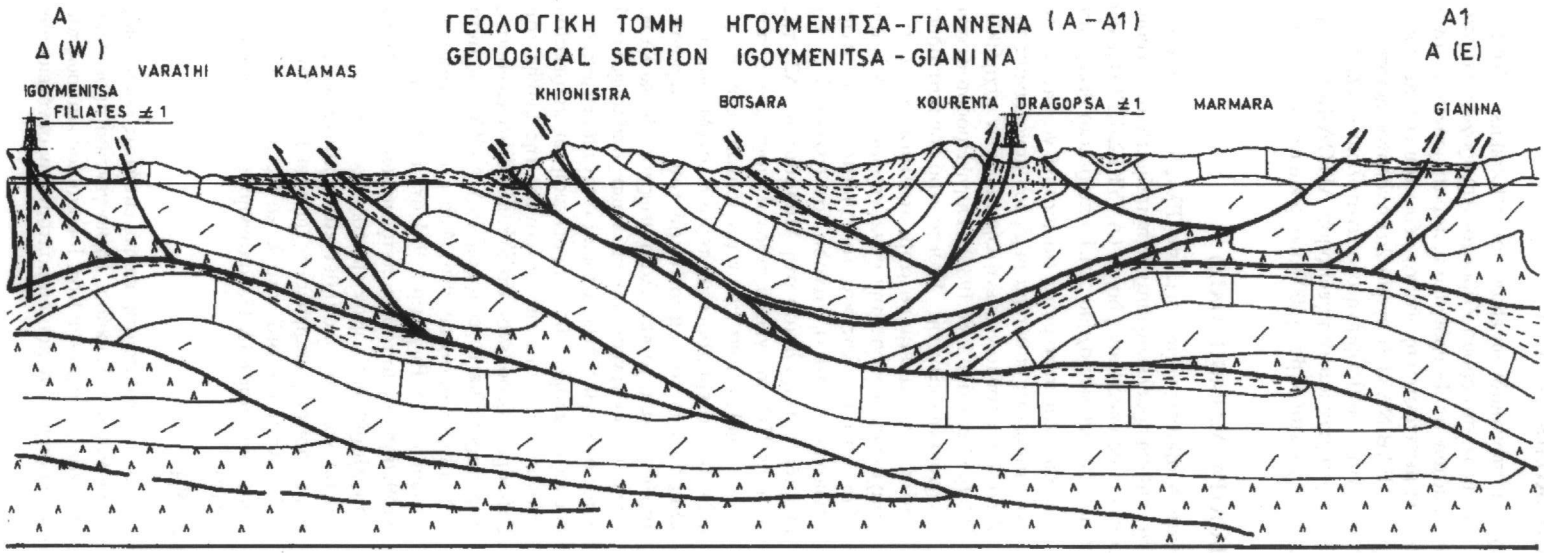
5. ΟΜΑΔΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ Δ(Δ1-Δ2).ΖΑΚΥΝΘΟΣ, ΦΙΛΙΑΤΡΑ (ΜΑΡΑΘΟΠΟΛΙΣ)

Εντοπίζεται στη **Ζάκυνθο(Δ1)** στην πηγή Ηροδότου και σε αβαθείς γεωτρήσεις στο Έλος Κερί καθώς και στη γεώτρηση ΑΛΥΚΕΣ σε βάθος 800 μ .Το πετρέλαιο έχει πιθανή προέλευση μητρικά πετρώματα του Μέσου-Ανωτέρου Μειοκαίνου και μεταναστεύει προς την επιφάνεια ή σε υπεδαφικές δομές (ΑΛΥΚΕΣ-ΚΕΡΙ) μέσω της ασυμφωνίας των Νεογενών ιζημάτων και των υποκειμένων αλπικών(σχήμα 5b).Το πετρέλαιο θεωρείται ανώριμο και πιστεύεται ότι μπορεί να φτάσει σε ωριμότητα στα βαθύτερα μέρη του μονοκλινούς της Ζακύνθου όπου τα νεογενή ιζήματα έχουν πάχη 5000-7000 μ.(Νικολάου 1986,1988). Η πηγή Ηροδότου είναι ανερχόμενη ρηξιγενής. Έτσι το νερό που κατεισδύει από τον παρακείμενο ασβεστολιθικό όγκο της Βραχίονας, συναντά την συγκέντρωση πετρελαίου κάτω από το έλος και το συμπαρασύρει στην επιφάνεια κατά την άνοδο του (σχήμα5b). Οι ενδείξεις πετρελαίου στη **Μαραθόπολι(Δ2)** της Δυτικής Πελοποννήσου πιθανολογούνται από τον Ν.Ρηγάκη(1999) να έχουν την ίδια προέλευση, με ενδεχόμενο εβαποριτικό περιβάλλον(Μεσσήνιο). Όμως λόγω του εμποτισμού του πρωτογενούς πορώδους από το πετρέλαιο θεωρείται δύσκολο να δεχθούμε την γένεση του από νεώτερο πέτρωμα από αυτό που το φιλοξενεί. Έτσι κατά την άποψη μας, δεν πρέπει να αποκλεισθεί η προέλευση του πετρελαίου από ανωιουρασικούς ορίζοντες της ζώνης του Γαβρόβου, δεδομένου ότι εντοπίσθηκαν ανυδρίτες στην παρακείμενη γεώτρηση ΦΙΛΙΑΤΡΑ-1 σε αυτό το διάστημα(Νικολάου 1986). Αυτό ενισχύεται από την άποψη του Ν.Ρηγάκη(1999) ότι το περιβάλλον απόθεσης των μητρικών πετρωμάτων της ένδειξης στην Μαραθόπολι ήταν εβαποριτικό. Εξ άλλου θα πρέπει να δικαιολογηθεί και η προέλευση του πετρελαίου σε γεωτρήσεις στη ζώνη του Γαβρόβου που βρίσκονται μακριά από λεκάνες μειοκαινικής ιζηματογένεσης(ΒΔ Πελοπόννησος, Αιτωλοακαρνανία)



6. ΟΜΑΔΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ Ε. ΠΑΞΟΙ (ΠΡΟΑΠΟΥΛΙΑ ΖΩΝΗ)

Εντοπίζονται σαν πυκνόρρευστοι έως στερεοί πισσάσφαλτοι σε ρήγματα στην επιφάνεια ή στις γεωτρήσεις ΠΑΞΟΙ-1 και ΓΑΪΟΣ-1 στο νησί των Παξών αλλά και στο Λευκαντή στην Λευκάδα. Έχουν γενετική προέλευση κυρίως από σχιστολιθικούς ορίζοντες του Μ-Αν. Ιουρασικού και λιγότερο του Κατ. Ιουρασικού και ίσως του Τριαδικού(Ν. Ρηγάκης 1999). Η μετανάστευση γίνεται μέσω ρηγμάτων που διακόπτουν την συνέχεια των σχηματισμών μέχρι την επιφάνεια (σχήμα-5α).



ΥΠΟΜΝΗΜΑ - LEGEND

ΟΛΙΓΟΚΑΙΝΟ - ΚΑΤ. ΜΕΙΟΚΑΙΝΟ OLIGOCENE - LOWER MIOCENE	ΦΛΥΣΧΗΣ FLYSCH
ΜΕΣΟ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ - ΗΩΚΑΙΝΟ M. JURASSIC — EOCENE	ΠΕΛΑΓΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ (ΜΗΤΡΙΚΑ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ) PELAGIC CARBONATES (SOURCE ROCKS)
ΚΑΤ. ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ L. JURASSIC	ΝΗΡΙΤΙΚΑ ΑΝΘΡΑΚΙΚΑ NERETIC CARBONATES
ΤΡΙΑΔΙΚΟ TRIASSIC	ΕΒΑΠΟΡΙΤΕΣ EVAPORITES

0 2 4 6 8 10 km

ΚΛΙΜΑΚΑ - SCALE

ΘΕΣΗ ΤΟΜΗΣ ΣΧΗΜΑ 1
LOCATION OF THE SECTION ON FIG.1

Dr. C.A. ΝΙΚΟΛΑΟΥ
Pr. D. ROEDER
DENVER 1994

ΣΧΗΜΑ
FIG. 6

7. ΩΡΙΜΟΤΗΤΑ ΜΗΤΡΙΚΩΝ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ

Η ωριμότητα των μητρικών πετρωμάτων επιτυγχάνεται σε βάθη που συνάγονται από τις γεωχημικές αναλύσεις. Έτσι τα παράθυρα πετρελαίου που βρίσκονται στα βάθη του πίνακα-1, κατά κανόνα υπολείπονται των βαθών που εντοπίζονται οι πρώτοι μητρικοί ορίζοντες(βλέπε γεωλογικές τομές). Σε αυτή την περίπτωση ουσιαστικό ρόλο παίζει η τεκτονική δομή με διαδοχικές επωθήσεις και λέπια που βυθίζουν τα μητρικά πετρώματα σε ικανά για πετρελαιογένεση βάθη. Στο σχήμα 6 παρουσιάζεται το μοντέλο που αναπτύχθηκε στο διεθνές ετήσιο συνέδριο του AAPG στο DENVER COLORADO το 1994, από τον υπογράφοντα τον R.L. Chamberlain και τον καθ. D. Roeder. Το μοντέλο που λαμβάνει υπόψη την στρωματογραφία και τεκτονική, όπως συνάγεται από δεδομένα επιφανείας, γεωτρήσεων και γεωφυσικών διασκοπήσεων, είναι ισοζυγισμένο και δικαιολογεί τα απαιτούμενα από τις γεωχημικές αναλύσεις, βάθη καταβύθισης των μητρικών οριζόντων για επίτευξη ωρίμανσης, πετρελαιογένεσης και μετανάστευσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

BRITISH PETROLEUM (BP), 1971,The geological results of petroleum exploration in western Greece: IGRS, Athens, v.10, 73 p.

ΓΕΩΡΓΑΛΑΣ, Γ.,1922,Αι εν Ηπείρω εμφανίσεις ορυκτών υδρογονανθράκων και αι επ'αυτών ερευνητικαί εργασίαι.: δημοσίευση Γεωλογικού Γραφείου Αθηνών τ.6,50 σ.

ΓΕΩΡΓΑΛΑΣ, Γ.,1937,Υπάρχουν πετρέλαια εν Ελλάδι;:Ανάτυπο χημικών χρονικών,1937,σ.1-72.

IFP-IGRS, 1966,Etude geologique de l'Epire (Grece nord-occidentale): Editions Technip, Paris, France, 306 p.

ΗΡΟΔΟΤΟΣ, 480 π.Χ.,Ιστορίες, Livre IV, Ligne 195,Edit belles letres, France.

ΚΑΜΠΕΡΗΣ, Ε. 1987,Γεωλογική και πετρελαιογεωλογική μελέτη της Β.Δ. Πελοποννήσου: Διδακτορική διατριβή,ΕΜΠ,143 σ.

KARAKITSIOS V.AND RIGAKIS N.,1996,New oil source rocks cut in Greek Ionian basin: Oil & Gas journal, V.94 (7) p.56-59.

KARAKITSIOS, V., 1988, Sur la differenciation de la zone Ionienne en Epire (Grece nord occidentale): Proc.3th Congress, Athens, 1986,Bulletin of the Geological society of Greece, v. XX/2,p.181-196.

KARAKITSIOS, V. 1990, Chronologie et geometrie de l'overture d'un bassin et de son inversion tectonique: These Doctoral Universite Paris VI, 310 p.

KARAKITSIOS, V. 1995, The influence of preexisting structure and halokinesis on organic matter preservation and thrust system evolution in the Ionian basin, Northwestern Greece: AAPG bulletin, v. 79,p.960-980.

ΚΤΕΝΑΣ, Κ.,1920,Η υδρογονανθρακούχος ζώνη της Δ. Ελλάδος: Υπόμν. Γεωλογικής Υπηρεσίας Ελλάδος, τεύχος Ι,σ.55-86 Αθήνα 1920.

MONOPOLIS, D-BRUNETON,A., 1982,Ionian sea(Western Greece),Its structural outline deduced from drilling and geophysical data: Tectonophysics,v.82,p.227-242.

ΝΙΚΟΛΑΟΥ, Κ.,1986,Συμβολή στη γνώση του Νεογενούς και της γεωλογίας και οριοθέτησης των ζωνών Ιόνιας και Προαπούλιας,σε σχέση με πετρελαιογεωλογικές παρατηρήσεις κυρίως στα νησιά Στροφάδες,Ζάκυνθο και Κεφαλληνία: Διδακτορική διατριβή,Παν.Αθηνών,228 σ.

ΝΙΚΟΛΑΟΥ, Κ.1988,Νεοδιαπειρικές κινήσεις των Τριαδικών εβαποριτών στη Ζάκυνθο και τις Στροφάδες: πρακτ. 3ου γεωλογικού συνεδρίου,Αθήνα,1986,Δελτιο Ελληνικής Γεωλογικής εταιρίας,τομος ΧΧ, τεύχος 1,σ.83-99.

NIKOLAOU, K.-CHAMBERLAIN,R.L.- ROEDER,D.H.,(1994), Hydrocarbon Potential of Western Greece,AAPG Annual Convention,Denver Colorado 1994,Oral Presentation.

RENZ, C.,1955,Die vorneogene Stratigraphie der normal-sedimentaren Formationen Griechenlands: Institute for geology and Subsurface Research, Athens, 637 p.

PALACAS, J., MONOPOLIS, D., NIKOLAOU, K., ANDERS, D., 1986,Geochemical correlation of surface and subsurface oils in Western Greece: Org. Geochemistry, v.10, p.417-423.

ΡΗΓΑΚΗΣ, Ν. 1999,Συμβολή στη στρωματογραφική διερεύνηση γεωτρήσεων και τομών των αλπικών σχηματισμών της δυτικής Ελλάδας, σε σχέση με την ικανότητα πετρελαιογένεσης του οργανικού τους υλικού: Διδ. διατριβή,Παν. Αθηνών,236 σ.

TRIKKALINOS, J.,1951,:Uber den Tectonischen Bau und die eutstehung der Erdollagerstatten des Polylophos-Dragopsa Gebiets von Epirus: Ann. Geol.pays Hell.,V-3,p.155-184.

WADE,A.,1932,:The geology of Zante and its ancient oil field: Journ.Inst. Petr. Technol.. V.18 p.1-36.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1221-1228, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1221-1228, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ΚΟΙΤΑΣΜΑ ΑΕΡΙΟΥ ΝΟΤΙΟΥ ΚΑΒΑΛΑΣ -ΤΑΦΡΟΓΕΝΗΣ ΛΕΚΑΝΗ ΠΡΙΝΟΥ-*

Π. ΠΡΟΕΔΡΟΥ[1]

ΣΥΝΟΨΗ

Το κοίτασμα αερίου της Νοτίου Καβάλας εντοπίζεται μεταξύ δύο εβαποριτικών οριζόντων στην λεκάνη του Πρίνου σε ταμιευτήρα αποτελούμενο από κλαστικούς σχηματισμούς τουρβιδιτικής προέλευσης.

Ο τύπος παγίδευσης αυτού είναι ένα μείγμα ρηγματικού αντικλίνου και ιζηματογενούς αποσφήνωσης. Το αέριο αποτελείται επικρατέστερα από μεθάνιο και σε μικρότερα ποσοστά από βαρύτερα αέρια, καθώς και από συμπυκνωμένους υδρογονάνθρακες.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: λεκάνη, Πρίνος, κοίτασμα, αντίκλινο, ταμιευτήρας, αέριο εβαπορίτες, τουρμπιδίτες, γεώτρηση.

ABSTRACT

The South Kavala gas field located at the southwest edge of the Prinos basin was discovered at the turn of 1972 -73.

The basin formation started in the middle Miocene with continental deposits. Later on the sea transgressed all over the basin until the south Kavala ridge at the southern limit lifted up and transformed it to a lagoon, leading to the formation of Evaporites in upper Miocene time. At Pliocene the sea dominated again covering even the previous mentioned ridge. An unconformity exists between Miocene and Pliocene visible mainly on the basin flanks.

The trapping mechanism is a combination of a roll-over anticline in front of a northeast - southwest syngenetic fault and a pinch - out of the sediment deposits to the southwest towards the South Kavala ridge. The basement itself forms an erosional high.

The gas reservoir is found between two evaporitic horizons and consists mainly of sandstone, microconglomeratic alternating with shale and marl. It is of turbiditic origin forming sedimentological cycles. Individual facies A4/B2, C and E representative of the turbidite facies classification of Walker and Mutti (1973) have been recognised. The net pay thickness is small and amounts up to eleven meters.

The gas consists 83% of methan, 7.5% of ethan, 1.5% of propan and around 1.5% of butan. It is free of H2S and contains condensate.

As source rocks are considered the under continental and marine conditions deposited preevaporitic shales. The coal beds are also considered to be potential source rocks. The gas is of low maturity and its generation started during latest Miocene and continued through the Pliocene.

The main migrations paths apparently were along the faults that cross the basin.

The in place reserves are close to 1.10^9 m^3 αερίου. The field is on production from 1981 and 80% of the recoverable reserves have been already produced.

Key words: basin, Prinos, field, anticline, reservoir, gas, evaporites, turbidite, well.

1. ΟΡΙΟΘΕΤΗΣΗ

Το κοίτασμα αερίου της Νοτίου Καβάλας εντοπίζεται 7χλμ. δυτικά της νήσου Θάσου και 11 χλμ. νοτιότερα από το κοίτασμα Πρίνου σε βάθος θάλασσας 50 μέτρων (Fig.1).Αμφότερα τα κοιτάσματα παγιδεύονται σε ρηγματικά αντίκλινα εντός της νεογενούς λεκάνης του Πρίνου, στο βορειότερο άκρο του Αιγαίου.

2. ΙΣΤΟΡΙΚΟ

Η ανακάλυψη του κοιτάσματος έλαβε χώρα στο τέλος του 1972 με αρχές του 1973 από την εταιρεία OCEANIC, τότε κάτοχο της παραχώρησης που εκτείνονταν από τα ανατολικά παράλια της Χαλκιδικής μέχρι τα

* South Kavala Gas Field - Taphrogenetic Prinos Basin-

1. Hellenic Petroleum S.A. 56A Omonias 56A, 65110 KAVALA Greece.

θαλάσσια ελληνοτουρκικά σύνορα ανατολικά της Σαμοθράκης. Η πρώτη γεώτρηση, Νότιος Καβάλα 1, συνάντησε την κορυφή του κοιτάσματος σε βάθος 1636μ.(5369 πόδια). Ακολούθησε αμέσως η Νότιος Καβάλα 2 στο βόρειο σκέλος της δομής. Τ αποτελέσματα αυτής ήταν όμως αρνητικά καθ όσον οι αντίστοιχοι του κοιτάσματος ορίζοντες συναντήθηκαν κάτω από την επαφή αερίου - νερού. Ο μικρός όγκος του κοιτάσματος ήταν ήδη δεδομένος (Proedrou and Sidiropoulos 1992). Τ αποθέματα αυτού μόλις πλησίαζαν το 1.10^9 m3. Η έρευνα προχώρησε βορειότερα στο αντίκλινο του Πρίνου.

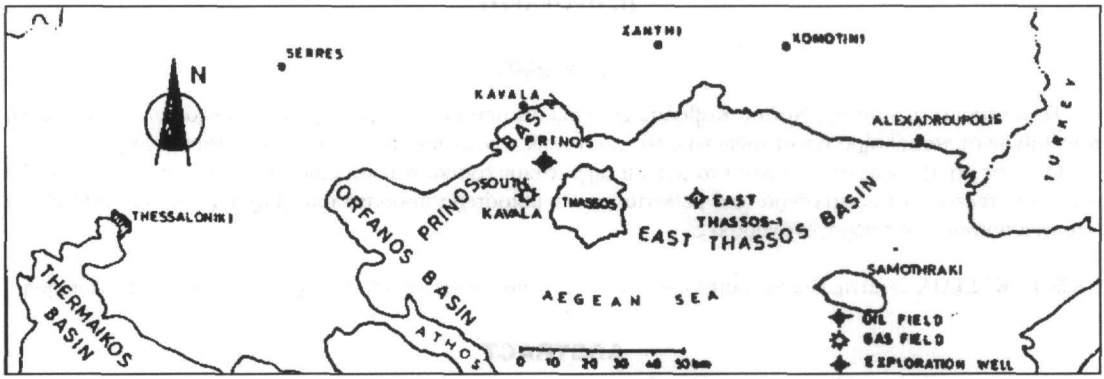


Fig 1. OIL AND GAS FIELDS IN THE NORTHEN AEGEAN SEA

Πέντε χρόνια αργότερα παράλληλα με την ανάπτυξη του κοιτάσματος Πρίνου αποφασίζεται και η συνεκμετάλλευση του υπο διαπραγμάτευση κοιτάσματος .

Εκτελούνται πέντε επί πλέον γεωτρήσεις για την περιχάραξη και την καλύτερη γνώση αυτού. Απ αυτές η Νότιος Καβάλα 3 διεκόπη για τεχνικούς λόγους ενώ η 3Α εισήλθε κατ ευθείαν στην ζώνη νερού. Από τις υπόλοιπες τρεις η Νότιος Καβάλα 3Β και 4 εξοπλίσθηκαν ως πηγάδια παραγωγής. Η άντληση του αερίου άρχισε το 1981 και συνεχίζεται μέχρι σήμερα από τις δύο γεωτρήσεις.

3. ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ

Ο κατακερματισμός και η βύθιση του Αιγαίου στην διάρκεια του Νεογενούς οδήγησε στον σχηματισμό μιας σειράς υβωμάτων και τάφρων στις οποίες συσσωρεύθηκαν ιζήματα σημαντικού πάχους (Proedrou and Sidiropoulos 1992). Η πετρελαική έρευνα στην γειτονική λεκάνη του Θερμαικού στο τέλος της δεκαετίας του '60 εντόπισε ιζήματα πάχους αρκετών χιλιάδων μέτρων με ενδείξεις υδρογονανθράκων. Οι σεισμικές καμπάνιες που ακολούθησαν στις αρχές της δεκαετίας του '70 στην περιοχή του Βορείου Αιγαίου προσδιόρισαν μια σειρά ταφρογενών λεκανών ανατολικά και δυτικά της Θάσου με βάθη που ξεπερνούν τα 5000μ. Ταυτόχρονα πλήθος ρηγματικών αντικλίνων χαρτογραφούνται στις εν λόγω λεκάνες (Lalechos and Savoyat 1977). Η περιοχή παρουσίαζε υψηλό ενδιαφέρον για συνέχιση της έρευνας. Η πρώτη γεώτρηση ανατολικά της Θάσου εντοπίζει ένα κοίτασμα με χαμηλό ιξώδες πετρελαίου ενώ η δεύτερη ανακαλύπτει το κοίτασμα της Νοτίου Καβάλας. Οι επόμενες γεωτρήσεις οδηγούν στην ανακάλυψη του γνωστού κοιτάσματος του Πρίνου.

4. ΣΤΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΚΑΙ ΠΑΛΑΙΟΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ

Η στρωματογραφική εξέλιξη των λεκανών είναι πλήρως τεκμηριωμένη καθ όσον ενας μεγάλος αριθμός γεωτρήσεων έχει διερευνήσει αυτές. Η χαρακτηριστική υποδιαίρεση της λεκάνης του Πρίνου στην οποία εντάσσεται η περιοχή του κοιτάσματος Νοτίου Καβάλας συμπυκνώνεται σε τρεις στρωματογραφικές σειρές (Pollack 1979):

α) Προεβαποριτική Σειρά
β) Εβαποριτική Σειρά
γ) Μεταεβαποριτική Σειρά

Η εξέλιξη της πρώτης σειράς εκπροσωπείται πλήρως από την βαθειά γεώτρηση Νότιος Καβάλα 2. Οι πρώτες αποθέσεις αποτελούνται από κροκαλοπαγή και ψαμμίτες με εναλλαγές σκοτεινόγκριζων αργίλων και πολλαπλών ενστρώσεων από άνθρακα.

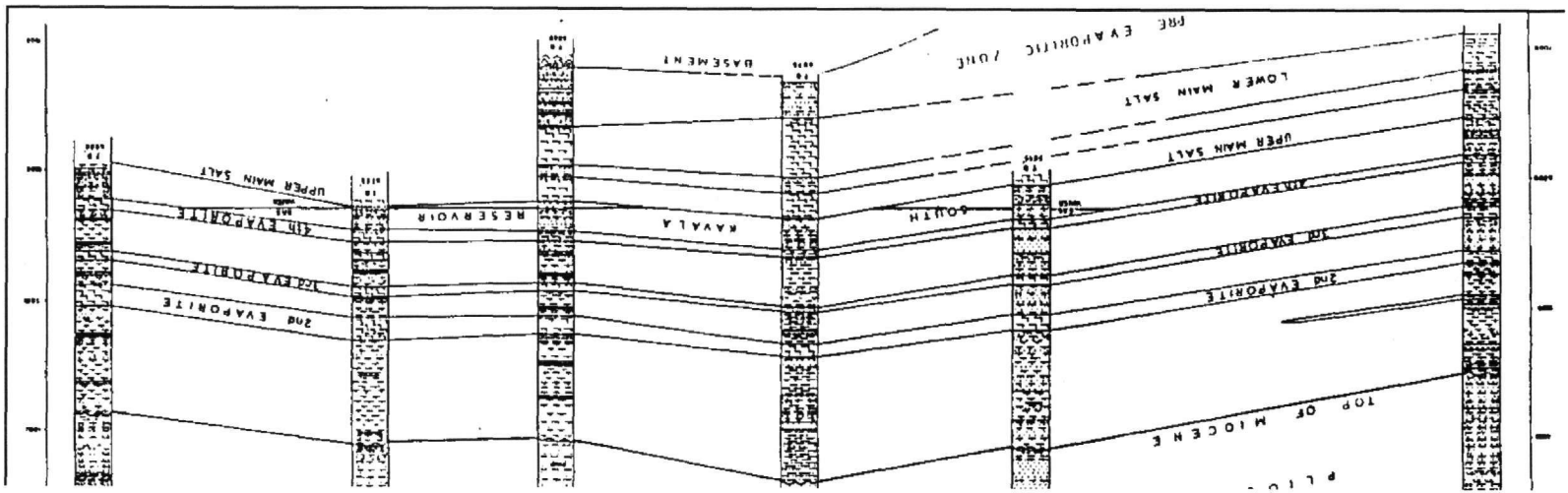


Fig 2. STRATIGRAPHIC - STRUCTURAL CORRELATION OF THE SOUTH KAVALA FIELD WELLS (in feet)

Ακολουθεί μια αργιλο-ασβεστολιθική ζώνη στην οποία επικρατούν σκοτεινόγκριζοι οργανογενείς άργιλοι με εναλλαγές από ασβεστολιθικούς δολομίτες και λιγότερο ανυδρίτες και ψαμμίτες. Στην συνέχεια εμφανίζονται οι αντίστοιχοι του ταμιευτήρα του Πρίνου σχηματισμοί με επικράτηση όμως των αργίλων έναντι των ψαμμιτών. Στην περιοχή του κοιτάσματος η ίδια σειρά εκπροσωπείται από χονδρόκοκκους ψαμμίτες και κροκαλοπαγή με συστατικά από το γειτονικό μεταμορφωσιγενές υπόβαθρο σε μια πλούσια αργιλική μάζα, καστανοκόκκινη στην βάση και γκρίζα προς τα άνω. Στην σειρά αυτή επικάθηται η εβαποριτική η οποία αποτελείται από μια σειρά εβαποριτικών στρωμάτων, επικρατέστερα ορυκτό αλάτι με ανυδριτικά εγκλείσματα και λιγότερο συμπαγή ανυδρίτη (Fig. 2). Μεταξύ των εβαποριτών παρεμβάλλονται αποθέσεις μεγάλου πάχους από άργιλο, μάργα, ψαμμίτη και κροκαλοπαγή πολύ συχνά σε μορφή τουρβιδιτικών εισβολών από την περιφέρεια. Το τέλος της σειράς χαρακτηρίζεται από μια ασυμφωνία αποτέλεσμα διακοπής της ιζηματογένεσης του Μειοκαίνου και διάβρωσης αυτού στην περιφέρεια της λεκάνης. Ακολουθεί η επίκλυση του Πλειοκαίνου με επικρατέστερα θαλάσσιες κλαστικές αποθέσεις ως μεταεβαποριτική σειρά.

Με την έναρξη σχηματισμού της λεκάνης η οποία τοποθετείται στο μέσο Μειόκαινο οι χερσαίες αποθέσεις επικρατούν σ όλο το εύρος αυτής (Προέδρου 1988). Η παρουσία πολλαπλών στρωμάτων άνθρακος συνηγορεί για την ύπαρξη εκτεταμένων ελών. Πολύ σύντομα η θάλασσα κατακλύει την γρήγορα καταδυόμενη λεκάνη. Παράλληλα η βαθμιαία ανάδυση του υβώματος της Νοτίου Καβάλας οδηγεί σε στάδιο προσωρινής απομόνωσης της θάλασσας εως ότου η ολοκληρωτική του ανύψωση απομονώνει παντελώς αυτή και στην διάρκεια του Μεσσηνίου την μεταβάλει σε μια λιμνοθάλασσα (Proedrou 1979). Είναι η γνωστή "Salinity Crisis" που απαντάται σ όλη την Μεσόγειο θάλασσα (HSU 1972). Με την έναρξη του Πλειοκαίνου εισερχόμαστε στη φάση απόλυτης θαλασσοκυριαρχίας.

5. ΤΕΚΤΟΝΙΚΗ

Η έντονη τεκτονική που χαρακτηρίζει τις λεκάνες εφελκυσμού στο Αιγαίο αποτυπώνεται με τον πιο ανάγλυφο τρόπο στη λεκάνη του Πρίνου. Εντονα ρήγματα τόσο στις παρυφές όσο και στο εσωτερικό αυτής διαμορφώνουν όχι μόνο το σχήμα και το μέγεθος της αλλά και την παλαιογεωγραφική της εξέλιξη, το είδος της ιζηματογένεσης και το κυριότερο την δημιουργία αντικλινικών δομών.

ΒΑ-ΝΔ και ΒΔ-ΝΑ ρήγματα βαρύτητας κατά μήκος των οποίων έλαβε χώρα η κατάδυση της λεκάνης προσδιορίζουν το πλαίσιο αυτής (Proedrou 1979). Το υπόβαθρο της τάφρου στην περιοχή της Νοτίου Καβάλας κατέρχεται από τα νοτιοδυτικά σχετικά ομαλά (Fig.3) ενώ νοτιοανατολικά ένα σύστημα κλιμακωτών ρηγμάτων σε ΒΑ-ΝΔ κατεύθυνση δημιουργεί ένα απότομο ανάγλυφο (Fig.4). Στο μέτωπο αυτού σχηματίζεται ένα roll-over όλων των μειοκαινικών σχηματισμών ενώ ασύμφωνα επικάθηνται οι πλειοκαινικές αποθέσεις στο νοτιοανατολικό άκρο αυτού.

Ενα μεγάλης εμβέλειας ρήγμα που κατευθύνεται ΑΝΑ-ΔΒΔ και στην συνέχεια στρέφεται προς τα δυτικά και περιβάλλει την ευρύτερη περιοχή της δομής προκαλεί την μετάπτωση του υποβάθρου αρκετές δεκάδες μέτρων και σβύνει στο κατώτερο τμημα της εβαποριτικής σειράς χωρίς να προσεγγίσει τον ταμιευτήρα του κοιτάσματος. Ως εκ τούτου επηρρέασε περισσότερο την προεβαποριτική σειρά ενώ η επίδραση της στην εβαποριτική εκδηλώνεται με απότομη κλίση αυτής προς το κέντρο της λεκάνης.

6. ΔΟΜΗ

Ο σχηματισμός της δομής είναι ένας συνδυασμός αναθόλωσης του υποβάθρου, η μορφολογία του οποίου αντικατοπρίζεται στο αντίκλινο, του προαναφερόμενου ρήγματος με κατεύθυνση ΒΑ-ΝΔ στο μέτωπο του οποίου δημιουργείται ένα roll-over (αναθόλωση) των σχηματισμών της προεβαποριτικής και εβαποριτικής σειράς και επί πλέον μιας αποσφήνωσης αυτών προς τα νοτιοδυτικά προς το ύβωμα της Νοτίου Καβάλας (Fig.3&4). Η δομή κλείνει προς τα βόρεια και βορειοδυτικά ακολουθώντας την βύθιση του υποβάθρου.

Ο ταμιευτήρας του κοιτάσματος εντοπίζεται μεταξύ του τετάρτου και πέμπτου εβαποριτικού ορίζοντα με το πρώτο να σχηματίζει το στεγανό κάλυμμα αυτού (Fig.2). Η επαφή αερίου-νερού τοποθετείται σε βάθος 1723μ.(5654 πόδια) κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας ενώ το κλείσιμο της δομής ανέρχεται στα 87μ.

7. ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΑΣ

Η σύσταση των ιζημάτων του ταμιευτήρα είναι καθαρά κλαστικής προέλευσης με το πάχος αυτών να διαφοροποιείται από 52 έως 82μ. Οι ιζηματογενείς αυτοί σχηματισμοί παρουσιάζουν γενικά ενιαία οριζόντια εξάπλωση και υποδιαίρούνται σε τρεις επί μέρους ορίζοντες (Fig.5):

1) Ανώτερος Ψαμμιτικός Ορίζοντας: Αποτελείται από ψαμμίτες, λεπτόκοκκους και ιλυώδεις, με ασβεστιτική

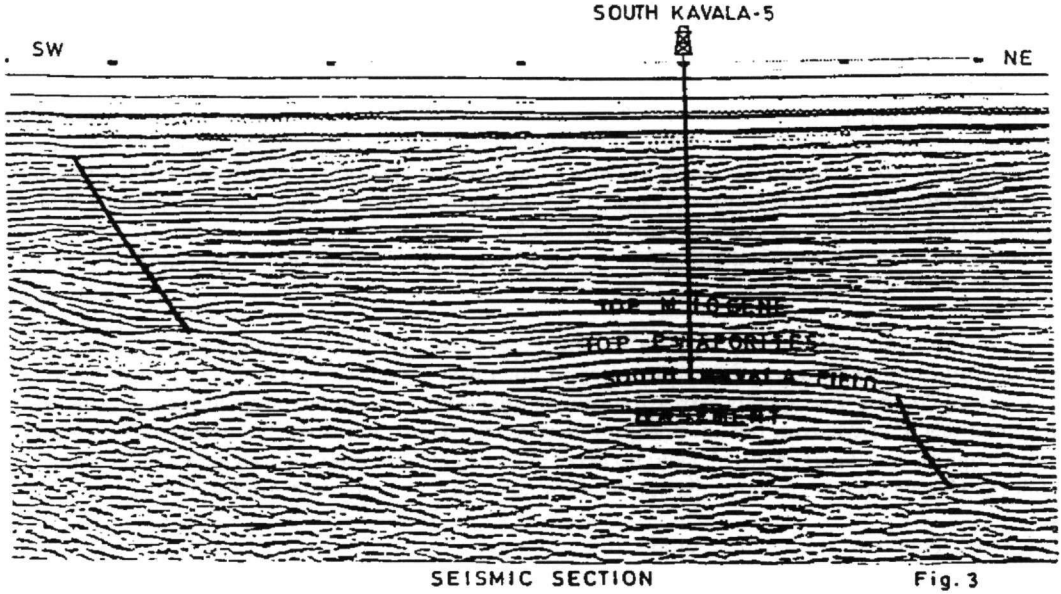


Fig 3.

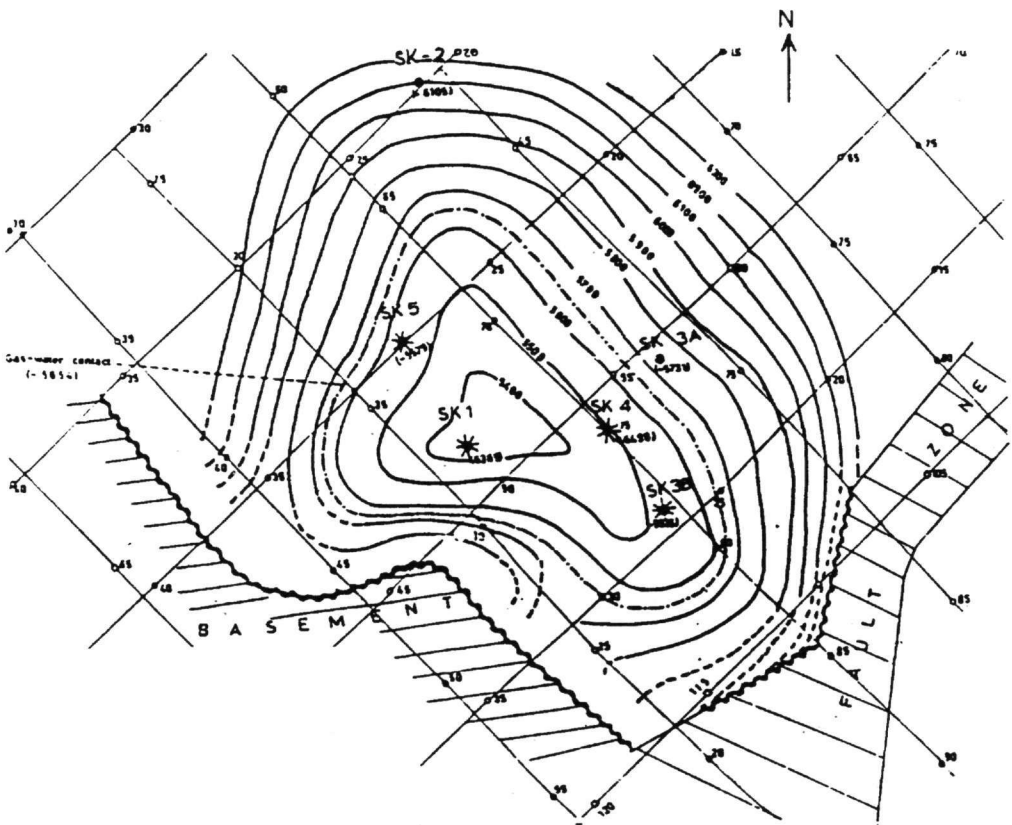


Fig 4. CONTOUR MAP AT THE TOP OF THE SOUTH KAVALA RESERVOIR (contour intervals 100 feet)

συγκολλητική ύλη, συχνά στην βάση χονδρόκοκκους και μικροκροκαλοπαγείς σχηματίζοντας ιζηματογενείς κύκλους. Εναλλάσσεται με μάργες και αργιλους, γκρίζους - σκοτεινόγκριζους, συχνά με ασβεστολιθικές λαμίνες. Πρόκειται για θαλάσσιες αποθέσεις οι οποίες ως επί το πλείστον προέρχονται από υποθαλάσσιες ολισθήσεις με την χαρακτηριστική διαβαθμισμένη στρώση και αντιστοιχούν στην φάση A4/B2 σύμφωνα με την ταξινόμηση των τουρβιδιτικών φάσεων από τον Walker και Mutti (1973) οι οποίοι τροποποίησαν το κλασσικό διάγραμμα του Buma (1962). Η κορυφή του ορίζοντα αυτού χαρακτηρίζεται από ομοιογενείς ψαμμίτες σε ενναλαγές με μάργες που προφανώς εκπροσωπούν την φάση C. Η αναγνώριση των επιμέρους τουρμπιδιτικών φάσεων στηρίζεται στην μελέτη των πυρήνων και των γεωφυσικών καταγραφών ιδίως της ακτινοβολίας -γ και της πυκνότητας - νετρονίου (Fig.5).

Ο ορίζοντας αυτός αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθ όσον σ αυτά τα στρώματα παρατηρείται εξ ολοκλήρου η συσσώρευση του αερίου.

2) Αργιλικός-Μαργαικός Ορίζοντας: Αργιλοι και μάργες, γκρίζοι-σκοτεινόγκριζοι με ασβεστολιθικές λαμίνες και με άφθονα διαγενετικά εγκλείσματα ανυδρίτη που συχνά σχηματίζουν συμπαγείς ενστρώσεις συνθέτουν τον ορίζοντα αυτόν, που προφανώς αντιστοιχεί στην φάση Ε της προαναφερόμενης ταξινόμησης των τουρμπιδιτών. Εμφανίζονται ακόμη στρώματα κροκαλοπαγών με συστατικά από μεταμορφωμένα πετρώματα, ψαμμίτη και μάργα σε μια πλούσια αργιλική μάζα με φαινόμενα αποθέσεων από υποθαλάσσιες ολισθήσεις. Η ζώνη αυτή δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω απουσίας πορώδων στρωμάτων.

3) Κατώτερος Ψαμμιτικός Ορίζοντας: Αποτελείται από ψαμμίτες, λεπτόκοκκους και ιλυώδεις, με ασβεστιτική και αργιλική συγκολλητική ύλη, στην βάση συχνά χονδρόκοκκους και μικροκροκαλοπαγείς, σπανιώτερα με κροκαλοπαγή στρώματα σε μια πλούσια αργιλοψαμμιτική μάζα, σχηματίζοντας ιζηματογενείς κύκλους όπως στον ανώτερο ορίζοντα.

Εναλλάσσεται με μάργες και αργίλους που συχνά φέρουν εγκλείσματα διαγενετικού ανυδρίτη. Πρόκειται το ίδιο για θαλάσσια ιζήματα με συχνές αποθέσεις από υποθαλάσσιες ολισθήσεις. Οι ψαμμίτες αυτού του ορίζοντα περιέχουν ποσότητες πετρελαίου οικονομικά μη εκμεταλλεύσιμες, προφανώς λόγω της χαμηλής διαπερατότητας.

Συνολικά λιγότερο από το ήμισυ του πάχους αυτών των σχηματισμών αντιπροσωπεύει πορώδη πετρώματα.

Η φτωχή ταξινόμηση των κόκκων καθώς και το μεγάλο ποσοστό σε συστατικά από το μεταμορφωμένο υπόβαθρο και σε αστρίους σε γωνιώδη έως υπογωνιώδη μορφή μαρτυρούν για την σύντομη διαδρομή και γρήγορη απόθεση των ιζημάτων αυτών.

Η έκταση του κοιτάσματος ανέρχεται γύρω στα 4 τ.χλμ. Το αέριο συγκεντρώνεται σε ψαμμιτικά στρώματα του ανώτερου ορίζοντα το καθαρό πάχος του οποίου κυμαίνεται από 8-11μ. και αυξάνεται από βορρά προς νότο . Τα πορώδη είναι υψηλά από 19-24%, ο κορεσμός σε νερό στα 25% και η διαπερατότητα από 280-400md. Η αρχική πίεση του κοιτάσματος ανερχόνταν σε 2500psi

8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΑΕΡΙΟΥ

Το αέριο της Νοτίου Καβάλας συντίθενται κατά 83% από μεθάνιο και σε χαμηλότερη σύνθεση 7.5% από αιθάνιο, 5% από προπάνιο, 1.5% απο κανονικό βουτάνιο και 1.7% από ισοβουτάνιο. Τα υψηλότερα συστατικά εκπροσωπούνται με λιγότερο από 0.5% το καθένα. Περιέχει συμπυκνωμένους υδρογονάνθρακες με 67 API και χαρακτηρίζεται από την παντελή απουσία H2S σε αντίθεση με αυτό του Πρίνου η συμμετοχή του οποίου φθάνει στο 60%. Αζωτο και διοξείδιο του άνθρακα συμμετέχουν με λιγότερο από 0.5% το καθένα.

Ως μητρικά πετρώματα θεωρούνται οι θαλάσσιοι και λιμνοθαλάσσιοι άργιλοι του Μειοκαίνου κυρίως της προεβαποριτικής σειράς το μέγιστο πάχος των οποίων υπολογίζεται αρκετές εκατοντάδες μέτρα. Τα μητρικά αυτά πετρώματα χαρακτηρίζονται από ένα κηρογενές από σαπροπηλό που οδηγεί στον σχηματισμό πετρελαίου με εν μέρει ηπειρωτικής προέλευσης οργανικό υλικό που μετασχηματίζεται σε αέριο (τύπος I και III αντίστοιχα στην κατάταξη των μητρικών πετρωμάτων, Proedrou and Sidiropoulos 1992). Ο ολικός οργανογενής άνθρακας των μητρικών αυτών πετρωμάτων κυμαίνεται από 1.2-3.9%. Συμμετοχή στον σχηματισμό αερίου φέρουν και οι πολλαπλοί σχηματισμοί ανθράκων στην βάση των νεογενών αποθέσεων της λεκάνης. Σύμφωνα με τα διαγράμματα ωριμότητας το πετρέλαιο και τα σχηματιζόμενα με αυτό αέρια εισήλθαν στο στάδιο ωρίμανσης στο τέλος του Μειοκαίνου σε χαμηλό βαθμό ωριμότητας. Το παράθυρο σχηματισμού αυτών τοποθετείται στα 2500μ.

Οι δρόμοι μετανάστευσης των υδρογονανθράκων πρέπει ν αναζητηθούν στα πολλαπλά ρήγματα βαρύτητας που διασχίζουν την λεκάνη. Στην περίπτωση του αερίου της Νοτίου Καβάλας το ρήγμα που περιβάλλει την περιοχή αυτής και αποσβένει στους κατώτερους εβαποριτικούς ορίζοντες ειναι προφανώς η κύρια διοδος ανόδου.

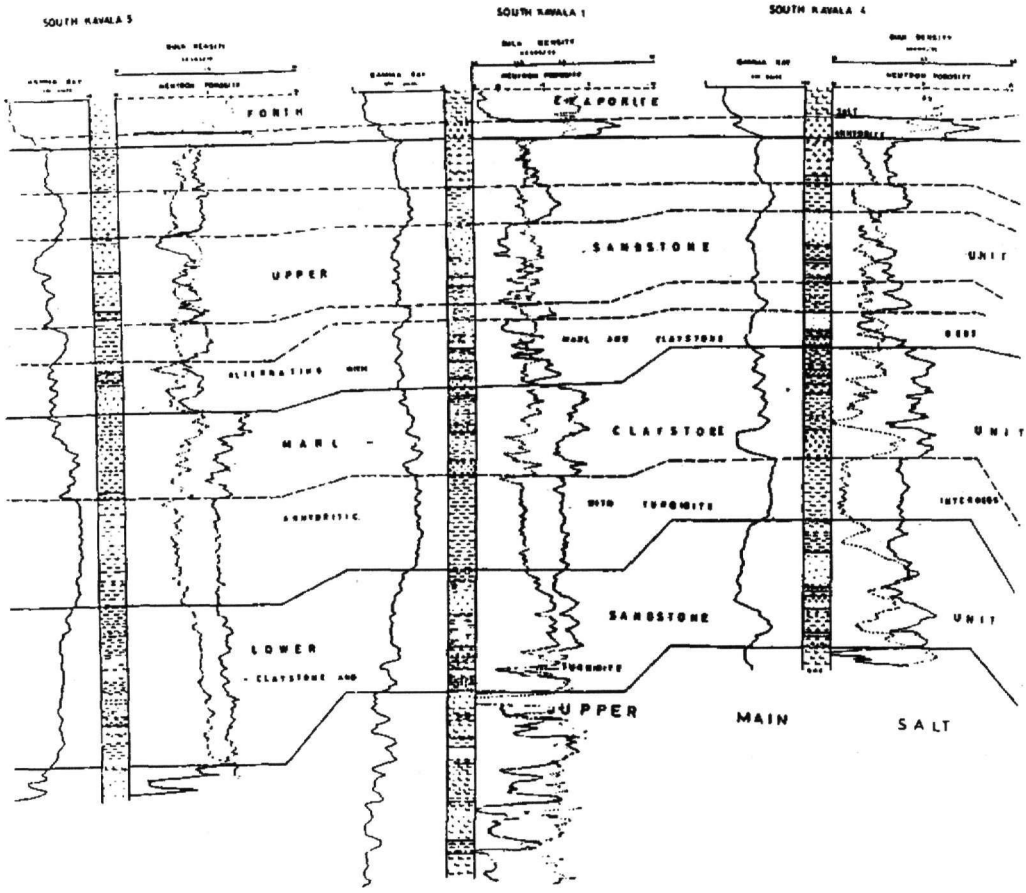


Fig 5. STRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE SOUTH KAVALA RESERVOIR

9. ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Η λεκάνη του Πρίνου είναι η μοναδική περιοχή παραγωγής αερίου και πετρελαίου στο ελλαδικό χώρο από τρια κοιτάσματα ταυτόχρονα σε εκμετάλλευση. Η ίδια λεκάνη είναι ένα μοντέλο για την έρευνα των νεογενών λεκανών του Βορείου Αιγαίου.

Το κοίτασμα που περιγράφεται είναι μικρό σε όγκο και η εκμετάλλευση του στηρίχθηκε στην συμπαραγωγή με αυτό του Πρίνου. Καθ όσον τ αποθέματα του εξαντλούνται δεν θα παρουσίαζε κανένα ενδιαφέρον πλέον εκτός από την αποκομιδή όλων των επιστημονικών και τεχνικών σύμπερασμάτων. Ομως ο φυσικός αυτός ταμιευτήρας συγκεντρώνει όλα εκείνα τα πλεονεκτήματα όπως δοκιμασμένη στεγανότητα, μικρό βάθος θάλασσας, μικρή απόσταση από την στεριά και οργανωμένη υποδομή της περιοχής από την πολύχρονη πετρελαική δραστηριότητα που ανεπιφύλακτα επιτρέπουν την μετατροπή αυτού στον πρώτο αποθηκευτικό χώρο για την διαφύλαξη στρατηγικών αποθεμάτων αερίου στην ελλαδική επικράτεια.

REFERENCES

BOUMA, A.H., (1962), Sedimentology of some flysch deposits, p. 168, Elsevier, Amsterdam.

HSU K. J (1972). Origin of Saline giants: a critical-review after the discovery of the Mediterranean evaporite, Earth-Science Review, vol. 8, p. 371-396.

LALECHOS N AND SAVOUAT E. (1977). La sedimentation neogene dans le fosse Nord Egeen Colloquim on the Geology of the aegean region, vol. II p.p. 591-603, IÃÌÅ, Athens.

POLLACK W.H (1979). Structural and lithological development of the Prinos. -Kavala basin, sea of Thrace, Greece: Annex Geologiqne pays Hellenic tome hors serie, fash II, p. 1003-1011, VIIth international congress on Mediterranean Neogene, Athens.

PROEDROU P. (1979). The Evaporite formation in the Nestos - Prinos graben in the northern Aegean sea: Annex Geologique pays Hellenic tome hors serie, fash II, p 1013-1020, VII international congress on Mediterranean Neogene, Athens.

PROEDROU P. (1988). New age determination of the Prinos basin: Bull Geol. Soc. Greece, Vol. XX, n. 2, p. 141-147.

PROEDROU P. AND SIDIROPOULOS TH. (1992). Prinos field - Greece, Aegean basin, structural traps: Treatise of petroleum Geology, atlas of oil and gas fields, AAPG, p. 275-291.

WALKER, R.G., AND E. MUTTI, (1973). Turbidite facies and facies associations, in G.V. Middleton and A.H. Bouma, eds., Turbidites and deep water sedimentation: SEPM Pacific Section Short Course, p. 119-157, Anaheim, California.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1229-1235, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1229-1235, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

ASPECTS OF THERMAL BEHAVIOR OF AMYNTEO LIGNITES, NORTHERN GREECE, DETERMINED BY THERMOGRAVIMETRY

A. IORDANIDIS[1], A. GEORGAKOPOULOS[1]

ABSTRACT

In this study, the burning profiles of seven lignite samples from Amynteo lignite mine, Northern Greece, were obtained using a thermogravimetry technique. The differentiation in the thermal behavior of the samples was investigated using DTG curves. The influence of inorganic constituents (expressed as major oxides content) was evaluated by correlate the major oxides content with burnout time and maximum weight loss rate. Samples from the intermediate lignite beds show a differentiation in their thermal behavior, related to the low sulfur and inorganic constituents content and attributable to their decreased thermal stability. There is a critical value of burnout time when correlate the sum of major oxides with burnout time. The inorganic content has a diverse relationship with burnout time beyond this critical value.

KEY WORDS: Amynteo lignite, DTG, inorganic constituents, burnout time

1. INTRODUCTION

The application of Thermal Analysis techniques to the study of coals and lignites contributes to a better comprehension of their structure, as well as to the improvement in their utilization (Markova et al., 1995; Adanez et al., 1996; Pis et al., 1996; Yong et al., 1996; Houseley and Poole, 1997; Zhang et al., 1997; Wei Xie et al., 2000). Previous works have studied the influence of inorganic constituents in the burning profiles of lignite samples, using either TG/DTG or DTA techniques (Benfell et al., 1997; Kok et al., 1997; Sentorun and Κόηόkbayrak, 1996a, 1996b; Sentorun et al., 1996a, 1996b). Inorganic constituents usually expressed as major oxides content, influence the combustion behavior of coals and thus are important in the design of coal-fired boilers. Since the inorganic components content of the Greek lignites is quite high, it is useful to investigate its influence on the combustion characteristics. Despite of the wide use of thermogravimetry in the investigation of coal and its products, only a few papers deal with the application of thermal analysis techniques to the study of Greek lignites (Valceva et al., 1995; Iordanidis et al., 2001).

For the purposes of the present study, thermogravimetrical analysis was performed on seven lignite samples collected from Amynteo lignite deposit, Northern Greece, and attention has been directed to the differentiation in their burning profiles, using the DTG curves, as well as to the effect of inorganic constituents in their thermal behavior.

2. MATERIALS AND METHODS

Seven lignite samples, named as AM1, AM2, AM3, AM4, AM5, AM6 and AM7, were collected from the roof to the floor of the active Amynteo lignite mine. All samples were crushed into coarse fragments, were air-dried in room temperature for approximately 10 days and then ground to a grain size down to 1mm. Proximate analysis, which includes the determination of the moisture, the ash, the volatile matter and the fixed carbon content, was performed on the lignite samples. Moisture, ash and volatile matter content were measured according to the DIN standards (DIN 51718, 1995; DIN 51719, 1978; DIN 51720, 1978). Fixed carbon content was calculated from volatile matter content by difference. Gross calorific value was measured using an IKA C-400 adiabatic Calorimeter. Chemical analysis of major oxides and total sulfur content was performed by XRF method on a whole coal basis. Thermogravimetry was carried out using a NETZSCH STA 409 Simultaneous Thermal Analyzer. One hundred mg of each lignite sample was placed in an aluminum crucible and then put in the analyzer. Al_2O_3 was used as reference material. Samples were heated from ambient temperature up to 1050°C at a constant rate of 10°C/min, in a 150cm^3/min flow of nitrogen (N_2).

1. Department of Mineralogy-Petrology-Economic Geology, School of Geology, Aristotle University of Thessaloniki, 540 06 Thessaloniki, Greece. E-mail address: ageorgak@geo.auth.gr, aiordanidis@yahoo.co.uk

Temperatures of several thermal events in the coal combustion process, derived from DTG curves, and some characteristic calculated values, have been defined. The picking of some of these temperatures from a coal's TG and DTG curves can be highly subjective (Benfell et al., 1997). The following parameters have been found to be readily repeatable and to satisfactorily characterize significant events during combustion:

- The peak temperature at which the rate of weight loss, including the moisture loss, due to combustion of the lignite samples is a maximum. This temperature is called as the "DTG maximum peak temperature" (T_p).
- The rate of weight loss at the DTG maximum peak temperature, which is called "maximum weight loss rate" (R_c).
- The time interval between the beginning of the moisture loss and the end of the combustion process, which is called burnout time (dt).
- The temperature at which the combustion process is completed (T_f).

These parameters reflect the thermal behavior of the organic fraction during combustion and identify the end of combustion or "burnout".

3. RESULTS AND DISCUSSION

Key combustion temperatures and rate data for the analyzed lignites, along with relevant proximate analyses and calorific values, are shown in Table 1. A plot of the rate of weight loss against temperature while burning a sample in air has been referred to as "burning profile". All DTG curves (burning profiles) derived from thermogravimetry of Amynteo lignite samples are shown in Figure 1. The moisture content (Table 1) varies between 12.9 and 41.5%. The ash content varies between 10.8 and 26.1%, while the volatile matter content varies between 60.7 and 66.7%. Gross calorific values range between 3,066 and 4,038 kcal kg^{-1} (on an air-dried basis). Samples AM3 and AM4 show the lowest calorific value (air-dried basis), the highest moisture content (air-dried basis) and the lowest ash content (on a dry basis). The same samples (AM3 and AM4) have the highest calorific values when calculating on a different basis (dry, ash-free basis).

Table 1. Amynteo lignite samples characteristics.

SAMPLE	Moisture (%ad)	Ash (%db)	FC[1] (%daf)	VM[2] (%daf)	dt[3] (min)	Tf[4] (°C)	Tp[5] (°C)	Rc[6] (mg/ /min)	Q[7] (cal g^{-1}) (daf)	Q[7] (cal g^{-1}) (ad)
AM1	16.0	14.8	37.3	62.7	86	920	120	2.3	5,836	4,038
AM2	16.7	16.1	37.9	62.1	85	920	120	1.8	5,994	4,028
AM3	41.5	11.1	36.3	63.7	73	760	120	5.2	6,468	3,066
AM4	37.8	10.8	39.3	60.7	75	790	120	5.0	6,188	3,181
AM5	14.3	21.2	37.3	62.7	82	870	120	1.7	6,188	3,992
AM6	15.9	16.2	35.3	64.7	76	800	270	2.0	5,526	3,752
AM7	12.9	26.1	33.3	66.7	78	840	120	1.5	5,776	3,524

[1] Fixed Carbon content,
[2] Volatile Matter content, [3] burnout time, [4] Temperature at which the end of combustion is observed, [5] Temperature at which the maximum rate of weight loss is observed, [6] Maximum rate of weight loss, [7] Gross calorific value. ad=air-dried basis, db=dry basis, daf=dry, ash-free basis.

Chemical analyses of major oxides and total sulfur content are shown in Table 2. Samples of the intermediate seams of Amynteo lignite mine (AM3 and AM4) show the lowest concentrations in major oxides. Burnout time lowest values are also shown by samples AM3 and AM4 (73 and 75 minutes respectively). Both these lignites have similarly low ash contents and low total sulfur contents. Sulfur, especially when it is organically bound in the coal, may act as an inhibitor to active site formation, thereby retarding combustion (Benfell et al., 1997). Differences in some other inorganic constituents may be reflected in differences in their burnout temperatures and burnout time. As for example, samples AM3 (dt=73) and AM4 (dt=75) have the lowest iron content (0.95 and 1.10 respectively). This fact suggests that the iron content of the coal may also inhibit combustion, taking into account that a high calcium content reduces burnout temperature (Sentorun and Küçükbayrak 1996a; 1996b).

Table 2. Major inorganic components (wt%) and total sulfur content (wt%) of Amynteo lignite samples, determined by X-Ray Fluorescence on a whole coal basis.

Sample	S	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
AM1	1.6	0.90	0.67	1.80	5.5	1.5	0.062	0.046
AM2	1.4	2.00	1.20	1.20	6.1	1.6	0.055	0.091
AM3	0.8	0.65	0.66	0.95	5.0	1.4	0.049	0.035
AM4	0.8	0.99	0.82	1.10	4.3	1.2	0.048	0.043
AM5	1.1	5.80	3.10	2.00	5.2	1.7	0.067	0.200
AM6	1.1	1.60	1.20	1.90	7.0	1.3	0.055	0.080
AM7	2.0	8.20	3.90	2.40	4.7	1.1	0.075	0.290

DTG curves (Figure 1) generally have the shape of two maxima (peaks), corresponding to water release followed by progressive combustion. Samples AM3 and AM4 show only a very intensive first peak, followed by a rather flattened curve. Maximum rate of weight loss (R_c) is observed at 120°C (first peak) for all samples, corresponding to the moisture loss, except for sample AM6, which shows the maximum rate of weight loss at 270°C. Samples AM3 and AM4 have the highest R_c values (5.2 and 5.0 mg min^{-1} respectively). The combustion of coal, after the moisture release, involves three stages: the release of volatile matter, the burning of volatile matter in the

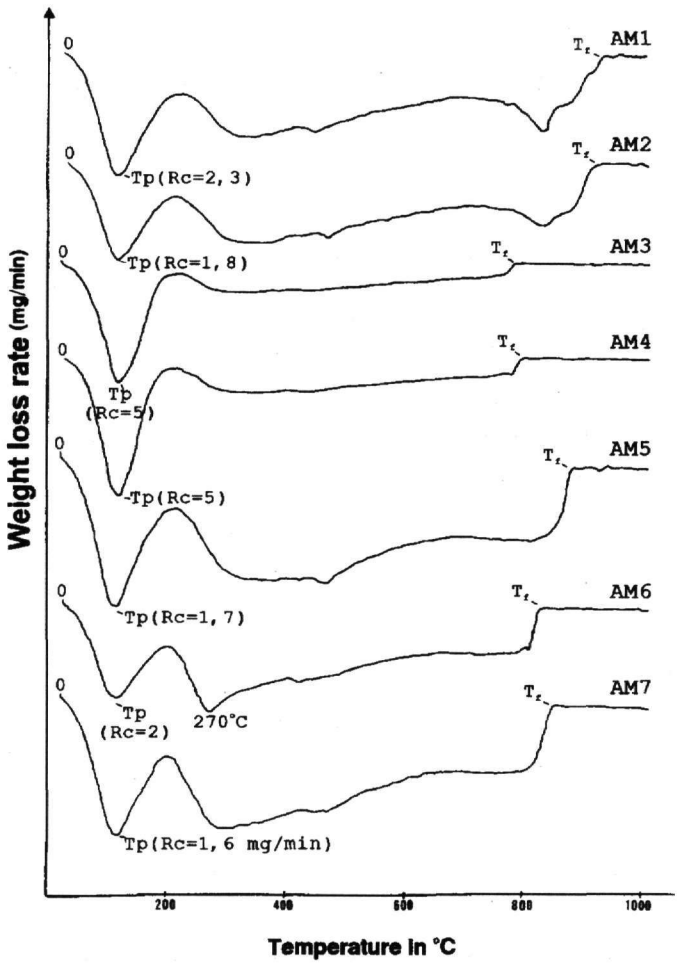


Figure1. DTG curves (burning profiles) of Amynteo lignite samples.

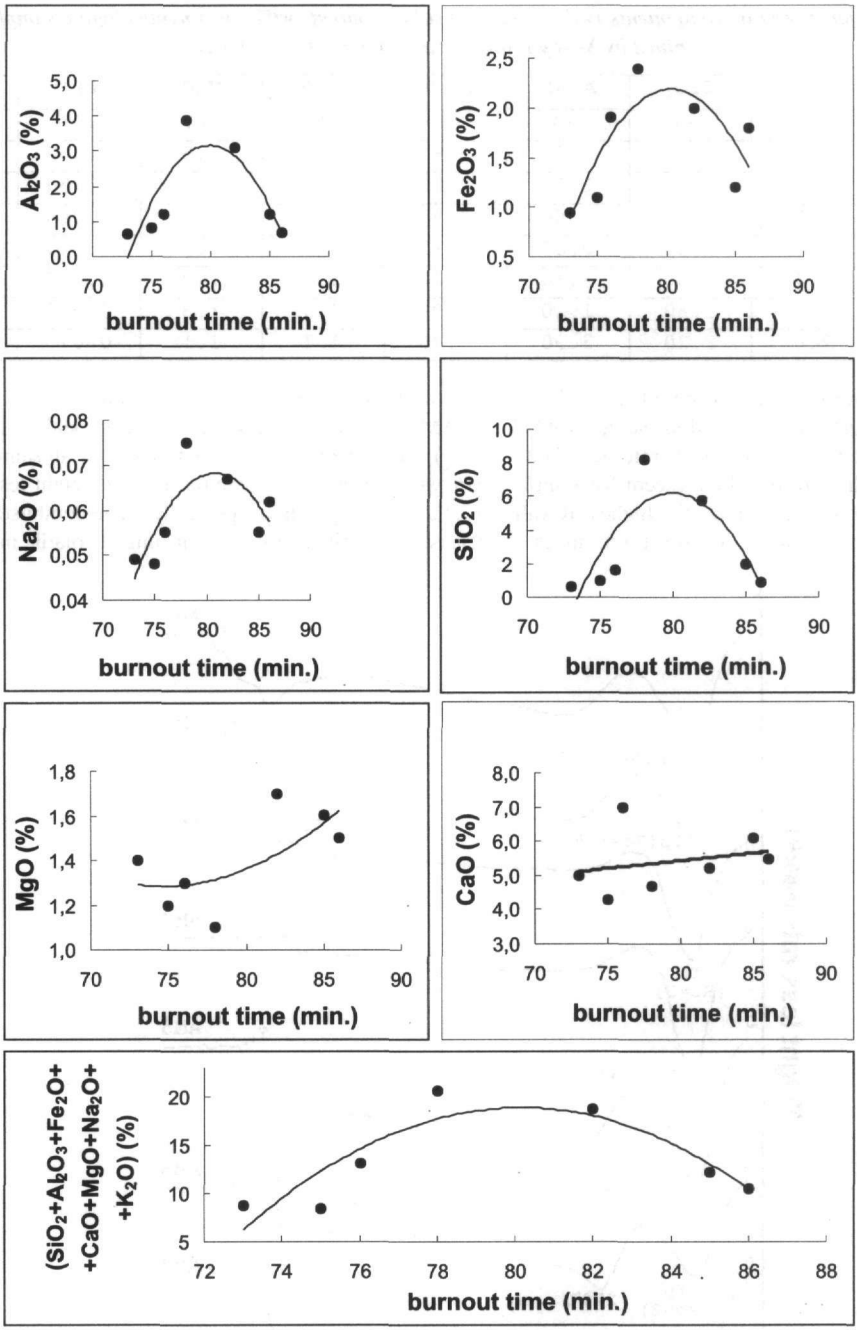


Figure2. Correlation graphs of the major oxide contents and the sum of the oxides with burnout time.

gas phase, and the burning of the residual char. These processes occur sequentially to some extent; however, overlapping of these three stages depend upon particle size, heating rate and char porosity (Berkowitz, 1985; Sentorun et al., 1996b). A rapid loss of volatile matter occurs within a few seconds; the combustion of the remaining solid residue proceeds within minutes. Hence, the chemical reactivity of the char becomes the most important parameter governing the burnout behavior of the coal. Char oxidation depends on a number of factors including coal structure, diffusion of reactants, particle size, pore diffusion, catalysis by minerals, changes in surface area

during the reactions, fragmentation of char, temperature and pressure. In this study, attention has been directed to the relationship between burnout time and maximum rate of weight loss with inorganic constituents and calorific value. The Amynteo lignite samples have almost the same volatile matter contents, yet their dt values lie in the 73-86 range. Given the similarity in volatile matter contents, this difference cannot be due to a change in maceral composition. A more likely cause lies in the difference in the inorganic constituents of the lignite. Sentorun and Kóηókbayrak (1996a, 1996b) suggest that mineral matter has a significant effect on the combustion behavior of lignites. Unfortunately, much of their data was for coals of different ranks, which is not the case in Amynteo lignites. Hence, the relationships observed by the authors may have been influenced as much by rank as mineral matter. The correlation between the major oxides content (Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, SiO_2, MgO, CaO, and the sum $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O$) and burnout time is shown in Figure 2. A quadratic model of regression statistics was found to best fit in the above relationships. A critical value of burnout time (which approximately is 80 minutes), is observed (except of MgO and CaO). For burnout time lower than 80 minutes, an increase in the content of inorganic constituents causes an increase in burnout time, while for burnout time higher than 80 minutes, an increase in major oxides content, causes a decrease in burnout time, especially for Al_2O_3 and SiO_2. The relationship between burnout time and calorific values is shown in Figure 3. A linear regression model was adapted and burnout time was found to be proportional to the calorific value.

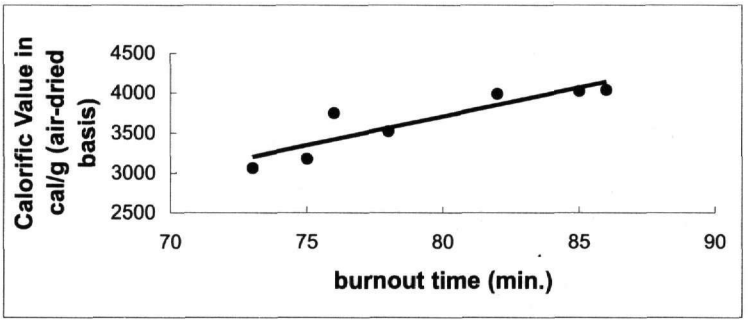


Figure 3. Relationship between burnout time and Calorific Value.

The relationship between maximum weight loss rate and major oxides content ($SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O$) is shown in Figure 4. An increase in the amount of inorganic constituents causes a decrease in the maximum weight loss rate. The maximum weight loss rate is also correlated with the calorific values of the lignite samples (Figure 5). Low calorific values are related to high maximum weight loss rates. Finally, the relationship between burnout time and maximum weight loss rate is shown in Figure 6. Samples with high maximum weight loss rates have low values of burnout time (samples AM3 and AM4).

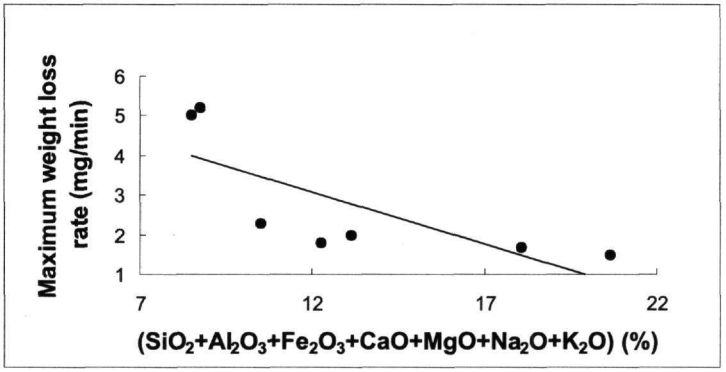


Figure 4. Relationship of the maximum weight loss rate with major oxides.

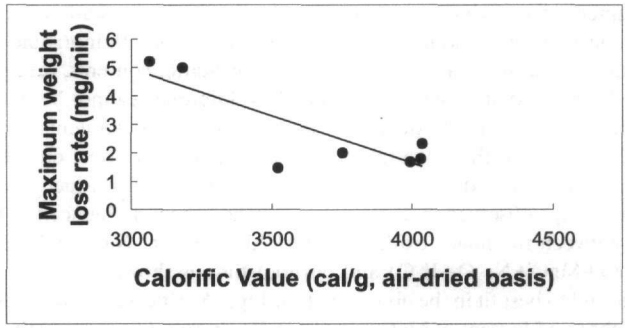


Figure 5. Relationship of the maximum weight loss rate with Calorific Value.

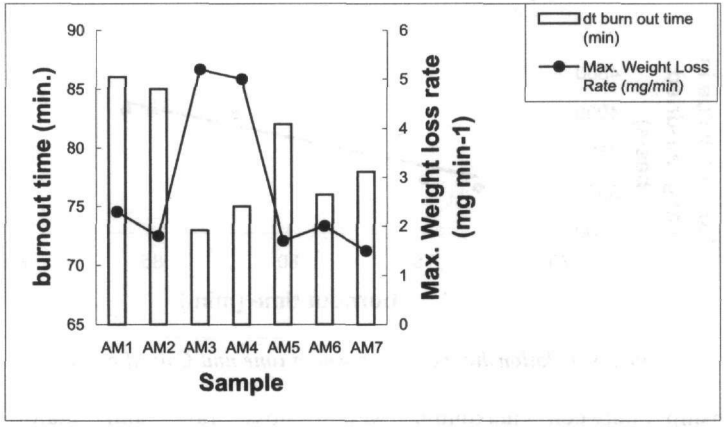


Figure 6. Relationship of the burnout time with the maximum weight loss rate.

4. CONCLUSIONS

In the present study, lignite samples from Amynteo mine were studied using DTG curves. Combined with proximate analysis results and calorific value measurements, the vertical differentiation in the thermal behavior of the lignite samples, as well as the influence of inorganic constituents in the combustion process, is investigated. In particular:

1. Samples of the intermediate lignite seams of Amynteo lignite deposit, i.e. samples AM3 and AM4, show higher maximum weight loss rates (more than 50% of their weight loss occurs until 120°C), shorter burnout times, lower calorific values and lower amount of inorganic components relatively to the other samples. The different thermal behavior appears to be in relation with the low sulfur and low major oxides content. This differentiation was also observed in the DTA-TG curves of the same samples, and is attributable to a decreased thermal stability.
2. Inorganic components of Amynteo lignite deposit can catalytically influence the combustion process. The greater the amount of inorganic components, the lower is the maximum weight loss rate.
3. An increase in the calorific value of the lignite samples causes an increase in burnout time and a decrease in the maximum weight loss rate.
4. There is a critical time interval when correlate burnout time with the major oxides content except of MgO and CaO, which approximately is 80 minutes. Below this time interval, especially for SiO_2 and Al_2O_3, an increase in the content of inorganic constituents causes an increase in burnout time, while above 80 min, the higher the major oxides content the lower the burnout time is.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Hellenic Ministry for Development, General Secretariat for Research and Technology, is deeply acknowledged for project funding. The authors are indebted to Dipl.-Ing. Wolfram Móller, Mineral Processing Institute, RWTH-Aachen, Germany, for his assistance in the implementation of Thermal Analysis and to Dr. Peter Winkler, Institute of Nonferrous Process Metallurgy, RWTH-Aachen, Germany, for the conduction of DTG analyses.

REFERENCES

ADANEZ, J., FIERRO, V., DE DIEGO, J.A., DE DIEGO, L.F. & GARCIA-LABIANO, F. 1996. The effect of the porous structure on sorbent sulfation under coal-fired boiler conditions. *Thermochim. Acta* **277(0),** 151-164.

BENFELL, K.E., BEAMISH, B.B. & RODGERS, K.A. 1997. Aspects of combustion behaviour of coals from some New Zealand lignite-coal regions determined by thermogravimetry. *Thermochim. Acta* **297(1-2),** 79-84.

BERKOWITZ, N. 1985. *The Chemistry of Coal,* 321pp. Coal Science and Technology 7, (Elsevier, Amsterdam).

DEUTSCHES INSTITUT FáR NORMUNG e.V. DIN 51718, 1995-09. Testing of solid fuels- Determination of the water content and the moisture of analysis sample.

DEUTSCHES INSTITUT FáR NORMUNG e.V. DIN 51719, 1978. Testing of solid fuels– Determination of ash content.

DEUTSCHES INSTITUT FáR NORMUNG e.V. DIN 51720, 1978. Testing of solid fuels- Determination of volatile matter.

HOUSELEY, K. & POOLE, C. 1997. Enthalpy determinations and adsorption behaviour in the coal pyrite-sodium acrylate co-polymer system: effects of pH. *Thermochim. Acta* **293(1-2),** 143-151.

IORDANIDIS, A., GEORGAKOPOULOS, A., MARKOVA, K., FILIPPIDIS, A. & KASSOLI-FOURNARAKI, A. 2001. Application of TG-DTA to the study of Amynteon lignites, northern Greece. *Thermochim. Acta* **371,** 137-141.

KOK, M.V., OZBAS, E., HIHYILMAZ C. & KARAHAN, O. 1997. Effect of particle size on the thermal and combustion properties of coal. *Thermochim. Acta* **302(1-2),** 125-130.

MARKOVA, K.I., SHOPOVA, N.J. & VALCEVA, S. 1995. Investigation of low- temperature autooxidation processes in bituminous coal lithotypes. *Thermochim. Acta* **265(0),** 111-117.

PIS, J.J., DE LA PUENTE, G., FUENTE, E., MORAN, A. & RUBIERA, F. 1996. A study of the self-heating of fresh and oxidized coals by differential thermal analysis. *Thermochim. Acta* **279(0),** 93-101.

SENTORUN, C. & KáHáKBAYRAK, S. 1996a. Effect of mineral matter on the burning profile of lignites. *Thermochim. Acta* **285(1),** 35-46.

SENTORUN, C. & KáHáKBAYRAK, S. 1996b. The effect of mineral matter on the combustion characteristics of some Turkish lignite samples. *Thermochim. Acta* **287(1),** 139-147.

SENTORUN, C., DáRáS, B. & KáHáKBAYRAK, S. 1996a. Influence of the mineral matter content on the rate of heat release from Turkish lignites. *J. Thermal Analysis* **47,** 821-831.

SENTORUN, C., HAYKIRI-ACMA, H. & KáHáKBAYRAK, S. 1996b. Effect of mineral matter on the combustion curve of chars. *Thermochim. Acta* **277(0),** 65-73.

VALCEVA, S., GEORGAKOPOULOS, A. & MARKOVA, K. 1995. The relationship between the petrographic composition and some chemical properties for the Ptolemais basin lignites, Greece. In: Coal Science (Pajares & Tascσn, Eds.), Elsevier, Coal Science and Technology, 24, 259-262.

WEI XIE, YING XIE, WEI-PING PAN & RIGA, A. 2000. Characterization of the ash deposits from AFBC system using thermal techniques. *Thermochim. Acta* **357-358(0),** 231-238.

YONG, C., SHIGEKATSU, M. & WEI-PING, P. 1996. Studying the mechanisms of ignition of coal particles by TG-DTA. *Thermochim. Acta* **275(1),** 149-158.

ZHANG, L., TAN, Z., WANG, S. & WU, D. 1997. Combustion calorimetric and thermogravimetric studies of graphite and coals doped with a coal-burning additive. *Thermochim. Acta* **299(0),** 13-17.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1237-1245, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1237-1245, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

MIGRATION AND TRAPPING OF THE IONIAN SERIES HYDROCARBONS (EPIRUS, NW GREECE)*

V. KARAKITSIOS[1], N. RIGAKIS[2] & I. BAKOPOULOS[1]

ABSTRACT

Surface oil shows in the Ionian zone of NW Greece are mainly linked to the organic matter rich Lower Posidonia beds of Toarcian age and shale fragments within the Triassic breccias. The calcareous formations of the Ionian series are characterized by insignificant primary porosity-permeability. Only fractured carbonates might comprise potential reservoir rocks capped on top by the detrital series. Other prospective traps, with the evaporites playing the role of cap-rocks, are related to the degree of basement involvement in the structural evolution of the Ionian basin.

KEY WORDS: Source rocks, reservoir rocks, cap-rocks, expulsion, secondary migration, trapping, Ionian basin.

1. INTRODUCTION

The Ionian zone of western continental Greece has constituted a field of interest in hydrocarbon exploration during the last 50 years. The study has led to the discovery of numerous structural and stratigraphic trapping possibilities and good quality sources rocks, reservoirs, and seals (IGRS-IFP 1966, BP 1971, Chiotis, 1983, Palakas et al. 1986, Jenkyns 1988, Karakitsios 1995, Roussos & Marnelis 1995, Kamberis et al. 1996, Karakitsios & Rigakis 1996, Rigakis & Karakitsios 1998). This interest remains still active especially after the recent international licensing campaign for the offshore-onshore areas along western Greece fostered by the Hellenic Petroleum.

The objectives of this paper are the evaluation of the possible reservoir and cap-rock lithologies as well as the study of the migration pathways and the trapping mechanism of hydrocarbons expelled from the various source rocks of the Ionian series.

2. GEOLOGICAL FRAME

The Ionian zone of northwest Greece (Epirus region) constitutes part of the most external zones of the Hellenides (Paxos zone, Ionian zone, Gavrovo zone; Fig. 1A). The rocks of the Ionian zone range from Triassic evaporites and associated breccias through a varied series of Jurassic through Upper Eocene carbonates and lesser cherts and shales followed by the Oligocene flysch (Fig. 2).

The stratigraphy of the Ionian basin exhibits three distinct sequences (Karakitsios 1995) (Fig. 2):

a) A prerift sequence which is represented by the early Liassic Pantokrator Limestones (Aubouin 1959, IGRS-IFP 1966, Karakitsios 1990, 1992). These shallow water limestones overlie Early to Middle Triassic evaporites (more than 2000 m thick) through the Foustapidima Limestones of Ladinian-Rhetian age (Renz 1955, Pomoni-Papaioannou & Tsaila-Monopolis 1983, Dragastan et al. 1985, Karakitsios & Tsaila-Monopolis 1990). The "sub-evaporite beds" of the Ionian zone in Western Greece do not crop out, nor were they penetrated by deep wells (IGRS-IFP 1966, BP 1971).

b) A synrift sequence that began with the deposition of the Siniais stones and their lateral equivalent, the Louros Limestones (Karakitsios & Tsaila-Monopolis 1988). Foraminifera, brachiopods and ammonites in Louros Lime-stones indicate a Pliensbachian age (Karakitsios 1990, 1992, Dommergues et al. 2001). These formations correspond to the general subsidence of the Ionian area (formation of Ionian basin), which was followed by the internal synrift differentiation of the Ionian basin marked by smaller paleogeographic units. These paleogeographic units are recorded in the prismatic synsedimentary wedges of the synrift formations and include the Siniais or Louros Limestones, the Ammonitico Rosso or its lateral equivalent Lower Posidonia

* ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΓΙΔΕΥΣΗ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΤΗΣ ΙΟΝΙΑΣ ΣΕΙΡΑΣ (ΗΠΕΙΡΟΣ, ΒΔ ΕΛΛΑΔΑ)

1. Department of Geology, National University of Athens, Panepistimiopolis, 15784 Athens, Greece
2. Hellenic Petroleum S.A., Exploration and Production Division, 199, Kifissias Ave., 15124 Maroussi, Athens, Greece

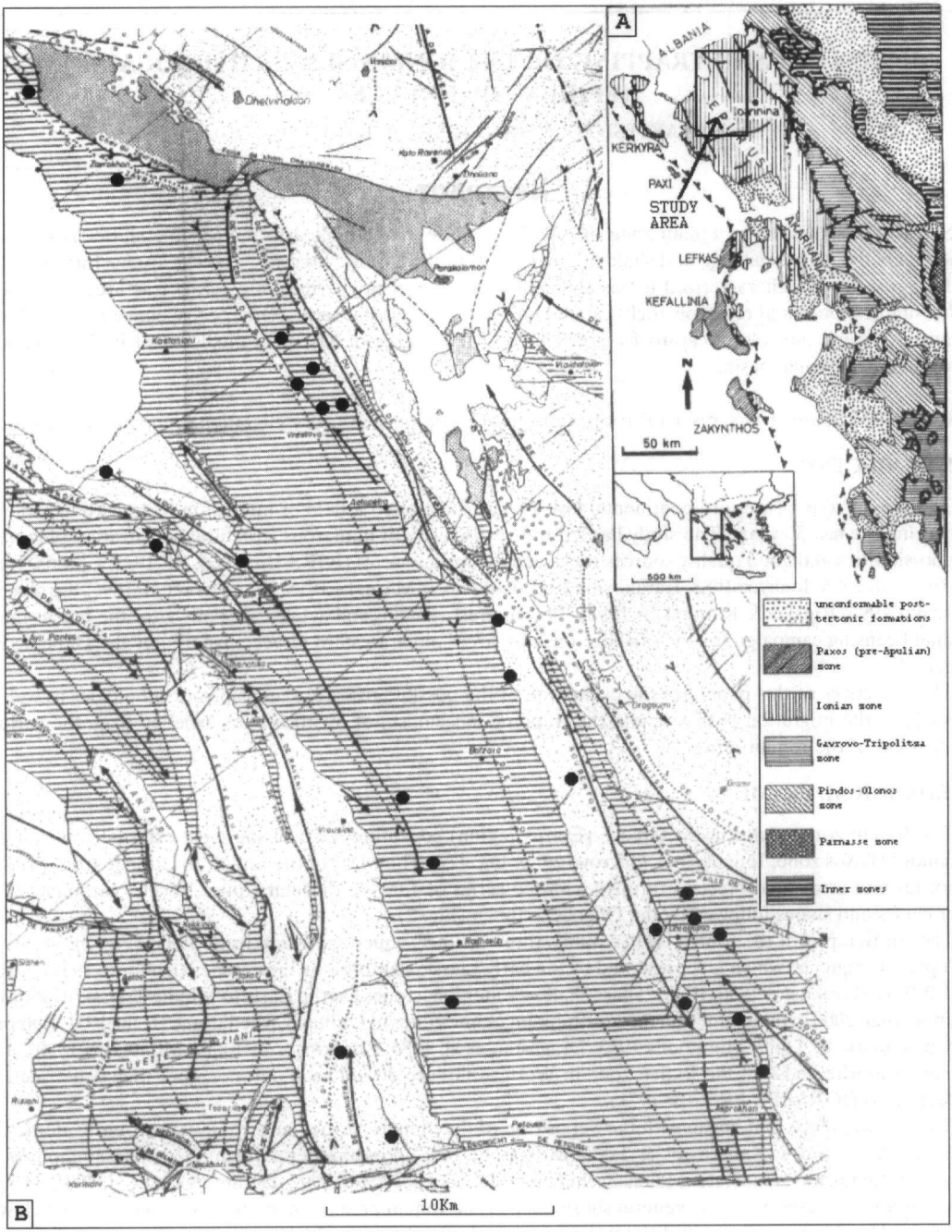


Fig. 1. A: Structural map of the western continental Greece (after Karakitsios 1995), B: Structural map of the NW part of the Epirus region (after IGRS-IFP 1966, modified) with the surface oil shows.

beds, the Limestones with Filaments, and the Upper Posidonia beds (Fig. 2). Stratigraphic sections throughout the study area reveal abruptly changing thickness in the syntectonic sequences within a few kilometers. The synrift differentiation is related to opening of the Tethys Ocean, which was accompanied by the formation of a series of north-northwest and east-southeast trending conjugate faults. The early Liassic shallow marine platform was affected by listric block-faulting, which was recorded in the differential subsidence within each small paleogeographic unit (Bernoulli & Renz 1970, Karakitsios 1992, Karakitsios 1995). The directions of synsedimentary tectonic features (e.g. slumps and synsedimentary faults) indicate that deposition was controlled by structures formed during the extensional tectonic phase. The sedimentation style corresponds, in general, to a half-graben geometry. Prismatic sedimentary wedges of the synrift formations in the small paleogeographic units (in most cases the units did not exceed 5 km across) vary in thickness east-west. Thus, unconformities are located on top of tilted blocks, while complete Toarcian to Tithonian successions with Ammonitico rosso or Lower Posidonia beds at their base are located in the deeper part of the half grabens. Theoretical and field data suggest that the extensional phase provoked halokinesis in the Ionian zone evaporitic substratum; the halokinesis influenced the synrift mechanism by increasing the extensional fault throws (Karakitsios 1988, 1990, 1992, 1995).

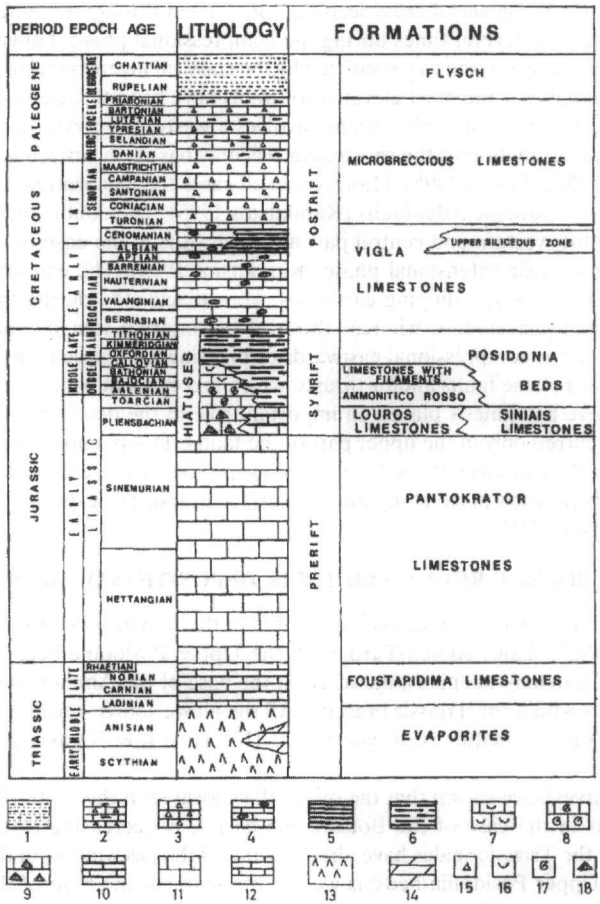


Fig. 2. Representative stratigraphic column of the Ionian zone (after Karakitsios 1995): 1= pelites and sandstones; 2= cherty limestones with clastic material; 3= pelagic limestones with clastic material; 4= pelagic cherty limestones; 5= cherty beds with green and red clay, sometimes shaly; 6= pelagic limestones, marls, and siliceous argillites; 7= pelagic limestones with pelagic lamellibranches; 8= pelagic, red, nodular limestones with ammonites; 9= micritic limestones with small ammonites and brachiopods; 10= pelagic limestones; 11= platform limestones; 12= platy black limestones; 13= gypsum and salt; 14= dolomites; 15= breccia; 16= section of pelagic lamellibranch (filament); 17= ammonite; 18= brachiopod.

c) A postrift period that is defined by an early Berriasian breakup marked by an unconformity at the base of the Vigla Limestones. Sedimentation during the postrift period was synchronous in the whole Ionian basin (Karakitsios 1990, Karakitsios & Koletti 1992). The postrift sequence (Vigla Limestones and overlying Alpine formations) largely obscures the synrift structures and, in some cases, directly overlies the Pantokrator Limestones prerift sequence (Karakitsios 1992, 1995). The deposits of the Vigla Limestones do not correspond to an eustatic sea-level rise, but to a general sinking of the entire basin (Karakitsios & Koletti 1992). The persistence of differential subsidence during the deposition of the Vigla Limestones, shown by the strong variation in thickness of this formation, is probably due to the continuation of halokinetic movements of the Ionian zone evaporitic substratum (IGRS-IFP 1966, Karakitsios 1988, 1990, 1991, 1992). This paleogeographic configuration continued with minor off- and on-lap movements along basin margins until the late Eocene, when orogenic movements and flysch sedimentation began.

In the Gavrovo and Ionian zones the main orogenic movements took place at the end of the Burdigalian, whereas in the Paxos and Apulian zones they occurred during the Pliocene-Pleistocene (IGRS-IFP 1966, Bizon 1967). Observation of the Ionian zone tectonics shows that structures (folds and thrusts) in the central and western parts of the Ionian zone are displaced westwards, whereas in its eastern part they are displaced eastwards (Fig. 1B). The Ionian zone constitutes a good example of inversion tectonics in a basin with evaporitic substratum (Karakitsios 1995). Balanced cross-sections constructed through the intermediate and more external part of the basin show that several times during the compressional phase, faults related to the extensional phase did not reactivate as thrusts in the way predicted by the classical inversion tectonics scheme; but due to the evaporitic substratum halokinesis, the most elevated footwalls have been thrusted over the preexisting hanging walls (Karakitsios 1995). The amount of shortening involves a westward growth of horizontal displacement of the Ionian zone. Since the estimation of the shortening was only based on surface geological data, it should be regarded as conservative (Karakitsios 1995). However, in all cases the localization of reverse faults and thrusts took place in the location of Jurassic paleofaults (Karakitsios 1995). The double divergence of the Ionian zone structures (westwards in the western and central part and eastwards in the eastern part) is attributed to structures inherited from the Jurassic extensional phase (Karakitsios 1995). The extensional Jurassic faults of the external Ionian zone (Apulian side), dipping eastwards, were reactivated during the compressional phase as compressional westwards displacements, whereas those of the internal Ionian zone (Gavrovo side), dipping westwards, were reactivated as compressional eastwards displacements. Listric faults were entirely transformed into either transcurrent or reverse faults and/or thrusts, which is consistent with the classical inversion tectonics scheme. In the cases where halokinesis played an important role in the development of the structures, the reverse fault movement occurred only in the upper part of the faults. This phenomenon was facilitated by diapiric movements promoted by the salt layer at the base of the evaporites. Field and available seismic data point out that a moderate decollement took place along the sub-surface evaporites, especially in the external domain of the Ionian zone (Karakitsios 1995).

3. THE IONIAN ZONE SOURCE ROCKS AND THEIR DEPOSITIONAL MODEL

Five possible source rock horizons have been identified in the Ionian zone of northwest Greece (Rigakis & Karakitsios 1998): the Vigla shales Albian-Turonian), the Upper Posidonia beds (Callovian-Tithonian), the Lower Posidonia beds (Toarcian-Aalenian), the marls at the base of the Ammonitico Rosso (Lower Toarcian) and some shale fragments within the Triassic breccias. All the above source-rock horizons have good hydrocarbon potential and their organic matter is of type I to II (Karakitsios & Rigakis 1996, Rigakis & Karakitsios 1998).

The burial history curves have shown that the oil window, located in the central Ionian zone in the interval between 3750-5800m (as in the case of the Botsara sub-basin), is decreasing from west to east (Rigakis & Karakitsios 1998). Thus, the Triassic shales have already entered the gas window in the deeper parts of the subbasins. The Lower and Upper Posidonia beds as well as the marls at the base of the Ammonitico Rosso are mature in terms of oil generation. In the central and western sub-basins the maturity of the Vigla shales corresponds to the early maturation stage, while in the eastern areas Vigla shales are mature. As far as the timing of the principal source-horizons maturation is concerned, the Triassic shale fragments horizons have entered the oil window in the Upper Jurassic, while the Lower Posidonia beds in the Serravalian.

The preservation of the organic matter in the Lower and Upper Posidonia beds through Toarcian to Tithonian and in the marls at the base of the Ammonitico Rosso during early Toarcian times, is directly related to the geometry of the synrift period of the Ionian basin (Karakitsios 1995, Rigakis & Karakitsios 1998). Organic matter preservation in the Vigla shales is related to the subbasins that were preserved due to the continuation of

halokinetic movements during the postrift period (karakitsios 1995). Thus, anoxic conditions were selectively created during the whole synrift and sometimes during the postrift period. The geometry of the formed restricted subbasins favored water stagnation and, consequently, the development of locally euxinic conditions of the bottom waters. This particular geometry of the synrift and postrift period of the Ionian zone promoted also the anoxic events otherwise recorded in the entire Tethys realm during Early Toarcian times (Jenkyns 1988, Farrimond et al. 1989) and Cenomanian (Farrimond et al. 1990). The organic rich shale fragments within the Triassic breccias were initially deposited as stratigraphic layers in relatively shallow restricted sub-basins inside the evaporitic basin. The establishment of evaporitic conditions in the entire basin favored the preservation of the organic matter. The processes accounting for the formation of the evaporite solution collapse breccias caused also the fragmentation of the initial organic rich layers which presently occur as organic rich shale fragments incorparated within the Triassic breccias (Karakitsios & Pomoni-Papaioannou 1998).

Surface oil shows in the Ionian zone are mainly attributed to the Toarcian Lower Posidonia beds and lesser to the late Callovian-Tithonian Upper Posidonia beds, the Albian-Turonian Upper Siliceous zone or "Vigla shales" of the Vigla limestones (IGRS-IFP 1966, Nikolaou 1986, Baudin & Lachkar 1990, Roussos & Marnelis 1995, Karakitsios 1995, Karakitsios & Rigakis 1996, Rigakis & Karakitsios, 1998, Rigakis, 1999), the marly beds at the base of Ammonitico Rosso and some horizons containing organic matter rich shale fragments in the Triassic breccias (Karakitsios & Rigakis 1996, Rigakis & Karakitsios 1998).

4. POROSITY AND PERMEABILITY-RESERVOIR ROCKS AND CAP ROCKS

Porosity measurements were effected on surface samples of various formations of the Ionian series through the combination of the pycnometer GeoPyc 1360 and the helium pycnometer Micrometrics' AccuPyc 1330. The results are shown on Table I.

Formation	Average Total Porosity (%)
Post-Alpine Formations	Negligible, except for some sandstone horizons of fair porosity
Flysch	Negligible, except for some sandstone horizons of fair porosity
Paleocene-Eocene Limestones	3
Senonian Limestones	3
Vigla Limestones	1.5
Vigla Upper Siliceous Zone	3
Upper Posidonia Beds	5
Limestones with Filaments	3
Lower Posidonia Beds	5
Ammonitico Rosso	3
Siniais Limestones	2
Louros Limestones	3
Pantokrator Limestones	10
Foustapidima Limestones	3
Triassic Breccias	13

Table I: Average Total Porosity of the Ionian zone formations

Except for the above direct porosity measurements, porosity dedicated electrical logging suites performed in the Ioannina-1 well (density-newtron-sonic compensation electrical logs) were used for indirect porosity calculations of the Siniais and Pantokrator limestones and the Triassic breccias. Average porosity values are almost coincident in both cases.

As far as permeability is concerned, apart from the Triassic breccias (fair permeability) and some sandstone interbeds within the flysch and the post-Alpine clastic formations (fair to average permeability) all the other formations are characterized by negligible permeability.

The study of the primary matrix porosity along with the secondary fracture porosity of the various formations comprising the Ionian series reveals that the most suitable lithologies sharing reservoir rock characteristics are those of the Eocene limestones and the Triassic, Liassic and Lower Cretaceous dolomites. Additionally, the flysch (Oligocene), the post-Alpine formations (Neogene) and the sub-surface Triassic evaporites appear to constitute the most potential cap-rocks. The geometric configuration of the above formations (reservoir and

cap-rocks) is a function of the tectonic evolution of the basin. The latter is of crucial importance in determining the location of prospective hydrocarbon traps in the entire Ionian basin. It can thus be inferred that the opening and the tectonic inversion of the Ionian basin have exerted a major influence on the deposition of source rocks as well as the formation of potential hydrocarbon traps.

5. MIGRATION AND TRAPPING

The data collected so far allows for an approximate estimation of the amount of hydrocarbons which has been expelled from the source rock during the first migration phase. It has been calculated that in the Botsara syncline this migration accounts for almost the 75-80% of the hydrocarbons that have been produced (Rigakis 1999). This could probably be explained by the fact that the source rocks are very rich in organic matter. Oil shows in the area occur mainly as a result of secondary migration along the reservoir rock. However, in some cases these shows can be ascribed directly to primary migration as in the case of the Petousi oil shows. There, the shows are in close contact with the Posidonia beds, so it becomes obvious that secondary migration, following the expulsion of the oil from the source rock, is only limited. That could be very encouraging, as far as the entire proccess of expulsion-migration is concerned, since it indicates that those phenomena might take place at relatively low maturation levels before the onset of the oil window (Rigakis 1999).

Surface oil shows in the Ionian zone are inextricably linked to hydrocarbon migration. Such shows have been observed in the central and external Ionian zone with most of them located along the edges of the Botsara syncline (fig. 1B). These involve mainly hydrocarbon impregnations of porous formations, joints, faults etc. Other shows reported include oil seeps as well as asphaltic (dead oil) residues. Oil seeps are likely to be linked to all the formations ranging in stratigraphic age from Triassic to Bourdigalian. They have mainly been reported either along fault surfaces or at the contact between the limestones and the overlying detrital formations (flysch, Bourdigalian). Most of the oil exploration wells that have been drilled in the Ionian zone have also provided some evidence of oil presence at depth. The following are related to the oil shows encountered in the wells drilled in the Epirus area:

- In the Lavdani-1 and Lavdani-2 wells oil shows appeared along the overthrust fault that juxtaposes the flysch with the Bourdigalian beds. In addition to that, shows were reported within the flysch and the underlying limestones in the Lavdani-1 well.
- In the Delvinaki-1 well hydrocarbon indications are manifested as oil shows along the Delvinaki overthrust fault which brings the Triassic breccias on top of the flysch.
- Oil shows that were observed in the Filiates-1 well are related to specific horizons within the Triassic evaporites.
- Dead oil shows in the calcareous series and the Radovizi formation of Acquitanian age were reported in the Dragopsa-1 and Lippa-1 wells.

The low porosities and permeabilities of the formations that make up the Ionian zone would either imply high fluid pressures, which seems to be unlikely in the case of the Ionian basin, or fluid migration through "fracture macro-permeability conduits" in the vicinity of faulted and highly deformed zones.

The above considerations along with the fact that fieldwork data is the only information source would imply that the approach of the migration-entrapment aspects is feasible not on the basis of a basin-wide study but only at the scale of specific structures. In that respect some aspects of general interest concerning the Ionian zone will be discussed first.

In the entire Ionian Series there are two main formations that could play the role of the cap-rock: the flysch and the subsurface evaporites. Structures related to those formations will be considered separately.

5.1. Flysch-related traps

From the structural map of the Epirus area (Fig.) it becomes obvious that most of the anticlines, comprising high relief topographic zones, have been subjected to intense erosion. Consequently, formations sharing cap-rock characteristics, such as the flysch, the Bourdigalian and in general the clastic post-Alpine formations, have been diminished in thickness or in some cases are completely missing. So, any oil that could have been trapped in structures incorporating those cap-rocks would have finally been destroyed due to its exposure to the surface. Thus even in the case of active supply from a source rock it seems reasonable that hydrocarbons would have been spread throughout the entire reservoir exposure rather than accummulated in specific areas. The latter could probably explain the fact that apart from some special cases no surface oil shows are generally observed along the crestal parts of anticlines. On the other hand, synclines, as low relief topographic zones, have escaped erosion and so potential cap-rocks are largely preserved. In those areas locales suitable for the entrapment of

hydrocarbons are restricted in the larger synclinal structures and so surface oil shows have been observed along the peripheral edges of the synclines. These shows are the result of migration that takes place along the lower surface of the cap-rock ("along cap-rock" migration type). In this way oil during its migration course could be deflected upwards close to the erosional limit of the detrital cap-rocks thus resulting in the formation of surface oil shows. According to this migration scheme, intervening anticlines should be flushed and infilled with oil prior to the surface expulsion of any migrating hydrocarbons.

5.2. Evaporite-related traps

The evaporates have played a critical role in the tectonic evolution of the Ionian basin (Karakitsios 1995, Karakitsios & Pomoni-Papaioannou 1988): a) during the Middle Lias the evaporitic substratum halokinesis influenced the intense block-faulting which affected the early Liassic shallow platform (Pantokrator limestones) resulting in the formation of several small, structurally controlled subbasins, b) during the compressional tectonic phase of the Alpine orogeny, the preexisting extensional structures (from Pliensbachian through Tithonian) were reactivated (inversion tectonics of Ionian basin), c) the geometric characteristics of the inverted basin depend on the differential evaporitic halokinesis, the lithological properties and transformations of the evaporites, the diapiric movements caused by the salt layer and the detachment along the subsurface evaporites.

Oil exploraton wells in the Ionian zone have penetrated in some cases more than 3000m of evaporites (IGRS-IFP 1966, BP 1971). However, the initial thickness of the evaporitic series should be much less since all the wells have been drilled in anticlinal zones where diapiric phenomena are very pronounced (Karakitsios 1992).

In conclusion it can be said that the deformation mechanism of the Triassic evaporites involves four main stages: a) halokinetic stage, b) detachment stage, c) diapiric stage and d) brecciation stage. The first three stages are sequential in time while the fourth stage was first initiated after the deposition of the evaporites and continued persisting during the time dominated by the first three stages. However, it becomes more pronounced after the third stage up to present times. So surface evaporitic exposures rarely reflect their initial depositional facies and configuration. This can be ascribed to a) the combination of their role as a detachment level during the compressional tectonic phase and their inherent physical property to flow (diapirism) and b) the solution-collapse mechanism involved in their generation resulting in surface exposures dominated by solution-collapse breccias (Karakitsios & Pomoni-Papaioannou, 1998).

For the purpose of this study the Triassic breccias will not be treated as part of the Triassic evaporites although they constitute the form in which the latter appear in the surface. The reason behind this is that the breccias are not effective seals any more due to their high porosity-permeability values as a result of the proccesses involved in their generation (evaporite solution and post-evaporite strata collapse). Considering however the exploration attractiveness of potential structures at the lower level of the evaporites in their contact with the pre-evaporitic basement it becomes evident that fieldwork data is of minor importance unless supplemented by seismic data. Only deep seismic reflection techniques could provide with evidence about the crucial issue concerning the possible participation of the pre-evaporitic basement in the deformation of the sedimentary cover:

- In the first case (participation of the basement in the deformaton) suitable structures for hydrocarbon accummulations could probably be located in the contact between the evaporites and the underlying basement. This case also implies very limited detachment of the sedimentary cover along the evaporitic substratum or even no detachment at all. All the known source rocks of the Ionian series might possibly contribute to hydrocarbon accumulations in some of those traps ("per descensum" migration) but more importantly all of the above prospective traps are prone to hydrocarbon supply by potential source rocks of the unknown pre-evaporitic basement.
- The second case (non participation of the basement in the deformation of the sedimentary cover) implies a relatively high degree of detachment of the sedimentary cover at the evaporitic level. This in turn would mean absence of basement structures and hence absence of traps at the Ionian zone level. In this case the pre-evaporitic basement is underthrust under the more internal zones thus being subject either to basement deformation east of the Ionian zone or to continental subduction. The second case appears to be compatible with the presence of the Phyllites-Quartzites Unit beneath the Tripolis calcareous series in Peloponnese and Crete. The Phyllites-Quartzites Unit is characterized by HP-LT metamorphism and it could thus be considered initially as the pre-evaporitic basement of the Ionian zone.

Other worth considering potential traps are those related to structures present in the tectonic contact zone between the Ionian and the Gavrovo zones. As far as the Epirus area is concerned field data shows that the tectonic relationships between the above zones do not fall in the typical rule governing the Hellenic Belt overthrusts (i.e. overthrusts with westwards vergence). It is inversely more likely that the Ionian zone is thrust over the

Gavrovo zone than the opposite which should be normally expected. This is exemplified in the case of the internal Ionian zone where the folds are characterized by eastwards vergence. The latter could also be accounted for by the involvement of inversion tectonics in the evolution of the Ionian basin or even by east-oriented back-thrusts. However, only seismic reflection data, which is still missing, could give important information about the above mentioned structures. Considering the case that the Ionian zone is thrusted over the Gavrovo zone anticlinal structures at the base of the Ionian and the underlying Gavrovo zone flysch could form part of potential traps. As opposed to the Epirus area, in the Aitoloakarnania area field observations favor for the typical Hellenic Belt deformation style (i.e. structures with westwards vergence) and so it seems more likely that the Gavrovo zone is thrust over the Ionian zone although as in above case seismic reflection data and deep wells which could provide valuable information do not exist. If the evolution of the overthrusts follows the established deformation style potential traps might be located in the vicinity of anticlinal structures at the base of both the Gavrovo flysch and the underlying Ionian flysch.

6. CONCLUSIONS

- Surface oil shows in the Ionian zone are mainly attributed to the Toarcian Lower Posidonia beds and lesser to the late Callovian-Tithonian Upper Posidonia beds, the Albian-Turonian Upper Siliceous zone or "Vigla shales" of the Vigla limestones, the marly beds at the base of the Ammonitico Rosso and some horizons containing organic matter rich shale fragments in the Triassic breccias. These five horizons have good hydrocarbon potential and their organic matter is of type I to II. The timing of the principal source rock horizons maturation is the Upper Jurassic for the Triassic shale fragments and the Serravalian for the Lower Posidonia beds.
- Direct porosity measurements and electrical logging suites have shown that apart from the Triassic breccias and Pantokrator limestones, characterized by good porosity, the rest of the strata comprising the Ionian series have low porosity and negligible permeability values. So it seems that fracture porosity-permeability plays the dominant role in determining hydrocarbon migration and trapping.
- Studies concerned with the hydrocarbon trapping mechanism and based entirely on surface data have revealed that potential traps are mainly connected with small anticlines, incorporated in larger synclines, at the contact zone between the calcareous and the clastic series of the Ionian zone (base of the flysch). Updip migration is taking place at the base of the flysch according to the mechanism of "along cap-rock migration". If the basement is involved in the deformation of the overlying sedimentary cover it is likely that the base of the evaporitic sequence could be involved in the localization of potential traps. However, the latter could only be clarified through the use of deep seismic reflection data.

REFERENCES

AUBOUIN J. (1959) Contribution à l' étude géologique de la Grèce septentrionale: les confins de l' Epire et de la Thessalie: *Ann. géol. Pays Hell.*, 1, IX, p. 1-483.

BAUDIN F. & LACHKAR G. (1990) Géochimie organique et palynologie du Lias supérieur en zone ionienne (Grèce). Exemple d'une sédimentation anoxique conservée dans une paléo-marge en distension. *Bull. Soc. géol. France*, 8, VI, 1, p. 123-132.

BERNOULLI D. & RENZ O. (1970). Jurassic Carbonate Facies and New Ammonite Faunas from Western Greece. *Eclogae Geol. Helv.*, 63, 2, p. 573-607.

BP (British Petroleum Company Limited) (1971). The geological results of petroleum exploration in western Greece*: Inst. geol. subs. Res.*, Athens, 10, p. 1-73.

CHIOTIS S. (1983). Contribution of organic geochemistry to the oil exploration in Greece. *Proc. 1st Geol. Congr. Geol. Soc. Greece, v. 1, p. 203-217.*

DOMMERGUES J.-L., KARAKITSIOS V., MEISTER C. & BONNEAU M. (2001). Biostratigraphical precisions (ammonites) on the first syn-rift deposits (early Jurassic) of the Ionian zone in North Greece (Epirus). *N. Jb. Geol. Paläont. (?p? e?t?p?s?)*

DRAGASTAN O., PAPANIKOS D. & PAPANIKOS P. (1985). Foraminifères, Algues et microproblematica du Trias de Messopotamos, Epire (Grèce continentale). *Rev. Micropaleont., 27, 4, p. 244-248.*

FARRIMOND P., EGLINTON G., BRASSELL S. C. & JENKYNS H. C. (1989) Toarcian anoxic event in Europe: An organic geochemical study. *Marine and Petroleum Geology*, v. 6, p.136-147.

FARRIMOND P., EGLINTON G., BRASSELL S. C. & JENKYNS H. C. (1990) The Cenomanian/Turonian anoxic event in Europe: An organic geochemical study. *Marine and Petroleum Geology, v. 7, p. 75-89.*

IGRS-IFP (1966). Étude Géologique de L' Épire (Grèce Nord-Occidentale). Technip (eds), 306 p.

JENKYNS H. C. (1988). The Early Toarcian (Jurassic) Anoxic Event: Stratigraphic, Sedimentary, and Geochemical Evidence. *Am. J. Sci. 288, p. 101-151.*

KAMBERIS E., MARNELIS F., LOUCOYANNAKIS M., MALTEZOU F., HIRN A. & STREAMERS GROUP (1966). Structure and deformation of the External Hellenides based on seismic data from offshore Western Greece. Wessely G. & Liebl W. (eds), *Oil and Gas in Alpidic Thrustbelts and Basins of Central and Eastern Europe.EAGE Special Publication No. 5, p. 207-214.*

KARAKITSIOS V. (1988). Sur la différenciation de la zone ionienne en Epire (Grèce Nord-occidentale). Proc. 3th Geol. Congress, Athens, 1986: *Bull. Geol. Soc. Greece, v. 20/2, p. 181-196.*

KARAKITSIOS V. (1990). Chronologie et géometrie de l'ouverture d'un bassin et de son inversion tectonique: le bassin ionien (Epire, Grèce). *Mem. Sc. Terre Univ. P: et M. Curie, Paris, 91-4, 310 p.*

KARAKITSIOS V. (1991). Study of Jurassic paleofaults in Ionian zone (Epirus, Greece). *Proc. 5th Congress, Thessaloniki, 1990. Bull. Geol. Soc. Greece, v. 25/1, p. 307-318.*

KARAKITSIOS V. (1992). Ouverture et Inversion Tectonique du Basin Ionien (Epire, Grece). *Ann. Geol. Pays Hellen, v. 35, p. 85-318.*

KARAKITSIOS V. (1995). The Influence of Preexisting Structure and Halokinesis on Organic Matter Preservation and Thrust System Evolution in The Ionian Basin, Northwestern Greece. *AAPG Bulletin, v .79, p. 960-980.*

KARAKITSIOS V. & TSAILA-MONOPOLIS S. (1988). Données nouvelles sur les niveaux supérieurs (Lias inférieur-moyen) des Calcaires de Pantokrator (zone ionienne moyenne, Epire, Grèce continentale). Description des Calcaires de Louros. *Rev. Micropaleont.*, 31, 1, p. 49-55.

KARAKITSIOS V., DANELIAN T. & DE WEVER P. (1988). Datation par les radiolaires des Calcaires à Filaments, Schists à Posidonies supérieurs et Calcaires de Vigla (zone ionienne, Epire, Grèce) du Callovien au Tithonique terminal. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, v. 306, series II, p. 367-372.

KARAKITSIOS V. & TSAILA-MONOPOLIS S. (1990). Données nouvelles sur les niveaux inférieurs (Trias supérieur) de la serie calcaire ionienne en Epire (Grèce continentale). Conséquences stratigraphiques. *Rev. Paleobiol.*, 9, 1, p. 139-147.

KARAKITSIOS V. & KOLETTI L. (1992). Critical revision of the age of the basal Vigla Limestones (Ionian zone, Western Greece), based on Nannoplankton and Calpionellids, with Paleogeographical consequences. In: Proceedings of the Fourth International Nannoplankton Association Conference, eds. B. Hamrsmid and J. Young, Prague 1991, *Knihovnicka Zemniho Plynu a Nafty*, v. 14a, p. 165-177.

KARAKITSIOS V. & RIGAKIS N. (1996). New Oil Source Rocks Cut in Greek Ionian Basin. *Oil & Gas Journal, v. 94(7), p. 56-59.*

KARAKITSIOS V. & POMONI-PAPAIOANNOU F. (1998). Sedimentological study of the Triassic solution-collapse breccias of the Ionian zone (NW Greece). *Carbonates & Evaporites, v. 13, n. 2, p. 207-218.*

NIKOLAOU C. A. (1986). Contribution to the knowledge of the Neogene, the geology and the Ionian and pre-Apulian zone limits in relation to the petroleum geology observasions in Strophades, Zakynthos and Kephallinia islands. *Th. Doct. Univ. of Athens, 228 p.*

PALACAS J. G., MONOPOLIS D., NICOLAOU C. A. & ANDERS D. E. (1986). Geochemical Correlation of Surface and Subsurface Oils, Western Greece. *In Leythaeuser D. and Rullkötter J. eds., Advances in Organic Geochemistry 1985: Org. Geochem., v. 10, p. 417-423.*

POMONI-PAPAIOANNOU F. & TSAILA-MONOPOLIS S. (1983). Petrographical, Sedimentological and Micropaleontological studies of an evaporite outcrop, West of Ziros lake (Epirus-Greece). *Riv. Ital. Paleont. Strat.*, Milano, 88, 3, p. 387-400.

RENZ C. (1955). Die vorneogene Stratigraphie der normal-sedimentären Formationen Griechenlands: *Inst. Geol. Subsurf. Res.*, Athens, 637 p.

RIGAKIS N. (1999). Contribution to the stratigraphy of the Alpine formations of western Greece from wells and outcrop cross-section data in relation to the petroleum generation efficiency of organic rich strata. *Unpublished PhD thesis, Univ. of Athens, 255 p.*

RIGAKIS N. & KARAKITSIOS V. (1998). The source rock horizons of the Ionian Basin (NW Greece). *Marine and Petroleum Geology, v. 15, p. 593-617.*

ROUSSOS N. & MARNELIS F. (1995). Greece licensing round to focus on western sedimentary basins. *Oil & Gas Journal, v. 93, n. 10, p. 58-62.*

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1247-1253, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1247-1253, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

THE MODEL OF GAS POOL FORMATION IN FRAKULLA AREA, ALBANIA

R. KOCI[1], A. GJIKA[1], Q. AVDULAJ[1], S. KOCI[1]

ABSTRACT

Frakulla diapir is one of the studied diapirs in Albania. It is located in the western part of Albania. The Serravallian to Pliocene sediments belongs to the uppermost part of the Adriatic Basin, which is included in the central Mediterranean Basins group.

Some anticline and syncline structures are indicated in the western part of Albania. These structures are placed in a linear way forming some structural ranges with SSE-NNW axis direction. Frakulla is one of these structures as a part of Vlora-Panaja-Frakkull range (Fig. 1).

Based on the surface geology, well data and the interpretation of the seismic sections results that this structure is formed as a consequence of the mud diapir growth.

This diapir is complicated with tectonic faults in both western and eastern flanks, which dip with angle 45-90°. The southern and northern ends of the structure are clearly seen in the seismic sections and a number of wells penetrated these ends.

We think that the Frakulla structure is a typical mud diapir surrounding in all directions by many gas sandstone beds. These sandstones are formed in a deltaic environment during the Messinian (Globorotalia conomiozea zone).

Some factors affected the quantity of hydrocarbon accumulation are discussed in this paper like: structural character of the area, pattern and complexity of faulting around and over the mud diapir, depositional environment, rate of growth of the diapir and time of uplift.

We think that the presence of gas accumulation in Frakulla area is as a consequence of a favorable interrelation of these factors.

KEY WORDS: Adriatic Basin, Albania, Frakulla diapir.

INTRODUCTION

We would like to present the Frakulla diapir as a special case where the interrelation of some factors leads to the gas pools formation.

We are based on the surface geology and to a lot of well data and seismic lines. We think it is a good example, which can help in the determination of the most successful and probable zones around such diapirs for exploration.

The identification of mud diapir based on the geological data

Frakulla region is stratigraphically represented by Neogene deposits

(Serravalian to Pleistocene included) which are placed with stratigraphic and angular unconformity in the lateral parts of the basin.

From the lithological point of view the section is represented by clay, siltstone, sandstone, and evaporates.

Clay package in the lower part of Messinian deposits belongs to a deep-sea depositional environment; while the overlaid clay-sandstone package is deposited in a shallow environment of lagoon type.

Based on the sediment thickness (Tortonian and Messinian sediment thickness is bigger) and on the small unconformity between Messinian and Pliocene deposits it is concluded that the Frakulla structure is formed after Pliocene time.

The initial differentiation of Frakulla structure is as a result of eastern tangent forces (the development of Patos-Verbasi and Kreshpani structures) which lead to the formation of Frakulla diapir itself and to the Peshtani and Semani synclines on both its flanks.

Based on the interpretation of the seismic sections (fig 2, 3) and to the well data we reached to the conclusions that the mud diapir was developed in the central part of the structure. The faults on both flanks of the structure are as a result of diapir development. The dip of these faults in crease to the depth. The faults intersect

1. Oil and Gas Institute, Lagja 1 Maj, Fier, ALBANIA

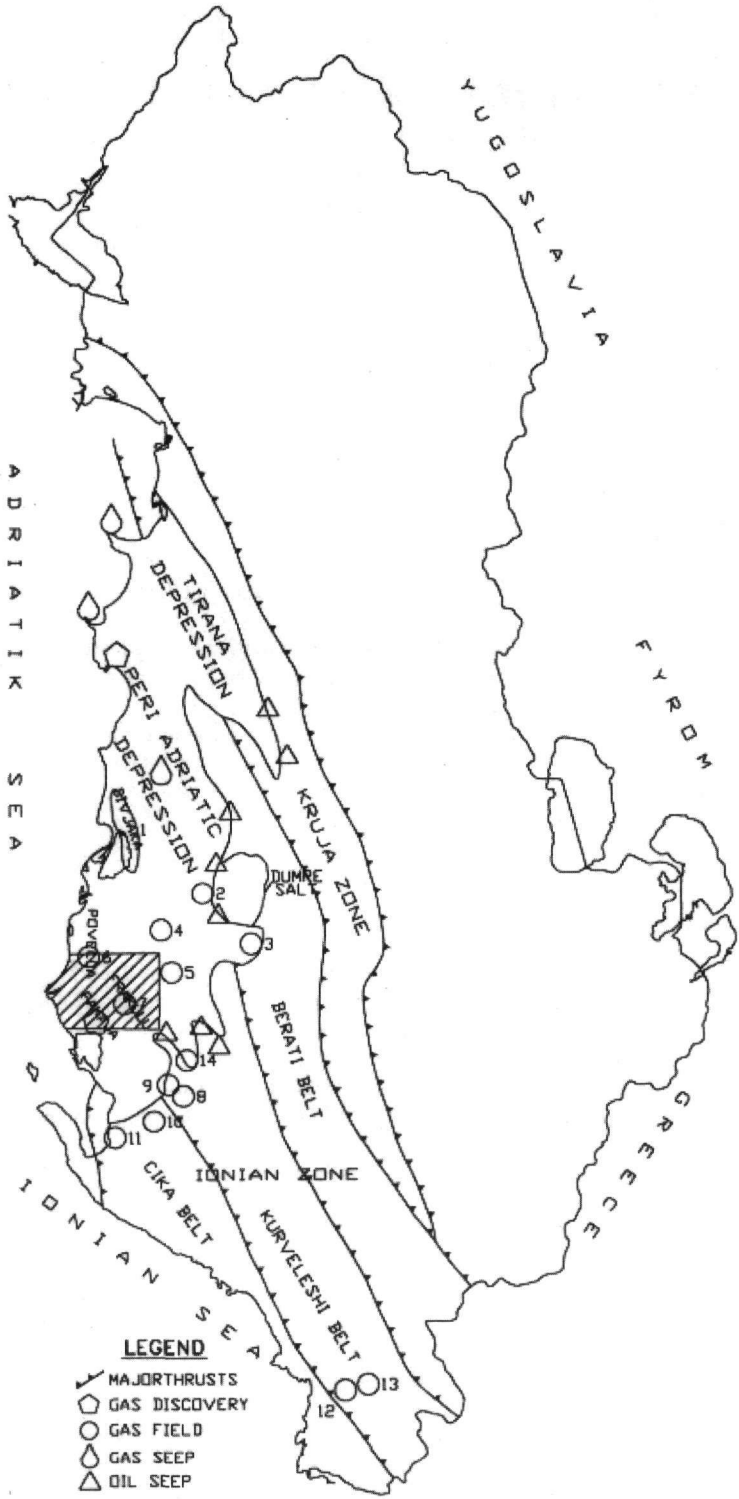


Fig1. Structural map of Albania

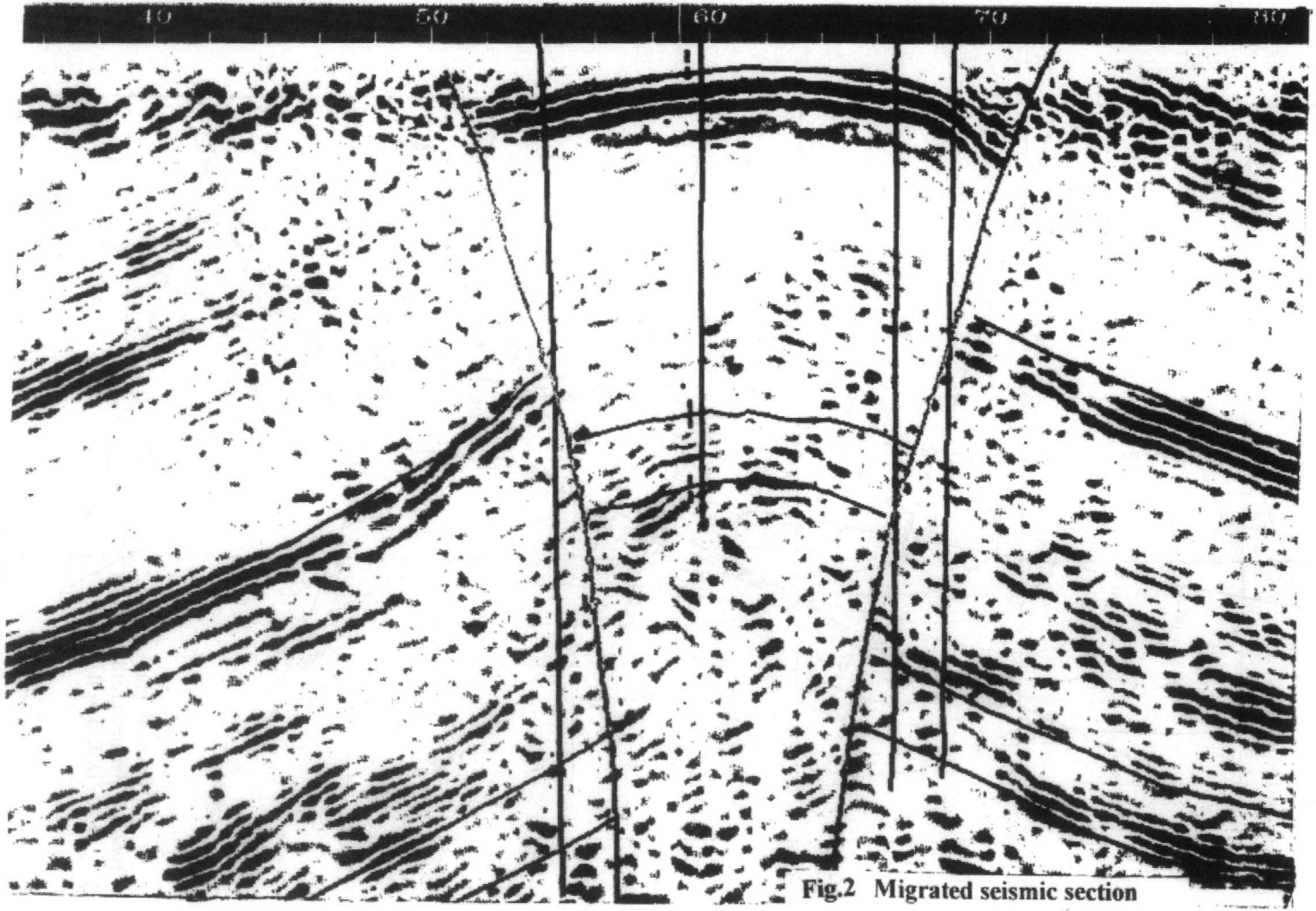


Fig.2 Migrated seismic section

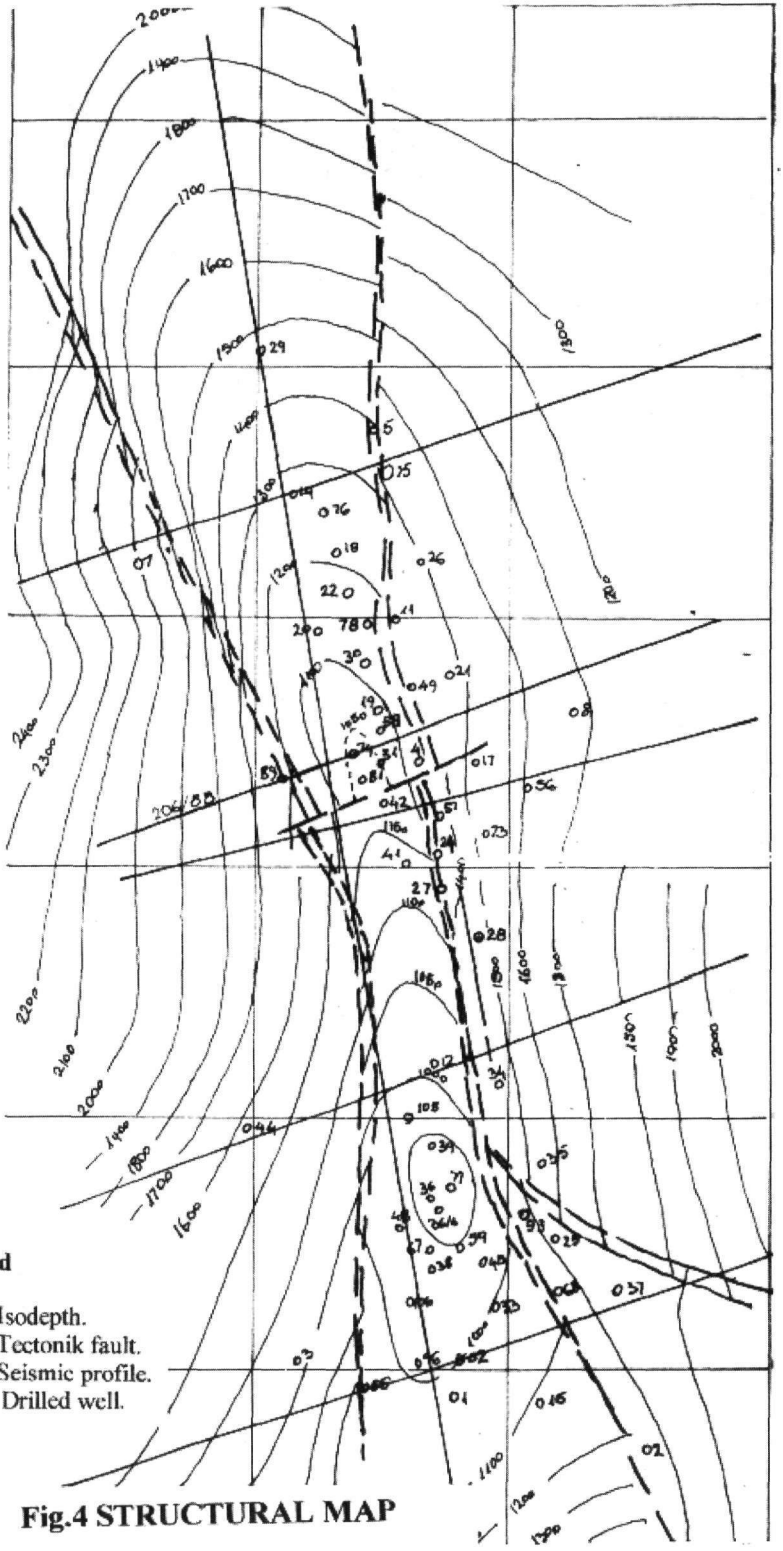


Fig.4 STRUCTURAL MAP

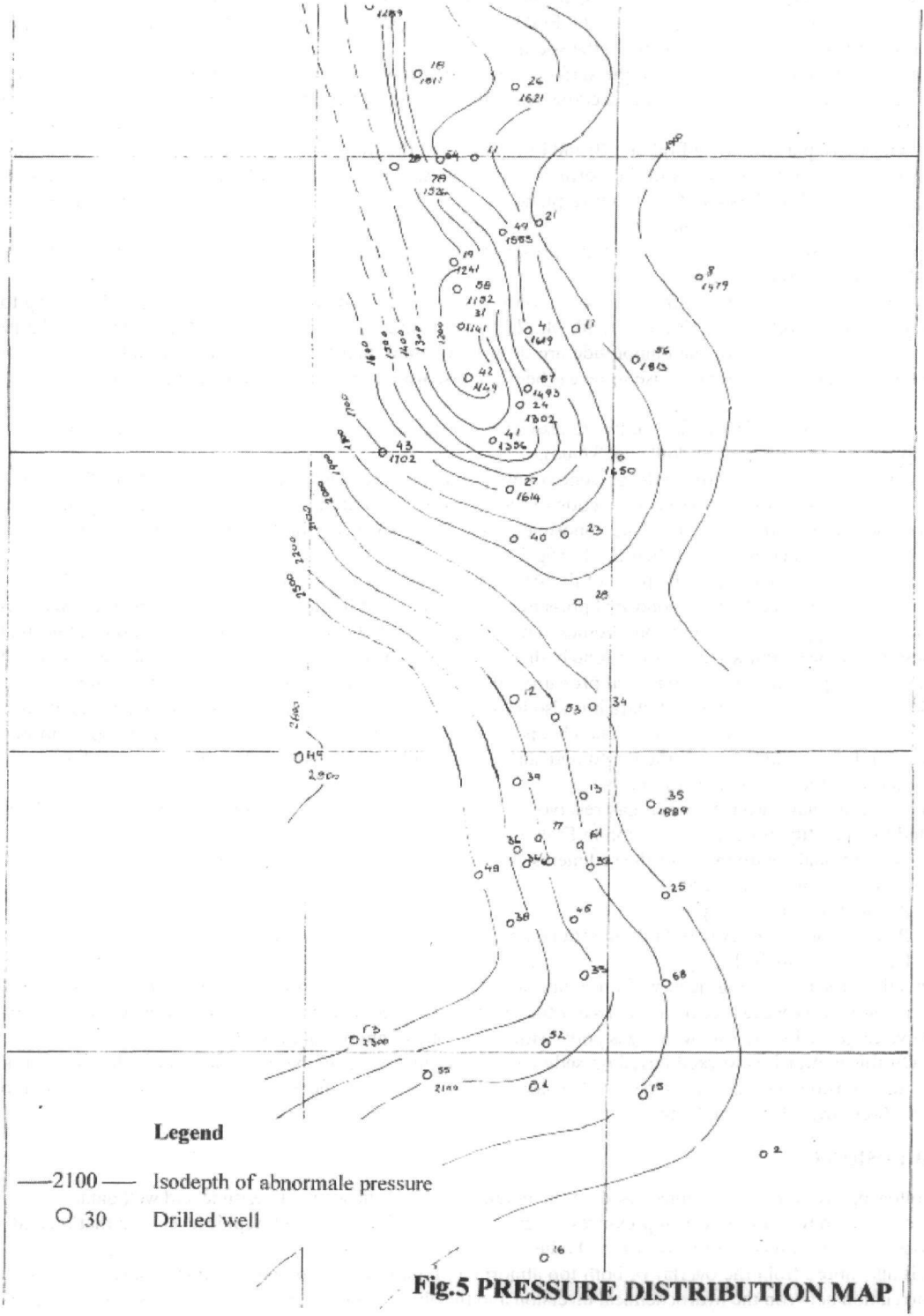


Fig.5 PRESSURE DISTRIBUTION MAP

the Pliocene sediments so they are of post Pliocene in age and hence they are formed as a consequence of a post Pliocene tectonic phase.

The western fault is clearly seen on the geological map (in the surface) in the northern part of the region. It is also drown from the well data (Frakulla 89, Frakulla 7, Frakulla 43 and Frakulla 75 etc). The vertical amplitude is 400-500m at the north reducing to the south (fig 2, 3).

The eastern fault does not exist to the surface. It is clearly drown from the well data (Frakulla 54, 68, 4, 11, 49, 57, 27, etc. Fig. 4) and the seismic sections changing to a flexure from the depth towards the Messinian deposits.

The northern part (between Frakulla 20 and Frakulla 74) of the structure has been shallower than the southern part. The abnormal pressures in the northern part are also encountered shallower than the southern part (fig 5). At the end of Pliocene the structure plane changed deepening the northern part of the structure in comparison with the southern one.

So, based on such tectonic style and to the presence of a totally clay section of the central part the contours of Frakulla mud diapir are drown.

The Frakulla structure going from the south to the north has not any very regular form (fig 4). Referring to the well data (Frakulla 38, 59, 109, 45, 81, 80, 74, 31, 42, etc) and to the seismic sections (fig 3, etc) some faults with east-west direction and small amplitude are drown. We think that these faults have played an important role in the gas pool formation because some gas beds are discovered in the zones between the above mentioned wells .

Other small amplitude tectonic faults are also shown in the eastern structural flank (the zone between the wells Frakulla 24, 27, 72 and Frakulla 25, 37, 68).

Many drilled wells have proved the presence of abnormal pressure in every part of the structure. The data of their correlation were used for the construction of the pressure distribution map. This map looks very similar in comparison with the structural map. The abnormal pressures are shallower in the central zone or in the uppermost part of the structure than in their flanks (fig 5).

The pressure gradient in all the parts of the structure reaches up to 1.1-1.3 atm.

It was also indicated that the abnormal pressures are encountered in the different stratigraphycal level conditioned by the presence of sandstone bodies. That means that if the section is clayey the top of abnormal pressure is shallower and when the sandstone bodies are deeper, the abnormal pressure top is also encountered deeper. So, the presence of the abnormal pressure indicates the presence or not of the sandstone bodies.

Based on the correlation of well data it is also looked that exists a relationship between the abnormal pressure and the hydrochemical inversion. The chemical mineralization is higher near the level of top abnormal pressure and decreasing towards the depth and surface. (Frakulla 4/b, 8, 10, 20, 24,). This relationship is as a consequence of their syngenetic origin.

It is also a relationship between gas reservoirs and the mud diapir. There are a lot of factors that have affected the quantity of gas accumulation in Frakulla diapir as:

-Depositional environment of the sediments
-Time of uplift of the diapir
-Amount of structural uplift
-Patterns and complexity of faulting around and over the diapir
-Dip of the flank beds

In spite of some drilling deep wells it is not achieved to discover gas pools within the zone of abnormal pressure, and this is because of the lack of sandstone bodies. This problem needs to be discussed, since in Panaja and Povelca gas fields are discovered gas pools within the zone of abnormal pressure.

On this matter it is worked based on sedimentologic analyses of the basen to determine the location of spreading sandstone bodies, in analogy to Panaja and Povelca in which the gradient of pressure is expected to fall but always over the normal one.

CONCLUSIONS

Following are some conclusions based on the detailed study of the available seismic and well data.

1. It is indicated that the abnormal pressures are encountered in different stratigraphic levels and that is conditioned by the presence of the sandstone bodies.
2. It is also noted from the overlay of both top abnormal pressure map and hydrochemical maps that exists a correlation between the hydrochemical inversion and the abnormal pressures. The top of the abnormal pres-

sure represents also the bottom of the hydrochemical inversion. We think that this correlation exist as a consequence of the syngenetic origin both for abnormal pressure and hydrochemical inversion.

3. Gasbearing section of this gas field belongs to the upper part of Messinian deposits and its thickness is about 1500m.
4. The most encountered gas beds are those of lithologo-structural and tectonic types and are discovered both in the eastern part and in the top of structure.

BIBLIOGRAPHY

FILI I,KOÇI R,1988,- The exploration of new gas pools in Frakulla area.(*Oil and gas Institute Achieve*).
FILI I,KOÇI R,1990,- A study of Panaja-Frakulla area for gas exploration. (*Oil and gas Institute Achieve*).
FILI I,KOÇI R,1998,- A complex study of Frakulla gas field.(*Oil and Gas Institute Achieve*).

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1255-1263, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1255-1263, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

THE DISTRIBUTION OF THE TRACE ELEMENT CONTENTS IN LIGNITE AND ASH FROM DRAMA LIGNITE DEPOSIT, USING MULTIVARIATE STATISTICAL ANALYSIS

S.PANILAS [1], G.HATZIYANNIS [2]

ABSTRACT

Multivariate statistical analysis was used on existing geochemical data of the Drama lignite deposit, eastern Macedonia, Greece. Factor analysis with varimax rotation technique was applied to study the distribution of major, trace and rare earth elements in the lignite and 850°C lignitic ash, to find a small set of factors that could explain most of the geochemical variability. The study showed that major elements Al, Na, K, contained in the lignite samples, presented high correlation with most of the trace and rare earth elements. In 850°C lignitic ashes major and trace elements present different redistribution. Only Al remained correlated with the trace elements Co, Cr, Rb, Ta, Th, Ti, Sc and rare earths related with inorganic matter in the lignite beds. Trace elements Fe, Mo, U, V, W, and Lu were associated with organic matter of lignite and had also been affected by the depositional environment.

ΣΥΝΟΨΗ

Η πολυμεταβλητή στατιστική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε στην επεξεργασία και ερμηνεία βιβλιογραφικών γεωχημικών δεδομένων από το λιγνίτη του κοιτάσματος Δράμας. Η παραγοντική ανάλυση με την τεχνική της περιστροφής των αξόνων εφαρμόστηκε για τη μελέτη των κύριων στοιχείων, ιχνοστοιχείων και σπάνιων γαιών που περιέχονται τόσο στο λιγνίτη όσο και στις λιγνιτικές τέφρες, ώστε να ευρεθεί ένα μικρό σύνολο παραγόντων που μπορεί να εξηγήσει το μεγαλύτερο μέρος της γεωχημικής ποικιλότητας. Η μελέτη δείχνει ότι τα κύρια στοιχεία Al, Na, K που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα λιγνίτη παρουσιάζουν υψηλή συσχέτιση με τα περισσότερα ιχνοστοιχεία και τις σπάνιες γαίες. Στις λιγνιτικές τέφρες των 850 oC τα στοιχεία (κύρια και ιχνοστοιχεία) παρουσιάζουν διαφορετική κατανομή. Μόνο το Al παραμένει πολύ συσχετισμένο με τα ιχνοστοιχεία Co, Cr, Rb, Ta, Th, Ti, Sc και σπάνιες γαίες που συνδέονται με την ανόργανη ύλη των λιγνιτικών στρωμάτων. Τα ιχνοστοιχεία Fe, Mo, U, V, W, Lu συνδέονται με την οργανική ύλη του λιγνίτη και επηρεάζονται επίσης από το περιβάλλον απόθεσής του.

KEY WORDS: lignite, trace elements, lignite ash, Drama, multivariate analysis, factor analysis

1. INTRODUCTION

Factor analysis, a multivariate statistical technique, is useful for evaluating the correlation among several variables and consequently is useful for interpreting geochemical data in the lignite samples relating them to specific processes. In the present study, factor analysis was applied to geochemistry data of major, trace and rare earth elements of the Drama lignite deposit to evaluate the dominant process controlling the distribution of elements in the lignite samples and 850 °C lignitic ashes. The chemistry and mineralogy of lignite in Drama deposit have been investigated by Filippidis et al., (1996), Foscolos et al., (1998) and Georgakopoulos (2000). The aim of this study was to point out the correlation between the 34 elements contents by the use of multivariate systems applying the method of factor analysis.

2. STUDY AREA

In the central plain area of the Drama basin, western of Philippi peat-lignite deposit (Melidonis 1969 ; Christanis 1983), drilling investigation executed by IGME discovered a new lignite deposit which covers an area over 90 Km2 with 1.4 *109 tons of geological lignite reserves (Figure 1). The lignite deposit consisted mainly by

1. Public Power Corporation\Direction Lignite Researches, Ierolochiton 28 66100 Drama
2. Institute of Geology and Mineral Exploration, Messogion 70, 11527 Athens

three lignite seams, which are separated by medium to fine grained clastic sediments as silts and sandy silts (Goodrarzi et al., 1990). The maximum thickness of the three lignite seams occurs in the center of the lignite deposit and exceeds 160 meters. The average moisture content is 59.4 %, the average ash content is 16% and the gross calorific value is 1.015 Kcal/Kg (as received basis). The mineralogy of low temperature ash consists of quartz and gypsum in all samples and feldspars, clay minerals and pyrite (Foscolos et.al. 1998). Most of the elements such as As, Cl, Co, Cr, Cu, Mn, Mo and Sb have relatively high concentrations in these lignites compared to trace elements content of international lignites (Foscolos et al., 1989).

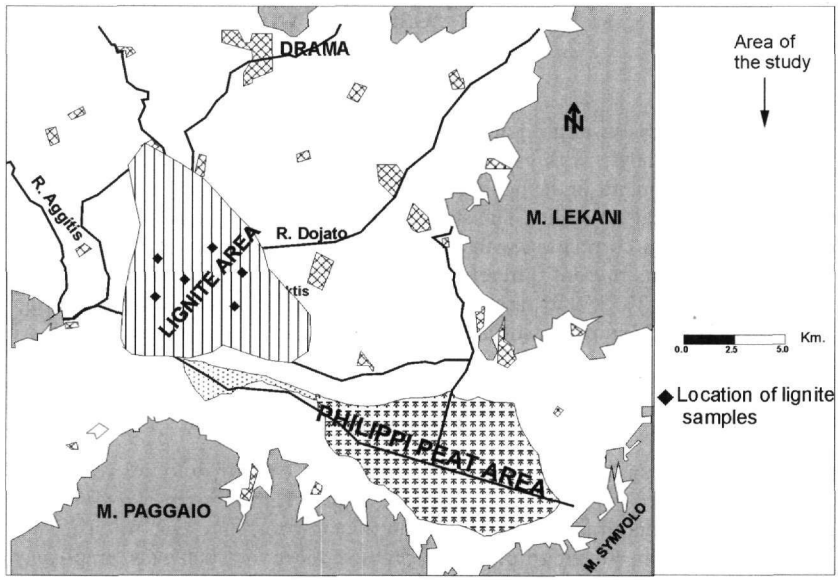


Fig. 1. Location of the study iv Drama area, Eastern Greece.

In a previous study Foscolos et al. (1998) compared the concentration of 39 elements (major, trace and rare earths) analysed on 34 samples, with the element crustal abundances (Table 1). The mean concentration of the trace elements, Sb, As, Br, Cs, I, Mo, Se, W and U were found enriched, having an enrichment factor 2.7 to 82.7. The major elements Al, Br, Co, Cu, Na showed concentration values, which were less than the Earth's crust values. The enrichment of elements in the 850oC lignite ashes were also high as it showed an enrichment factor from 40.86 to 92.5.

3.PROCEDURE USED

Statistical method of multivariate factor analysis is used in data reduction, by identifying a small number of factors which explain most of the variance observed in a much larger number of manifest variables without losing much information (Davis, 1986). This is accomplished by diagonalization of the correlation matrix of the data, which transform the original variables into uncorrelated (orthogonal) ones (weighed linear combinations of the original variables) called Principal Component (David et al., 1997). The data were standardized and arranged in correlation coefficient matrix with normal distribution in all variables. The calculated eigenvalues quantified the contribution of a factor to the total variance. Their percentages were computed. The contribution of a factor is significant when the eigenvalue is greater than one. The factor loadings were calculated by the Varimax rotation technique (Kaiser 1958) in such way that they were enclosed to +1, 0, -1, representing positive contribution, zero and negative contribution. This technique has the effect of producing a set of uncorrelated factors in which each variable has high loadings on some factors and near-zero loadings on the others.

In the present work 34 lignite samples and 850oC lignitic ashes from the data of Foscolos et al., (1998) were used separately. For the calculations 34 variables were used for each sample. Statistical package SPSS 7.5 for Windows (1992) was used to carry out the calculations.

Table 1: The enrichment ratio of elements concentration in the lignite and 850°C lignitic ashes. (Data from Foscolos et al. 1998)

Element	Crustal average ppm	Factors ratio in the lignite samples (ppm)			Factors ratio in 850C lignite ash (ppm)		
		Min	Max	Mean	Min	Max	Mean
Al	81300.0	0.10	0.8	0.4	0.40	1.7	1.17
Sb	0.2	8.50	47.9	21.7	17.00	136.5	69.89
As	1.8	12.22	76.7	39.8			
Ba	425.0	0.04	1.2	0.7	0.93	4.5	2.32
Br	2.5	6.28	18.9	11.2			
Ca	36300	0.63	5.6	1.2	1.43	23.0	4.65
Ce	60.0	0.15	0.9	0.4	0.54	2.2	1.32
Cl	130	0.02	2.9	1.1			
Co	25	0.10	0.5	0.2	0.04	1.0	0.69
Cr	100	0.20	1.0	0.5	0.50	2.4	1.59
Cs	3	0.97	4.5	2.7	2.07	17.0	8.77
Cu	55	0.12	0.8	0.3	0.37	2.0	1.08
Dy	3.0	0.30	1.2	0.7	0.07	3.2	2.15
Eu	1.2	0.08	0.8	0.3	0.42	1.6	1.02
Fe	50000.0	0.00	0.7	0.4	0.39	1.8	1.16
Ga	15.0	0.22	1.0	0.6			
Hf	3.0	0.10	0.8	0.4	0.57	9.2	1.51
Ho	1.2	0.33	1.9	0.8	1.00	5.9	2.74
I	0.5	5.60	13.0	9.1			
K	25900.0	0.00	0.4	0.2	0.24	6.1	0.73
La	30.0	0.02	0.9	0.3	0.08	2.0	1.00
Lu	0.5	0.20	1.0	0.6	0.20	3.0	1.90
Mg	20900.0	0.00	0.4	0.2	0.44	1.4	0.91
Mn	950.0	0.03	0.7	0.1	0.18	1.3	0.40
Mo	1.5	5.67	50.3	25.8	11.67	214.9	92.51
Na	28300.0	0.00	0.1	0.1	0.06	0.3	0.21
Nd	28.0	0.03	1.0	0.4	0.25	2.0	1.31
Rb	90.0	0.11	1.1	0.5	0.58	2.2	1.42
Sm	6.0	0.13	0.7	0.4	0.45	1.9	1.18
Sc	22.0	0.10	3.3	0.3	0.30	1.1	0.78
Se	0.1	36.00	188.6	82.1			
Ta	2.0	0.10	0.5	0.2	0.30	1.0	0.72
Th	7.2	0.19	1.9	0.8	0.92	4.1	2.56
Ti	4400.0	0.09	0.6	0.3	0.08	1.4	1.00
U	1.8	7.44	43.3	24.5	15.17	173.9	88.57
V	135.0	0.37	1.9	0.8	0.86	5.5	2.82
W	1.5	2.87	19.3	11.5	5.87	103.2	40.86
Yb	3.4	0.15	0.6	0.3	0.41	1.8	1.04
Zn	70.0	0.08	1.7	0.6	0.59	4.7	1.87

4.RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 shows the mean, standard deviation, minimum and maximum values obtained from the descriptive analysis applied to determined variables. After the descriptive analysis of the variables, the construction of the correlation matrix proceeded between chemical parameters of the lignite and 850°C lignitic ashes.

Table 2: Statistical data of trace elements in air-dried lignite samples and 850°C lignite ash (Geochemical data obtained from Foscolos et al. 1998)

element	air-dried lignite				850° C lignite ash			
	Mean	Minimum	Maximum	Std. Deviation	Mean	Minimum	Maximum	Std. Deviation
Al	30583.0	8450.0	63700.0	14012.6	95513.0	32800.0	137000.0	29243.07
Sb	4.0	1.7	9.6	1.7	14.0	3.4	27.0	6.6
As	72.0	22.0	138.0	27.0				
Ba	291.0	15.1	493.8	106.6	985.0	396.7	1908.0	358.7
Br	28.0	15.7	47.2	6.1				
Ca	43562.0	22700.0	203000.0	36828.1	168928.	51910.0	836000.0	153419.0
Ce	25.0	8.8	55.7	12.1	79 0	32.2	129.0	22.9
Cl	137.0	2.3	371.0	82.5				
Co	6.0	2.5	12.4	2.3	17.0	0.9	25.0	4.9
Cr	50.0	19.6	95.4	19.2	159.0	50.2	240.0	38.3
Cs	8.0	2.9	13.6	2.9	26.0	6.2	51.0	8.6
Cu	18.0	6.8	44.6	9.2	60.0	20.3	110.0	24.1
Dy	2.0	0.9	3.62	0.7	6.0	0.2	10.0	1.8
Eu	0.0	0.1	0.9	0.2	1.0	0.5	2.0	0.4
Fe	18158.0	17.9	32600.0	6333.0	57955.0	19620.0	92200.0	16542.5
Ga	9.0	3.3	15.1	2.9				
Hf	1.0	0.3	2.4	0.6	5.0	1.7	28.0	4.3
Ho	1.0	0.4	2.3	0.4	3.0	1.2	7.0	1.3
I	5.0	2.8	6.5	0.9				
K	4480.0	5.4	10800.0	2361.3	19007.0	6170.0	158000	26117.4
La	10.0	0.5	26.1	6.7	30.0	2.5	59	15.2
Lu	0.0	0.1	0.5	0.1	1.0	0.1	1.5	0.4
Mg	5205.0	5.5	7520.0	978.0	18958.0	9160.0	29910	4555.0
Mn	119.0	30.3	621.0	97.7	382.0	168.2	1273	229.8
Mo	39.0	8.5	75.4	15.1	139.0	17.5	322	69.6
Na	1830.0	1.3	3150.0	751.0	6067.0	1640.0	9260	1733.3
Nd	12.0	0.8	27.0	5.5	37.0	7.0	57	10.7
Rb	41.0	10.2	100.0	20.1	128.0	51.9	202	36.9
Sc	7.0	2.1	72.3	11.7	17.0	6.5	24	4.7
Se	4.0	1.8	9.4	1.8				
Sm	2.0	0.8	4.4	1.0	7.0	2.7	11.6	2.0
Ta	1.0	0.2	0.9	0.2	1.0	0.6	2	0.4
Th	6.0	1.4	13.9	3.0	19.0	6.6	29.5	6.1
Ti	1428.0	390.0	2760.0	641.7	4382.0	346.0	6280	1457.7
U	44.0	13.5	78.0	17.0	159.0	27.3	313	79.7
V	112.0	49.9	252.0	42.7	381.0	116.2	748	152.3
W	17.0	4.3	29.0	5.5	61.0	8.8	155	28.9
Yb	1.0	0.5	2.1	0.4	4.0	1.4	6.1	1.0
Zn	40.0	5.4	120.0	24.2	131.0	41.6	331	59.9

In the lignite samples, significant correlation between the major elements (Al-K: 0.93), (Al-Na: 0.76), (Na-K: 0.85) can be recognized. These elements were correlated with most of the trace elements and rare earth's. It is noted that Mg and Ca presented low correlation's with all the other elements.

Correlation coefficient matrix at 850 °C lignite ash showed that the ash content presented negative correlation coefficient with Mg (-0.72), Mo (-0.82), Sb (-0.68), U (-0.83), V (-0.54), and W (-0.78). These elements showed that their concentration increased with decreasing ash content and can therefore be evaluated as associated with the organic matter of the lignite. The elements Th (0.53), Ce (0.52), La (0.70), Ta (0.54), Ti (0.52)showed low to medium positive correlation with ash content and can be related with the inorganic mineral in the lignite. The major element Al presented positive correlation with the ash content (0.42) and high positive correlation with the trace elements. Major elements as Na, Ca, K, Cu, Mn are poorly correlated with trace and rare earth

elements and didn't show any preference towards minerals or organic matter.

Factor matrix obtained by Principal Component Analysis was subjected to a Varimax rotation. The extracted factors with eigenvalues greater than one were considered in the interpretation following varimax rotation.

Table 3 shows eigenvalues and variance explained (%) from the first five extracted axes of elements in the lignite samples accounted for about 87% of total variance (eigenvalues greater than one) and Table 4 shows seven eigenvalues explained 87.7% of the total variance from the 850oC lignitic ashes.

Table 3. Results of the Varimax rotated analysis in lignite samples

Factor	Eigenvalues	% of	Cumulative
1	17.37	51.08	51.08
2	5.09	14.97	66.04
3	4.08	11.99	78.03
4	1.66	4.87	82.91
5	1.40	4.11	87.02

Table 4. Results of Varimax rotated analysis in 850 oC lignitic ashes

Factor	Eigenvalues	% of	Cumulative
1	12.3	36.2	36.2
2	5.4	16.0	52.2
3	3.9	11.4	63.6
4	2.5	7.4	71.0
5	2.1	6.2	77.2
6	2.0	5.8	83.0
7	1.6	4.6	87.7

Major and trace elements in lignite samples

Table 5 summarizes the results obtained from rotated factor analysis loadings of variables in lignite samples. It shows that 78% of the total variance is attributable to the first three factors and only 9% of the total variance in the two minor factors.

Table 5: Varimax rotated factor matrix of elements in the lignite samples

Variable	VF1	VF2	VF3	VF4	VF5
Al	**0.94**	0.04	0.30	0.05	0.00
Sb	0.10	**0.92**	0.06	-	0.08
Ba	0.43	0.66	0.29	0.10	-0.16
Ca	-0.22	-0.25	-0.35	0.04	0.06
Ce	**0.94**	0.01	0.25	**0.60**	0.03
Co	**0.91**	0.17	0.20	0.08	0.07
Cr	**0.87**	0.36	0.22	0.14	0.15
Cs	**0.75**	0.35	0.05	-	0.07
Cu	0.43	0.27	**0.79**	0.10	-0.01
Dy	**0.91**	0.25	0.28	0.00	-0.01
Eu	**0.94**	0.05	0.19	0.02	0.00
Fe	0.56	0.38	0.29	0.01	0.11
Ga	**0.78**	0.12	0.47	-	-0.04
Hf	**0.85**	-0.08	-0.13	0.33	-0.19
Ho	0.54	0.03	-0.22	-	-0.44
K	**0.85**	-0.10	0.06	0.17	0.32
La	**0.95**	-0.20	0.19	-	0.03
Lu	0.37	0.65	0.42	0.22	0.15
Mg	0.23	-0.11	-0.12	-	**0.90**
Mn	0.30	0.24	**0.85**	-	0.04
Mo	-0.12	**0.81**	-0.36	0.07	-0.04
Na	**0.80**	0.19	-0.28	0.18	0.08
Nd	**0.88**	0.14	0.30	0.09	0.05
Rb	**0.96**	-0.03	0.03	0.08	0.03
Sc	0.39	-0.20	-0.11	0.75	0.00
Sm	**0.93**	0.19	0.26	0.06	0.06
Ta	**0.94**	0.02	0.17	0.25	-0.04
Th	**0.89**	0.09	0.43	0.02	0.01
Ti	**0.94**	0.02	0.16	0.18	0.06
U	-0.17	**0.93**	0.01	-	-0.23
V	0.32	**0.84**	0.34	-	0.01
W	-0.13	0.37	**-0.70**	-	0.24
Yb	**0.88**	0.25	0.29	0.04	0.01
Zn	**0.77**	0.22	0.50	0.06	0.13

The first rotated factor VF1, which explained 51% of the total variance, presented high positive loadings for major elements Al, Na, K, trace elements Zn, Co, Cr, Ti, Cs, Rb, Ta, Th and rare earths (*Ce, *Dy, *Eu, *La, *Nd, *Sm and *Yb). This factor can be associated with detrital constituents in lignite resulting from the surrounding rocks of Drama basin.

The second factor VF2, which explained 15 % of the total variance, presented high loading in the trace elements Sb, Mo, V and U and probably could be associated with inorganic constituents deposited syngenetically with the organic matter of lignite.

The third factor VF3 that explained 12 % of the total variance showed that W played an antagonistic role to the Cu associated to Mn.

From the graphical representation of the first two rotated factors VF1-VF2 (Figure 2), which explain 66% of total variance, it is observed that factor VF2 is characterized by high loadings in the elements Mo, U, V, and Sb. These variables are positively located closely in VF2 coordinate system. Intermediate affinity between the factors VF1 (characterized by detrital elements) and factor VF2 (characterized by organic constituents) present the elements Fe, Cu and Mn.

Plot of rotated factor VF1-VF3 (Figure 3) shows that Mn and Cu presented positive high loadings in the factor VF2 with W negative correlation in the same factor.

The other two minor factors VF4 and VF5 explained only 4.9% and 4.1% of the total variance and were characterized by high loadings of Ca and Mg respectively.

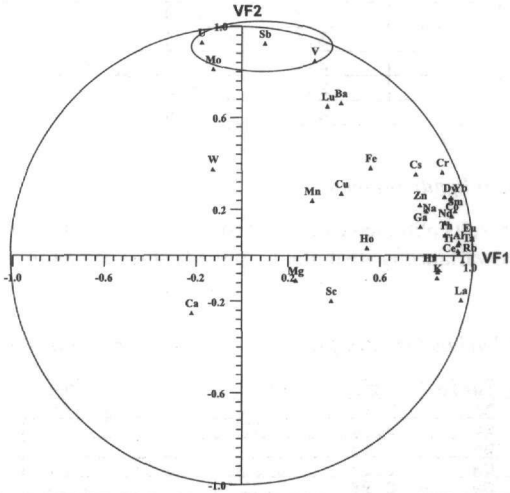


Fig. 2 Plot of the first two rotated factor weights 1-2 in lignite elements

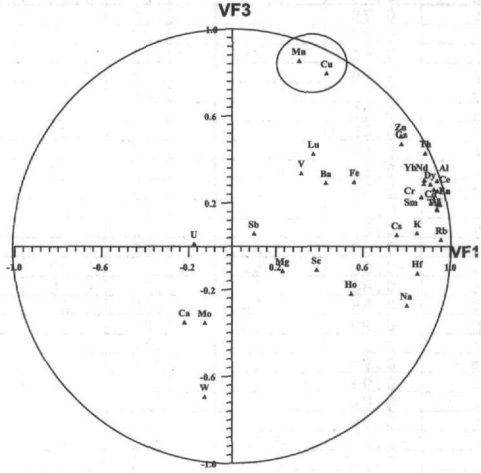


Fig. 3 Plot of the first two rotated factor weights 1-3 in lignite elements

Major and trace elements in 850 °C lignite ash

Table 6 shows that 63% of the total variance is attributable to the first three factors and the other four minor factors explained 24.4% of the total variance.

Table 6: Varimax rotated factor matrix in 850 oC ash elements

Variable	VF1	VF2	VF3	VF4	VF5	VF6	VF7
Al	**0.87**	-0.24	0.23	0.20	0.00	0.12	-0.07
Ba	0.23	0.30	**0.72**	0.20	0.10	0.10	0.33
Ce	**0.90**	-0.04	-0.08	0.20	0.00	-0.30	-0.03
Co	**0.76**	0.27	-0.10	-0.10	-0.20	0.20	0.08
Cr	**0.88**	0.13	0.16	0.00	-0.10	0.10	-0.20
Cs	0.31	0.14	**0.83**	0.10	-0.10	-0.11	0.08
Cu	0.38	0.22	-0.09	**0.67**	-0,.90	0.21	-0.28
Dy	**0.77**	0.44	0.23	0.15	0.10	0.00	0.21
Eu	**0.81**	-0.08	-0.05	0.28	0.05	-0.10	0.29
Fe	0.24	**0.77**	0.08	0.15	-0.04	0.29	0.17
Hf	-0.07	0.27	0.04	0.15	-0.05	**0.88**	0.05
Ho	0.01	0.06	0.27	-0.22	-0.10	0.07	**0.85**
K	0.18	-0.07	-0.08	-0.05	**0.96**	0.03	-0.10
La	**0.80**	-0.29	-0.27	0.18	0.10	-0.27	0.17
Lu	0.22	**0.87**	0.13	0.21	0.04	0.09	-0.18
Mg	-0.14	0.46	**0.66**	-0.20	-0.23	-0.09	-0.06
Mn	0.13	0.21	0.43	**0.68**	0.11	0.32	0.11
Mo	-0.36	**0.76**	0.27	-0.36	-0.10	0.00	-0.01
Na	0.32	0.11	0.55	-0.07	0.10	0.49	-0.04
Nd	**0.86**	0.00	0.02	0.24	-0.13	0.01	0.05
Rb	**0.78**	-0.21	-0.11	-0.35	-0.10	0.16	-0.17
Sb	-0.12	0.53	**0.64**	0.04	-0.03	0.39	0.18
Sc	**0.92**	0.05	0.21	0.17	0.01	0.11	0.04
Ca	-0.31	-0.02	-0.06	0.00	**0,90**	-0.10	0.02
Sm	**0.93**	0.14	0.11	0.18	0.03	-0.07	0.11
Ta	**0.84**	-0.25	0.03	-0.02	-0.08	0.15	-0.23
Th	**0.90**	-0.15	0.10	0.30	0.10	0.02	-0.08
Ti	**0.84**	-0.32	0.25	-0.50	0.04	0.10	-0.21
U	-0,20	**0.74**	0.51	-0,05	-0.13	0.24	0.22
V	0.22	**0.66**	0.48	0.19	-0,01	0,40	0,20
W	-0.51	**0.62**	0.21	-0.35	-0.14	-0.12	-0.07
Yb	**0.85**	0,39	0.02	0.13	-0.04	-0.03	0.15
Zn	0.38	-0,29	-0.10	**0.72**	-0.03	-0.14	-0.27

For VF1 the elements Al, Co, Cr, Rb, Ta, Th, Ti, Sc and rare earths (*Yb, *Ce, *Dy, *Eu, *La, *Nd, and *Sm) had high loadings (>0,8). Factor VF1 accounted for 36 % of total variance in 850 oC ash contents, whereas factor VF1 in the lignite elements accounted for 51% of the total variance. The difference may reflect the redistribution of major elements Na and K in lignitic ashes. Na presented low loadings in all factors, while K presented high ones (0.96) at factor VF5 correlated with Ca.

The second factor (VF2) explained 16% of the total variance and showed high positive loadings in trace elements Fe, Mo, U, V, W, Lu. This factor is characterized as having an organophilic affinity and it is associated with lignite macerals related also to environmental effect.

The common plotting factors are projected on the plane VF1 and VF2 (Figure 4) and the contributions of the elements as well as the sign of their loadings on these factors are listed on Table 6.

The third factor (VF3) explains 11% of the total variance and showed high positive loading in the element Mg and trace elements Ba, Sb and Cs and may be analogous to factor (VF4) associated with major elements Cu, Mn and Zn (Figure 5 & 6). Factor VF5 showed moderate loadings at Ca (0.90) and K (0.96). The other two factors explained less than 10% of total variance.

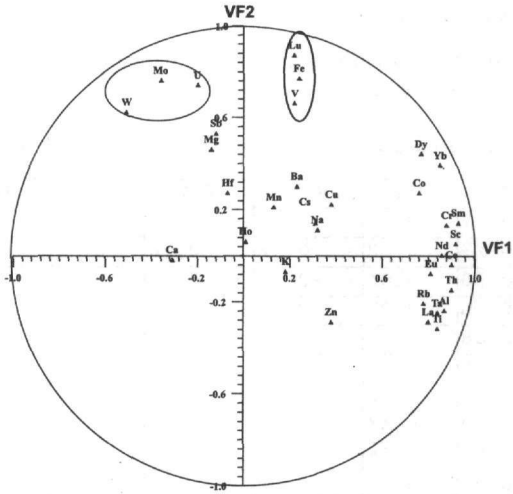


Fig. 4 Plot of the first two rotated factor weights 1-2 in 850 °C lignite ashes

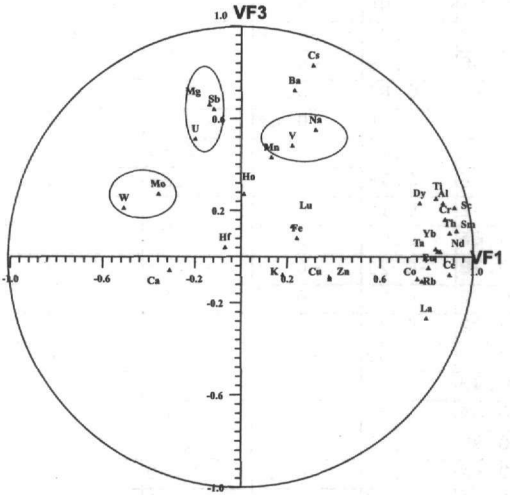


Fig. 5 Plot of the first two rotated factor weights 1-3 in 850 °C lignite ashes

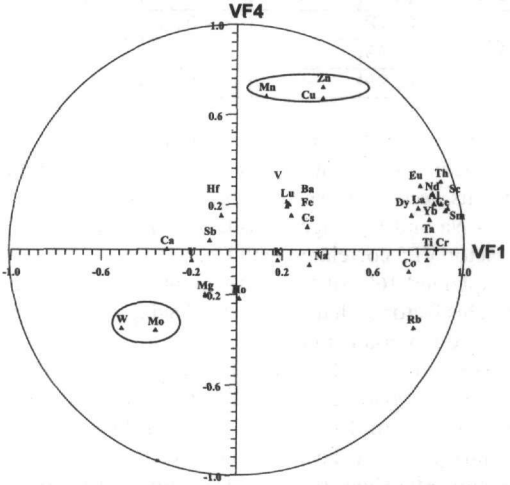


Fig. 6 Plot of first two rotated factor weights 1- 4 in 850 °C lignite ashes

5.CONCLUSIONS

Factor analysis with varimax rotation technique reduced the 34 variables in the lignite samples to five significant factors that explain 87.02% of the total variance. The first factor namely VF1 (51.O2% of the total variance), can be associated with detrital constituents in lignite resulting from the surrounding rocks of Drama basin.

From varimax rotation in the 850 °C lignitic ashes seven significant factors were extracted that explain 87.7% of total variance. Factor VF1 accounted for 36% of total variance in 850oC ashes contents, whereas factor VF1 in the lignite elements accounted for 51% of the total variance. This difference could reflect the redistribution of major elements Na and K in lignitic ashes. Na presented low loadings in all factors while K presented high loadings (0.96) at factor VF5 correlated with Ca.

REFERENCES

CHRISTANIS, K. 1983. Genese und Fazies der Torf-Lagerstatte von Philippi (Griechisch-Mazedonien) als Beispiel der Entstehung einer Braunkohlen-Lagerstatte von stark telmatischen Typ. PhD Thesis, Braunschwig, 170 pp.

DAVIS, J.C., 1986. Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley and Sons, New York, 646 pp.

DAVID, M., DAGBERT, M. & BEAUCHEMIN Y. 1997. Statistical analysis in Geology: Correspondence analysis method. Quarterly of the Colorado School of mines. Vol. 72, Nb1, 21-46.

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. Inter. J. Coal Geol., 29, 219-234.

FOSCOLOS, A., GOODARZI, F., KOUKOUZAS C. & HATZIYANNIS, G. 1989. Reconnaissance study of mineral matter and trace elements in Greek lignites. Chemical Geology 76, 107-130.

FOSCOLOS, A., GOODARZI, F., KOUKOUZAS C. & HATZIYANNIS, G. 1998. Assessment of environmental impact of coal exploration and exploitation in the Drama basin, Northeasten Greek-Macedonia. Energy Sources, 20, 795-820.

GEORGAKOPOULOS, A. 2000. The Drama lignite deposit, Northern Greece. Insights from Traditional Coal Analyses, Rock-Eval Data, and Natural Radionuclides Concentrations. Energy Sources 22, 497-513.

GOODARZI,F., GENTIS T., & YIAKKOUPIS P., 1990. Petrographic characteristics and depositional environment of Greek lignites: I Drama Basin, northern Greece. Journal of Coal Quality 9(1):26-37.

MELIDONIS N., 1969. The peat-lignite deposit of Philippi (Macedonia, Greece). Geol. Geophys. Res. XIII N.3, 250 pp. (In Greek, English abstract).

KAISER F., 1958. The varimax criteria for analytical rotation in factor analysis. Psychometrika, 20, 187-200.

SPSS Inc. 1996. SPSS 7.5 Categories, SPSS Inc., Chicago, 209 pp.

Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Τομ. XXXIV/3, 1265-1273, 2001 Bulletin of the Geological Society of Greece, Vol. XXXIV/3, 1265-1273, 2001
Πρακτικά 9ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2001 Proceedings of the 9th International Congress, Athens, September 2001

HYDROCARBON GAS ACCUMULATIONS IN GREECE AND THEIR ORIGIN*

N. RIGAKIS[1], N. ROUSSOS[1], E. KAMBERIS[1] AND P. PROEDROU[2]

ABSTRACT

In the sedimentary basins of Greece are found a lot of hydrocarbon gases that can be distinguished in four categories. Surface gas seeps, gas shows in shallow water-wells, gases in exploration wells and hydrocarbon gas fields. The main gas shows are mainly located inside recent clastic sediments. Hydrocarbon amount varies between a few ppm and several units percent.

Gases are classified in the biogenic gases of Katakolo onshore gas-field, the most surface gas seeps and the gases at shallow depths of exploration wells. Catagenetic are the gases of Katakolo oil field, the Epanomi and South Kavala gas fields, and a lot of gases found in great depths of exploration wells. Metagenetic gases have been identified in Delta Evros and West Thermaikos.

KEY WORDS: Biogenic gas, catagenetic, metagenetic, oil window, gas generation.

ΣΥΝΟΨΗ

Στις ιζηματογενείς λεκάνες της Ελλάδας εντοπίζονται αρκετές εμφανίσεις αερίων υδρογονανθράκων. Σε σχέση με τον τρόπο εμφάνισης διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες. Εμφανίσεις αερίων στην επιφάνεια, αέρια σε γεωτρήσεις υδροληψίας μικρού βάθους, εμφανίσεις αερίων υδρογονανθράκων σε ερευνητικές γεωτρήσεις και κοιτάσματα αερίων υδρογονανθράκων.

Τα αέρια κατατάσσονται στα βιογενή του κοιτάσματος της χερσαίας περιοχής Κατακόλου και των περισσότερων επιφανειακών και μικρού βάθους ενδείξεων αερίων. Καταγενετικά είναι τα αέρια των κοιτασμάτων Δυτικό Κατάκολο, Επανωμή και Νότια Καβάλα, και πολλές ενδείξεις αερίων που εντοπίστηκαν σε ερευνητικές γεωτρήσεις. Μεταγενετικά αέρια έχουν εντοπιστεί στον Εβρο και στο Δυτικό Θερμαϊκό.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Βιογενές αέριο, καταγενετικό, μεταγενετικό, παράθυρο πετρελαίου, γένεση αερίου.

1. INTRODUCTION

Gas shows are often found at surface, but their identification is difficult, especially if they are not accompanied by water. In this case gases can be recognized easier, due to gas bubbles created during their flow. The presence of surface gases is used in the hydrocarbon exploration, by using surface geochemical methods. These methods measure gas accumulations, originating from an oil or gas field, adsorbed in loose sediments or in the ground. If the area is not tectonized, the oil or gas field is possible to be located. But, in highly tectonized areas, the surface gas accumulations are located along the faults (Katsinis, 1994).

Some other gases can also be related to petroleum generation process, like helium (He) and carbon dioxide (CO_2). The CO_2 can be found either like gas, or as carbonate water. It is an indirect indication of petroleum generation, but it is also possible to be generated from inorganic sources.

Hydrocarbon gases in Greece can be distinguished in four categories, related to the way of their occurrence. Surface gas seeps, gases in shallow water-wells, gases in exploration wells and hydrocarbon gas fields. The gas shows are mainly located inside recent clastic sediments. The most significant gas accumulations are located in the Tertiary basins of eastern Greece and in the post-orogenic basins of western Greece (Fig. 1). In this work the three gas fields of Greece will be studied in details, as well as the most significant gas shows detected in other areas.

Hydrocarbons amount in the deep wells varies between a few ppm and several units percent. Chemical composition was identified by the gas chromatograph, which in the well laboratories can usually separate the most light gases, methane (C_1), ethane (C_2), propane (C_3), butane (C_4), and pentane (C_5). The quantity of carbon

* ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΕΡΙΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΤΟΥΣ

1. Hellenic Petroleum S.A., Exploration and Production Division, 199, Kifissias ave, Maroussi, 15124, Athens, Greece.
2. Hellenic Petroleum S.A., 56A, Omonias str, Kavala, 65302, Greece.

dioxide (CO_2) can also be traced. The hydrogen sulfide (H_2S) can be tested by special instrument. Analyses for higher hydrocarbon gases determination and/or other associated gases were performed in the laboratories of the refineries (ELDA and EKO).

Further to the chemical composition, gas isotope composition allows a better determination of gas origin. The isotopes mainly used are carbon ($\delta^{13}C$) and hydrogen (deuterium - δD) isotopes of methane. These identifications are performed by mass spectrometer. For our gas accumulations were performed just a few isotope measurements, in specialized laboratories outdoor.

All these analyses allow gases classification, in the three main categories of their origin: Biogenic gas from organic mater degradation, catagenetic by the main oil generation procedure and metagenetic by other gases cracking. Distinction is based on the fact that biogenic and metagenetic gases are very dry, whereas the catagenetic are wet gases. As wetness indicators, are used either the ratio $C_1/(C_2+C_3)$ (Waples, 1981), or the C_2+ % (Schoell, 1983), or the ratio $C_1/\Sigma C_n$ (Tissot & Welte, 1984) etc. Furthermore the biogenic gas has very low carbon isotopic values of methane ($\delta^{13}C$), whereas the metagenetic methane is isotopic heavier (Rice & Claypool, 1981). A further categorization is also possible, based on the source rock which generated the gas (Schoell, 1983).

2. HYDROCARBON GAS ACCUMULATIONS IN THE SEDIMENTARY BASINS OF GREECE

2.1 South Kavala gas field

In the taphrogenetic Prinos basin, further to the Prinos oil field, the South Kavala gas field (Fig. 1) was discovered in 1972, by the SKA-1 well, drilled by Oceanic Company. The reservoir is located between two evaporitic horizons and consists mainly of sandstone fine to coarse and microcon-glomeratic in alternation with claystone, marl and conglomerate in clay matrix, all of turbiditic origin (Proedrou, 1979, Proedrou & Sidiropoulos, 1992). The reservoir top is located at 1656m and the gas-water contact at 1723m. Net thickness is 10m avg., porosity ranges between 20 and 24% and permeability is up to 400md. The in place reserves are estimated 1×10^9 m^3. The up today production (Xenopoulos, 2000) is 660×10^9 m^3 of gas plus 0.6×10^6 bbls of light oil (65 API). Gases are also detected in the oil wells of Prinos oil field.

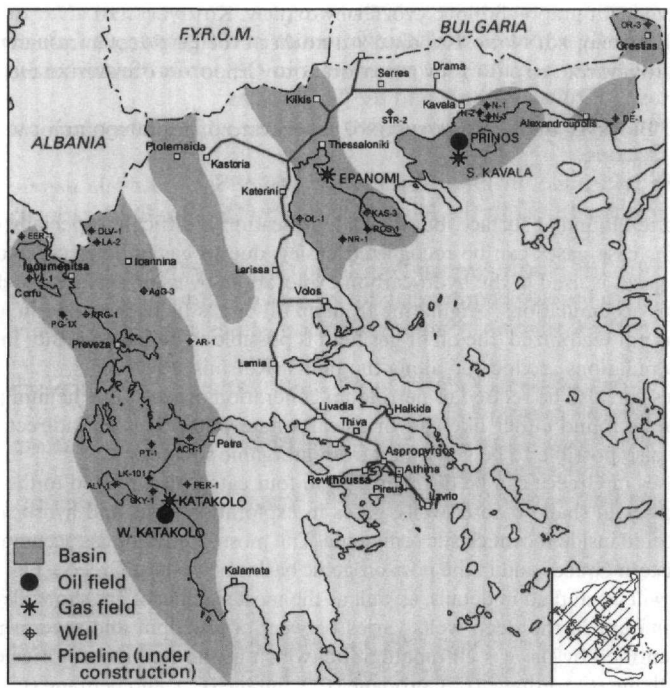


Fig. 1: Gas fields and most significant gas wells in the sedimentary basins of Greece

South Kavala gas is a wet (catagenetic) gas, as concluded by all the wetness indicators (App. 1) and it is associated with condensate (Fig. 2a). The absence of H_2S from its composition differentiates this gas from

associated with condensate (Fig. 2a). The absence of H_2S from its composition differentiates this gas from Prinos gases, which are rich in H_2S (App. 1). Prinos gas is probably associated with Prinos oil, which is generated from a source rock deposited in carbonate-evaporitic environment of Upper Miocene age (Parassis et al., 1995), before the main evaporite formation. Gas is very mature as concluded from the high amount of H_2S (Connan & Lacrampe-Couloume, 1993) and its isotopic data as well (Fig. 2b). This gas is generated from marine euxinic sediments that can be the early pre-evaporitic marine horizons. These sediments are buried in great depth in the Prinos graben, so their maturity is very high. South Kavala gas is less mature than Prinos gas (Fig. 2b). It is H_2S free, so it is probably generated from humic organic matter. Its possible source is the pre-evaporitic continental horizons of Middle Miocene age that in the South Kavala area are not buried deep, so their maturity is not high.

2.2 Epanomi gas field

In Epanomi area, the Epanomi gas field (Fig. 1) was discovered in 1988. In 1989 the production test of Epanomi-2 well gave 19 MCFD of gas and small quantities of light oil. The structure is a paleoerosional surface of U. Jurassic-L. Cretaceous limestones with 1% average porosity and the reserves are estimated to be $500x10^6$ m^3 of natural gas (Roussos, 1993).

The Epanomi gas field is composed (App. 1) of 71.8% hydrocarbon gases and 26.6% non-HC gases (CO_2=22.6%). In the EP-B1 well, east of the Epanomi field, the gas is composed mainly of carbon dioxide (CO_2=93.5%). The hydrocarbon gases are wet gases since they have a significant percentage of C_2+ compounds, ranging from 3.2 to 4% (App. 1). This percentage is combined with the carbon isotope of methane, (App. 2) in the diagram of Fig. 2a (Schoell, 1983). The plot indicates that gases are of catagenetic origin. Furthermore, they are produced from a mixed source, from sapropelic-liptinitic and humic organic matter. This source could be either one-source rock containing either component, e.g. algae and lignite, or two different sources. The Epanomi oil is also originated by two sources (Rigakis et al., 1995). One of the possible sources is the Eocene shales drilled in POS-1 well (Fig. 1). The organic matter of these shales has double origin, from algae and higher plants. Since gas is thermogenic, in combination with the geological setting led us to conclude that, gas and oil have the same sources: the Eocene shales and a second source probably from deeper-unknown horizons, as concluded by the high maturity level of the gas (Fig. 2b).

The carbon dioxide (CO_2), as concluded by carbon isotope data ($\delta^{13}C$) has not the same origin with the

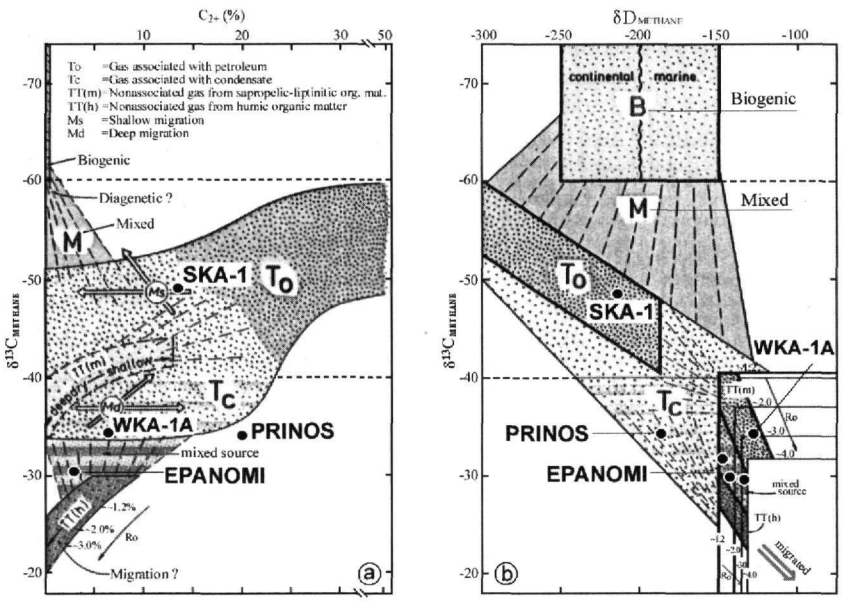


Fig. 2: Classification of Greek hydrocarbon gases by compositional and isotopic variations (evolution paths after Schoell, 1983).
a. C_2+ hydrocarbon gases vs. $\delta^{13}C$ of methane.
b. Methane isotopes, $\delta^{13}C$ vs. δD (deuterium).

hydrocarbon gases. It is originated by the evolution of the dolomitic limestones of Mesozoic age (Rigakis et al., 1995), since during the process of dolomitization it is also produced CO_2. The inorganic origin of the CO_2 is a positive fact for the area, indicating that the source rocks products are mainly hydrocarbons, or in other way, the whole potential of the source rocks can be calculated as hydrocarbon potential.

2.3 Katakolo gas field

In Katakolo onshore area a small gas field was discovered in 1980. A horizon at 1230m of KA-101 well gave 4 MCF of gas, with 42 bars pressure. Even higher surface pressures, up to 150 bars, have been reported at 1760m of KA-102 well. These very promising gas horizons can be used for local consumption (industries, greenhouses, etc.), but additional studies are needed, like detailed seismic work etc., in order to evaluate the adequacy of the reserves.

Hydrocarbon gas shows, mainly methane, appeared in most of the other wells drilled in NW Peloponnessus. The main gas concentrations are found in Neogene clastic horizons, medium to fine-grained sands, of Vounargo or Peristeri formations. Furthermore surface gas seeps, located on a normal fault, are known in two places: Faros (known as "Volcano") and Katakolo port.

The NW Peloponnessus gases can be distinguished in two major categories (App. 3): The dry gases having a $C_1/(C_2+C_3)$ ratio greater than 1000 and the wet gases having a $C_1/(C_2+C_3)$ ratio less than 100. Three gases with a ratio between 270 and 600 (App. 3) are possible of mixed origin. Dry are most of the gases found in late Cenozoic clastic sediments, and in Mesozoic carbonates of some wells. Wet gases are the surface gas seeps, all the gases found inside the evaporites, the West Katakolo oil field associated gases, as well as the gas shows found in clastic sediments of KA-105 well.

Gases of the West Katakolo oil field (offshore), tested by the wells WKA-1, -1A and -2, are catagenetic, associated with condensate. Classification is based on the WKA-1A gas data, the crossplot of C_2+ hydrocarbons vs. $\delta^{13}C$ of C_1 (Fig. 2a). All the other wet gases, found inside the evaporites but also in flysch and sometimes in Neogene sediments, are also characterized as catagenetic. So, catagenetic gases are found either in the pre-Neogene basement, or in Neogene sediments, in areas where the basement is located near the surface, or it is joined by fault with the surface.

Classification of the dry gases is more difficult. For these gases isotopic data are needed, that are not available, to separate biogenic from metagenetic gases. In the absence of these data, the NW Peloponnessus gases can theoretically be classified either as biogenic or as metagenetic gases. In fact, based on geological data the gases can be characterized as biogenic, because:

1. Gases are mainly found in very young sediments of Plio-Pleistocene age.
2. They are located in shallow depths, usually less than 2000m.
3. The temperature gradient of the area is not high, ranging from 1.15 °C/100m in evaporites to 2 °C/100m in clastics and carbonates (Rigakis, 1999), favoring the generation of biogenic gas even in depths greater than 2000m. In this depth temperature is only 60 °C, much lower than 75 °C, the upper limit for biogenic gas generation (Rice & Claypool, 1981).

The genesis of the biogenic gases was also favored from the rapid deposition of the sediments in anoxic and sulfate deficient environment (Claypool & Kaplan, 1974, Rice & Claypool, 1981). These conditions were obtained in the continental to near shore environment where the clastic sediments of NW Peloponnessus were deposited (Kamberis et al., 1992). A negative factor could be the presence of the Triassic evaporites that underlie the clastic sequence. The sulfur ions coming from these evaporites can create problems in hydrocarbon gas production, by converting CH_4 to H_2S (Rice & Claypool, 1981). Instead of this, most of the biogenic gases in that area are located above the evaporitic dome, e.g. the significant amounts of gas in the Katakolo area wells. In order to define the area of sulfur action, the diagrams of Fig. 3 were constructed, showing the presence of gas above the evaporites in the wells with remarkable amount of gas. From the diagrams it is concluded the following.

The longer distance from the evaporitic dome, with significant reduction of the methane quantity, is 760m measured in KA-102 well. It is probably because in great depths the biogenic gas generation is getting less. This distance is sorted in the rest of the wells, 630m in KA-101 well, 520m in KA-104 well, 280m in PER-1 well, and less than 200m in the wells MY-1 and KA-103. According to this, the influence of sulfur ions is limited in a narrow area above the evaporitic dome, probably due to the late evaporitic movement (Kamberis et al., 1998), that did not allow the extended sulfur action. So, the existence of the evaporites can not exclude the presence of gas fields in the area. Furthermore, this diapir can help the gas accumulation, favoring the trap generation

during its uplift movements. The gas accumulation is also favored in this area by the sediments type, characterized by the extensive shale strata constraining adequate seals, and also by the high deposition rate (Rice, 1993).

These biogenic gases are related to some lignite horizons drilled by deep ter is immature for oil generation, but high quantities of biogenic gases can be produced in these low maturities (Rice & Claypool, 1981).

2.4 Tertiary basins of eastern Greece

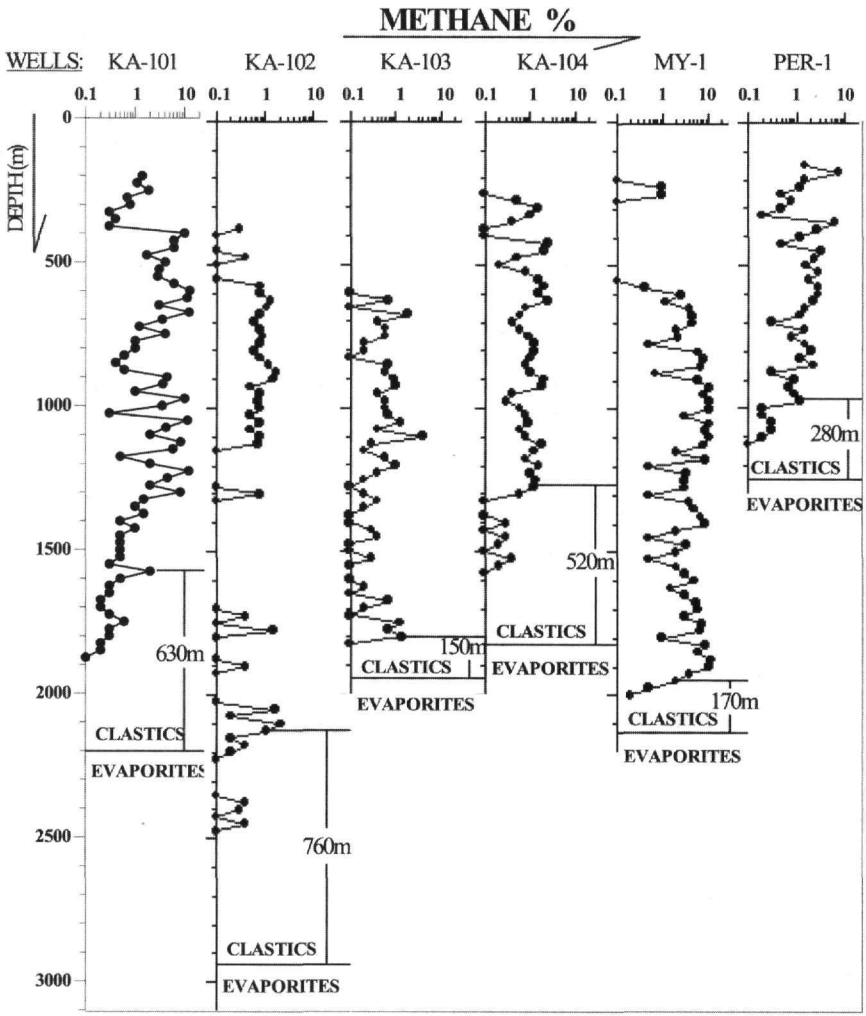


Fig. 3: Hydrocarbon gas accumulations in Katakolo area wells with evaporitic basement, indicating the limited influence of sulfur ions in the Neogene clastic sediments overlying the evaporites.

In Evros-Orestias basin gas shows have been identified by all the exploration wells. Gases at shallow depths are composed of methane, obviously of biogenic origin (App. 1). In greater depths of Orestias sub-basin the whole series of gaseous hydrocarbon (up to C_5) were detected. At 2170m depth of Orestias-3 well, inside Oligocene sandstone, heavier hydrocarbon gases (C_2 and C_3) are first identified. It is important that, these gases are found just after the onset of oil generation. The upper limit of oil window in this well is located at 2100m depth, as concluded by maturity models. Higher gas presence has been tested in two horizons at 2250 and 3050m (App. 1). These are catagenetic gases as concluded by the ratio $C_1/(C_2+C_3)$.

In the Delta Evros sub-basin the gas shows are limited and are consisted only by methane. In the shallow horizons these gases are of biogenic origin and are located nearby lignite horizons of Oligocene age. The meth-

ane of the deeper horizons (App. 1), can't be of biogenic origin, since biogenic gases are usually generated up to 1000m depth, and anyway in a temperature lower than 75°C (Rice & Claypool, 1981). In this area the geothermal gradient is 3°C/100m, higher than the other sedimentary basins of Greece, due to the magmatic intrusions. The organic matter of the sediments, because of the rapid heating due to sudden thermal transfer, passed quickly through the catagenesis to the metagenesis stage. The oil window is restricted in the narrow interval 1200-2400m. So, the methane of the deeper horizons is considered as metagenetic.

Three deep wells (Nestos-1, -2, -3), drilled in Nestos Delta for petroleum exploration, identified very promising gas horizons inside sandstone layers of Miocene age (App. 1). Most of these gases are related to lignite horizons of significant thickness, drilled by these wells. At shallow depths gases are composed of methane, obviously of biogenic origin. But, the most significant gases are found deeper and are of catagenetic origin, as concluded by the ratio $C_1/(C_2+C_3)$, that is less than 100 in all cases. In Nestos-1 and Nestos-2 wells, C_2+ gases appeared at 2200m and 1820m depth respectively. These gases should have been migrated from deeper layers, since the oil window starts at 2450-2500m in this area. In Nestos-2 well C_2+ gases are first detected at 2775m, just after the onset of oil generation. No gases have been detected after 3500m, the lower limit of oil window. Very promising gas concentrations have been reported in the production tests of Nestos-2 well (App. 1), but the pressure was generally low and the gas flow negligible, due to the restricted lateral extend of the reservoirs. The best results (0.5-1.5 bars pressure and 160 m^3/hour gas flow) are reported in the test No 5 at 3364-3370m depth. But, even these are considered as very low.

Gas shows are limited in Strymon basin. In the shallow horizons the only compound of gas is methane, of biogenic origin. In some cases this gas is directly related to lignite horizons. In the deeper horizons heavier (catagenetic) gases are found, but in low quantity as well (App. 1). It is very interesting that in STR-1 and -2 wells, C_2+ gases are detected at 2380m and 2186m depth respectively, just after the onset of oil generation (2330m in STR-1 and 2000m in STR-2).

In Kassandra area, low amounts of gas have been found by some deep wells (App. 1). Gases at shallow depths are of biogenic origin. At 3467m depth in Possidi-1 well, just after the onset of oil window (3300m), was first detected heavier hydrocarbon gases (App. 1) of catagenetic origin.

In the Thermaikos offshore basin very significant gas accumulations were identified, by the wells Olympia-1 and Nireas-1 drilled in 1986 (App. 1). The shallow dry gases of OL-1 well are of biogenic origin, related to lignite horizons of Miocene age. Gases at deeper horizons are wet gases (App. 1), with a ratio $C_1/(C_2+C_3)$ less than 20, indicating a catagenetic origin. Inside the Eocene horizons of OL-1 well the gas shows were very limited, composed of methane. This methane is considered as metagenetic, since the Eocene horizons of this well are overmature, as concluded by maturity models. In NR-1 well even higher gas quantities were detected (App. 1). Shallow dry gases inside Plio-Pleistocene sands are biogenic. In deeper Miocene horizons the gases are wet-catagenetic ($C_1/(C_2+C_3)$ between 70 and 92), related to Miocene lignites. Gases detected inside Eocene horizons are generated from Eocene sources. These are wet-catagenetic gases ($C_1/(C_2+C_3) \sim 60$) having similar composition and probably the same origin with the Epanomi hydrocarbon gases. According to that, high quantities of CO_2 are not expected to be found in Thermaikos offshore area. Four production tests performed in the most significant gas layers of NR-1 well gave remarkable gas concentrations (App. 1), but with low pressure and gas flow.

In the wells, drilled for hydrocarbon exploration in the Mesohellenic trough, were detected negligible gas shows, in sandy horizons of Tsotili formation (Aquitanian-Burdigalian age). The quantity of these gases could be much higher, if the drilling mud was not so heavy (grater than 1.15, in some cases even grater than 1.3 gr/cm^3). Nevertheless in this basin have been identified very prosperous source rocks, capable for generation of great amounts of gaseous hydrocarbons (Kontopoulos et al., 1999).

2.5 Western Greece basins

Remarkable gas shows were detected in the deep wells, drilled for petroleum research in NW Greece, (App. 4). Most significant are the gases of Archagelos-3 well, composed of methane, obviously of biogenic origin. Near these gases, lignite layers were drilled. Gases filled a conglomerate reservoir of Pliocene age, with 22-30% porosity. All other gases, found inside flysch or the Eocene-Mesozoic carbonates, were catagenetic as concluded by the low ratio $C_1/(C_2+C_3)$. Most remarkable are the gases found in dolomite breccias, inside the Triassic evaporites of Delvinaki-1 well. These catagenetic gases are obviously generated by the Triassic source rocks that are present in this area (Karakitsios & Rigakis, 1996). NW Greece is not so promising for gas reserves. On the other hand this area is very promising for oil, since there have been identified very prosperous oil source rocks (Rigakis & Karakitsios, 1998, Rigakis, 1999).

Some good gas horizons have been detected by deep wells drilled in Ionian sea-Ionian islands, as indicated in App. 4. In shallow depths, inside Plio-Pleistocene sediments, the gases are of biogenic origin. Catagenetic are the gases found at 2225m depth of Parga-1 well (L.-M. Pliocene), the gases of Alykes-1 well (868m) inside limestones of U. Cretaceous age and all the gases of Paxi-Gaios-1x well, found inside the carbonates of U. Jurassic to Triassic age.

3. CONCLUSIONS

Significant hydrocarbon gas accumulations have been identified inside recent clastic sediments in the sedimentary basins of Greece, mainly in the Tertiary basins of eastern Greece and in the post-orogenic basins of western Greece.

Gases are related to lignite horizons in many cases and they are classified in three main categories.

- ✓ Biogenic gases derived from organic mater degradation. This group contains the gases of Katakolo onshore gas-field, the most surface gas seeps and the gas shows found at shallow depths in exploration wells.
- ✓ Catagenetic gases, generated by the main oil generation procedure, are the gases of Katakolo oil field, the Epanomi and South Kavala gas fields, and a lot of gas accumulations found in great depths in exploration wells.
- ✓ Metagenetic gases, originated by other gases cracking, have been identified inside overmature sediments in Delta Evros and West Thermaikos.

In most of the wells, the heavier hydrocarbon gases (C_2+) are first detected just after the onset of oil generation, while these gases are extremely limited after the lower limit of oil window. After that, the presence of C_2+ gases can be used as a first estimation of the oil window limits.

The CO_2 in Epanomi-Thermaikos area is of inorganic origin, so the whole potential of the source rocks can be calculated as hydrocarbon potential.

The influence of sulfur ions, in the biogenic gases of the Neogene clastic sequence in NW Peloponnessus area, is limited in a small area above the evaporitic dome, due to the late diapiric movement.

REFERENCES

CLAYPOOL G. E., & KAPLAN I. R. (1974). The origin and distribution of Methane in marine sediments. In: Kaplan I. R. (Ed.), Natural gases in marine sediments, plenum Publ. Corp., New York, p. 99-139.

CONNAN J. & LACRAMPE-COULOUME G. (1993). The origin of the Lacq Superiur heavy oil accumulation and the giant Lacq Inferieur gas field (Aquitaine basin, SW France). In: Bordenave M. L. (Ed.), Applied Petroleum Geochemistry, Editions Technip, p. 279-371.

GARCIA-GONZALEZ M., MACGOWAN D. B., & SURDAM R. C. (1993). Coal as a source rock of petroleum and gas-a comparison between natural and artificial maturation of the Almond formation coals, greater Green River basin in Wyoming. In: Howell D. G. (Ed.), The future of energy gases, USGS prof. paper, 1570, p. 405-437.

KAMBERIS E., IOAKIM CH., TSAILA-MONOPOLI ST., & TSAPRALIS V. (1992). Geodynamic and paleogeographic evolution of western Peloponnesus (Greece) during the Neogene. *Paleontologia I Evolucio*, v. 24-25, p. 363-376.

KAMBERIS E., IOAKIM CH., TSAILA-MONOPOLIS ST., MARNELIS F., & SOTIROPOULOS SP. (1998). Geological and paleogeographic evolution of western Greece, during the Neogene-Quaternary period in the geodynamic setting of the Hellenic arc. *Roman. Journ. of Stratigraphy*, v. 78, p. 63-74.

KAMBERIS E., RIGAKIS N., TSAILA-MONOPOLIS ST., IOAKIM CH. & SOTIROPOULOS SP. (2000). Shallow biogenic gas-accumulations in Late Cenozoic sands of Katakolon peninsula, Western Greece. *Geological Society of Greece, Special Publications*, No 9, p. 121-138.

KARAKITSIOS V. & RIGAKIS N. (1996). New oil source rocks cut in Greek Ionian basin. *Oil & Gas Journal*, v. 94 (7), p. 56-59.

KATSINIS D. (1994). Light hydrocarbon tracing by gas chromatography method. Contribution to field research and to technical works-museum-environment protection. Ph.D. Thesis, *Athens Polytech. Sch.*, p. 1-91.

KONTOPOULOS N., FOKIANOU T., ZELELIDIS A., ALEXIADIS CH. & RIGAKIS N. (1999). Hydrocarbon potential of the middle Eocene-middle Miocene Mesohellenic piggy-back basin (central Greece): A case study. *Marine and Petroleum Geology*, v. 16, p. 811-824.

XENOPOULOS ST. (2000). Exploration and exploitation of hydrocarbons in Greece. Current activities-perspectives. 3rd congress of mineral wealth, *Technical Chamber of Greece*, p. 479-488.

PARASSIS A., PALACAS J. G. & RIGAKIS N. (1995). Oil and source rock evaluation in Prinos basin, North Aegean sea. Abstracts of the Conference: *Petroleum Potential of the Balkan Region, Balkan and Black Sea Petroleum Association & Petroconsultans S. A.*, p. 30-31.

PROEDROU P. (1979). The evaporites formation in the Nestos-Prinos graben in the northern Aegean sea. *Ann. Geol. Pays Hellen.*, tome hors serie fash II, p. 1013-1020.

PROEDROU P. & SIDIROPOULOS T. (1992). Prinos field-Greece, Aegean basin. In: Foster N. H. and Beaumont E. A. (Eds.), Treatise of petroleum geology atlas of oil and gas fields, AAPG, p. 275-291.

RIGAKIS N., (1999). Contribution to stratigraphic research on wells and outcrops of the Alpine formations in Western Greece, in relation to the petroleum generation efficiency of their organic matter. Ph.D. Thesis, *Athens University*, p. 1-255.

RIGAKIS N., PARASSIS A. & GEORGALA D. (1995). The origin of hydrocarbons and the source rock potential in the Thermaikos basin, Eastern Greece. Abstracts of the Conference and Exhibition: *Modern Exploration and Improved Oil and Gas Recovery Methods*, Cracow, Poland, p. 174-175, Geosynoptics Society GEOS.

RIGAKIS N. & KARAKITSIOS V. (1998). The source rock horizons of the Ionian basin (NW Greece). *Marine and Petroleum geology*, v. 15, p. 593-617.

ROUSSOS N. (1993). The hydrocarbon gas field of Epanomi (Thessaloniki). An example of fracture reservoir. *Bulletin Geological Society of Greece*, v. XXVIII/2, p. 507-523.

RICE D. D. (1993). Biogenic gas: Controls, habitats, and resource potential. In: Howell D. G. (Ed.), The future of energy gases, USGS prof. paper, 1570, p. 583-606.

RICE D. D., AND CLAYPOOL G. E. (1981). Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. *AAPG Bulletin*, v. 65, p. 5-25.

SCHOELL M. (1983). Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bulletin*, v. 67, p. 2225-2238.

TISSOT B. P., & WELTE D. H. (1984). Petroleum formation and occurrence. *Springer-Verlag*, Berlin, p. 1-699.

WAPLES D. D. (1981). Organic geochemistry for exploration geologists. *Burgess publ. company*, Minneapolis Mi, p. 1-151.

AREA	WELL	DEPTH m	AGE	C_1 %	C_2 %	C_3 %	C_{4+} %	H_2S %	CO_2 %	C_2+ %	C_1 (C_2+C_3)
Orestias	OR-3	1135	Oligocene	0,6	-	-	-	-	-	<0,001	>640
Orestias	OR-3	2255	Oligocene	1,1	0,35	0,10	0,04	trc	-	0,49	2,4
Orestias	OR-3	3050	Eocene	1,0	0,65	0,43	0,17	trc	-	1,25	0,9
Evros	DE-1	2200	Oligocene	0,8	-	-	-	-	-	<0,001	>800
Nestos	N-1	2100	Miocene	4,0	-	-	-	-	-	<0,001	>4000
Nestos	N-1	2480	Miocene	8,5	0,12	0,08	trc	-	-	0,203	41,9
Nestos	N-1	2720	Miocene	8,0	0,39	0,36	0,05	-	-	0,80	10,7
Nestos	N-2	2110	Miocene	3,0	-	-	-	-	-	<0,001	>3000
Nestos	N-2	3364	Miocene	64,0	10,0	10,0	6,00	-	-	26,0	3,2
Nestos	N-2	3413	Miocene	72,0	12,0	12,0	1,50	-	-	25,5	3,0
Nestos	N-2	3451	Miocene	75,0	12,0	10,0	1,00	-	-	23,0	3,4
Nestos	N-2	3491	Miocene	75,0	12,0	12,0	trc	-	-	24,0	3,1
Nestos	N-3	1815	Miocene	8,0	-	-	-	-	-	<0,001	>8000
Nestos	N-3	2800	Miocene	10,0	0,2	0,15	0,05	-	-	0,40	28,6
Nestos	N-3	3180	Miocene	14,0	1,3	0,42	0,17	-	-	1,89	8,1
Nestos	N-3	3450	Miocene	8,0	0,08	0,02	trc	-	-	0,10	80,0
Prinos-Kavala	PR-2	2560	Miocene	21,47	6,96	7,21	5,87	51,9	7,5	20,04	1,5
Prinos-Kavala	SKA-1	1656	Miocene	86,1	7,0	4,40	2,50	-	-	13,9	7,6
Prinos-Kavala	SKA-2	2180	Miocene	82,9	7,4	5,15	3,70	-	0,36	16,3	6,6
Strymon	STR-2	2040	Miocene	1,2	0,025	0,01	trc	-	-	0,035	33,1
Epanomi	EP-1	2605	Mesozoic	70,4	1,7	0,80	0,50	-	22,6	3,00	28,2
Epanomi	EP-B1	2473	Mesozoic	0,4	0,005	trc	trc	-	93,5	0,01	80,0
Epanomi	EP-2	2800	Mesozoic	67,2	1,8	0,80	2,00	-	23,1	4,60	25,8
Kassandra	KAS-3	1710	M-U Eocene	0,8	-	-	-	-	-	<0,001	>800
Kassandra	POS-1	3467	U. Eocene	0,5	0,18	0,06	0,20	-	-	0,44	1,9
Thermaikos	OL-1	1176	Miocene	12,5	-	-	-	-	-	<0,001	>12500
Thermaikos	OL-1	1656	Miocene	8,0	0,27	0,13	0,05	-	-	0,45	20,0
Thermaikos	OL-1	2180	Miocene	9,6	0,46	0,17	trc	-	-	0,63	15,2
Thermaikos	OL-1	2425	Eocene	0,6	-	-	-	-	-	<0,001	>600
Thermaikos	NR-1	1020	Pliocene	3,5	-	-	-	-	-	<0,001	>3500
Thermaikos	NR-1	1480	Miocene	37,0	0,28	0,12	0,22	-	-	0,62	92,5
Thermaikos	NR-1	1624	Miocene	89,0	0,11	0,03	trc	-	-	0,137	649,6
Thermaikos	NR-1	2775	Miocene	78,0	0,75	0,37	0,51	-	-	1,63	69,6
Thermaikos	NR-1	3192	Eocene-Olig.	78,0	0,9	0,40	0,35	-	-	1,65	60,0
Thermaikos	NR-1	3503	Eocene-Olig.	8,2	0,1	0,03	trc	-	-	0,13	63,1

Appendix 1: Chemical composition of eastern Greece natural gases, identified by exploration wells.

AREA	WELL	DEPTH	AGE	LITHOLOGY	$\delta^{13}C_{METHANE}$	$\delta^{13}C_{ETHANE}$	δD
		m			‰	‰	‰
Prinos-Kavala	PR-2	2560	Miocene	Sandstone	-34,2	-42,2	-185
Prinos-Kavala	SKA-1	1656	Miocene	Sandstone	-48,6	-55,5	-210
Epanomi	EP-1	2605	Mesozoic	Limestone	-30,4	-24,7	-133
Epanomi	EP-B1	2473	Mesozoic	Limestone	-30,3	-	-143
Epanomi	EP-B1	2702	Mesozoic	Limestone	-31,3	-	-148
Katakolo	WKA-1A	2376	Senonian	Limestone	-34,4	-26,5	-124

Appendix 2: Carbon and hydrogen isotopic composition of Greece natural gases.

WELL/ AREA	DEPTH m	AGE	LITHOLOGY	C_1 %	C_2 %	C_3 %	C_{4+} %	H_2S %	CO_2 %	C_2+ %	$\frac{C_1}{(C_2+C_3)}$
ACH-1	430	Neogene	Clastics	0,60	-	-	-	-	-	<0,001	>600
KA-101	600	Neogene	Clastics	12,50	-	-	-	-	-	<0,001	>12500
KA-101	2420	Triassic	Evaporites	0,20	0,044	0,017	trc	-	-	0,061	3,28
KA-102	875	Neogene	Clastics	1,70	-	-	-	-	-	<0,001	>1700
KA-103	1100	Neogene	Clastics	4,00	-	-	-	-	-	<0,001	>4000
KA-103	1974	Triassic	Evaporites	1,20	0,07	0,078	0,043	-	-	0,191	8,11
KA-104	625	Neogene	Clastics	2,50	-	-	-	-	-	<0,001	>2500
KA-105	600	Neogene	Clastics	3,20	0,095	0,07	0,10	-	-	0,265	19,4
LAS-1	784	Neogene	Clastics	1,00	-	-	-	-	-	<0,001	>1000
LKY-101	586	Neogene	Clastics	1,40	-	-	-	-	-	<0,001	>1400
LKY-101	874	L.Jurassic	Limestone	0,39	-	-	-	-	-	<0,001	>390
MY-1	925	Neogene	Clastics	11,00	-	-	-	-	-	<0,001	>11000
MY-1	2174	Triassic	Evaporites	1,40	0,085	0,049	trc	0,003	-	0,134	10,4
PER-1	350	Neogene	Clastics	6,20	-	-	-	-	-	<0,001	>6200
PER-1	633	Oligocene	Flysch	7,20	0,48	0,168	-	-	-	0,648	11,1
PER-1	1340	Triassic	Evaporites	2,00	0,20	0,052	trc	-	-	0,252	7,94
PT-1	850	Neogene	Clastics	1,35	0,005	-	-	-	-	0,005	270
SKY-1	870	Up.Jurassic	Limestone	0,60	-	-	-	-	-	<0,001	>600
WKA-1	2543	Eocene	Limestone	10,5	2,00	0,4	0,7	-	-	3,1	4,38
WKA-1A	2376	Senonian	Limestone	73,8	3,60	0,8	1,00	0,8	14,0	5,4	16,8
WKA-2	2513	Up.Jurassic	Limestone	70,4	2,25	0,63	0,54	10,6	12,3	3,42	24,4
FAROS	0	Pleistocene	Clastics	80,0	1,15	0,56	0,156	trc	-	1,87	46,8
KAT.PORT	0	Neogene	Clastics	95,0	1,40	0,2	0,09	trc	-	1,69	59,4

Appendix 3: Chemical composition of NW Peloponnessus natural gases.

Appendix 4: Chemical composition of western Greece natural gases, identified by exploration wells.

AREA	WELL	DEPTH	AGE	C_1	C_2	C_3	C_{4+}	C_2+	$\frac{C_1}{(C_2+C_3)}$
		m		%	%	%	%	%	
Arta	AR-1	1100	Pliocene	75,0	-	-	-	<0,001	>75000
Arta	AgG-3	2800	L. Cretaceous	0,3	0,04	0,023	-	0,06	4,8
Ioannina	LA-2	850	Oligocene	0,9	0,41	0,39	0,018	0,82	1,1
Ioannina	DLV-1	652	Triassic	90,0	3,40	0,83	-	4,23	21,3
Ioannina	DLV-1	682	Triassic	55,0	1,40	0,56	-	1,96	28,1
Ioannina	DLV-1	744	Triassic	50,0	0,34	0,22	-	0,56	89,3
Ionian sea	PRG-1	1400	U. Pliocene	9,3	-	-	-	<0,001	>9300
Ionian sea	PRG-1	2225	L-M. Pliocene	7,3	0,33	0,02	0,01	0,36	20,8
Ionian sea	YA-1	465	L. Pliocene	0,9	-	-	-	<0,001	>900
Ionian sea	EER-1	744	Miocene	7,6	-	-	-	<0,001	>7600
Paxi	PG-1X	1584	M-U. Jurassic	3,7	1,00	0,15	trc	1,15	3,2
Paxi	PG-1X	1986	M-U. Jurassic	1,3	0,20	0,10	trc	0,30	4,3
Paxi	PG-1X	2867	L. Jurassic	5,0	2,60	1,90	trc	4,50	1,1
Zakynthos	ALY-1	868	U. Cretaceous	0,7	0,02	0,014	0,01	0,04	21,9

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ
AUTHORS' INDEX

Aarseth, E. 337
Aidona, E.V. 303
Alexandri, M. 671
Alexandrou, K. 1385
Alexopoulos, J. 1357
Ananiadis, G. 755, 785
Anders, B. 985
Andreou, C. 1465, 1531
Angelopoulos, A. 259
Angelova, D. 55
Arikas, K. 911, 1065
Atakan, K. 1465, 1531
Athanassiou, A. 533
Atzemoglou, A. 61
Avdulaj, F. 321
Avdulaj, Q. 1247
Avgerinas, A. 91, 985
Avramidis, P. 785
Baba, B. 1539
Bacani, A. 1973
Baier, B. 1441, 1449
Bako M. 541, 1473, 1479
Bako P. 1479
Bakopoulos, I. 1237
Bare V. 1473, 1479
Bare Vj. 1473, 1479
Boev, B. 91
Bonini, M. 275
Bonneau, M. 619
Broecker, M. 967
Buli, K. 613
Buli, N. 613
Buzi, X. 1981
Cadet, J.P. 619
Carras, N. 103
Cheliotis, I. 1053
Christidis, G. 1163, 1169
Christofides, G. 967, 995, 1177
Chronis, G. 297
Chrysostomou, A. 1379
Constantinides, D. 1073
Crysostomou, P. 1379
Danamos, G. 83
Danelian, T. 619
Demetriades, A. 1131
Dragastan, O. 593
Dragovich, D. 1749
Drinia, H. 627
Dunkl, I. 91, 129
El Mahallawi, M.M. 1139
Eleftheriadis, G. 911, 967, 995, 1177
Fahmy, M.E. 1325
Faupl P. 97
Fermor, M. 1999
Flotte, N. 235
Foundoulis, D. 259
Fountoulis, I. 1465, 1531
Frank, W. 911
Frisch, W. 91, 129
Gabrielsen, R.H. 337
Galanis, O. 1485, 1619
Ganas, A. 2033
Gartzos, E. 2047
Gatsis, I. 2039
Georgakopoulos, A. 1229
Getsos, K. 785
Gjani, L. 635
Gjika, A. 1247, 1493
Gjika, M. 1493
Gjini, A. 1981
Gjoka, M. 1981
Gjoni, V. 1049
Guri, M. 635, 1493
Guri, S. 635, 1493
Guzzetta, G. 75
Hallaci, A. 811
Hallaci, H. 811
Hatziyannis, G. 1255
Helmi, M.P. 1619
Helmy, H.M. 1139
Hionidi, M. 1991
Hrissanthou, V. 763
Hyseni, A. 311
Igarashi, G. 1433
Iordanidis, A. 1229
Jacobshagen, V. 29
Jano, E. 1503
Jano, K. 1503
Jatzidimitriou, P.M. 1507
Jeffrey, C. 859, 1059

Η ταξινόμηση των συγγραφέων γίνεται με τη μορφή που παρουσιάζεται το όνομά τους στις εργασίες. Στο ευρετήριο συγγραφέων προηγείται το λατινικό αλφάβητο και ακολουθεί το ελληνικό.

Kadosa, B. 91
Kamberis, E. 1265
Kambouris, P. 1357
Kamel, O. 1139
Kane, T. 1981
Kapolos, J. 679
Karakaisis, G.F. 1573, 1581
Karakitsios, V. 1237
Karakostas, B.G. 1581
Karakostas, V.G. 1539
Kassaras, J. 1645
Kassoli - Fournaraki, A. 995, 1177
Kati, M. 779
Khanaga, P. 1185
Kilias, A. 91, 267
Kilias, S.P. 1053
Kiratzi, A. 1485
Kitsopoulos, K. 859, 1059
Kociu, S. 311
Koci, R. 1247
Koci, S. 1247
Kokkalas, S. 243
Kondopoulou, D. 61
Kontopoulos, N. 785
Koravos, G.C. 1507, 1627
Koroneos, A. 967
Kostopoulos, D. 931, 949, 985
Koularas, D.T. 1627
Kouli, M. 917
Koumantakis, I. 1991
Kranis, H. 251, 281
Krohe, A. 949
Kumati, L. 613
Lagios, E. 1587, 2033, 2055
Lalechos, S 259
Lamera, S. 917
Latoussakis, J. 1563
Lekkas, E. 83, 1515, 1523
Leng, M. 1053
Livaditis, G. 251
Loos, S. 985
Louis, I. 1363, 1371
Lykousis, V. 671
Makaris, D. 1567
Makri, P. 1163
Makropoulos, K. 1645
Marinos, P.G. 1755
Mariolakos, K.: 923
Markopoulos, T. 1169
Maroukian, H. 251, 459
Marsh, N. 859
Matova, M. 1765
Mavridou, S.D. 1619
Mecaj, T. 549
Melfos, V. 1065
Metaxas, C. 259, 297
Migiros, G. 97
Mori, T. 1433
Most, T. 91, 129
Mountrakis, D. 267
Mouslopoulou, V. 1465, 1531
Mposkos, E. 931, 939, 949, 977
Mpourlokas, J. 785
Mukelli, P. 311
Mulugeta, G. 275
Myftari, B. 541
Myftari, S. 541
Naden, J. 1053
Nazaj S. 1473
Neumann, P. 771
Ngresi L. 1473, 1479
Ngresi, V. 1479, 1473
Neziraj, A. 811
Nicolopoulos, E. 459
Nomikou, P. 289
Notsu, K. 1433
Omer, S.A. 1325
Ozpinar, Y. 959
Palyvos, N. 251, 459
Panagopoulos, A. 1991
Panilas, S. 1255
Pantopoulos, G. 785
Papadimitriou, E. 1539
Papadimitriou, P. 1645
Papadopoulos, G. 1485, 1547
Papadopoulos, T. 1357
Papadopoulou, L. 967
Papaioannou, C.A. 1507, 1581
Papanastassiou, D. 1555, 1563, 1567
Papanikolaou, D. 281, 289, 297
Papatheodorou, G. 679
Papazachos, B.C. 1573
Papazachos, C.B. 303, 1573, 1581
Pape, M. 911
Papoulis, D. 867, 875
Paraskevas, E. 917
Parcharidis, I. 1587, 2039, 2047, 2055
Parika, M. 1973
Patsia, C.I. 1627
Pavlakis, P. 671
Pavlides, S. 311, 345
Pavlopoulos, A. 97
Pavlopoulos, K. 459
Pelaez Montilla, J.A. 1595
Pe-Piper 917
Perdikatsis, V. 883
Perraki, M. 939, 977
Persson, K.S. 467
Petrakakis, K. 97, 911
Photiades, A. 103, 111

Pinarelli, L. 995
Piperi, A. 1503
Pirli, M. 1645
Plessa, A. 1547
Poisson, A. 619
Pomoni - Papaioannou, F. 111
Poulimenos, D. 785
Prenjasi, E. 321
Prillo, J. 549
Prillo, S. 549, 613
Proedrou, P. 1265
Psilovikos, A. 763
Psomiadis, E. 2047, 2055
Psycharis, V. 883
Qyrana, F. 1503
Rakipi, N. 1503
Ranxha, S. 635
Ravasopoulos, J. 679
Reischmann, T. 985
Repola, I. 75
Riedl, H. 475
Riegel, W. 1185
Rigakis, N. 1237, 1265
Ring, U. 329
Roqi, R. 613
Rousakis, G. 671
Roussos, N. 1265
Sakellariou, D. 83
Sanz De Galdeano, C. 1595
Savvaidis, A. 1379, 1573
Scordilis, E.M. 1573
Scott, P. 859, 1059
Serelis, K. 2039
Serjani, A. 811
Seymour, K. 917
Shawh, A. 1073
Sikalidis, K. 1177
Sina, M. 321
Skias, S.G. 1773
Sklavounos, S. 985
Skourtsos, E. 83
Skov, T. 337
Skrami, J. 1601
Slpez Casado, C. 1595
Sokoutis, D. 275, 467
Solakius, N. 779
Soldatos, T. 967
Solheim, M. 337
Sorel, D. 235
Soujon, A. 29
Stavrakakis, G. 1563, 1567, 2033
Streetly, M. 1999
Sulaj, Y. 321
Sverdrup, E. 337
Thomaidou, E. 267
Triantafyllou, G. 1169
Triantaphyllou, M. 645
Trifoni, E. 1493, 1981
Tsapanos, T. 1485, 1507, 1611, 1619, 1627
Tsapanos, T.M. 1507, 1619, 1627
Tsokas, G. 1379, 1385
Tsolis-Katagas, P. 867, 875
Tsourlos, P. 1379, 1385
Tuktun, Z. 345
Tzanis, A. 1635
Tzeli, P. 1385
Vacalas, J. 785
Valsami-Jones, E. 1441
Vamvakaris, D.A. 303
Vamvoukakis, C. 917
Vargemezis, G. 303, 1379, 1385
Vavelidis, M. 1065
Vlahou, M. 995, 1177
Voudouris, K. 1991
Voulgaris, N. 1645
Vrielync,k B. 619
Xhaxhiu, A. 635
Xypolias, P. 353
Zacharioudakis, G. 1999
Zananiri, I. 61, 1393
Zelilidis, A. 483, 755, 785
Zouros, N. 267, 311

Αβραμίδης, Π. 1811
Αγγελίδης, Μ.Ο. 709
Αγγελικάκης, Ι. 1875
Αγραφιώτης, Δ. 199
Αλατζάκη, Α. 1903
Αλεξανδρής, Γ.Α. 199
Αλεξόπουλος, Α. 3, 47, 217, 565, 1783, 1843, 1851
Αλεξόπουλος, Ι. 121, 1301, 1309, 1317, 1851
Αλεξούλη - Λειβαδίτη, Α. 389, 1655
Αλμπανάκης, Κ. 691
Αμπατζή, Σ.Μ. 1185
Αναστασάκης, Γ. 737
Ανδρεαδάκης, Ε. 1843, 1851
Ανδρινόπουλος, Α. 725
Αντωνιάδης, Κ. 1697
Αντωνιάδης, Π.Α. 1185
Αποστολίδης, Ε. 1715
Αποστολίδης, Π. 1277
Αρβανίτης, Α. 1083, 1081, 1903
Αρίκας, Κ. 1015
Αυγερινάς, Α. 129
Βαβελίδης, Μ. 1015
Βαβλιάκης, Ε. 451
Βαϊόπουλος, Δ. 363, 1343, 2009
Βαλαδάκη-Πλέσσα, Α. 1655, 1903
Βαλιάκος, Η. 1285

Βαργεμέζης, Γ. 1285, 1351
Βασιλάτος, Χ. 827
Βασιλειάδης, Ε. 1875
Βασιλόπουλος, Α. 443
Βέργου, Α. 1875
Βλάχου, Α. 1185
Βοϊβόντα, Α. 1819
Βουβαλίδης, Κ. 451, 691
Βουδούρης, Κ. 1827
Βουδούρης, Π. 1005, 1015
Βούλγαρης, Ν. 1449
Γαϊτανάκης, Π. 1933
Γαλανάκης, Δ. 371
Γαλανοπούλου, Σ. 655
Γεραγά, Μ. 557, 1325
Γεωργακόπουλος, Α. 1115, 1205
Γεωργίου, Π. 207, 1723
Γιαννόπουλος, Β. 515, 523
Γιαννουλόπουλος, Π. 1793, 1819
Γκανάς, Α. 1457
Γκουρνέλος, Θ. 443
Δανάμος, Γ. 11, 19, 157, 1405
Δελημάνη, Π. 423
Δελήμπασης, Ν. 1441, 1433, 1449
Δημητριάδης, Α. 1093, 1101
Δημόπουλος, Γ. 1081, 1741
Δήμου, Ε. 835
Διαμαντής, Ι. 1913, 1923
Δρακόπουλος, Π.Γ. 731
Δρακοπούλου, Ε. 1903
Δράκος, Α. 1417
Ευελπίδου, Ν. 443
Ζαγγανά, Ε. 1951, 1959
Ζαμπετάκη - Λέκκα, Α. 47, 585, 565
Ζανανίρι, Ε. 1285
Ζαχαράκη, Π. 655, 725
Ζελιλίδης, Α. 1811
Ζημιανίτης, Ε. 655, 725
Ζοράπας, Β. 1933
Ζούρος, Ν. 1285
Ζυγούρη, Β. 199
Θεοδοσίου - Δρανδάκη, Ε. 795, 803
Θεοχάρης, Δ. 165, 405, 1835
Ιωακείμ, Χ. 557
Ιωαννίδης, Ν. 893
Καβουνίδης, Σ. 1317
Καβουρίδης, Θ. 1083
Καγκιούζης, Γ. 577
Κακκαβάς, Ν. 1433
Κακλής, Τ. 1959
Καλαϊτζίδης, Σ. 1195
Καλοειδας, Β. 1155
Καμπέρη, Ε. 207, 709
Καμπούρης, Π. 121, 1309, 1317, 1301
Κανελλόπουλος, Θ.Δ. 709
Καντηράνης, Ν. 1147
Καπίνα, Β. 1205
Καραγεώργης, Α. 709
Καραγεωργίου, Δ. 845, 1023
Καραλή - Βουδούρη, Α. 717
Καραντάση, Σ. 1155
Καραπαντελάκης, Κ. 1663
Καρυδάκης, Γ. 1083
Καρύμπαλης, Ε. 381
Κασώλη - Φουρναράκη, Α. 1115, 1147, 1205
Κατή, Μ. 699
Κατριβάνος, Ε. 137
Κατσίκης, Ι. 845
Καψιμάλης, Β. 709
Κίλιας, Α. 129, 137, 149, 1741
Κονισπολιάτης, Ν. 655
Κόντης, Ε. 1285
Κοντογιάννη, Β. 1671
Κοντόπουλος, Ν. 745
Κορωναίος, Α. 129
Κοσιάρης, Γ. 1155
Κούκης, Γ. 745, 1679, 1689, 1707
Κουκουβέλας, Ι. 199
Κουκούλης, Α. 845, 1023
Κουμαντάκης, Ι. 1893
Κουσκουνά, Β. 1425
Κράνης, Χ. 175, 207
Λαδάς, Ι. 37
Λαμπράκης, Ν. 1819, 1885
Λειβαδίτης, Γ. 389, 717
Λέκκας, Ε. 11, 19, 157, 191, 1405
Λέκκας, Σ. 47, 217, 1843, 1851
Λεοντάρης, Σ.Ν. 731
Λιονής, Μ. 1697
Λόζιος, Σ.Γ. 19, 157, 1405
Λουπασάκης, Κ. 1859
Λυκούδη, Ε. 397
Λυκούσης, Β. 1723
Μαλαμή, Χ. 1155
Μανδηλαράς, Δ. 1827
Μανούτσογλου, Ε. 29
Μανωλάκος, Β. 1741
Μαράντος, Ι. 1155
Μαργαρίτης, Ι. 1107
Μαριολάκος, Δ. 1843, 1851
Μαριολάκος, Η. 37, 121, 165, 175, 183, 405, 1835, 1843, 1851
Μαρκοπούλου - Διακαντώνη, Α. 495, 503, 523, 577, 585, 593, 603
Μαρουκιάν, Χ. 175
Μαυρίκας, Γ. 11
Μέλφος, Β. 1015
Μερμύγκη, Α. 585
Μερτζανίδης, Ι. 1285, 1293, 1351
Μέττος, Α. 717

Μηλιαρέσης, Γ.Χ. 2017
Μητρόπουλος, Π. 1433
Μινόπετρος, Χ. 1663
Μίρκου, Μ.Ρ. 503, 603
Παπαδάκη, Μ. 503
Μουντράκης, Δ. 129, 137
Μπακοπούλου, Α. 603
Μπαλτατζής, Ε. 1441
Μπαντέκας, Ι. 1843, 1851
Μπαράκου, Θ. 1449
Μπάρλας, Κ. 827
Μπέλλος, Θ. 439
Μπουζίνος, Α. 415
Μπουρούνης, Χ. 1689
Μωραΐτη, Ε. 3, 603
Ναγκούλης, Θ. 1859
Νάστος, Π.Θ. 1869
Νίκας, Κ. 1875
Νικολαΐδης, Ν. 1951
Νικολάου, Κ. 1213
Νικολάου, Σ. 1335
Ξειδάκης, Γ. 423
Οικονομίδης, Δ. 1959
Παλαιοκρασάς, Α. 1325
Παναγόπουλος, Γ. 1885
Πανίλας, Σ. 1893, 1913, 1923
Παπαδόπουλος, Γ.Α. 1457
Παπαδόπουλος, Τ. .....
..... 121, 1301, 1309, 1317, 1335, 1343, 1851
Παπαδοπούλου - Βρυνιώτη, Κ. 433, 439
Παπαζήσιμου, Σ. 415, 1195
Παπαθεοδώρου, Γ. 557, 663, 1325
Παπαθεοφάνους, Γ. 1335
Παπαλιάγκας, Θ. 851
Παπανικολάου, Ι.Δ. 191
Παπαφιλίππου - Πέννου, Ε. 451
Παυλίδης, Σ. 137, 199, 1457
Παυλόπουλος, Κ. 1697
Παυλουδάκης, Φ. 1941
Περγαμάλης, Φ. 845, 1023
Περγιαλιώτης, Π. 1951
Περδικάτσης, Β. 1155
Περισοράτης, Κ. 655, 725
Περλέρος, Β. 1903
Πεταλάς, Χ. 1913, 1923
Πιτιλάκης, Κ. 1277
Πλέσσας, Σ. 1655
Πλιάκας, Φ. 1913, 1923
Πούλος, Σ.Ε. 731
Προέδρου, Π. 1221
Πυργιώτης, Λ. 1707
Πυρλή, Μ. 1441
Ραπτάκης, Δ. 1277
Ραυτόπουλος, Σ. 1663
Ρόζος, Δ. 1679, 1715
Ρόκκα, Α. 819
Ρουμελιώτη, Ζ. 1277, 1285
Ρουσάκης, Γ. 207, 1723
Σακελλαρίου, Δ. 207, 1723
Σαμπατακάκης, Ν. 1679, 1689
Σαμπατακάκης, Π. 1933
Σαμπώ, Β. 363, 443
Σαρόγλου, Χ. 603
Σάχαλος, Ι.Ν. 1293
Σαχανίδης, Χ. 1115, 1941
Σερέλης, Κ. 911
Σέϋμουρ, Κ. 1031, 1039
Σιδέρης, Χ. 183
Σινέκογλου, Α. 593
Σκιάνης, Γ. 363, 1335, 1343, 2009
Σκλαβούνος, Σ. 893
Σκουλικίδης, Ν. 207, 1123, 1951
Σκούρτσος, Ε. 47, 217
Σμπόρας, Σ. 199
Σούλιος, Γ. 1351, 1741, 1843, 1959
Σπυρίδωνος, Ε. 29, 1851
Σταματάκης, Μ. 827
Σταμάτης, Γ. 1819
Σταματόπουλος, Λ. 199
Σταυρόπουλος, Ξ. 1967
Στείρος, Σ. 1417, 1671
Στεφάτος, Α. 1325
Στεφούλη, Μ. 2025
Στουρνάρας, Γ. 1697
Συμεωνίδης, Ν. 515, 523
Τέγου, Μ. 381
Τζάλας, Χ. 1325
Τζεδάκης, Π.Κ. 415
Τζίμα, Μ. 1967
Τόλης, Σ. 1317
Τόμπρος, Σ. 1031, 1039
Τσαγκαλίδης, Α. 911
Τσαϊλά - Μονοπώλη, Σ. 557
Τσαλκιτζή, Ο. 381, 737
Τσαπάκης, Ε. 731
Τσάρμπος, Β. 363, 2009
Τσιαμπάος, Γ. 1689
Τσιβίλης, Σ. 827
Τσιραμπίδης, Α. 851, 1147, 1733
Τσόκας, Γ.Ν. 1293, 1351
Τσούρλος, Π. 1351
Τσώλη - Καταγά, Π. 745
Φερεντίνος, Γ. 557, 663, 1325
Φίκος, Η. 1285
Φιλιππίδης, Α. 1115, 1147, 1205
Φούμελης, Μ. 227
Φουντούλης, Ι. .....
..... 37, 121, 165, 175, 183, 227, 603, 1835, 1843, 1851
Φυτίκας, Μ. 1081, 1083
Χάλαρη, Α. 1325

Χασιώτης, Θ. 663
Χατζηαγγέλου, Μ. 1741
Χατζηγιάννη, Ε. 731
Χατούπης, Θ. 183
Χρηστάνης, Κ. 415, 1195
Χρηστάρας, Β. 1147, 1741
Χριστοδουλοπούλου, Τ.Α. 745
Χριστοδούλου, Δ. 1325
Ψιλοβίκος, Α. 451, 691

ISSN: 0438-9557